



جامعة جنوب الوادي

كلية التربية بالغردقة

قسم الكيمياء

كيمياء عضوية و غير عضوية

طلاب الفرقة الرابعة بكلية التربية

شعبة أساسي رياضيات

الترم الثاني 2022/2023

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

و

د/ محمد عبدالصبور



أسس

الكيمياء العضوية



إعداد

أعضاء هيئة التدريس بقسم الكيمياء

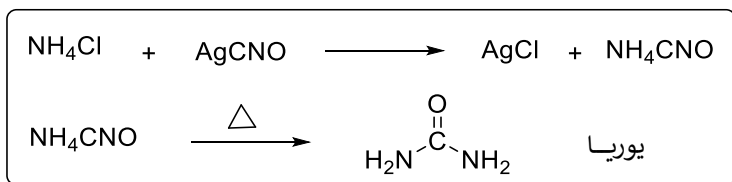
الفصل الأول

نبذة تاريخية

ومفاهيم أساسية

مقدمة

الكيمياء العضوية هي ذلك الفرع من الكيمياء الذي يختص بدراسة خواص مركبات الكربون وتفاعلاتها لذا يمكن تسميتها بكيمياء مركبات الكربون. أُشتُقت كلمة عضوية Organic من كلمة Organ وتعني عضو حيث كان يُعتقد قديما أن هذا النوع من المركبات يمكن الحصول عليها فقط من الكائنات الحية نباتية كانت أو حيوانية وكانت تُعرف هذه النظرية بنظرية القوى الحيوية. ظل هذا الإعتقاد سائدا حتي تمكن العالم الألماني فوهلر **Wohler** عام 1828 من الحصول علي مادة اليوريا (مادة عضوية توجد في بول الثدييات) من مواد غير عضوية معمليا وذلك بتفاعل كلوريد الأمونيوم مع سيانيدات الفضة ثم بتسخين سيانات الأمونيوم الناتجة كما في المعادلة الأتية:



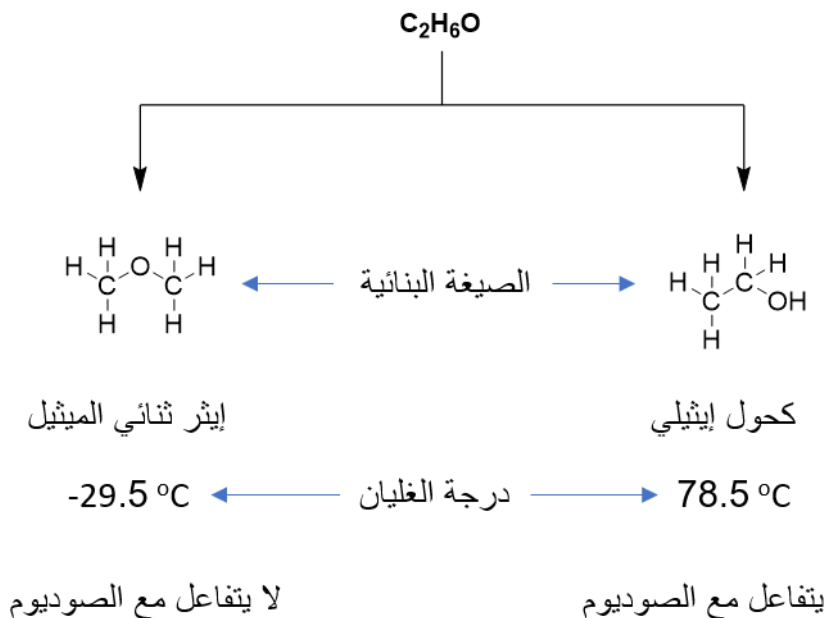
بعد هذه التجربة أصبح واضحا أنه يمكن الحصول علي المركبات العضوية من مصادر غير حية معمليا وعليه أنطلق العلماء بتحضير الكثير والكثير من هذه المركبات حتي يومنا هذا في شتي مجالات الحياة حتي أصبحت تؤثر بشكل مباشر وغير مباشر علي حياة الإنسان وسعادته. فالمركبات العضوية دخلت في صناعة العقاقير الطبية والمطاط والألياف الصناعية والورق والأحبار والأصبغ وورنيش الأحذية والبلاستيك والمبيدات الحشرية والأسمدة والمفرقات والشموع والمنظفات ومستحضرات التجميل والعطور والبويات والبوليمرات والبتترول والغاز الطبيعي ومواد التخدير والفيرونيات ومبريدات السيارات... إلخ كما تُعتبر المركبات العضوية هي المكون الأساسي للنباتات والحيوانات كالبروتينات والكربوهيدرات والفيتامينات والمواد الدهنية والإنزيمات والهرمونات وغيرها والصفة التركيبية المشتركة لهذه المواد هي إحتوائها علي عنصر الكربون. لذا يهتم علم الكيمياء العضوية بدراسة مركبات عنصر الكربون كما ذكرنا سابقا بإستثناء أكاسيد الكربون وأملاح الكربونات والسيانيد، بينما علم الكيمياء الغير عضوية فيهتم بدراسة بقية العناصر الأخرى. جدير بالذكر هنا أن عدد المركبات العضوية يزيد عن 10 ملايين مركب والعدد في زيادة مستمره يوما بعد يوم علي عكس المركبات الغير عضوية التي لايتعدي عددها نصف مليون مركب، ويرجع السبب في ذلك إلي أن

المركبات العضوية تتكون بشكل رئيسي من عنصر الكربون والذي له القدرة علي الإرتباط مع نفسه أو مع غيره من العناصر كالأكسجين والنيتروجين والكبريت وغيرهما بروابط أحادية أو ثنائية أو ثلاثية كلا علي حسب تكافؤه.

خصائص المركبات العضوية

سنذكر هنا أهم الخصائص التي تمتاز بها المركبات العضوية

- 1- **التركيب الكيميائي:** لا بد أن تحتوي المركبات العضوية علي عنصر الكربون.
 - 2- **نوع الروابط:** تحتوي المركبات العضوية علي روابط تساهمية Covalent bond لذا فهي تعتبر مواد غير إلكتروليتيه لاتوصل التيار الكهربائي لعدم قدرتها علي التأين كما أن درجة إنصهارها وغلbianها منخفضة نسبيا مقارنة بالمركبات غير العضوية. (هنا يمكن للمحاضر شرح أنواع الروابط الكيميائية بصورة مبسطة)
 - 3- **طبيعة التفاعلات:** تتم التفاعلات العضوية بواسطة الجزيئات وهي تفاعلات بطيئة نسبيا بعكس تفاعلات المركبات الغير عضوية التي تتم بواسطة الأيونات لذلك تفاعلاتها سريعة.
 - 4- **البلمرة:** تمتاز المركبات العضوية بقدرتها علي تكوين بوليمرات.
 - 5- **المشابهة الجزيئية (الأيزوميرزم Isomerism):** هي ظاهرة وجود عدة مركبات عضوية تشترك في صيغة جزيئية واحدة ولكنها تختلف عن بعضها في صيغتها البنائية والخواص الكيميائية والفيزيائية.
- مثال علي ذلك: الصيغة الجزيئية C_2H_6O تمثل مركبين مختلفين تماما هما الكحول الإيثيلي وإيثر ثنائي الميثيل، كما مبين في الشكل المخطط التالي:

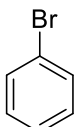
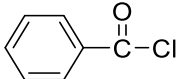
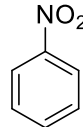


تقسيم المركبات العضوية

أمام هذا الكم الهائل من المركبات العضوية فقد قسم العلماء هذه المركبات بشكل منظم في مجموعات قليلة العدد نسبياً وقد بُنيَ هذا التقسيم على مفهوم المجموعات الوظيفية Functional Groups وهي عبارة عن الجزء الفعّال في المركب الذي يجري عليه معظم التفاعلات الكيميائية ويحدد كثير من الخواص الفيزيائية للمركب.

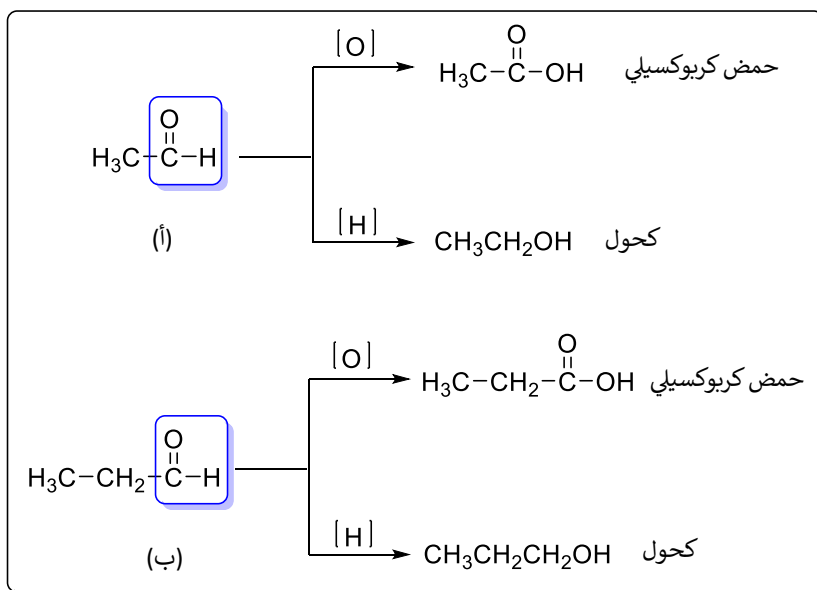
المجموعة الفعالة Functional Group:

يُطلق لفظ المجموعة الفعالة على ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في تركيب جزيء المركب العضوي وتحدد فاعلية هذا المركب. وفقاً لذلك فقد تم تقسيم المركبات العضوية إلى مجموعات محددة، حيث تضم كل مجموعة آلاف المركبات طبقاً للمجموعة الفعالة بها. يبين الجدول التالي أهم المجموعات الفعالة.

أمثلة	إسم المجموعة الفعالة	الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة
$H_2C=CH_2$	الألكينات	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$
$H-C\equiv C-H$	الألكينات	$-C\equiv C-$
H_3C-OH	الكحولات	$\begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$
$H_3C-O-CH_3$	الإثيرات	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-O-C- \\ \quad \end{array}$
$H_3C-\overset{O}{\parallel}C-H$	الألدهيدات	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C-H \end{array}$
$H_3C-\overset{O}{\parallel}C-CH_3$	الكيوتونات	$\begin{array}{c} \quad O \quad \\ -C-\overset{O}{\parallel}C- \\ \quad \end{array}$
$H-\overset{O}{\parallel}C-OH$	الأحماض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C-OH \end{array}$
H_3C-Cl , 	الهاليدات	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \\ X \end{array}$ X= Cl, Br, I, F
	مشتقات الأحماض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C-Y \end{array}$ Y= X, R, NR ₂ , OR
H_3C-NO_2 , 	مركبات النيترو	$\begin{array}{c} \\ -C-N \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad O \quad O \end{array}$
$H_3C-C\equiv N$	النيتريلات	$\begin{array}{c} \\ -C-C\equiv N \\ \end{array}$
H_3C-SH	الثيولات	$\begin{array}{c} \\ -C-SH \\ \end{array}$

وفيما يلي نوضح أهمية المجموعة الفعالة بالمثال الآتي:

كلا من المركبين أ، ب تحتوي علي مجموعة فورمايل (-CHO) المميزة للألدهيدات، هذه المركبات لها خواص كيميائية متشابهة. فمجموعة الفورمايل في كل منها يمكن إختزالها ليتحول المركب إلي كحول كما يمكن أكسدتها لتعطي حمضا كربوكسيميا.

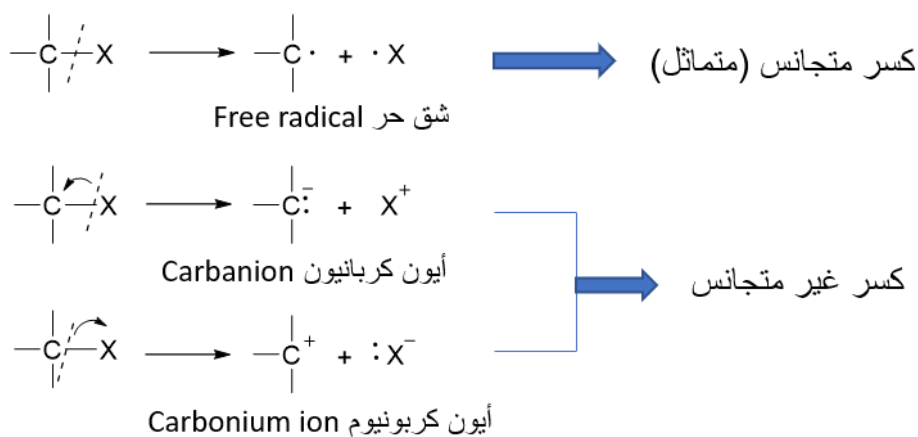


يتضح من التفاعلات السابقة أنه برغم إختلاف البنية التركيبية للمركبين أ، ب إلا أنها تعطي نواتج متشابهة نظرا لوجود مجموعة الفورمايل (-CHO) المشتركة بغض النظر عن بقية الجزيء. أي أن المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزيء المركب العضوي.

وأخيرا يمكن القول بأن كل هذه المجموعات عبارة عن مشتقات لمركبات الهيدروكربون، وسوف نتناول دراسة كل مجموعة علي حده من حيث خواصها الفيزيائية والكيميائية وكذلك أهميتها الإقتصادية في الفصول القادمة.

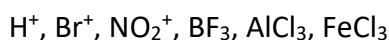
طبيعة التفاعلات العضوية وتصنيفها

تفاعلات المواد العضوية ماهي إلا كسر (فك) روابط وتكون روابط أخرى جديدة، وكما ذكرنا سابقا أن الروابط في معظم المركبات العضوية هي روابط تساهمية حيث تمثل كل رابطة منها بالإلكترونين بين الذرتين المرتبطتين. قد يحدث هذا الكسر بشكل متجانس Hemolytic حيث تحتفظ كل من الذرتين المرتبطتين بالإلكترون، أو بشكل غير متجانس Heterolytic حيث تحتفظ إحدى الذرتين بالإلكتروني الرابطة، وفيما يلي توضيح لتلك الحالات



جدير بالذكر أن كسر الرابطة يحتاج إلى طاقة، كما أن تكوينها ينتج عنه طاقة وتختلف كمية الطاقة المطلوبة لكسر الرابطة أو الناتجة لتكوينها باختلاف الذرات الداخلة في تركيب الجزيء حسب سالبيتها الكهربائية. حيث يتحدد نوع الكسر (متجانس أو غير متجانس) وفقا للسالبية الكهربائية للذرات المرتبطة، فإذا كانت الذرة X في المثال أعلاه لها سالبية كهربائية مقاربة لذرة الكربون المرتبطة بها فإن الكسر يكون متجانس ويؤدي الكسر المتجانس إلى تكوين شقوق حره، حيث يتميز الشق الحر بإحتوائه على إلكترون منفرد (غير مزدوج) وهو غير مستقر لذلك يتفاعل في الحال مع شق حر آخر. أما لو كانت السالبية الكهربائية بين الذرتين المرتبطتين مختلفه فإن الكسر المتوقع هو كسر غير متكافئ وينتج عنه أيون كربانيون Carbanion (ذرة الكربون تحمل شحنة سالبة) إذا كانت سالبيتها الكهربائية أعلى من الذرة X، والعكس لو كانت X أعلى سالبية كهربائية من ذرة الكربون فإن الكسر ينتج عنه أيون كربونيوم Carbonium ion (ذرة الكربون تحمل شحنة موجبة).

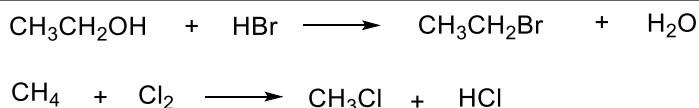
من المعروف أن جميع التفاعلات الكيميائية تحدث عند مراكز الشحنات والتي يطلق عليها الكواشف حيث أن لها القدرة بالهجوم علي روابط الجزيئات العضوية والذي يسفر عنه تكوين روابط جديدة. هذه الكواشف شديدة الفاعلية وهي إما أن تكون شقوق حره (كسر متجانس) أو أيونات موجبة أو سالبة ويطلق عليها كواشف إلكتروفيلية (Electrophiles (E⁺) وكواشف نيكوفيلية (Nucleophiles (Nu⁻) علي التوالي. وبصورة عامة يعرف الكاشف الإلكتروني بأنه الكاشف الذي يمكنه أن يستقبل الإلكترونات (حمض لويس) ويمكن أن يكون موجب الشحنة أو متعادل مثل:



أما الكاشف النيكوفيلي فهو الكاشف الذي لديه القدرة علي إعطاء إلكترونات (قاعدة لويس) وأيضا يمكن أن يكون سالب مثل: HO⁻, RO⁻, RS⁻, CN⁻ أو جزئي متعادل أحد ذراته به زوج حر من الإلكترونات مثل: H₃N⁻, H₂O⁻

ومن ثم، فإن التفاعلات العضوية توضح التغيرات التي تحدث علي روابط ذرات الكربون التي تحدث عندها التفاعل، لذا يمكن تصنيف التفاعلات إلي ثلاث أقسام رئيسية:

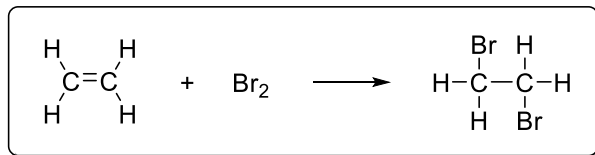
1- تفاعلات الإستبدال أو الإحلال (Substitution): حيث تزاح ذرة أو مجموعة مرتبطة بذرة الكربون ويحل محلها ذرة أو مجموعه أخرى.



جدير بالذكر أن غالبية تفاعلات الإستبدال تتم بواسطة الكواشف الباحثة عن الشحنة الموجبة ويرمز للتفاعل بالرمز (S_N)

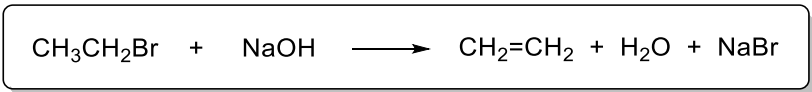
2- تفاعلات الإضافة (Addition):

وهي التفاعلات التي يتم فيها إضافة جزيئين من نفس المادة أو من مادتين مختلفتين لتكوين جزيء واحد فقط، ويوجد هذا النوع من التفاعلات في جميع المركبات التي تحتوي علي روابط ثنائية وثلاثية مثال:



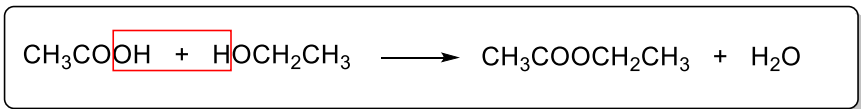
3- تفاعلات الإنتزاع أو الحذف (Elimination):

تشتمل علي نقص عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء غير مشبع.



4- تفاعلات التكاثف Condensation: هذا النوع من التفاعلات يكون مصحوبا بخروج

جزيئات بسيطة مثل H₂O, HCl, HBr من جزيئين مختلفين أو متشابهين مثال:

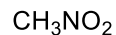
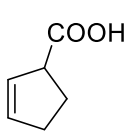
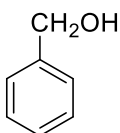
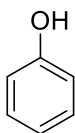
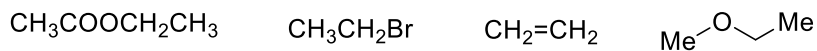


5- تفاعلات البلمرة Polymerization : البلمرة هي إتحاد جزيئين أو أكثر لتكوين جزيء أكبر

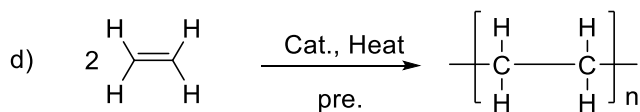
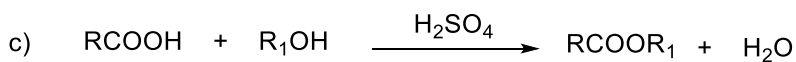
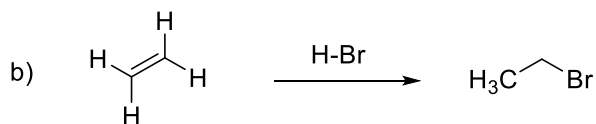
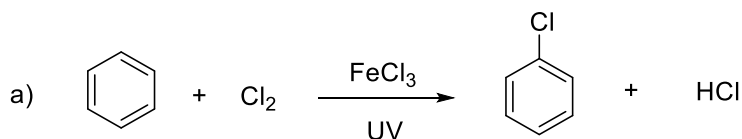
وهناك نوعين من البلمرة (بالإضافة وبالتكاثف).

أسئلة علي الفصل الأول

س1: أذكر اسم المجموعه الفعالة في المركبات الآتية:



س2: وضع نوع كلا من التفاعلات التالية:



الفصل الثاني

الهيدروكربونات

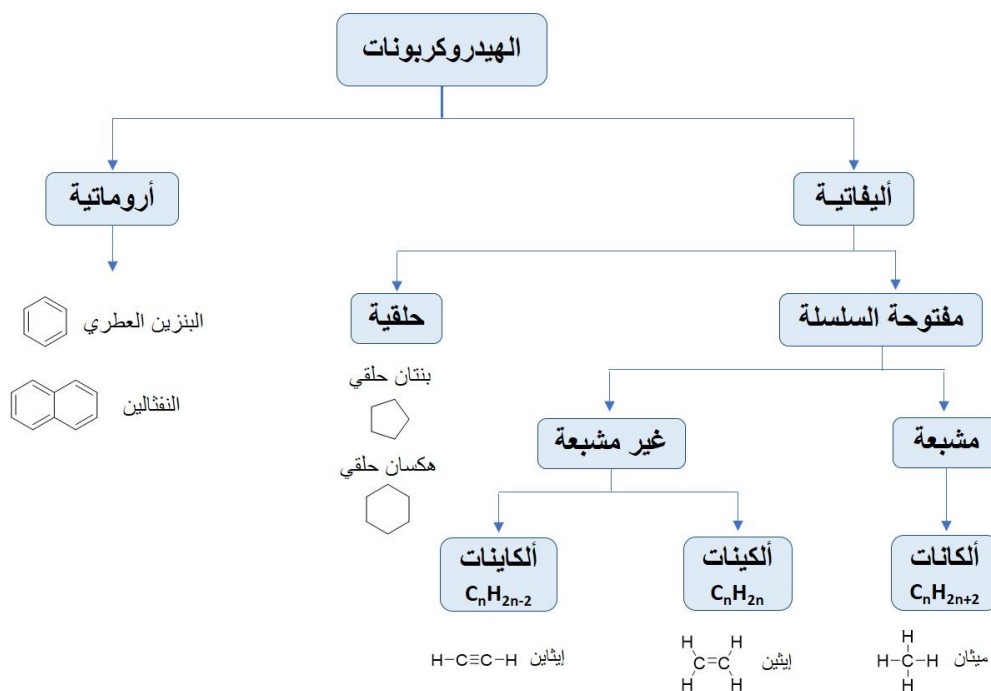
Hydrocarbons

في هذا الفصل سنتناول دراسة الهيدروكربونات والتي تشمل الألكانات والألكينات والألكينات من حيث التسمية وخواصها الفيزيائية والكيميائية.

الأهداف:

- 1- كيفية تسمية مركبات الهيدروكربون
- 2- معرفة الخواص الفيزيائية للهيدروكربون
- 3- كيفية تحضير مركبات الهيدروكربون

الهيدروكربونات هي مركبات عضوية تحتوي علي عنصري الكربون والهيدروجين فقط ويمكن تقسيمها طبقا للمخطط التالي:



أولا : الهيدروكربونات الأليفاتية مفتوحة السلسلة

الألكانات (البارافينات) Alkanes

الألكانات عبارة عن مركبات هيدروكربونية مشبعة، أي ترتبط ذرات الكربون في جزيئاتها بروابط أحادية قوية من النوع سيجما (σ) التي يصعب كسرها لذا فهي مركبات خاملة كيميائيا نسبيا. توجد في الغاز الطبيعي والنفط الخام ويتم فصلها عن بعضها بواسطة التقطير التجزيئي، وتلعب الألكانات دورا هاما كوقود ومواد أولية تستخدم في تحضير العديد من المركبات العضوية، وأول أفراد هذه المجموعة هو الميثان الذي يتكون بتحليل المواد النباتية في قاع البرك والمستنقعات لذلك يطلق عليه غاز المستنقعات.

الصيغة الجزيئية العامة: C_nH_{2n+2} ، حيث n عدد ذرات الكربون

تسمية الألكانات: في البداية يجب أن نعرف أسماء المقاطع المعبره عن عدد ذرات الكربون في المركب العضوي، الجدول التالي يوضح أسماء المقاطع العشرة الأولى بالإضافة إلي الألكان المقابل.

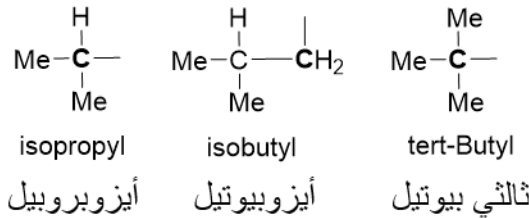
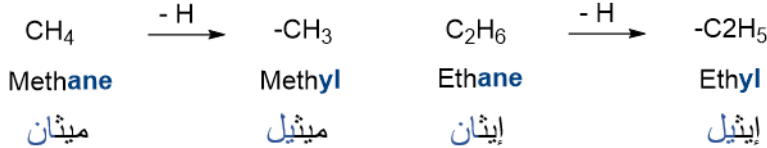
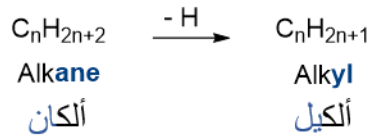
عدد ذرات الكربون	إسم المقطع المقابل لعدد ذرات الكربون	الألكان المقابل C_nH_{2n+2}	الإسم
C1	ميث	CH ₄	ميثان
C2	إيث	C ₂ H ₆	إيثان
C3	بروب	C ₃ H ₈	بروبان
C4	بيوت	C ₄ H ₁₀	بيوتان
C5	بنت	C ₅ H ₁₂	بنتان
C6	هكس	C ₆ H ₁₄	هكسان
C7	هبت	C ₇ H ₁₆	هبتان
C8	أوكت	C ₈ H ₁₈	أوكتان
C9	نون	C ₉ H ₂₀	نونان
C10	ديك	C ₁₀ H ₂₂	ديكان

بدراسة الجدول السابق نلاحظ الآتي:

- 1- كل مركب يزيد عن الذي يسبقه بمجموعة ميثيلين (CH₂)
- 2- جميع مركبات السلسلة تنتهي بالمقطع (آن، ane) الذي يدل علي إنتمائه لسلسلة الألكانات
- 3- تُكون الألكانات سلسلة متجانسة والتي تُعرف بأنها مجموعة من المركبات يجمعها قانون جزيئي عام وتشارك في خواصها الكيميائية وتتدرج في خواصها الفيزيائية.

مجموعة أو شق الألكيل (R) Alkyl Radical :

هي مجموعة أحادية التكافؤ لا توجد منفردة وتشتق نظريا من الألكان المقابل بنزع ذرة هيدروجين واحدة ويرمز لها بالرمز R وتسمي بإسم الألكان المشتقة منه بإستبدال المقطع (آن) بالمقطع (يل) (yl) وصيغتها العامة C_nH_{2n+1} <<..... أمثلة:



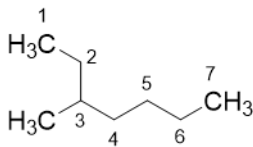
تسمية الألكانات بنظام الأيوباك (IUPAC) :

في قديم الزمان إستخدم الكيميائيون أسماءً للمركبات العضوية القليلة التي كانوا يعرفونها آنذاك وكانت هذه الأسماء تشير إلي المصدر الذي أستخلص منه هذا المركب وعرفت هذه الأسماء بالأسماء الشائعة، ومع التقدم السريع والمستمر في تحضير المركبات العضوية إتفق علماء الإتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية

(International Union of Pure and Applied Chemistry) IUPAC

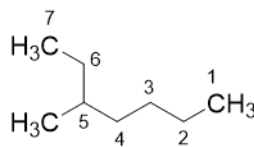
علي إتباع نظام معين في تسمية أي مركب عضوي بحيث تُمكن كل من يقرأه أو يكتبه من التعرف علي بناء هذا المركب علي النحو التالي:

- 1- تُحدد أطول سلسلة كربونية متصلة سواء كانت مستقيمة أو متفرعة ومنها يُحدد إسم الألكان بناءً علي عدد ذرات الكربون بها.
- 2- إذا كانت أطول سلسلة كربونية خالية من التفرعات فإن ذرات الكربون ترقم من أي طرف في السلسلة يمينا أو يسارا.
- 3- إذا كانت أطول سلسلة كربونية متصلة بمجموعة ألكيل أو أي ذرات أخرى فإن ترقيم السلسلة الكربونية يبدأ من الطرف الأقرب لمكان التفرع، وتبدأ التسمية برقم ذرة الكربون الذي يخرج منها الفرع مع وضع فاصلة (،) بين كل رقمين وخط قصير (-) بين الرقم والإسم – ثم إسم الفرع – وتنتهي التسمية بإسم الألكان <<< مثال



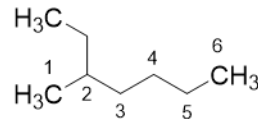
3-methylheptane

3-ميثيل هبتان



× 5-methylheptane

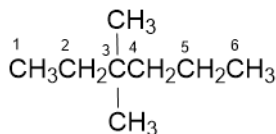
5-ميثيل هبتان



× 2-ethylhexane

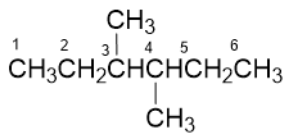
2-إيثيل هكسان

- 4- عند وجود أكثر من مجموعه مستبدلة من نفس النوع تُسبق ببدائة توضح عدد هذه المجموعات مثلا ثنائي di ، ثلاثي tri ، رباعي tetra أو خماسي penta ... وهكذا



3,3-dimethylhexane

3,3-ثنائي ميثيل هكسان



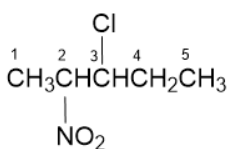
3,4-dimethylhexane

3,4-ثنائي ميثيل هكسان

5- إذا كان الفرع ذرة هالوجين (كلور - بروم - يود - فلور) أو مجموعة نيترو فيكتب أسمها منتهياً بحروف (و) فيقال كلورو، برومو أو نيترو.

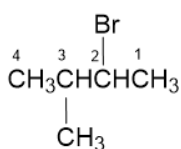
6- إذا كانت المستبدلات (الفروع) مختلفة مثلا مجموعات ألكيل وهالوجينات فترتب حسب الترتيب الأبجدي لأسمائها اللاتينية، بعد الترقيم من الطرف الذي يعطي لكل المستبدلات أقل مجموع ممكن

7- المجموعة التي لها أسبقية التسمية تأخذ الرقم الأصغر... <<<أمثلة علي قاعدة 5,6,7



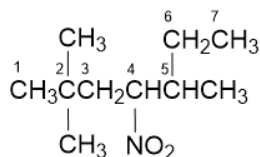
3-chloro-2-nitropentane

3-كلورو-2-نيتروبنتان



2-bromo-3-methylbutane

2-برومو-3-ميثيل بيوتان



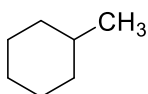
2,2,5-trimethyl-4-nitroheptane

2,2,5-ثلاثي ميثيل-4-نيترو هبتان

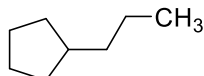
8- يجب أن يكون عدد الأرقام الظاهرة في الاسم مساوياً لعدد التفرعات أو المستبدلات في السلسلة.

تسمية الألكانات الحلقية Cycloalkanes : الصيغة العامة C_nH_{2n}

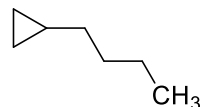
- 1- يُسبق الاسم الأساسي بكلمة حلقي (Cyclo).
- 2- عند وجود أكثر من مجموعة مستبدلة يتم تحديد موقعها بحيث تأخذ أصغر أرقام ممكنة مع مراعاة الأبجدية.
- 3- عند ارتباط الحلقة بسلسلة جانبية مفتوحة يعطى الاسم الأساسي على حسب عدد ذرات الكربون كما يلي:



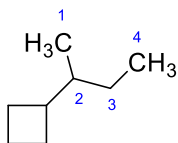
methylcyclohexane
ميثيل هكسان حلقى



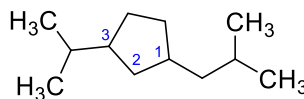
propylcyclopentane
بروبيل بنتان حلقى



butylcyclopropane
بيوتيل سيكلوبروبان



sec-butylcyclobutane



1-isobutyl-3-isopropylcyclopentane

الخواص الفيزيائية للألكانات :

الألكانات مركبات غير قطبية nonpolar تتميز بانخفاض درجات غليانها مقارنة بالمواد العضوية الأخرى.

درجة الغليان: تزداد درجة غليان الألكانات بزيادة الوزن الجزيئي تزايدا منتظما بغض النظر عن التركيب البنائي للجزيء. درجة غليان الألكانات الحلقية أعلى من درجة الألكانات غير الحلقية.

الحالة الفيزيائية :

الألكانات من C1-C4 غازات عند درجات الحرارة العادية، أما الألكانات من C5-C17 فتكون سائلة، بينما نجد أن الألكانات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على 18 تكون في الحالة الصلب.

الذوبانية :

الألكانات لا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء بسبب ضعف قطبيتها ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية، كالبنزين والإيثير ورابع كلوريد الكربون حسب القاعدة العامة في الذوبانية التي تنص على أن (الشبيه يذيب الشبيه)، وتمتاز الألكانات السائلة فيما بينها بأي نسبة ولها ميل تجاه الدهون والزيوت بسبب إحتواء الزيوت والدهون على سلسلة هيدروكربونية طويلة لذا تستخدم الألكانات في التنظيف الجاف وإزالة الدهون.

الكثافة :

الألكانات أقل كثافة من الماء، إذ تطفو الألكانات السائلة على سطح الماء عند محاولة مزجها

الخواص الكيميائية للألكانات :

الألكانات مركبات خاملة كيميائياً بسبب قوة الروابط C-C ، C-H التي لا تنكسر إلا عند درجات الحرارة العالية ونظراً لتقارب ذرتي الكربون والهيدروجين في قيم الكهروسالبية يجعل روابط C-H ذات قطبية منخفضة جداً وبناءً عليه لا تتأثر الألكانات بالقواعد ، ولعدم وجود إلكترونات حرة في جزيئاتها فهي لا تتأثر بالأحماض المعدنية المركزة في الظروف العادية وكذلك لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة لذلك تستخدم الألكانات كمذيبات في تفاعلات المجموعات الوظيفية الأخرى وتمتاز معظم تفاعلات الألكانات بهجوم متفاعل يحتوي على إلكترونات غير رابطة مثل الأكسجين والكلور على الألكان .

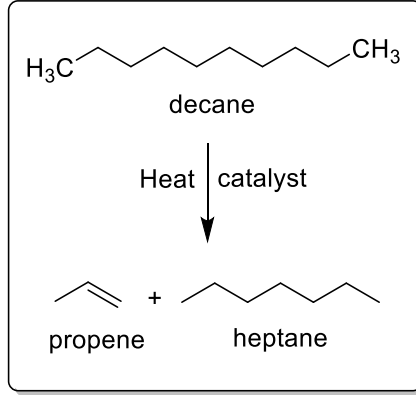
أولاً : مصادر وتحضير الألكانات :

يعتبر النفط Petroleum المصدر الرئيسي للألكانات وهو عبارة عن مخلوط معقد من المركبات العضوية معظمها ألكانات وخليط من الهيدروكربونات الأخرى بالإضافة لمركبات الأكسجين والنيروجين والكبريت.

تكرير النفط (البترو) Petroleum refining : عبارة عن عمليات فصل فيزيائية يتم فيها الحصول على عدة نواتج لمكونات النفط

أهم عمليات تكرير النفط :

- 1- **التقطير التجزئي Fractional distillation**: يتم فيه فصل النفط فصلاً جزئياً اعتماداً على اختلاف مكوناته في درجة التطاير مع ملاحظة أنه لا يتم فصل مكوناته فصلاً كاملاً.
- 2- **التكسير Cracking** : هي عملية كيميائية تهدف لتحويل بعض أجزاء النفط إلى جازولين، تجري هذه العملية أثناء تكرير البترول وذلك لتحويل النواتج البترولية طويلة السلسلة والثقيلة (الأقل إستخداماً) إلى جزيئات أصغر وأخف (الأكثر إستخداماً) وتتم هذه العملية بتسخين منتجات البترول الثقيلة تحت ضغط مرتفع في وجود عوامل حفازة وتسمى هذه العملية بالتكسير الحراري الحفزي Thermal Catalytic Cracking



أهم نواتج عمليات تكرير البترول

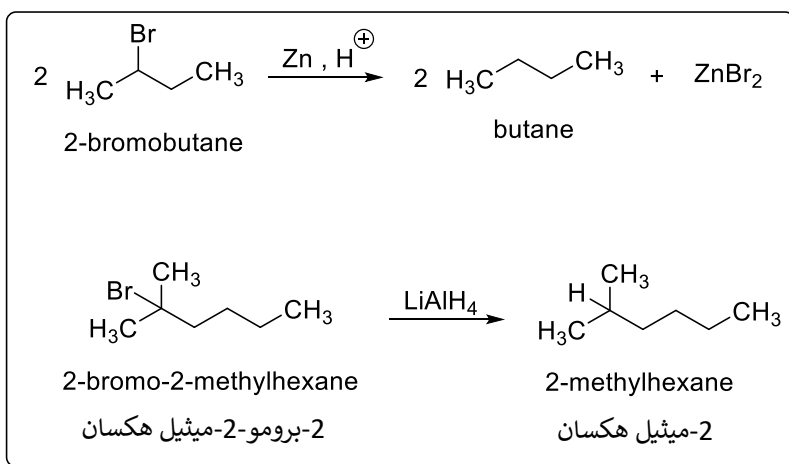
- 1- **الغاز الطبيعي:** يحتوي علي C1-C4 من ذرات الكربون ويكون معدل غليانها أقل من 20°C، ويشكل الميثان 80% من الغاز الطبيعي.
- 2- **الجازولين:** يحتوي علي C5-C11 من ذرات الكربون ويكون معدل غليانه من 40-200°C ويستخدم كوقود للسيارات (يطلق عليه تجاريا إسم بنزين السيارات). يعبر عن جودة وقود الجازولين برقم الأوكتان Octane number وهو عبارة عن مقياس لمقدرة الوقود على مقاومة الاحتراق المبكر (طرقات المحرك) ويتدرج من الصفر إلى المئة حيث يقارن بين المركبين n-heptane و 2,2,4-Trimethylpentane وذلك لأن المركب الأخير يحترق بسلاسة لذا أعطي رقم أوكتان 100 (يعرف بإسم شائع أيزوأوكتان) والهبتان العادي أعطي رقم أوكتان صفر. فالجازولين الذي له رقم أوكتان 90 يكون عبارة عن خليط من 90% أيزوأوكتان و 10% من الهبتان العادي وكلما زاد رقم الأوكتان كلما زادت جودة الجازولين.
- 3- **الكيروسين:** يحتوي علي C11-C14 من ذرات الكربون ويكون معدل غليانه من 175-325°C ويستخدم كوقود لمحركات الطائرات النفاثة (معروف تجاريا بإسم الجاز).
- 4- **زيت الغاز (السولار):** يحتوي علي C14-C25 من ذرات الكربون ويكون معدل غليانه من 275-500°C ويستخدم كوقود لمحركات الديزل.
- 5- **زيوت التزليق والشمع:** تحتوي علي أكثر من 20 ذرة كربون ومعدل غليانها 400°C وتستخدم كزيوت تشحيم وأحيانا في مستحضرات التجميل مثل شمع البرافين.

- 6- القطران: يحتوي علي 20 ذرة كربون وهي غير متطايرة وتستخدم في رصف الأسقف والشوارع (يعرف بالأسفلت).
- 7- الكينات ذات سلسلة قصيرة مثل الإيثين والبروين التي تقوم عليها صناعات كيميائية كثيرة أهمها صناعة البوليمرات.

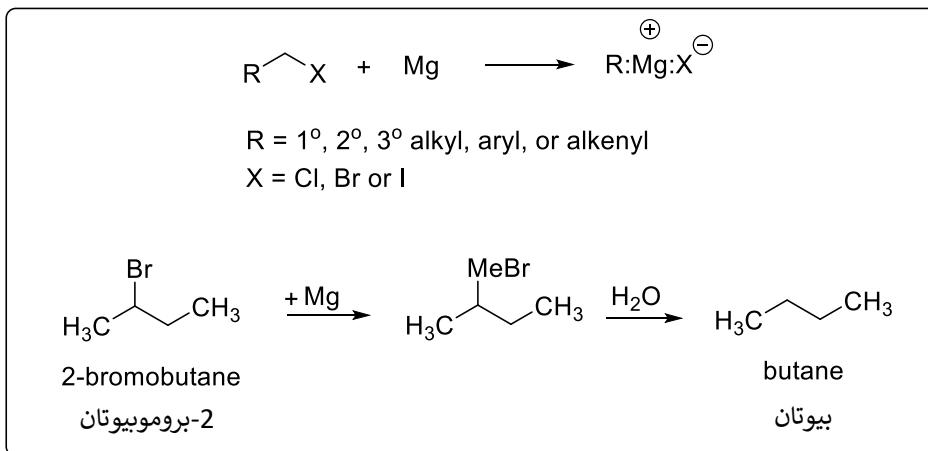
طرق تحضير الألكانات :

أولاً: من هاليدات الألكيل

- 1- إختزال هاليدات الألكيل: يتم إختزال هاليد الألكيل في وجود الخارصين (Zn) ومحلول حامضي حيث يحل الهيدروجين الأقل كهروسالبية محل الهالوجين الأعلى كهروسالبية لذا يعتبر تفاعل إختزال.

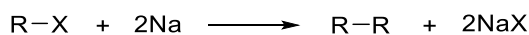


- 2- تفاعلات جرينارد **Grignard reagents** : إكتشف العالم الفرنسي Victor Grignard سنة 1900 م هاليدات الماغنسيوم التي تستخدم في التحضيرات العضوية حيث تحضر هذه المتفاعلات بتفاعل هاليد عضوي مع فلز الماغنسيوم في الإيثر كمذيب عضوي.



3- تفاعل فورتنز Wurtz :

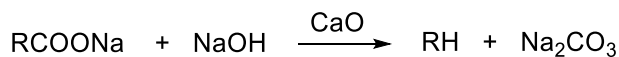
وفيه يتم تفاعل هاليدات الألكيل مع فلز الصوديوم، حيث يتحد جزيئان من هاليد الألكيل بعد إنتزاع الهالوجين منهما بواسطة الصوديوم.



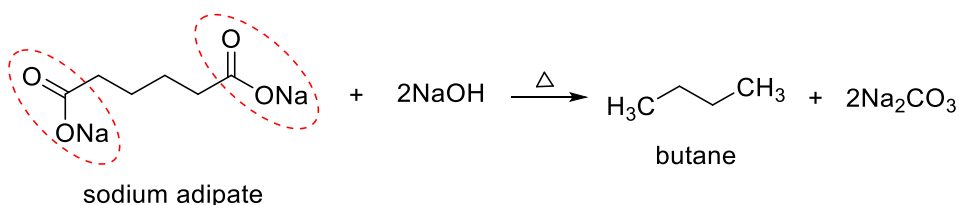
ويتضح من هذا التفاعل أن أصغر ألكان يمكن تحضيره يجب أن يحتوي علي ذرتي كربون علي الأقل.

ثانياً: من الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية

أ- بنزع مجموعة الكربوكسيل من الحمض وذلك بتسخين ملح الحمض الصلب مع الجير الصودي (NaOH/CaO)

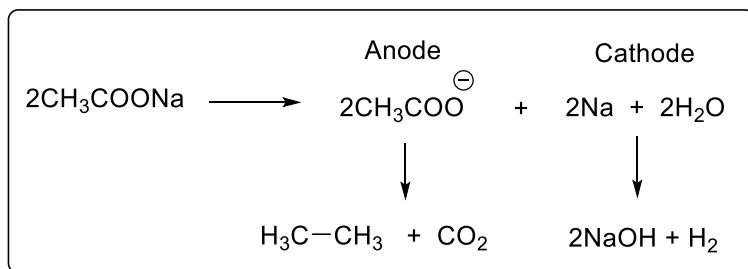


فمثلا يمكن تحضير الميثان من خلات الصوديوم (هنا يتم عرض فيديو لتحضير الميثان). ويمكن تطبيق هذه الطريقة علي الأحماض ثنائية القاعدة (الكربوكسيل)، فمثلا يمكن تحضير البيوتان بتسخين أديبات الصوديوم مع الصودا كاوية جافه.

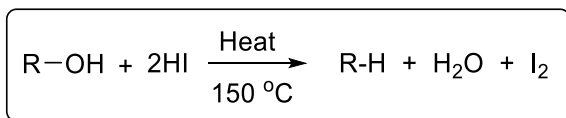


ب- تفاعل كولب :

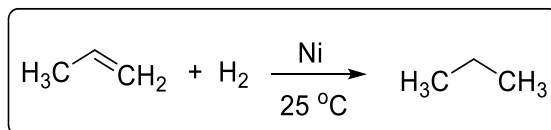
ويشمل هذا التفاعل علي التحليل الكهربائي للمحاليل المركزة لأملح الأحماض، ويطلق علي هذا النوع من التفاعلات إسم التفاعلات الكهروعضوية. فمثلا عند التحليل الكهربائي لمحلول مركز لخلات الصوديوم فإن أيون الصوديوم يتجه نحو المهبط (الكاثود - القطب السالب) ليكتسب إلكترونات متحولا إلي ذرة الصوديوم التي تتفاعل مع الماء لتعطي هيدروكسيد الصوديوم وهيدروجين، أما شق الخلات السالب فيتجه نحو المصعد (الأنود - القطب الموجب) ليفقد إلكترونات معطيا شق الخلات الحره وبالتالي يفقد ثاني أكسيد الكربون ليعطي شق الميثيل الحر، وياتحاد إثنين من شق الميثيل الحر يتكون الإيثان.



ثالثا: باختزال الكحولات : تختزل الكحولات بواسطة حمض الهيدروبيوديك HI عند درجات حرارة عالية معطية البارافينات المقابلة



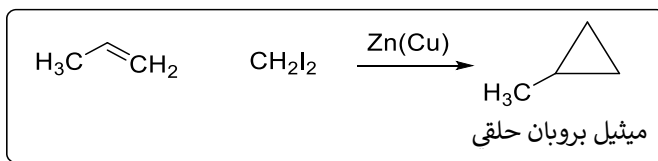
رابعا: هدرجة الهيدروكربونات الغير مشبعة : يمكن تحضير الألكانات عن طريق اختزال الألكينات أو الكاينات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل أو البلاتيوم.



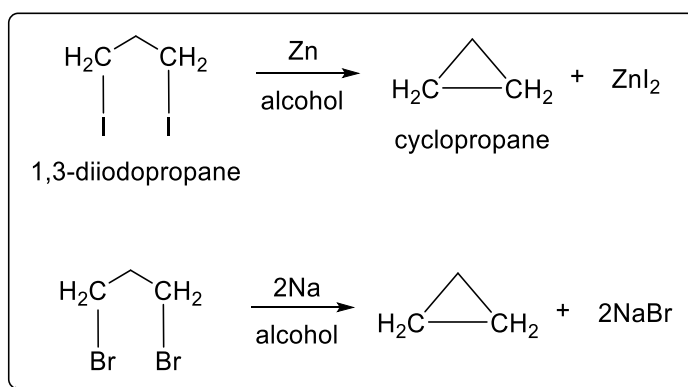
تحضير البروبان الحلقي

1- تفاعل سيمون - سميث Simmons-Smith reaction

هو تفاعل يتم فيه معالجة الألكين بـ diiodo methane CH_2I_2 في وجود $Zn(Cu)$.



2- إختزال هاليدات الألكيل:



تفاعلات الألكانات

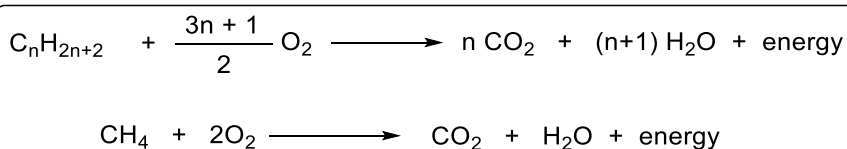
1- تفاعل الإحتراق Combustion reaction :

هو تفاعل الألكانات مع الأكسجين ويعتبر من أهم تفاعلاتها نظراً لأستخدامها كوقود حيث

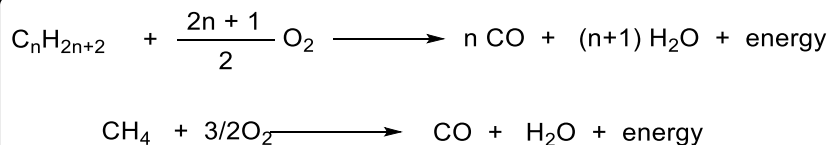
أن جميع الألكانات قابلة للاشتعال، وهناك نوعين من الإحتراق

أ- الإحتراق الكامل: يتم في وفرة من الأكسجين ويعطي غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار ماء

وتنتقل طاقة تسمى طاقة الإحتراق.



ب- الإحتراق الغير كامل: يتم في نقص الأكسجين ويعطي أول ثاني أكسيد الكربون وبخار ماء وطاقة.



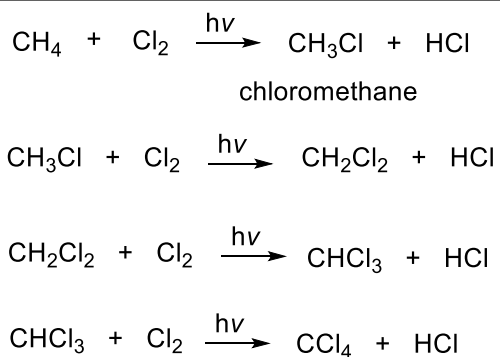
ملاحظات :

- ❖ إذا كان النقص كبيراً في الأكسجين يتم الحصول على سناج الفحم (أسود الكربون) وهو نقي ويستخدم في صناعة الحبر والطلاء.
- ❖ يفضل الحصول على الطاقة من الإحتراق الكامل للألكان لأن كمية الطاقة المنبعثة من الإحتراق غير الكامل تكون أقل بكثير من تلك المنبعثة من الأحتراق الكامل بالإضافة لانبعاث غاز CO.

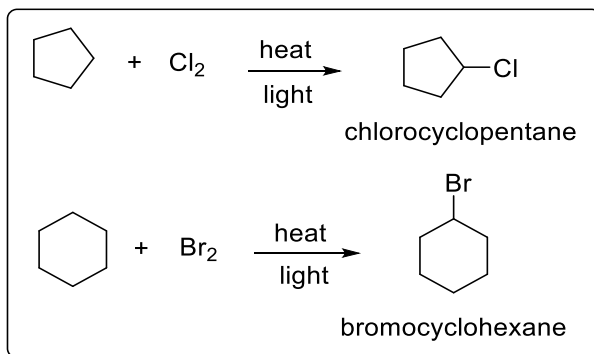
2- تفاعل الهلجنة Halogenation reaction :

هو عبارة عن إستبدال ذرات الهيدروجين في الألكان بذرات هالوجين وتختلف سرعة التفاعل من هالوجين لآخر.

يتفاعل كل من الكلور والبروم مع الألكان في درجة حرارة الغرفة تفاعل متسلسل Chain reaction في وجود الأشعة البنفسجية Ultraviolet UV ويعطي خليط من النواتج حيث يتكون في كل خطوة منتج يعمل كمفاعل في الخطوة التي تليها ويمتاز هذا التفاعل بالاستبدال المتكرر لأن جميع ذرات الهيدروجين في الألكان قادرة على التفاعل.
مثال: كلورة الميثان-



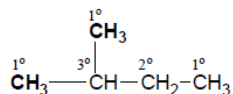
هلجنة الألكانات الحلقية :



هلجنة الألكانات العليا:

- هلجنة الأحادية للألكانات العليا تؤدي إلى تكوين خليط من النواتج يتوقف عددها على عدد أنواع الهيدروجين به
- عند كلورة ألكان يحتوي على خليط من هيدروجين أولي وثانوي تكون جميع ذرات الهيدروجين في كل نوع متكافئة فأن الكلورة تتبع ثبات الجذر الحر free radical .

مثال 2: تنبأ بنسب متشكلات نواتج الكلورة الأحادية للمركب 2-Methyl butane ؟



$$9 \times 1 + 2 \times 3.8 + 1 \times 5 = 9 + 7.6 + 5 = 21.6$$

$$\% \text{ 2-Chloro-3-methyl butane} = \frac{7.6}{21.6} \times 100 = 35.2 \%$$

$$\% \text{ 2-Chloro-2-methyl butane} = \frac{5}{21.6} \times 100 = 23.1 \%$$

النسبة المتوقعة لإحلال الكلور محل الهيدروجين الأولي هي :

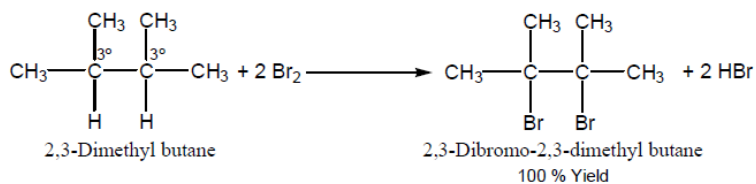
$$= \frac{9}{21.6} \times 100 = 41.7 \%$$

□ المركب يحتوي على نوعين من الهيدروجين الأولي فأن النسبة المتوقعة لكل نوع تكون كما يلي :

$$\% \text{ 1-Chloro-2-methyl butane} = \frac{6}{9} \times 41.7 = 27.8 \%$$

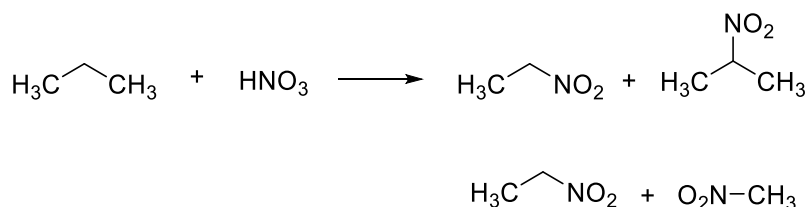
$$\% \text{ 1-Chloro-3-methyl butane} = \frac{3}{9} \times 41.7 = 13.9 \%$$

مثال 3/ يوضح انتقائية البروم حسب فاعلية الهيدروجين ($3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$) ؟



3- تفاعل النيترة Nitration reaction :

تتفاعل البارافينات مع حمض النيتريك تحت ظروف معينة لتعطي نيترو بارافينات

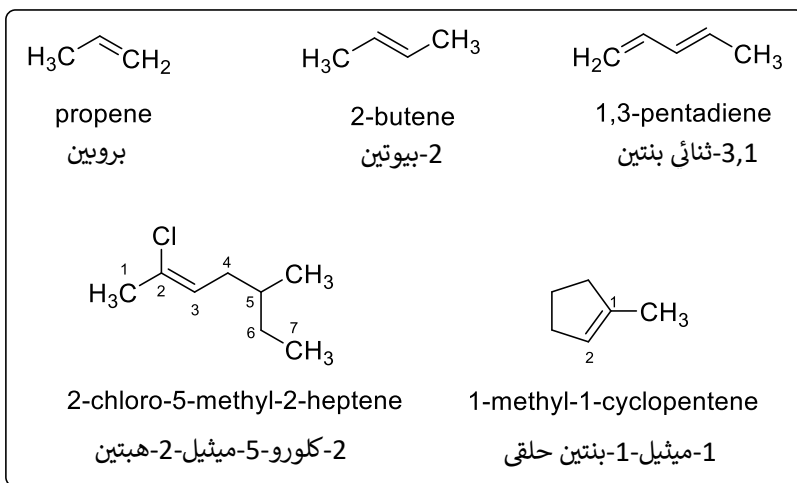


الألكينات (الأوليفينات) Alkenes

الألكين في الكيمياء العضوية هو هيدروكربون غير مُشَبَّع يحتوي على الأقل رابطة واحدة ثنائية بين ذرتي كربون. تُكوّن الألكينات البسيطة التي تحتوي على رابطة واحدة مزدوجة سلسلة متجانسة، والألكينات لها الصيغة العامة C_nH_{2n} ، أي أنه يمكن اعتبار الألكينات مشتقات من الألكانات وذلك بانتزاع ذرتي هيدروجين من جزيء الألكان المقابل.

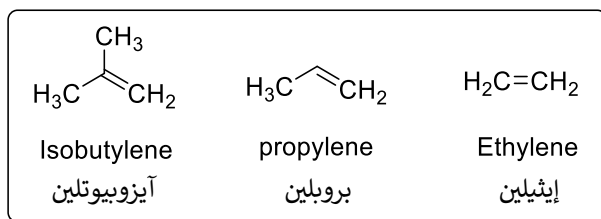
تسمية الألكينات النظامية IUPAC :

- تتبع نفس الخطوات السابقة في تسمية الألكان علي أن يبدأ ترقيم أطول سلسلة كربونية من الطرف الأقرب من الرابطة المزدوجة بغض النظر عن أي مستبدلات أخرى، وتعطي الاسم الأساسي للألكان المقابل مع إستبدال المقطع آن ane بالمقطع ين ene.
- عند وجود مجموعة مستبدلة ورابطة زوجية فإن أولوية الترقيم تكون للرابطة الزوجية، أما في حال تماثل موقعها على السلسلة فإن الترقيم يبدأ من أقرب تفرع.
- عند وجود أكثر من رابطة زوجية على السلسلة يتم استخدام di, tri,.... لتوضيح عددها.
- في الألكينات الحلقية تأخذ الرابطة الزوجية رقمي 1 و 2 بحيث يكون اتجاه الترقيم يعطي أقل رقم للمجموعات المستبدلة.

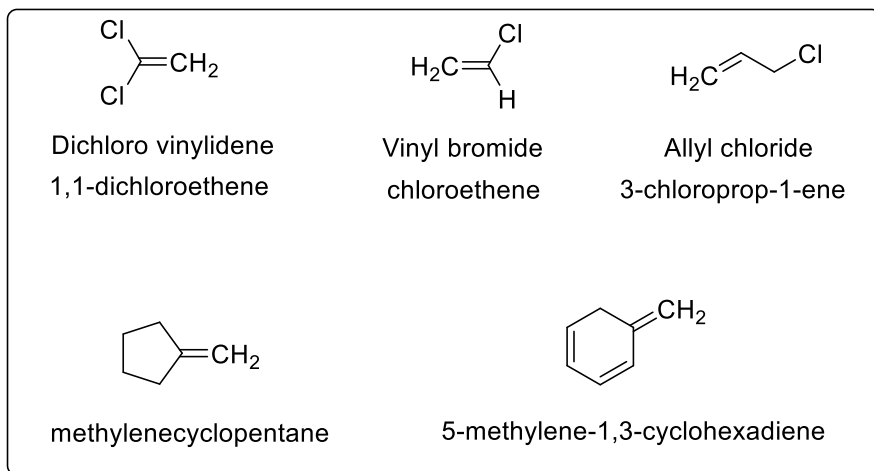
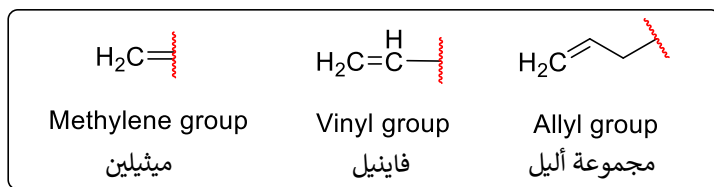


التسمية الشائعة :

تسمى الألكينات البسيطة بأسماء شائعة باستبدال المقطع **ene** بالمقطع **ylene**
أمثلة:

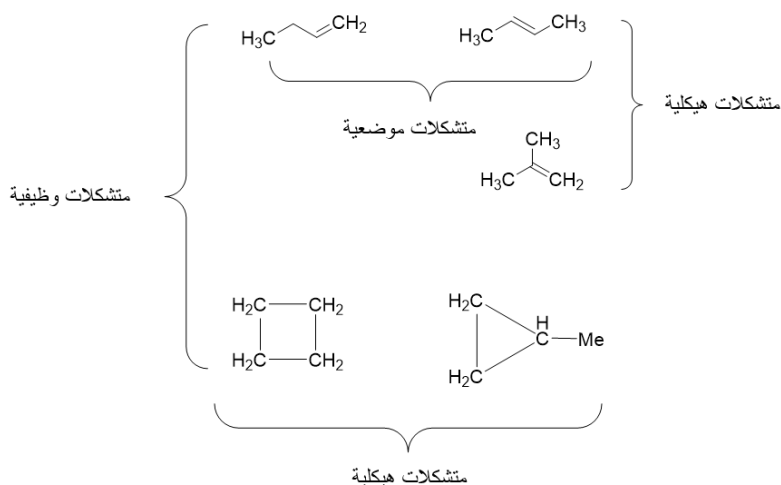


لبعض المجموعات أسماء شائعة خاصة بها مثل:

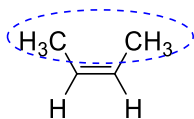


التشكل في الألكينات : Isomerism of Alkenes

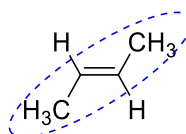
توجد في الألكينات ثلاثة أنواع من المتشكلات وهي : متشكلات هيكلية وموضعية ومتشكلات وظيفية.



كما يوجد أيضا متشكلات هندسية حول الرابطة المزدوجة هي: سيس Cis وترانس Trans أو Z و E وذلك بسبب وجود الرابطة الثنائية التي تسبب عدم القدرة علي الدوران حولها.



Cis isomer
Cis-2-butene

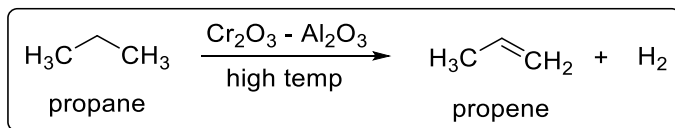


Trans isomer
Trans-2-butene

وهي متشكلات لها نفس التركيب البنائي ونفس الترتيب لذرات الجزئ ولكنها تختلف في توزيع الذرات أو المجموعات حول الرابطة الثنائية (يمكن إعطاء أمثلة لتوضيح هذا النوع من التشكل).

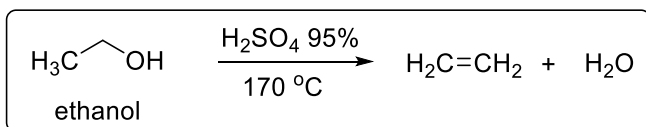
طرق تحضير الألكينات (الأوليفينات) :

1- من أكسدة الألكانات :

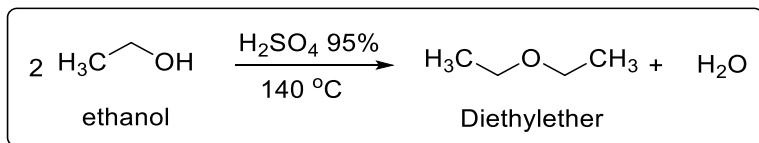


2- نزع الماء من الكحولات:

يجري هذا التفاعل بتسخين الكحول مع حمض الكبريتيك المركز عند درجة حرارة 170-180°م

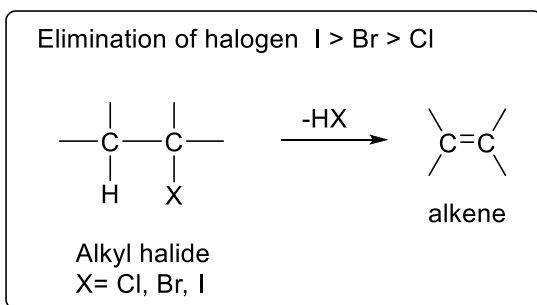


وجدير بالذكر هنا أن نفس التفاعل السابق عند درجة حرارة 140 ينتج ثنائي إيثيل إيثر



3- من هاليدات الألكيل R-X:

وذلك بتفاعلها مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية وينتج عن ذلك نزع ذرة هالوجين وذرة هيدروجين من ذرتين كربون متجاورين ويعرف هذا التفاعل بحذف بيتا β-elimination.

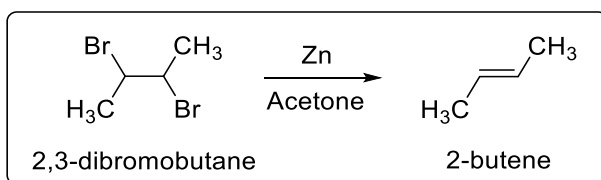


وسهولة إزالة هاليد الهيدروجين تتوقف علي طبيعة ذرة الكربون المتصلة بالهالوجين

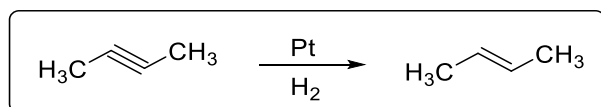


إن هاليدات الألكيل التي لا تملك هيدروجين بيتا لا تخضع لهذا التفاعل.

4- من المركبات ثنائية الهاليد المتجاورة: وذلك بتسخينها مع مسحوق الزنك

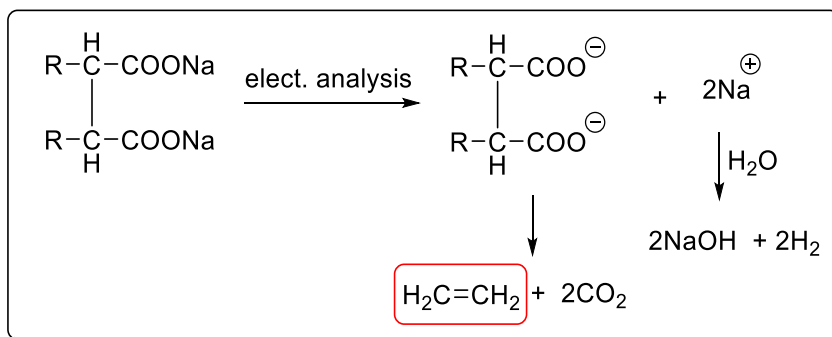


5- من هدرجة (إختزال) الألكينات :



6- تخليق كولب : وذلك بالتحليل الكهربائي لمحاليل أملاح الأحماض ثنائية الكربوكسيل

فمثلا يمكن تحضير الأيثيلين من التحلل الكهربائي لأملاح حامض السكسينيك.



ثبات الألكينات :

المتشكل الهندسي Trans أعلى ثباتاً من المتشكل الهندسي Cis بسبب الإجهاد الناتج عن تزاخم مجموعتي الألكيل على نفس الجانب من الرابطة الزوجية.

إن الرابطة بين ذرتي كربون sp^3-sp^2 أقوى من الرابطة بين ذرتي كربون sp^3-sp^3 وبالتالي فإن الألكينات الأعلى استبدالاً تكون عدد من روابط sp^3-sp^2 أكثر من الألكينات الأقل استبدالاً حيث تعمل مجموعات الألكيل على دفع الإلكترونات نحو الرابطة الثنائية وبالتالي تلي حاجة ذرات كربون sp^2 الجاذبة للإلكترونات .

سؤال : ما هو الألكين الأكثر ثباتاً في الأزواج التالية ؟

a) 1-Butene, 2-Methyl propene

b) (Z)-2-Hexene, (E)-2-Hexene)

الخواص الفيزيائية للألكينات :

الألكينات بصفة عامة مركبات ثابتة، ولكنها أنشط من الألكانات

الذوبانية: لا تذوب الألكينات في الماء، ولكنها تذوب في المذيبات الغير قطبية، مثل : البنزين

الكثافة: الألكينات عموماً لها كثافة أقل من كثافة الماء.

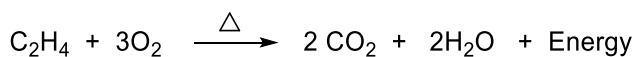
درجة الغليان: تمتاز الألكينات بأن لها درجة إنصهار وغليان منخفضة تزداد درجة غليان الألكينات مع زيادة عدد ذرات الكربون والتشعب يقلل درجة الغليان.

الخواص الكيميائية للألكينات :

تعتبر الألكينات أكثر نشاطاً من الألكانات ويرجع ذلك إلى إحتوائها على روابط من نوع باي (π) الضعيفة سهلة الكسر. سنتناول هنا أهم تفاعلات الألكينات

1- الإحتراق : تحترق الألكينات في الهواء من خلال تفاعل طارد للحرارة وينتج ثاني أكسيد الكربون

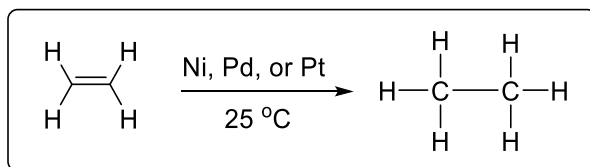
وبخار الماء



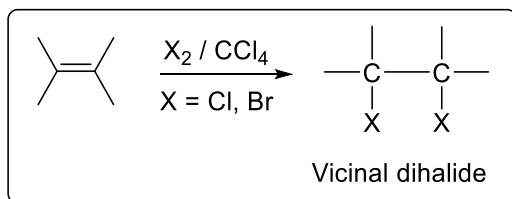
2- تفاعلات الإضافة : التفاعل الأساسي في الألكينات

يؤدي تفاعل الإضافة إلى كسر الرابطة π وتكوين رابطتين σ وهذا التفاعل مفضل من حيث الطاقة لأن الحرارة المنبعثة من تكوين رابطتين σ تفوق الطاقة اللازمة لكسر رابطة π وبناءً على ذلك تكون هذه التفاعلات طاردة للحرارة Exothermic

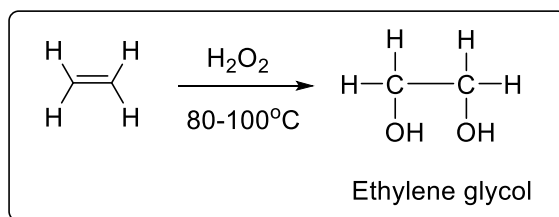
1. **الهدرجة (إضافة الهيدروجين) :** يتم هذا التفاعل في وجود عوامل حفازة لينتج الألكان المقابل



2. **الهجنة (إضافة الهالوجينات X_2) :** يُستغل هذا التفاعل للكشف عن الألكينات غير المشبعة حيث يزول لون ماء البروم عند تفاعله مع الألكين.



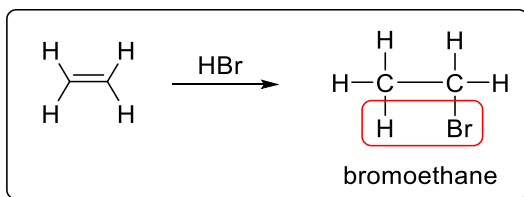
3. **الأكسدة :** عند معالجة الألكينات بمحلول مخفف من برمنجنات البوتاسيوم أو محلول فوق أكسيد الهيدروجين فإنه تضاف مجموعتي هيدروكسيل إلى طرفي الرابطة الثنائية وتتكون مركبات تعرف بالدايول (الجليكولات). يعرف هذا التفاعل بتفاعل باير



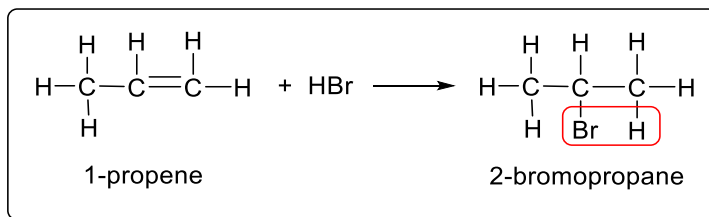
.IV إضافة هاليدات الهيدروجين X-H :

تتفاعل الألكينات بالإضافة مع هاليدات الهيدروجين وهي مادة غير متماثلة حيث تنكسر الرابطة باي وتتصل ذرة هيدروجين بإحدي ذرتي الكربون في الرابطة باي وذرة الهالوجين بذرة الكربون الأخرى ويتكون هاليد الألكيل المقابل – وتتوقف نواتج الإضافة علي نوع الألكين:

(أ) إذا كان الألكين متماثل (أي أن ذرتي الكربون المتصلتين بالرابطة المزدوجة تحتويان نفس العدد من ذرات الهيدروجين) فتضيف أي من ذرتي الكربون ذرة الهيدروجين والذرة الأخرى تضيف الهالوجين

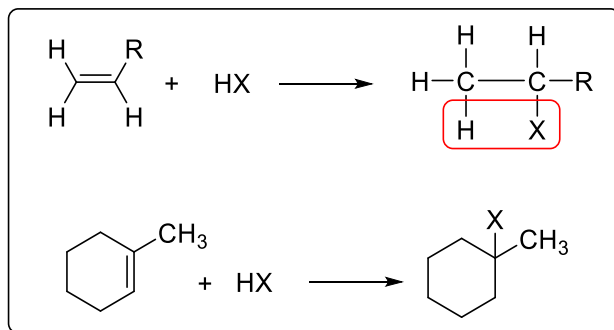


(ب) إذا كان الألكين غير متماثل (أي أن ذرتي الكربون المتصلتين بالرابطة المزدوجة تحتويان عددا غير متساو من ذرات الهيدروجين)، نجد أن ذرة الهيدروجين H^+ تضاف إلي ذرة الكربون الأغني بالهيدروجين – بينما ذرة الهالوجين X^- تضاف إلي ذرة الكربون الأخرى المتصلة بعدد أقل من ذرات الهيدروجين، وتسمي هذه القاعدة بقاعدة ماركونيكوف.



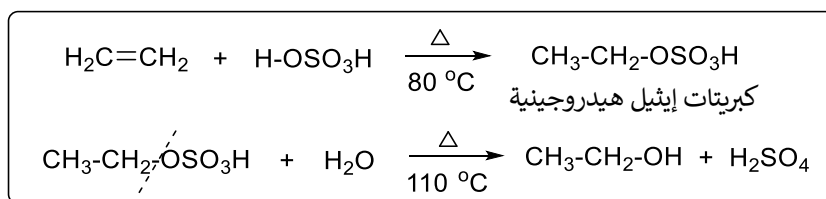
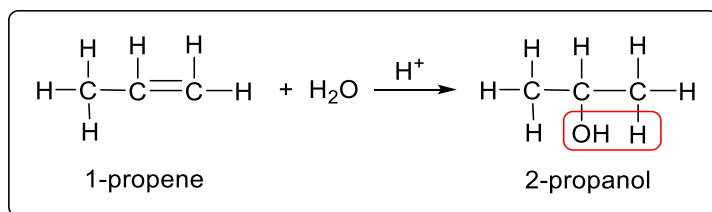
قاعدة ماركونيكوف :

عند الإضافة الأيونية لمتفاعل غير متماثل إلى ألكين غير متماثل فأن الشق الموجب يضاف إلى ذرة الكربون المتصلة بأعلى عدد من ذرات الهيدروجين، بينما يتجه الشق السالب لذرة الكربون المتصلة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين.

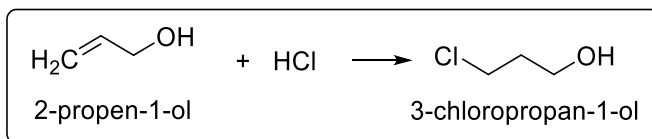


٧. الإماهة (الهيدرة الحفزية) إضافة الماء H-OH:

نظرا لأن الماء إلكتروليت ضعيف فإن تركيز أيون الهيدروجين الموجب يكون ضعيفا ولا يستطيع كسر الرابطة المزدوجة لذا يُضاف الماء إلى الألكينات في وجود الأحماض لتوفير أيون الهيدروجين الموجب مكونا الكحولات، وعملية الإضافة تتبع قاعدة ماركونيكوف

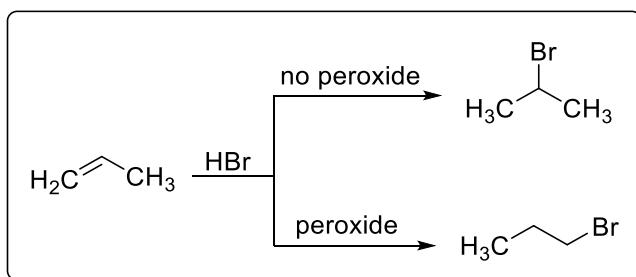


لا تفسر قاعدة ماركونيكوف جميع تفاعلات الإضافة التي تتم بين الأحماض الهالوجينية والأوليفينات فمثلا يتفاعل H-Cl مع كحول الأليل علي عكس قاعدة ماركونيكوف.

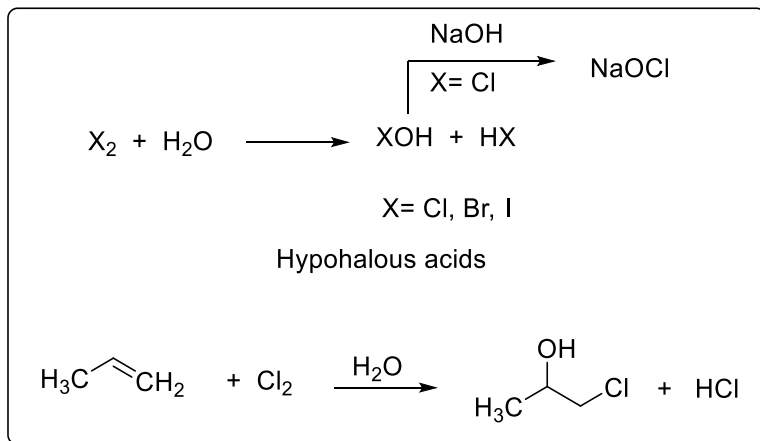


وقد أمكن تفسير هذه الإضافة أنها تعتمد علي نوع المشتقات علي طرفي الرابطة المزدوجة نتيجة لإستقطابها، وبالتالي تظهر إزاحة إلكترونية في أي من الإتجاهين وتظهر شحنة موجبة وشحنة سالبة علي طرفي الرابطة المزدوجة، وبذلك تتحدد إضافة الأحماض الهالوجينية.

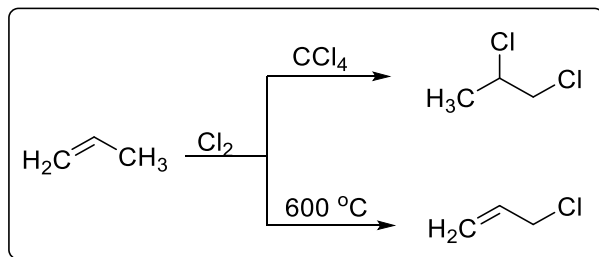
.VI **الإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف**: عند إضافة هاليد الهيدروجين في وجود البيروكسيد (ROOR) فإن الإضافة تتم عكس قاعدة ماركونيكوف، ويسمي هذا بالتأثير البيروكسيدي.



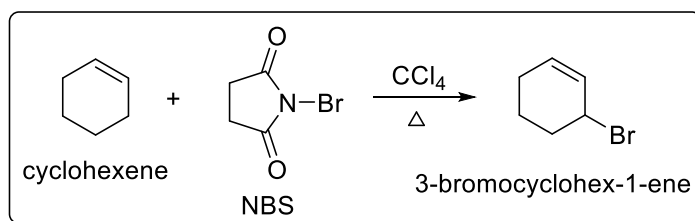
.VII **إضافة الهيبوهالو (XOH)**: عند هلجنة الألكين في محلول مائي بدلا من رابع كلوريد الكربون يعطي هالوهيدرين



.VIII **تفاعل الهلجنة والإستبدال الأليلي Halogenation and Allylic substitution**: عند الهلجنة في الطور الغازي ودرجة حرارة مرتفعة أو تسليط ضوء مناسب فإن الهلجنة تتم في مجموعة الميثيل ولا تتم إضافة الهالوجين على الرابطة الزوجية.



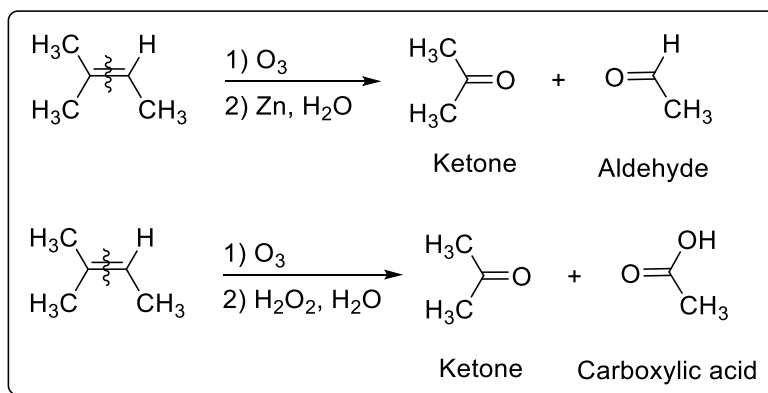
يمكن استخدام N-Bromo succinimide (NBS) لهلجنة الألكينات بالبروم في الموقع الأليلي دون أن يؤثر على الرابطة المزدوجة.



.IX تفاعلات شطر الألكينات :

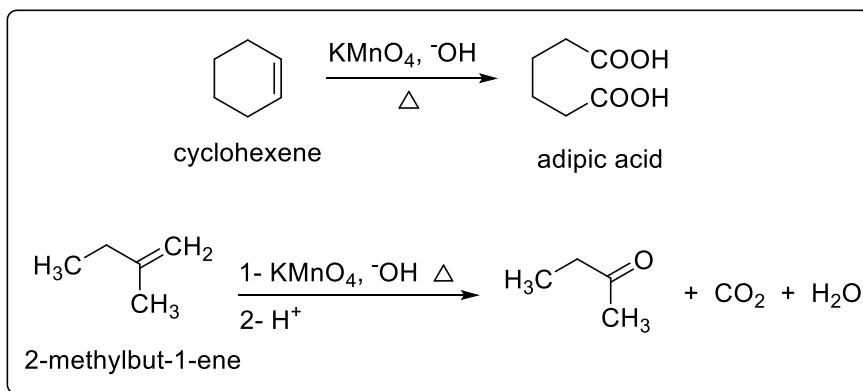
1- التفاعل مع الأوزون Ozonisation :

يتفاعل الأوزون بقوة مع الألكين ويعطي مركبات تسمى أوزونيد Ozonide التي يتم إختزالها بالخارصين Zn أو كبريتيد ثنائي الميثيل $(CH_3)_2S$ إلى الدهيدات أو كيتونات وعند إعادة أكسدة مركبات الأوزونيد باستخدام H_2O_2 يتم تحويلها إلى أحماض كربوكسيلية وكيتونات.



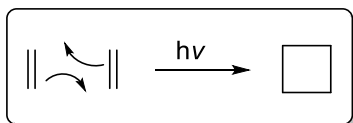
2- التفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$:

تتفاعل البرمنجنات مع الألكين على الساخن في محلول مركز من أيون البرمنجنات فينتج كيتونات وأحماض كربوكسيلية و في حالة وجود مجموعة طرفيه CH_2- فأنها تتأكسد إلى CO_2 .

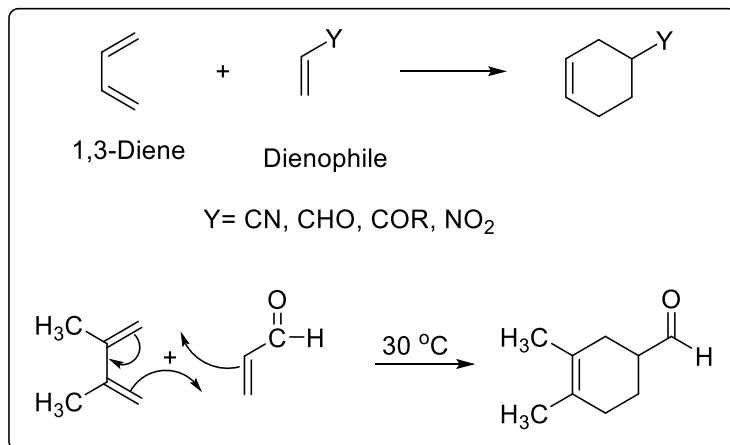


X. تفاعل الإضافة الحلقية :

يعرف هذا التفاعل بتفاعل ديلز-ألدر نسبة للعالمين الألمانيين Kurt ،Otto Diels Alder وهو عبارة عن تفاعل تضاف فيه الألكينات إلى بعضها أو إلى الداينينات لتكوين مركبات حلقية وتكون المتفاعلات الأساسية في هذا التفاعل هي ألكين مع 1,3diene حيث يسمى الألكين الذي يتحد مع الداينين في هذا التفاعل باسم "dienophile" أى المحب للداينين "diene lover"



عند وجود مجموعة ساحبة للإلكترونات electron-withdrawing group على الرابطة الزوجية dienophile يزداد مردود هذا التفاعل بشكل أكبر.



.XI. البلمرة Polymerization :

هي عملية ربط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة والبسيطة لتكوين جزيئات ضخمة ذات وزن جزيئي عالي تدعى البوليمرات polymers التي تتكون من وحدات متكررة تعرف الوحدة منه monomer والتي تتحول إلى البوليمر بتفاعل البلمرة.

يعتبر إنتاج البوليمرات في الدرجة الثانية بعد إنتاج الفولاذ steel كدليل على حيوية النظم الاقتصادية للدول حيث تستعمل هذه المواد في معظم الأشياء من حولنا مثل الملابس والطلاء وهياكل السيارات والأكياس واللدائن وغيرها ونظرا للاستعمالات الواسعة لهذه المواد يجب أن تكون قوية ومستقرة وخاملة كيميائياً ولقد استطاع الكيميائيون أن يربطوا بين التركيب الكيميائي للجزئ المبلمر وبين خواصه الطبيعية حيث أمكن تغيير بعض الخواص بما يتوافق مع استعماله.

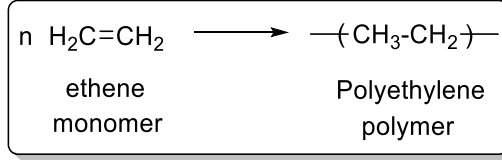
إن معظم هذه المواد لا تخضع للتحلل الحيوي لأنها تنتج من عمليات مخبرية أو صناعية وليست عمليات تجري في الطبيعة ، ولكن ليست جميع البوليمرات صناعية حيث يوجد مبلمرات طبيعية مثل الحرير والصوف والبروتينات والنشا.

تنقسم تفاعلات البلمرة إلى نوعان هما : بلمرة الإضافة وبلمرة التكثيف.

أولاً: بوليمرات الإضافة :

هي عبارة عن تفاعلات يتم فيها إضافة عدد كبير من جزيئات الألكين بحيث يكون الناتج الوحيد من التفاعل هو البوليمر.

مثال: تحت ضغط وحرارة مرتفعين وفي وجود الأكسجين يتعرض الإيثيلين للبلمرة بالإضافة حيث تُضاف جزيئات الإيثيلين لبعضها وتنتج ألكانات طويلة السلسلة من نوع البلاستيك.



يمتاز البولي إيثيلين بأنه غير قابل للذوبان في العديد من السوائل الشائعة نظراً لوزنه الجزيئي الكبير ومقاومته للهجوم الكيميائي وبذلك حل مكان الزجاج والفولاذ والألومنيوم في العديد من الاستخدامات.

يبدأ تكوين البوليمر بجذر حر أو أيون يمكنه بالإضافة إلى المونمر وتنشيطه ويعرف بإسم البادئ initiator حيث ترتبط الخواص الطبيعية للبولي إيثيلين (والبوليمرات الأخرى) بطول السلسلة أو متوسط الوزن الجزيئي كما يلي:-

- 1- إذا كان تركيز البادئ عالياً فأنت العديد من سلاسل المبلمر تبدأ بالتكون مباشرة وإذا كان تركيز البادئ منخفضاً فأنت عدد قليل من السلاسل يبدأ في التكون.
- 2- عند تساوي جميع العوامل وكان تركيز البادئ عالياً يتكون العديد من السلاسل القصيرة منخفضة الوزن الجزيئي وإذا كان تركيز البادئ منخفضاً فأنت يتكون عدد قليل من السلاسل الطويلة مرتفعة الوزن الجزيئي.

الوحدة الأحادية monomer	اسم البوليمر polymer name	الاسم التجاري Trade name	الصفات specification	الاستعمالات Uses
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polyethylene	Polythene	متين وخفيف الوزن	الأغذية والعزل الكهربائي
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Polytetrafluoroethylene	Teflon	مقاوم للحرارة وغير قابل للاشتعال	الحماية من التآكل الكيميائي
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Polyvinyl chloride	Koroseal	متين ومقاوم للاحتكاك	تغليف الأغذية
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	polyacrylonitrile	Orlon	قوي وغير قابل للالتصاق	صناعة الألياف

ثانياً: بوليمرات التكاثف :

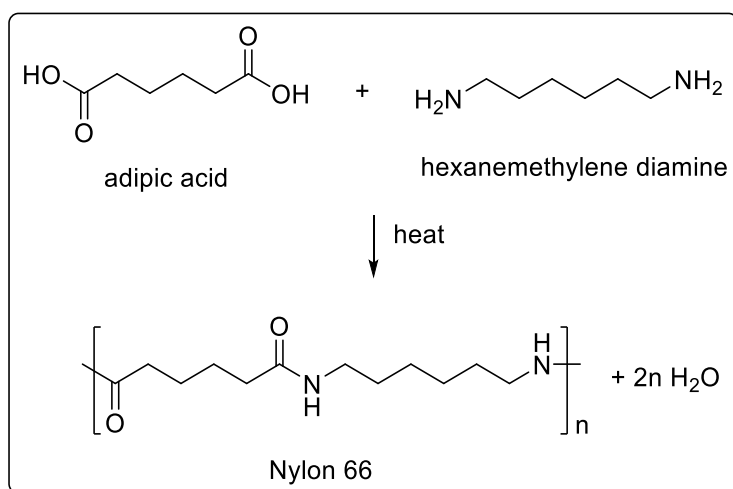
تختلف بوليمرات التكثيف عن بوليمرات الإضافة في انفصال جزئ ماء أو جزئ آخر صغير (مثل الكحول) إلى جانب البوليمر. وفي الغالب المونمرات المتفاعله تكون مختلفة.

1- النايلون Nylon :

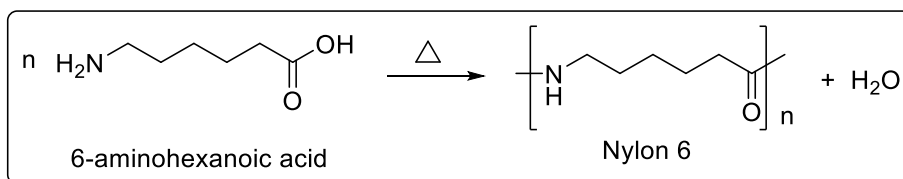
ينتج من تفاعل حامض عضوي ثنائي القاعدية مع ثنائي أمين ويسمى بولي أميد.

(أ) النايلون 66 :

حيث يعتبر أكثر أنواع النايلون شيوعاً وهو الذي يتكون من البلمرة المشتركة لـ Adipic acid مع المركب 1,6-diamino hexane وكليةما يتكون من 6 ذرات كربون لذلك يسمى نايلون 66.

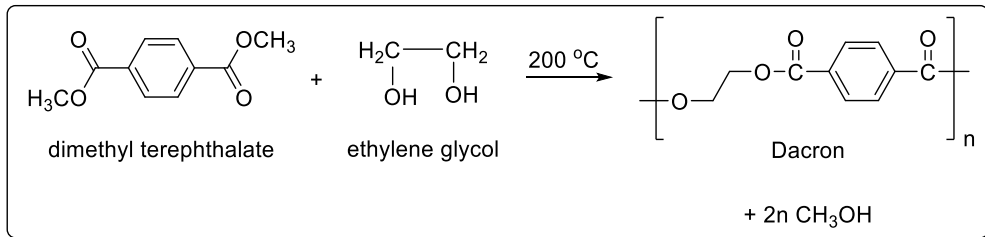


(ب) النايلون 6 :



-2 الداكرون Dacron :

ويعرف كذلك باسم تيريلين terylene أو مايلار Mylar



الألكينات (الأسيتيلينات) Alkynes

الألكينات هي هيدروكربونات بها رابطة ثلاثية على الأقل بين ذرتي كربون. صيغتها العامة C_nH_{2n-2} وتعرف الألكينات أيضا باسم الأسيتيلينات, نسبة إلى أبسط أنواع الألكينات الاسيتيلين C_2H_2 وذلك على الرغم من أن الأسيتيلين هو أيضا إسم أول مركبات هذه السلسلة, وإن كان اسمه الرسمي إيثاين.

تسمية الألكينات :

- يشتق اسم الألكين من إسم الألكان المقابل باستبدال المقطع (ان ane) بالمقطع (اين yne) مع تحديد موقع الرابطة الثلاثية.
- ترقم أطول سلسلة تحوي الرابطة الثلاثية من أقرب ذرة كربون طرفية للرابطة الثلاثية بغض النظر عن المجموعة المستبدلة.
- عند تساوي موقع الرابطة الثلاثية من طرفي السلسلة يتم الترقيم من أقرب تفرع إن وجد.

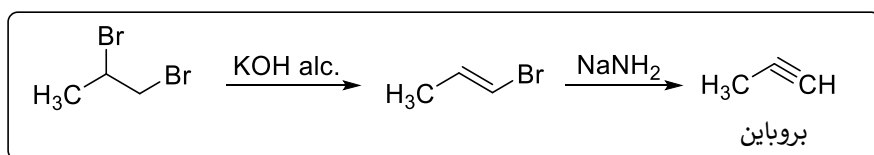
يمكن تسمية الألكينات البسيطة كمشتقات للأسيتيلين، مثال:

	$CH_3C\equiv CH$	$CH_3C\equiv CCH_3$	$CH_2=CHC\equiv CH$
IUPAC name:	Propyne	2-Butyne	1-Buten-3-yne
Common name:	Methylacetylene	Dimethylacetylene	Vinylacetylene

طرق تحضير الألكينات :

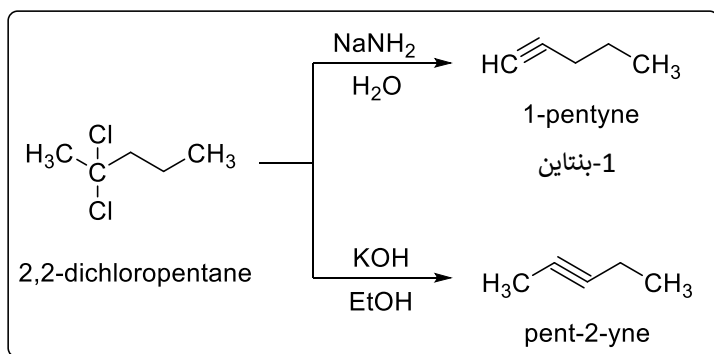
1- نزع هاليد الهيدروجين من المركبات ثنائية الهاليد :

تُحضّر الألكينات من هاليدات ثنائية وذلك بتفاعلها مع هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم الكحولية لنحصل على هاليد فاينيل الذي بدوره يعالج مع قاعدة أقوى مثل أميد الصوديوم لنحصل على ألكين بعد انتزاع جزيئين HX



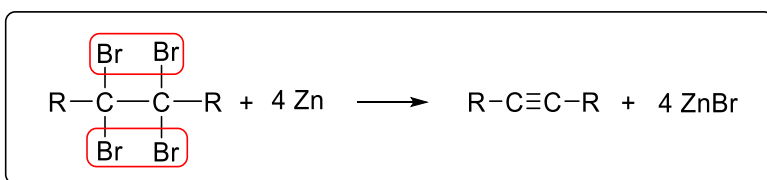
2- من المركبات ثنائية الهاليد علي ذرة كربون واحدة :

عند تحضير الألكينات من هاليدات ألكيل توأمية يستخدم أميد الصوديوم لإنتاج الألكينات الطرفية بينما يستخدم هيدروكسيد البوتاسيوم لإنتاج الألكينات الوسطية.



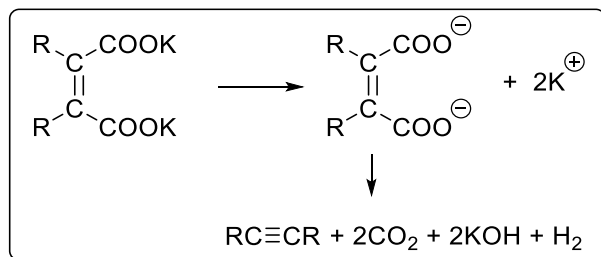
3- من الهاليدات الرباعية :

يتم تمرير أبخرة الهاليدات الرباعية على مسحوق الخارصين في كحول لتتكون الألكينات

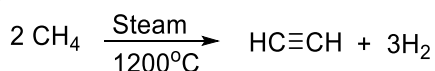


4- تفاعل كولب للألكينات :

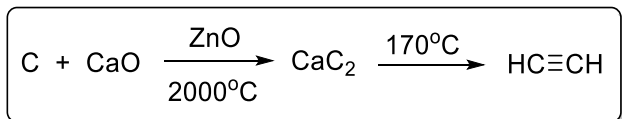
عند إخضاع محاليل مركزة للأملاح القلوية للأحماض غير المشبعة ثنائية الكربوكسيلية للتحلل الكهربي تنتج الألكينات.



5- تحضير الأسيتيلين في الصناعة من الميثان : وذلك بالإنحلال الحراري للميثان



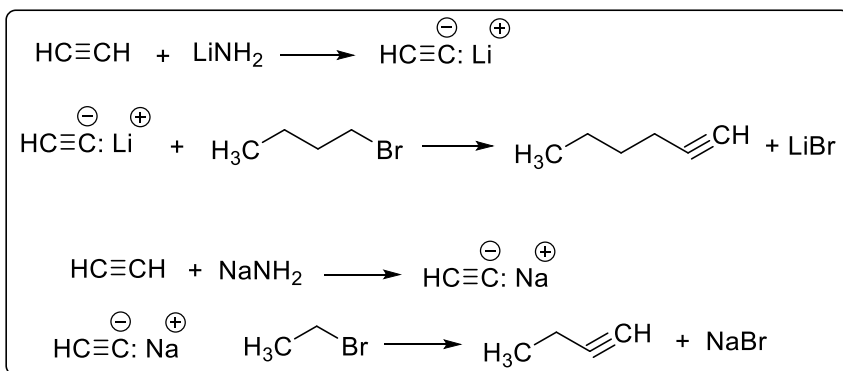
6- تحضير الأسيتيلين معمليا من كربيد الكالسيوم : وذلك بتفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء. ويُحضّر كربيد الكالسيوم بصهر أكسيد الكالسيوم مع فحم الكوك في فرن كهربي عند درجة حرارة 2000°م.



7- ألكلة الأسيتيلين (لتحضير مشتقات الأسيتيلين) :

من الطرق المهمة لتحضير الألكينات استخدام ملح صوديومي لألكاين طرفي وتفاعله مع هاليد ألكيل أولي ، ويحضر الملح بتفاعل ألكاين طرفي مع قاعدة قوية مثل أميد الصوديوم أو البوتاسيوم حيث يتم انتزاع ذرة الهيدروجين الاسيتيلينية حيث يتحول الألكاين إلى مشتق أحادي الصوديوم.

وتستخدم مركبات الكالسيوم الصوديوم لتحضير العديد من الألكينات الأخرى وذلك بتفاعلها مع هاليدات ألكيل الأولي ويسمي هذا التفاعل بتفاعل الإستطالة حيث نلاحظ في التفاعل التالي أننا بدأنا الأسيتيلين (ألكاين يحتوي على ذرتين كربون) لنحصل على 1-بيوتائين (ألكاين يحتوي على أربع ذرات كربون).



تمرين: اكتب المعادلات الكيميائية المستخدمة في تحضير 1-بيوتائين من المركبات الآتية:

(2) 2,2-ثنائي برومويوتان

(1) 1-بيوتائين

الخواص الفيزيائية للألكينات :

1- الحالة الفيزيائية :

- تتشابه الحالة الفيزيائية للألكينات مع الحالة الفيزيائية للألكانات والألكينات التي لها نفس الهيكل الكربوني.
- الألكينات منخفضة الوزن الجزيئي (من C_1 إلى C_4) تكون في الحالة الغازية عند درجات الحرارة العادية
- الألكينات من C_5 إلى C_{18} مواد سائلة عند درجات الحرارة العادية
- الألكينات من C_{18} لأعلى فهي مواد صلبة عند درجات الحرارة العادية.

2- الذوبانية :

- لا تذوب الألكينات في الماء ولكن تذوب في المذيبات غير القطبية أو ضعيفة القطبية مثل (الإيثر و CCl_4 والألكانات السائلة) ، وعلى الرغم من أنها ضئيلة الذوبان في الماء إلا أنها أعلى من ذوبانية الألكانات والألكينات .

3- درجة الغليان :

- درجة غليان الألكينات أعلى من درجات غليان الألكانات والألكينات المقابلة نظراً للقطبية الناتجة عن الرابطة الثلاثية. وتزيد درجة غليان الألكينات كلما زاد الوزن الجزيئي.

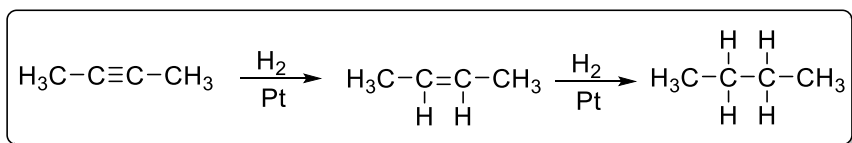
الخواص الكيميائية للألكينات :

تتشابه الألكينات والألكينات في كثير من الخواص الكيميائية فكل منها تتفاعل بالإضافة، إلا أن الألكينات تضيف جزئين من المادة المتفاعلة عوضاً عن جزئ واحد بالنسبة للألكينات وتتميز ذرات الهيدروجين الطرفية في الألكينات بدرجة حمضية كبيرة مقارنة بذرات الهيدروجين في الألكانات أو الألكينات.

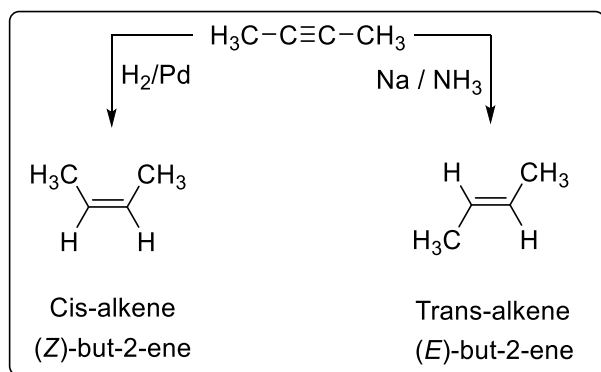
أولاً: تفاعلات الإضافة :

1- إضافة الهيدروجين:

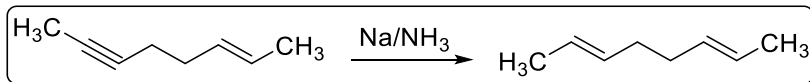
تحتاج الألكينات إلى ضعف كمية الهيدروجين التي تحتاجها الألكينات من الهيدروجين بسبب وجود الرابطة الثلاثية في جزيئاتها ويمكن التحكم في ناتج هدرجة الألكينات من حيث الحصول على ألكينات أو ألكانات كما يلي:



عند إجراء هدرجة جزئية للألكينات فإنها تتكون ألكينات Cis أو trans اعتماداً على نوعية العامل الحفاز المستخدم. فاستخدام الهيدروجين والبلاديوم يكون الناتج Cis-alkene أما استخدام الصوديوم أو الليثيوم في النشادر السائلة ينتج trans-alkene

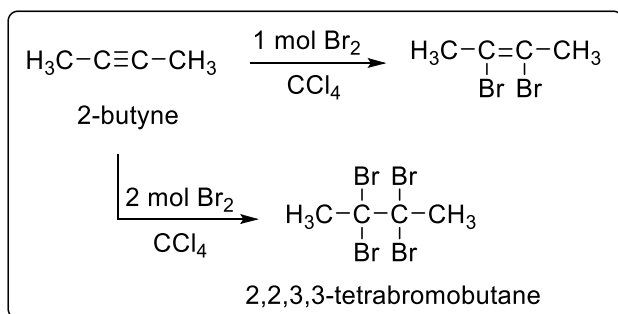


إذا احتوى مركب على الرابطين الثنائية والثلاثية فإن الرابطة الثلاثية تصبح أكثر فاعلية تجاه الهدرجة من الرابطة المزدوجة وخاصة إذا ما استخدم عامل اختزال مناسب مثل فلز الصوديوم أو الليثيوم في النشادر السائل :

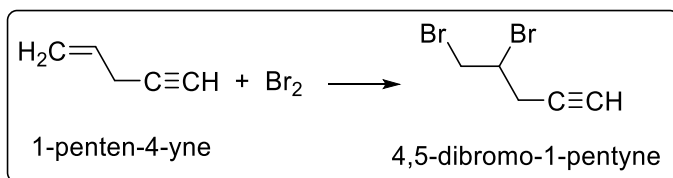


2- إضافة الهالوجينات X_2 (الهجنة) :

يضاف مول أو مولين من غاز الهالوجينات مثل الكلور أو البروم ، إلى الألكينات في مذيب لتتم الإضافة مرة أو مرتين:

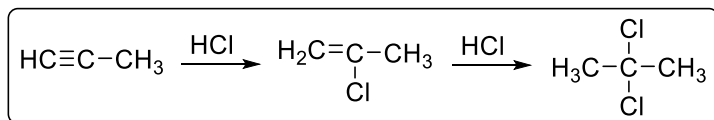


وعند إضافة الهالوجين لمركب يحتوي على رابطة زوجية وأخري ثلاثية فإنه يمكن التحكم في ناتج الإضافة وذلك عن طريق الإضافة البطيئة للهالوجين عند درجة حرارة منخفضة ، وتكون الرابطة الثلاثية أقل فاعلية تجاه إضافة الهالوجينات من الرابطة الثنائية (عكس الهدرجة) فتتم الإضافة على الرابطة الزوجية وتبقى الرابطة الثلاثية غير متأثرة في المركب



3- إضافة هاليدات الهيدروجين :

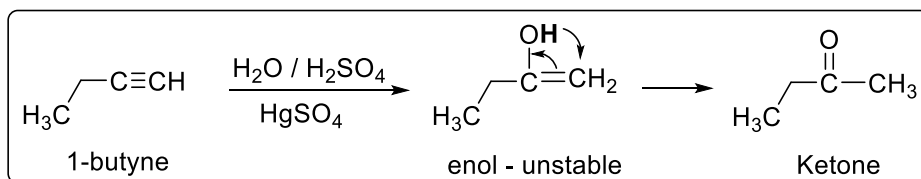
تتبع إضافة متفاعل غير متماثل (HX) إلى الألكينات غير المتماثلة قاعدة ماركونيكوف :



4- إضافة الماء (الهيدرة الحفزية) :

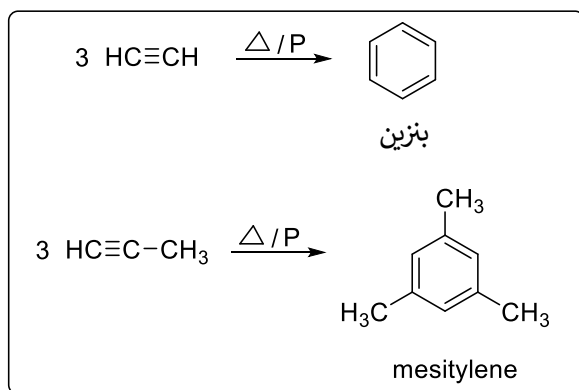
وفيه تتم إضافة الماء في وجود حمض الكبريتيك المخفف مع كمية حفزية من كبريتات الزئبق HgSO_4 .

عند إضافة الماء للإلكينات (حسب قاعدة ماركونيكوف) تنتج مركبات تسمى enol وهي غير مستقرة بسبب وجود مجموعة هيدروكسيل ورابطة مزدوجة على نفس ذرة الكربون فيحدث لها عملية إعادة ترتيب تسمى بالنزوح tautomerization ينتج عنها مركبات الكربونيل. هذا التفاعل مهم جدا حيث يمكن تحضير الألدهيدات والكتيونات ومن ثم يمكن أكسدة الألدهيدات لينتج الأحماض الكربوكسيلية المقابلة، أو إختزالها لينتج الكحولات المقابلة.



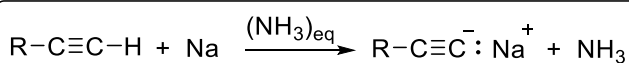
5- البلمرة (بلمرة الأسيتيلين):

عند إمرار غاز الأسيتيلين في أنبوبة ساخنة لدرجة الإحمرار فإنه يتجمع ليعطي المركب الحلقي العطري المعروف بالبنزين. وتحت نفس الظروف يتبلمر ميثيل أسيتيلين ليعطي ثلاثي ميثيل بنزين

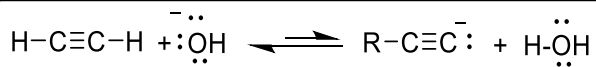


ثانياً: تكون مشتقات فلزية (الصفة الحامضية) :

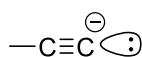
ترجع حامضية الألكينات إلى وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة كربون طرفية للرابطة الثلاثية، وتعتبر حامضية الألكينات من أهم ما يميز الألكينات عن الألكانات والالكينات التي لها نفس الهيكل الكربوني حيث تتفاعل كحمض مع القواعد القوية مثل أميد الصوديوم Sodium amide NaNH_2 وهيدريد الصوديوم NaH لتكوين Acetylide anion



ولأن الماء أكثر حامضية (قاعدة ضعيفة) من الأسيتيلين فأن أيون الهيدروكسيد لا يكون بالقوة الكافية التي تحول الألكين الطرفي إلى أنيون الألكين كما هو موضح بالمعادلة الآتية:

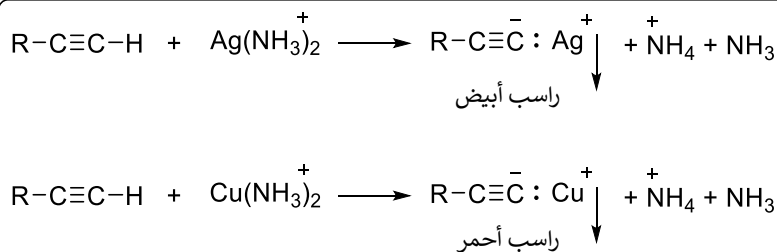


نظراً لحمضية الالكينات الطرفية يعتبر أيون الكربانيون Carbanion المشتق منها قاعدة قوية



قاعدة قوية

تتفاعل نترات الفضة النشادرية Ammoniacal Silver nitrate مع الألكينات حيث تعطي راسب أبيض من ألكاينيد الفضة Silver alkynide وكذلك يتفاعل مع $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ بنفس الطريقة ويعطي راسب أحمر من إلكاينيد النحاس.



ملاحظة:

يستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الألكينات الوسطية والطرفية وكذلك بين الألكينات الطرفية والألكينات لأنه يصعب التمييز بينها بإزالة لون البروم أو بالتفاعل مع البرمنجات.

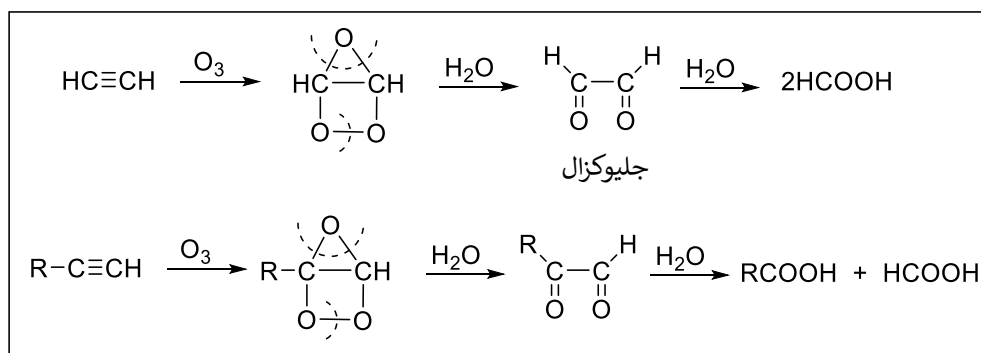
ثالثا: تفاعلات الأوكسدة:

هي تفاعلات تنشطر فيها جزئيات الألكينات بالأوكسدة Oxidation cleavage إلى أحماض كربوكسيلية وذلك بالتفاعل مع الأوزون أو برمنجات البوتاسيوم القاعدية.

أ) التفاعل مع الأوزون:

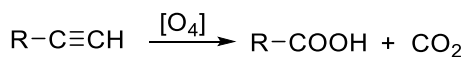
تتفاعل الألكينات مع الأوزون لتعطي أوزونيدات التي بدورها تتحلل بالماء لينتج كيتون ثنائي، الذي بدوره يتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين الذي يتكون ضمن التفاعل

فاعل



(ب) إنشطار الألكينات بالبرمنجنات $KMnO_4$:

تظهر الألكينات مقاومة أكبر من الألكينات تجاه تفاعلات الأكسدة ، ومع هذا فإن محلول برمنجنات البوتاسيوم القاعدية تعمل على شطر الرابطة الثلاثية لتعطي غاز ثاني أكسيد الكربون وأحماض كربوكسيلية :



جدول التمييز بين الألكانات والألكينات والألكينات

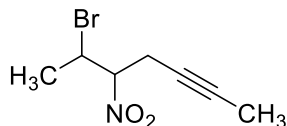
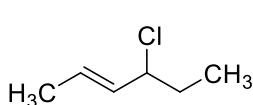
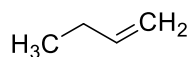
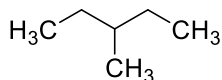
جدول التمييز بين الألكانات والألكينات والألكينات			
التجربة	الألكانات	الألكينات	الألكينات
(1) الاشتعال أو الاحتراق	تشتعل بلهب غير مضي	تشتعل بلهب مضي ومدخن	تشتعل بلهب مدخن
(2) تأثير ماء البروم	ليس له تأثير	يزيل لون ماء البروم	يزيل لون ماء البروم
(3) تأثير محلول مخفف من برمنجنات البوتاسيوم	ليس له تأثير	يزيل اللون	يزيل اللون
(4) تأثير نترات الفضة النشادرية	ليس له تأثير	ليس له تأثير	* راسب أبيض من اسيتلد الفضة
(5) تأثير كلوريد النحاسوز	ليس له تأثير	ليس له تأثير	* راسب أحمر من اسيتلد النحاس

* للألكينات الطرفية فقط .

ملاحظة: سوف يتم دراسة الهيدروكربونات الأروماتية في كورس آخر يسمى (الأروماتية)

أسئلة عامة علي الفصل الثاني

- 1- كيف يمكنك تحضير غاز الأسيتيلين من هيدروكربون مشبع؟
2- أكتب أسماء المركبات الآتية:



- 3- إرسم الشكل البنائي للأسماء الآتية :

هكسان حلقي

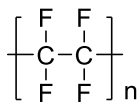
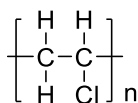
2- برومو-3-نيتروهبتان

3- كلورو-1-بنتاين

إيثيل أسيتيلين

2- نيترو-2-بيوتين

- 4- وضح بالمعادلات الكيميائية كيف تفرق بين غاز الميثان والإيثيلين؟
5- إرسم الصيغة البنائية للمونومرات اللازمة لتحضير البوليمرات الآتية :



الفصل الثالث

الكحولات

Alcohols

الكحولات Alcohols

الكحولات : هي مركبات عضوية تتميز بوجود مجموعة الهيدروكسيل (OH) في جزيئاتها مرتبطة بمجموعة ألكيل (أليفاتية) وتعتبر مشتقة من الهيدروكربونات بإستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل.

ملاحظة: الفينولات أيضا تحتوي جزيئاتها علي مجموعة هيدروكسيل، لكن ترتبط إرتباط مباشر بحلقة أروماتية (سوف يتم دراستها في كورس الأروماتية)

تسمية الكحولات :

1- حسب نظام الأيوباك IUPC :

يشق الاسم باستبدال الحرف e من المقطع ane من اسم الألكان المقابل بالمقطع ol فمثلاً Methane تصبح Methanol، مع مراعاة تحديد موقع مجموعة الهيدروكسيل برقم ذرة الكربون المرتبطة بها بحيث يجب أن تأخذ أقل رقم ممكن.

تسمى مجموعة الهيدروكسيل وذرة الكربون المرتبطة بها بمجموعة الكرينول Carbinol

2- التسمية الشائعة :

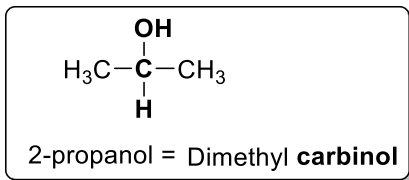
يتم تسمية مجموعة الألكيل أولاً ثم تتبع بكلمة alcohol.

في التسمية الشائعة اصطلح على أن يطلق اسم (أيزو) على شق الألكيل إذا كانت ذرة كربون مجموعة الهيدروكسيل متصلة بذرتي كربون (كحولات ثانوية).

المركب	التسمية الشائعة (كحول + ألكيلي)	تسمية الأيوباك (الكان + ول = الكانول)
$\text{CH}_3 - \text{OH}$	كحول ميثيلي	ميثانول
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	كحول إيثيلي	إيثانول
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	كحول بروبيلي	بروبانول
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	كحول أيزو بروبيلي	٢ - بروبانول
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	كحول أيزو بيوتيلي	٢ - بيوتانول

ملاحظة:

تسمى الكحولات أحياناً كمشتقات الكحول الميثيلي Methyl alcohol بحيث تكون مجموعات الألكيل مستبدلة على Methanol أو على مجموعة Carbinol كما يتضح من المثال التالي :-



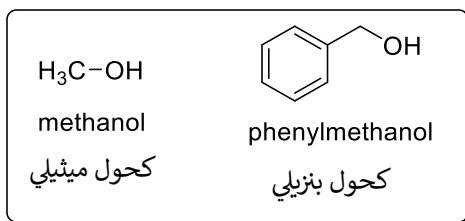
تصنيف الكحولات :

تصنف الكحولات وفقاً لما يلي:

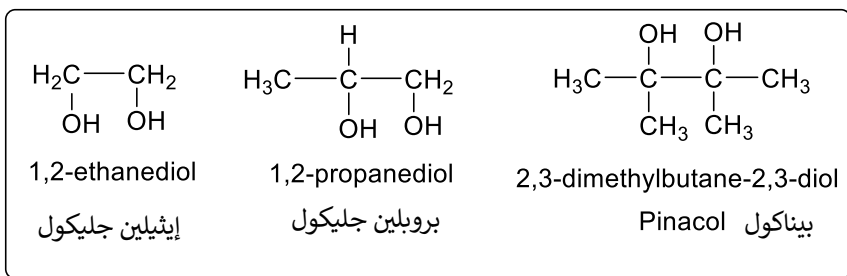
- 1- حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل : تنقسم إلى أحادية وثنائية وثلاثية
 - 2- حسب ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل : تنقسم إلى أولية وثنائية وثالثية
 - 3- تصنف إلى كحولات أليفاتية و كحولات أروماتية
- وسوف نتناول كلاً منها بالتفصيل ومع ذكر أمثلة لكلاً منها :

أولاً: حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل

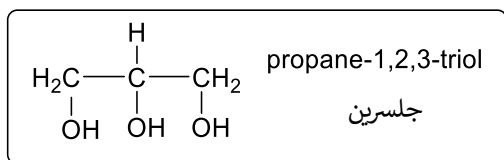
- 1- أحادية الهيدروكسيل : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط.



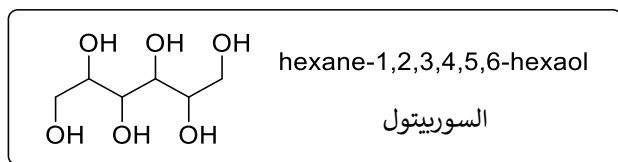
- 2- ثنائية الهيدروكسيل : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعتي هيدروكسيل وتعرف بالاسم الشائع جليكول glycol ونظامياً دايول diol.



3- ثلاثية الهيدروكسيل : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على ثلاث مجموعات هيدروكسيل وتسمى نظامياً تريول Triol.



4- عديدة الهيدروكسيل : كحولات تحتوي على أكثر من ثلاث مجموعات هيدروكسيل.



ثانياً: حسب ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل (مجموعة الكاربينول) كالتالي :

كحولات أولية	كحولات ثانوية	كحولات ثالثة	
كحولات تكون فيها مجموعة الكاربينول طرفية أو ترتبط بذرة كربون واحدة وذرتي هيدروجين	كحولات ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بذرتي كربون وذرة هيدروجين واحدة	كحولات ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بثلاث ذرات كربون	التعريف
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	الصيغة العامة
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	مثال
كحول إيثانول	كحول بروبيل (كحول أيزو بروبيل) 2 - بروبانول	كحول بيوتيل 2 - ميثيل - 2 - بروبانول	

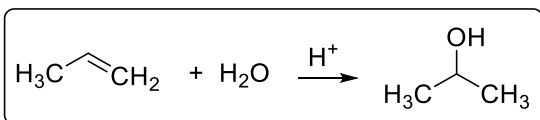
ثالثاً: كحولات أليفاتية وكحولات أروماتية :

الكحولات الأليفاتية : هي التي لا تحتوي جزيئاتها على حلقة أروماتية، (كحول إيثيلي)

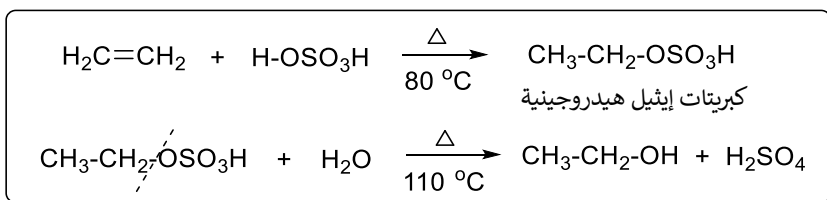
الكحولات الأروماتية : هي التي تحتوي جزيئاتها على حلقة أروماتية مثل البنزين، (كحول بنزيلي)

الطرق العامة لتحضير الكحولات الاحادية

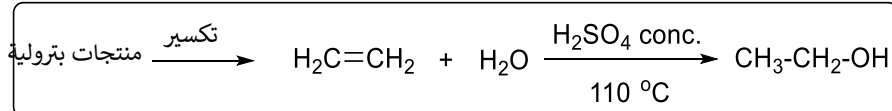
1- إمامة (هيدرة) الألكينات : يُضاف الماء للألكين في وسط حمضي، مع ملاحظة إتباع قاعدة ماركونيكوف. حيث يضاف حمض الكبريتيك المركز البارد للألكينات لتتكون كبريتات ألكيل هيدروجينية وبحسب قاعدة ماركونيكوف التي تتعرض بعد ذلك للتحلل المائي لتعطي الكحولات .



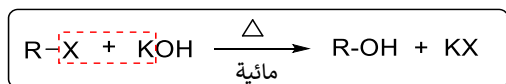
ملحوظه: الأيثين هو الألكين الوحيد الذي يعطي كحول أولي بالهيدرة الحفزية – أما بقية الألكينات فتعطي كحولات ثانوية أو ثالثية (قاعدة ماركونيكوف)



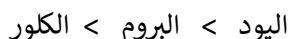
ويحضر الإيثانول صناعياً بإمامة الإيثيلين المستمد من النفط الخام كما يلي:-



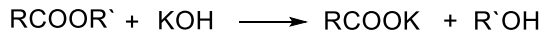
2- من هاليدات الألكيل : يمكن تحضير الكحولات بتسخين هاليدات الألكيل التي يتكون شقها الألكيلي من الشق الألكيلي للكحول المطلوب مع المحاليل المائية للقلويات القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم، فتحل مجموعات الهيدروكسيل محل شق الهاليد ويتكون الكحول المقابل.



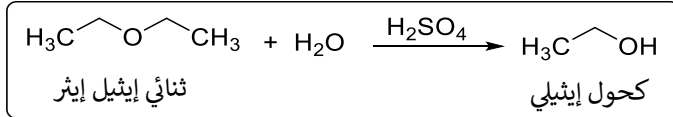
ترتيب الهالوجينات حسب سهولة انتزاعها من هاليد الألكيل كما يلي :



3- هيدرة الأسترات بالقلويات :

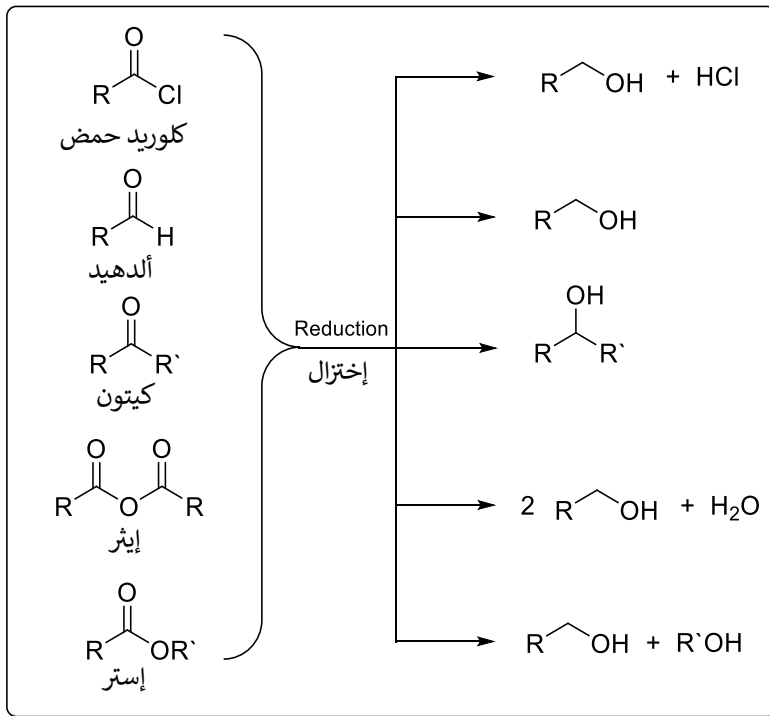
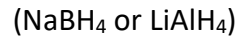


4- تسخين الإثيرات مع حمض الكبريتيك المخفف تحت ضغط مرتفع



5- إختزال المركبات المحتوية علي مجموعة كربونيل CO.

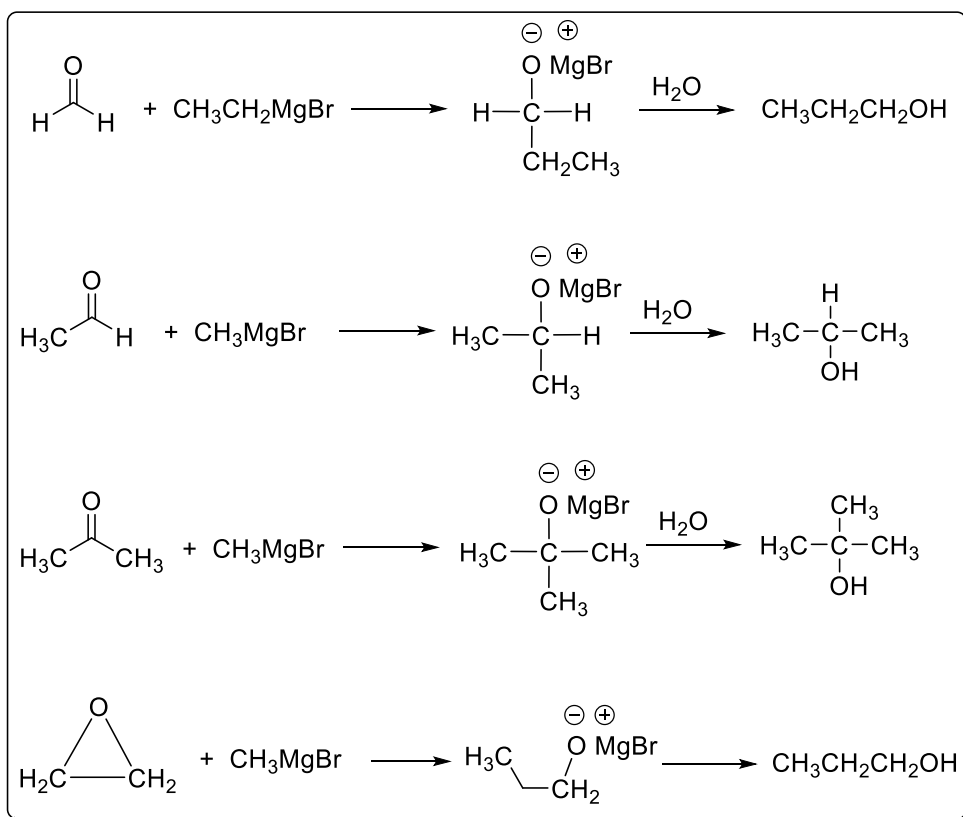
يتم اختزال مجموعة الكربونيل إلى مجموعة هيدروكسيل حيث يضاف الهيدروجين إلى مجموعة الكربونيل في الألدهيدات أو الكيتونات وكذلك الأحماض الكربوكسيلية وكلوريدات الأحماض والأنهيدريدات والاسترات، مكوناً كحولات أولية و كحولات ثانوية.



6- إختزال الأحماض الكربوكسيلية :



7- تفاعل جرينارد : يتفاعل كاشف جرينارد RMgX مع مركبات الكربونيل والإيبوكسيدات والألكاينات الطرفية، حيث يمكن تحضير الكحولات الأولية والثانوية والثالثية وذلك باستخدام المتفاعلات المناسبة فمثلاً عند استخدام فورمالدهيد فأنتنا نحصل على كحول أولي ، ونحصل على كحول ثانوي إذا ما استخدمت اسيتالدهيد ، ويتكون كحول ثلثي إذ استخدم أسيتون كما يتضح من المعادلات التالية بالطرق الآتية :



الخواص الفيزيائية :

1- الحالة الفيزيائية :

المركبات الأولى : سوائل خفيفة – تمتزج بالماء امتزاجاً كاملاً

المركبات المتوسطة: زيتية القوائم – شحيحة الذوبان في الماء

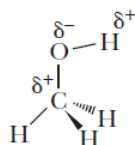
المركبات العليا: مواد صلبة ذات قوام شمعي – عديمة الذوبان في الماء

2- القطبية : نظراً لوجود مجموعة OH القطبية فإن الكحولات مركبات قطبية حيث تتكون

شحنة موجبة على ذرتي الهيدروجين والكربون وتتكون شحنة سالبة جزئية على ذرة

الأكسجين وذلك لأن الأكسجين له سالبية كهربية أعلى من الهيدروجين والكربون. وهذه

القطبية هي السبب في تكوين الروابط الهيدروجينية بين جزئيات الكحولات.

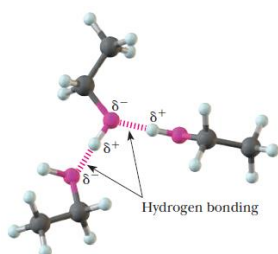


3- درجة الغليان : للكحولات درجة غليان مرتفعة مقارنة بدرجة غليان الهيدروكربونات

المقابلة لها في الوزن الجزيئي (الألكانات والأثيرات وهاليدات الألكيل) وذلك لمقدرة

الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية بين جزئياتها. فمثلاً درجة غليان الميثانول هي

65°C بينما الإيثان غاز.



هذه الرابطة الهيدروجينية عبارة عن تجاذب اليكتروستاتيكي يؤدي إلى تجمع الجزئيات

لتكون جزئيات أكبر تحفظها سوياً . وترتفع نتيجة لذلك درجات الغليان ، وتزيد الحاجة

إلى طاقة أكبر لكسر هذا التجمع الذي لا يوجد مثله في الهيدروكربونات أو الايثرات .

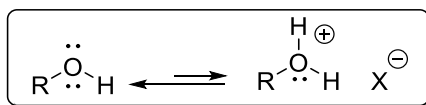
- تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي وفي المتشكلات الكحولية تقل درجة الغليان بزيادة التفرع في السلسلة الهيدروكربونية حيث تعمل على إبعاد الجزيئات عن بعضها البعض فتقل قوى فاندرفال وتضعف الروابط الهيدروجينية.

4- **الذوبانية (الإمتزاجية) :** بسبب مقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء فإن الكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض تذوب بأى كمية في الماء مثل الميثانول والإيثانول والبروبانول وكحول الأليل ، وتقل الذوبانية بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية لأنها تصبح أكثر شبيهاً بالهيدروكربونات. وكلما صغر حجم مجموعة الألكيل كلما زادت الذوبانية.

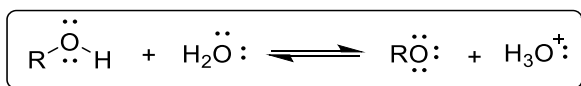
تزداد كل من درجة الغليان والذوبانية بزيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل وذلك بسبب زيادة عدد الروابط الهيدروجينية التي يمكن للجزيء أن يكونها.

5- **الحامضية والقاعدية للكحولات :** تسلك الكحولات سلوكاً مشابهاً لسلوك الماء من حيث الحمضية والقاعدية فهي تسلك سلوك كل من الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة.

- الكحولات كقواعد : تكتسب الكحولات البروتون بواسطة الأحماض القوية وتكون ايونات Oxonium - ROH_2^+



الكحولات كحامض : تتفكك في المحاليل المائية وتعطي أيون الهيدرونيوم وأيون RO^-
Alkoxide

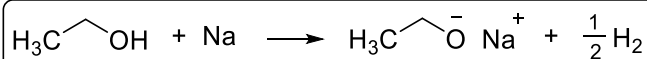


الخواص الكيميائية :

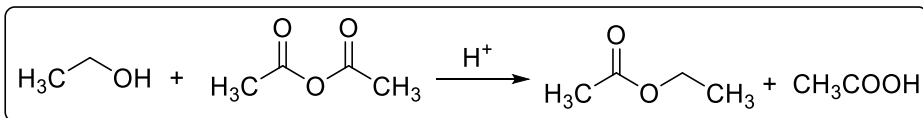
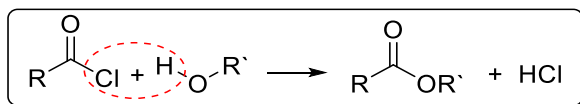
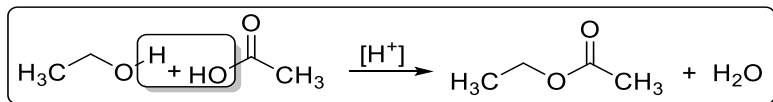
يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية للكحولات إلى مايلي:

1- تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل :

أ) تتفاعل الكحولات كحامض مع الفلزات القلوية مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم حيث تحل محل ذرة الفلز محل ذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل

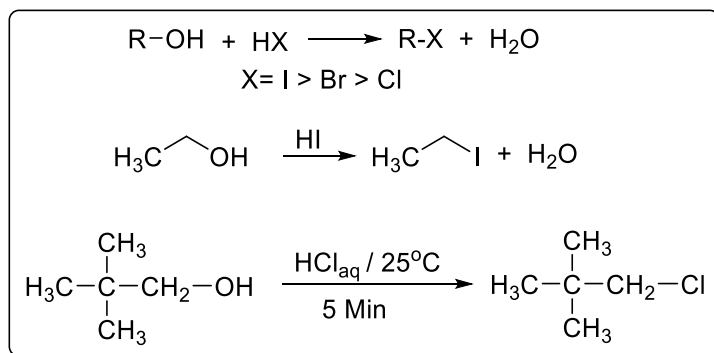


ب) **تكوين الإستر**: تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها (كلوريدات الأحماض أو الأنهيدريدات) وتكون الإسترات والماء ويتم هذا التفاعل في وجود حمض الكبريتيك المركز ليعمل على نزع الماء ومنع حدوث التفاعل العكسي.



2- **تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل**: تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين

HX لتعطي هاليدات ألكيل R-X

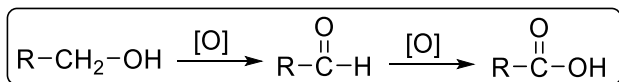


3- **تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول**: تتأكسد الكحولات بالعوامل المؤكسدة مثل ثاني

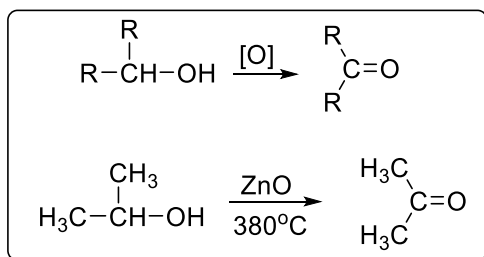
كرومات البوتاسيوم أو برمنجنات البوتاسيوم المحمضتين بحمض الكبريتيك المركز وتختلف نواتج الأكسدة تبعاً لنوع الكحول

ملحوظة : عندما تتصل مجموعتي هيدروكسيل بذرة كربون واحدة يكون المركب الناتج غير ثابت وسرعان ما يفقد جزئي ماء ويتحول إلى مركب ثابت.

أ) **أكسدة الكحولات الأولية :** تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين حيث تعطي ألدهيدات أولاً ثم تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية.

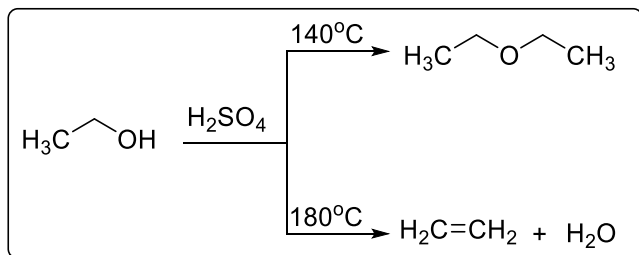


ب) **أكسدة الكحولات الثانوية :** تتأكسد على خطوة واحدة وتعطي كيتون. يمكن استخدام أكسيد الزنك ZnO أو هيبوكلورات الصوديوم NaOCl



ت) **أكسدة الكحولات الثالثية :** لا تتأكسد تحت الظروف العادية لأن أكسدتها تتطلب كسر رابطة C-C ويستخدم تفاعل التأكسد بكرومات البوتاسيوم للكشف عن نوعية الكحولات، حيث يتحول لون المحلول من أحمر - برتقالي إلى اللون الأخضر في حالة الكحولات الأولية والثانوية فقط ، ولا يتغير في حالة الكحولات الثالثية .

4- **تفاعلات خاصة بجزء الكحول كله :** عند تسخين الكحول مع حمض الكبريتيك المركز يفقد الكحول جزئي ماء ويعتمد ناتج التفاعل على درجة الحرارة، حيث ينزع حمض الكبريتيك جزئي ماء من جزيئين من الكحول عند درجة حرارة 140°C وينزع جزئي ماء من جزئي واحد من الكحول عند درجة حرارة 180°C .



الكحولات ثنائية الهيدروكسيل

يعتبر الإيثيلين جليكول $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ أبسط مركبات هذه المجموعة، ويدخل في استخدامات عديدة منها:

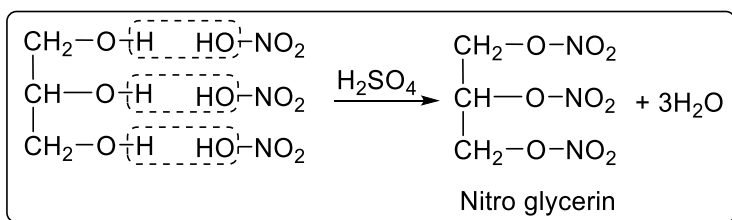
- 1- يستخدم في مبردات السيارات في المناطق الباردة كمادة مانعة للتجمد.
- 2- يستخدم في سوائل الفرامل الهيدروليكية وأحبار الأقلام الجافه وأحبار الطباعة حيث يتميز بأنه ذو لزوجة عالية.
- 3- يحضر منه البولي إيثيلين جليكول (PEG) الذي يدخل في تحضير ألياف الداكرون وأفلام التصوير وأشرطة التسجيل.

البروبلين جليكول يدخل في مستحضرات مزيلات الدهون

الكحولات ثلاثية الهيدروكسيل

يعتبر الجلسرول أبسط مركبات هذه المجموعة، وله استخدامات عديدة منها

- 1- يستخدم كمادة مرطبة للجلد في مستحضرات التجميل والكريمات
- 2- يدخل في صناعة النسيج لأنه يكسب الأقمشة المرونة والنعومة
- 3- يدخل في صناعة المتفجرات، حيث تجري عملية النيترة ليعطي النيتروجلسرين الذي يستخدم أيضا لتوسيع الشرايين في علاج الأزمات القلبية



مركبات عديدة الهيدروكسيل :

تعتبر الكربوهيدرات مواد ألدهيدية أو كيتونية عديدة الهيدروكسيل أي أنها تحتوي علي أكثر من مجموعة هيدروكسيل بجانب مجموعة كيتون مثل الجلوكوز أو الفركتوز $C_6H_{12}O_6$.

إرسم الصيغة البنائية للجلوكوز والفركتوز ؟

الفصل الرابع

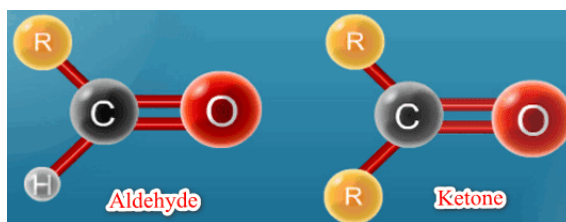
الألدهيدات والكيونات

Aldehydes and ketones

الألدهيدات والكيونات Aldehydes and Ketones

الألدهيدات : تتصل فيها مجموعة الكربونيل بذرة هيدروجين واحدة على الأقل ويطلق عليها اسم مجموعة الفورميل formyl وتكتب -CHO

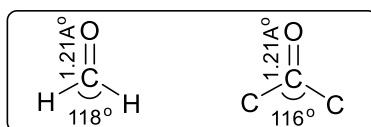
الكيونات : تتصل فيها مجموعة الكربونيل بذرتي كربون وتعرف بمجموعة الكيتون C=O-



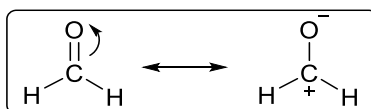
مجموعة الكربونيل

مجموعة الكربونيل هي مجموعة غير مشبعة تتكون من ذرة أكسجين مرتبطة برابطة زوجية مع ذرة كربون وتعتبر من أهم المجموعات العضوية فهي توجد في جزيئات الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها.

بناء مجموعة الكربونيل : إن تهجين ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل من نوع SP² وبالتالي هي والذرات الثلاثة المرتبطة بها في مستوى واحد والشكل الفراغي هو مثلث مسطح Planar triangle



إن مجموعة الكربونيل تجمع بين خاصيتي عدم التشبع والقطبية فهي مجموعة مستقطبة بسبب ارتفاع كهروسالبية ذرة الأكسجين والتأثير الرنيني لها.

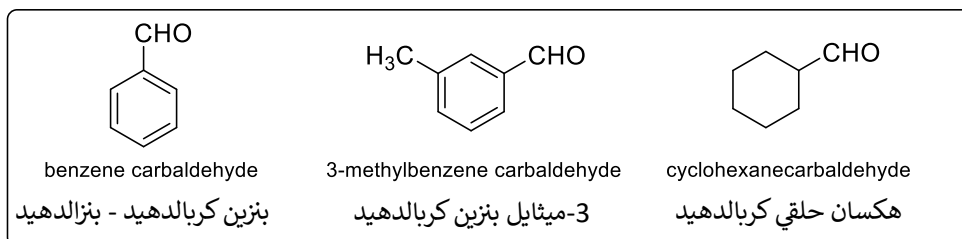


تسمية الألدهيدات :

1- نظام الأيوباك : تسمى الألدهيدات بإضافة المقطع (ال) إلى إسم الألكان المقابل، مثال:

إيثانال CH_3CHO , ميثانال HCHO

عند اتصال مجموعة الفورميل بمركب حلقي يتم تسمية المركب الحلقي ثم يتبع الاسم بكلمة carbaldehyde مثل:



2- التسمية الشائعة : تشتق من الأسماء الشائعة للأحماض الكربوكسيلية التي تنتج من تأكسدها باستبدال المقطع (ويك) من اسم الحمض بكلمة (الدهيد).

أسيتالدهيد CH_3CHO , فورمالدهيد H-CHO

تسمية الكيونات :

1- نظام الأيوباك : تسمى الكيونات بإضافة المقطع (ون) إلى إسم الألكان المقابل، وترقم السلسلة بحيث تأخذ مجموعة الكربونيل أقل رقم ممكن مثال:

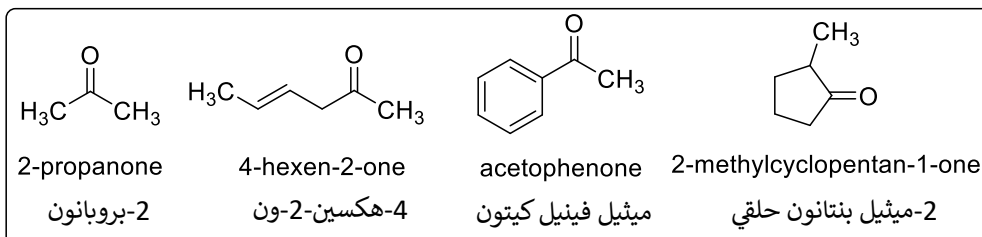
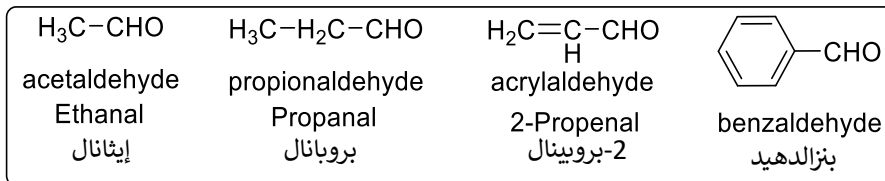
بروبانون CH_3COCH_3 ، 3-بنتانون $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

2- التسمية الشائعة : تسمى الكيونات بطريقة مشابهة لتسمية الإثيرات الشائعة حيث تسمى المجموعتين العضويتين ثم تكتب كلمة Ketone مثل:

ثنائي ميثيل كيتون CH_3COCH_3 ، إيثيل-ميثيل-كيتون $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$

تصنيف الألدهيدات والكيونات :

تصنف كلا من الألدهيدات والكيونات علي حسب المجموعة المرتبطة بمجموعة الفورمال أو مجموعة الكيتون إلى مركبات أليفاتية (مشبعة أو غير مشبعة) أو أروماتية، أمثلة:



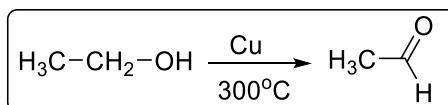
الطرق العامة لتحضير الألدهيدات والكيونات :

1- أكسدة الكحولات: هي تفاعلات تتم على مجموعة الكربينول ويتوقف الناتج على نوع الكحول كما يلي:

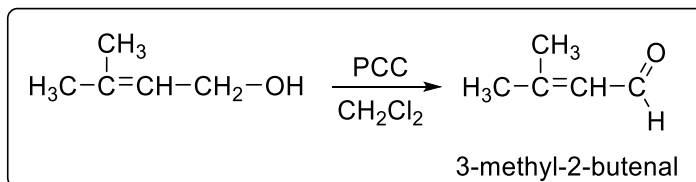
❖ أكسدة الكحولات الأولية: تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين حيث تعطي الألدهيدات أولاً ثم تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية.



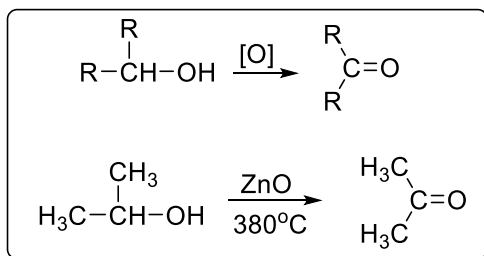
للحصول على الألدهيد يتم إزالته من التفاعل حتى لا يتأكسد إلى حمض كربوكسيلي وذلك اعتماداً على الفارق في درجة الغليان ولكن هذه الطريقة لا تعطي مردوداً عال من الألدهيد لذلك تحضر صناعياً باستخدام فلز النحاس مع التسخين لإزالة الهيدروجين.



معملياً يستخدم مترابك Pyridinium chloro chromate (PCC) كعامل مؤكسد، حيث يؤكسد الكحول الأولي إلى ألدهيد فقط دون أن يؤثر على أي رابطة مزدوجة موجودة في الجزيء الكحول.

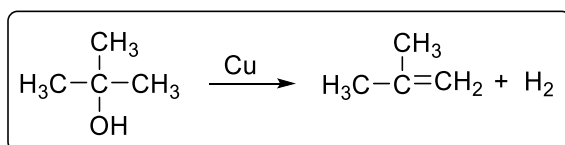


❖ أكسدة الكحولات الثانوية: تتأكسد على خطوة واحدة وتعطي كيتون



❖ أكسدة الكحولات الثالثية: لا تتأكسد في وجود العوامل المؤكسدة في الظروف العادية.

عند تمرير أبخرة الكحولات الأولية والثنائية والثالثية فوق النحاس الساخن 300°C فإنها تفقد جزئي هيدروجين وتتحول إلى إلهيدات وكتونات والكينات على التوالي:



2- شطر الألكينات بالأكسدة:

❖ التفاعل مع الأوزون Ozonization:

يتفاعل الأوزون بقوة مع الألكين ويعطي مركبات تسمى أوزونيد Ozonide التي يتم اختزالها بالخارصين Zn أو dimethyl sulfide (CH₃)₂S إلى الدهيدات أو كيتونات وعند إعادة أكسدة مركبات الأوزونيد باستخدام H₂O₂ يتم تحويلها إلى أحماض كربوكسيلية وكتونات، تم ذكر المعادلات سابقا في الألكينات.

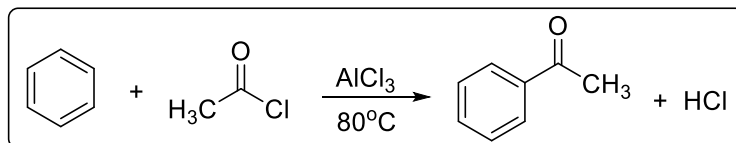
❖ التفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم:

تتفاعل البرمنجنات مع الألكين على الساخن في محلول مركز من أيون البرمنجنات فينتج كيتونات وأحماض كربوكسيلية و في حالة وجود مجموعة طرفيه -CH₂- فإنها تتأكسد إلى CO₂، تم ذكر المعادلات سابقا في الألكينات.

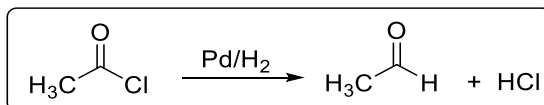
3- هيدرة الألكينات :

إضافة الماء في وجود حمض الكبريتيك المخفف مع كمية حفزية من كبريتات الزئبق، تم ذكر المعادلات سابقا في الألكينات.

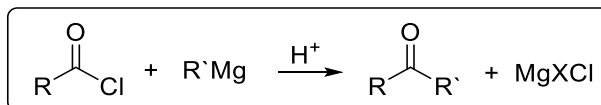
4- تفاعل فريدل كرافت (أسيطة)



5- إختزال كلوريدات الأحماض بالهيدروجين: في وجود عامل حفاز مثل البلاتيوم أو كبريتات الباريوم.



6- تفاعل جرينارد: تتفاعل كواشف جرينيارد مع كلوريدات الأحماض مكونة الكيتونات



الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكي-tonات

- 1- الحالة الفيزيائية: جميع الألدهيدات والكي-tonات سوائل عند درجة حرارة الغرفة ماعدا الفورمالدهيد فهو غاز عديم اللون.
- 2- درجة الغليان: إن قطبية مجموعة الكربونيل تجعل الألدهيدات والكي-tonات مركبات عالية القطبية وهذه الخاصية تعمل على إنشاء قوى تجاذب بين الجزيئات أو ما يطلق عليه تجاذب بين الشحنة الجزئية السالبة على أكسجين مجموعة الكربونيل لجزيء والشحنة الجزئية الموجبة على كربون مجموعة الكربونيل لجزيء آخر. وبسبب هذه القطبية يكون لها درجات غليان أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات والإثيرات المقابلة لها في الوزن الجزيئي، ولكنها أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نظراً لعدم مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها.

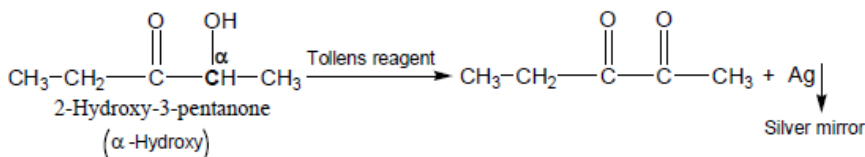
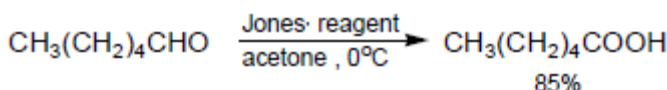
3- الذوبانية (الإمتزاجية): تمتزج الألدهيدات والكي-tonات منخفضة الوزن الجزيئي في الماء بدرجة عالية وذلك لمقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع ذرة الهيدروجين في جزئ الماء وتقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي وطول السلسلة الهيدروكربونية لجزء الألدهيد أو الكي-ton.

الخواص الكيميائية للألدهيدات والكي-tonات

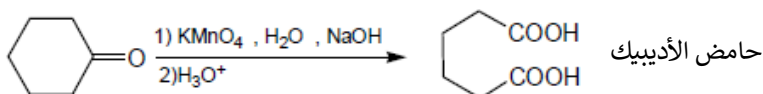
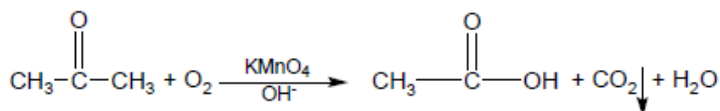
أولاً: الأكسدة

تتأكسد الألدهيدات بسهولة وتعطي أحماض كربوكسيلية تحتوي علي نفس عدد ذرات الكربون، أما الكي-tonات فلا تتأكسد إلا تحت ظروف خاصة لأن أكسدتها تحتاج إلى كسر رابطة C-C.

من العوامل المؤكسدة المستخدمة لأكسدة الألدهيدات: HNO₃ الساخن، KMnO₄، وكاشف جونز Jones's reagent وهو عبارة عن CrO₃ في محلول مائي لحمض الكبريتيك، وكاشف تولن Tollen's reagent (أكسيد الفضة Ag₂O في محلول الأمونيا المائي NH₄OH.H₂O).

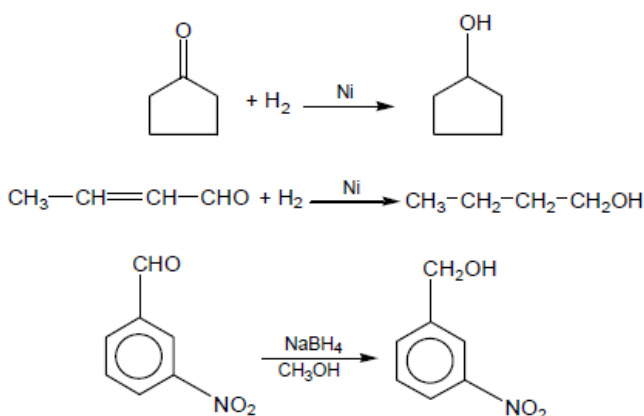


لا تتأكسد الكي-tonات في الظروف العادية ولكن تتطلب أكسدتها ظروف خاصة حيث يمكن أن تتأكسد بالعوامل المؤكسدة القوية مثل KMnO₄ القلوي أو حمض الكروميك أو حمض النيتريك المركز لتعطي أحماض كربوكسيلية بذرات كربون أقل من الكي-ton نفسه.

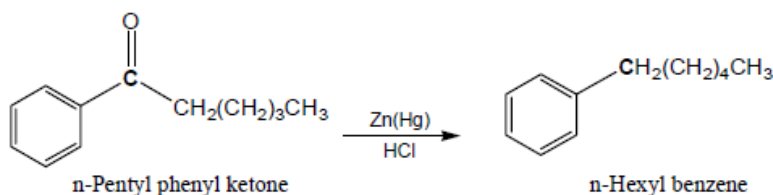


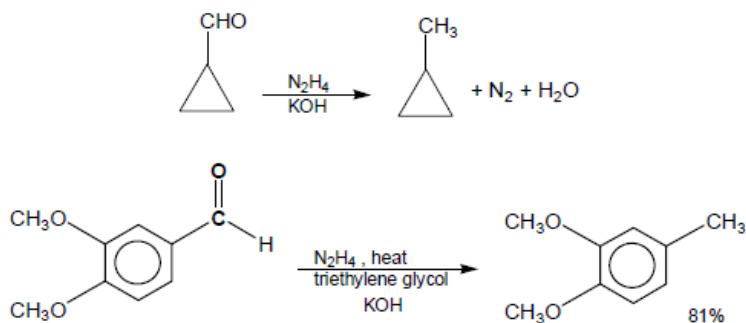
ثانياً: الإختزال

يُضاف الهيدروجين إلى مجموعة الكربونيل مكوناً كحولات أولية وكحولات ثانوية وذلك باستخدام العوامل التالية في وجود الهيدروجين: (Ni, Pt or Pd), (LiAlH₄), (NaBH₄) ولا تؤثر العوامل المختزلة (LiAlH₄), (NaBH₄) على روابط C-C المتعددة. يختزل هيدريد الصوديوم مجموعة الفورميل فقط ولا يختزل مجموعة النيترو



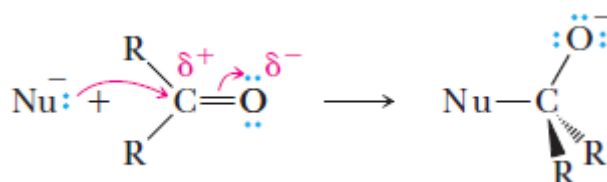
كما يمكن إختزال مجموعة الفورميل إلى مجموعة ميثيلين -CH₂- وذلك باستخدام كاشف كليمنس (Clemmensen reduction) الذي يُستخدم مع المركبات التي تتأثر بالقواعد لأنه يتم في وسط حامضي. ويمكن أيضاً استخدام كاشف وولف - كشر (Wolff-Kishner reduction) حيث يستخدم مع المركبات التي تتأثر بالأحماض لأنه يتم في وسط قاعدي حيث يضاف Hydrazine ثم N₂H₄.





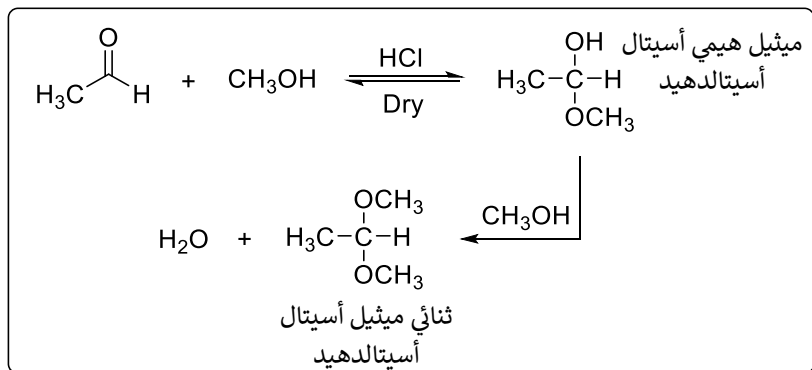
ثالثا: تفاعلات الإضافة

بالإضافة إلى القطبية العالية لمجموعة الكربونيل وكذلك سهولة إزاحة الكثرونات π الخاصة بها فإن مجموعة الكربونيل تهىء مركزاً اليكتروفيلياً (ذرة كربون تحمل شحنة جزئية موجبة) لتتفاعل مع كواشف نيوكليوفيلية لتعطي نواتج إضافة:

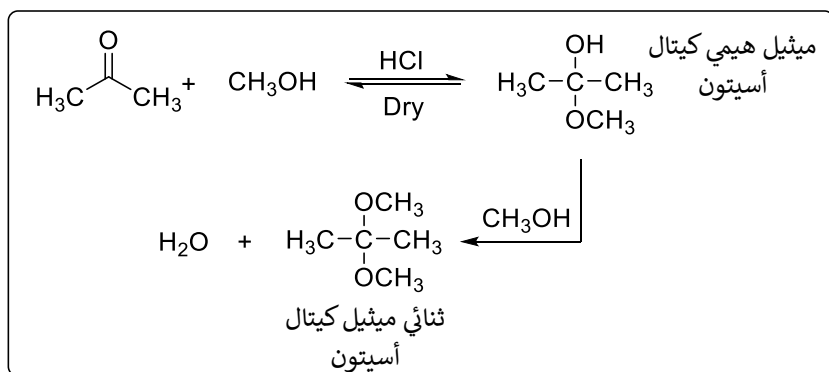


• إضافة الكحول إلى الألدهيدات والكي-tonات

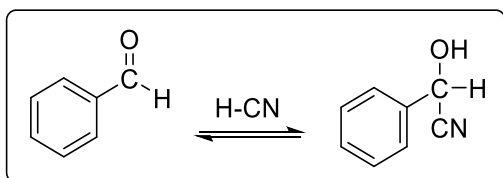
للألدهيدات : عند إضافة كحول إلى ألدهيد يحدث اتزان بينهما ويتكون ناتج غير مستقر يسمى نصف أسيتال أو هيمي أسيتال Hemi acetal وذلك في وجود عامل حفاز HCl، وبزيادة الكحول يتكون الأسيتال Acetal.

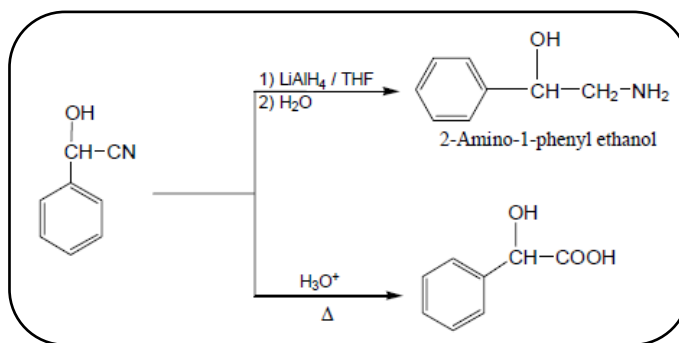


للكيونات : عند إضافة الكحول إلى الكيتون يتكون ناتج غير مستقر يسمى نصف كيتال Hemi Ketal يتحول إلى مركب أكثر استقرارا في وجود زيادة من الكحول يسمى كيتال ketal

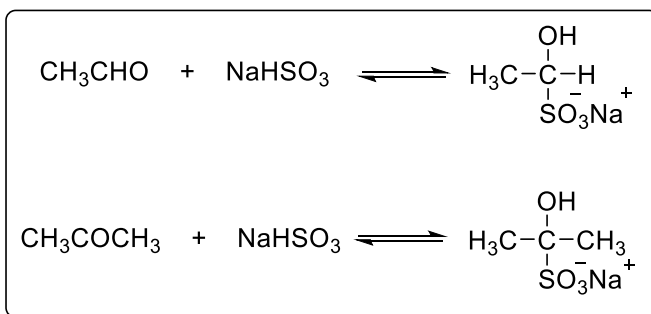


- إضافة مركبات جرينارد: سبق شرح هذا التفاعل بالتفصيل في تحضير الكحولات.
- إضافة سيانيد الهيدروجين HCN: عند إضافة سيانيد الهيدروجين HCN للألدهيد أو الكيتون ينتج Cyanohydrin الذي يمكن تحويله إلى أمين اولي أو حمض كربوكسيلي كما يلي:



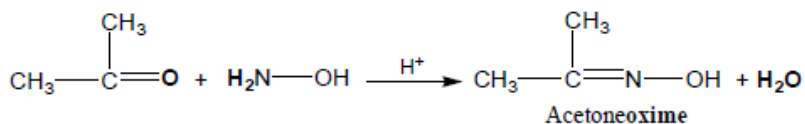
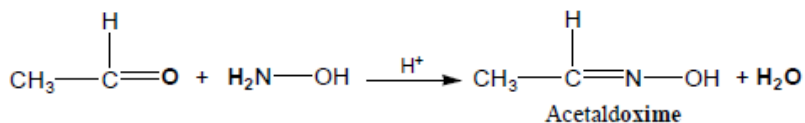


- إضافة كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية للألدهيدات والكيونات:
تتفاعل الألدهيدات وميثيل كيونات مع محلول مائي مشبع من NaHSO₃ لتعطي أملاح كنواتج إضافة تنفصل من المحاليل، ويمكن لهذه الأملاح أن تتمياً في وسط حمضي أو قاعدي لتعطي ثمانية مركبات الكربونيل. لذا فإن تكوين مثل هذه الأملاح ثم تميؤها تعتبر طريقة جيدة لتنقية مركبات الكربونيل وفصلها عن مركبات أخرى.

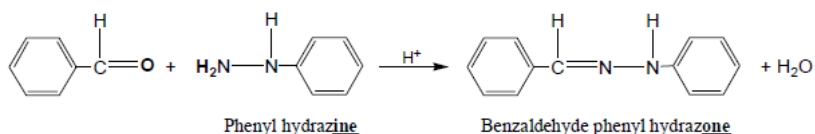


رابعاً: تفاعلات التكاثف (خروج جزئ ماء H₂O):

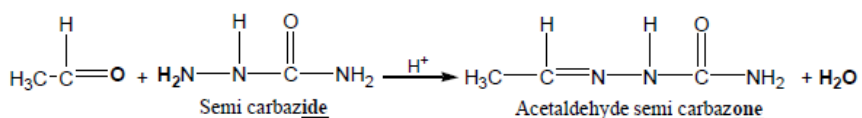
1. التفاعل مع هيدروكسيل أمين NH₂OH: حيث يتكون ألدوأكزيم في حالة الألدهيدات وكيوتوأكزيم في حالة الكيونات.



2. التفاعل مع الهيدرازين ومشتقاته: حيث يتكون هيدرازون ومشتقاته.

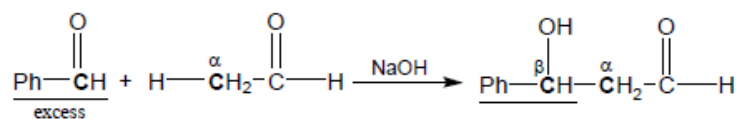


3. التفاعل مع السميكربازيد Semi carbazide:

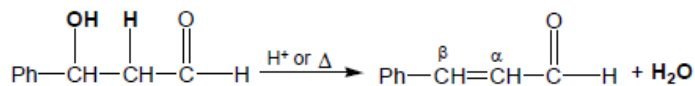


4. تكاثف ألدول: نظراً لوجود مجموعتي aldehyde , alcohol في ناتج هذا التفاعل أطلق

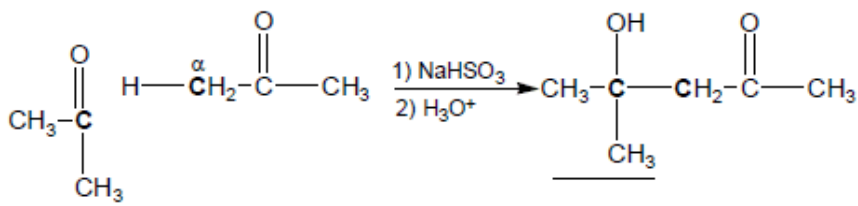
اسم Aldol على المركبات التي يشتمل تركيبها على β-Hydroxy aldehyde ويعتبر هذا التفاعل مهم في التصنيع العضوي لأنه طريقة مناسبة لربط الجزيئات الصغيرة وتكوين جزيئات أكبر تحتوي على مجموعتين وظيفيتين، ولكي يحدث هذا التفاعل يشترط أن يحتوي أحد المركبين المتفاعلين على α- hydrogen ويمكن أن يتم هذا التفاعل في الوسط القاعدي كما يلي:



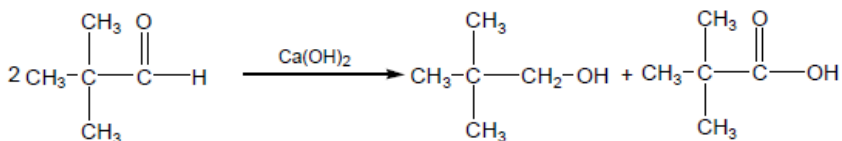
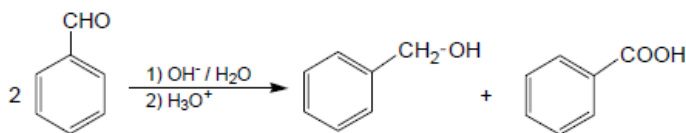
لا يحتوي على
α-hydrogen



يحدث هذا التكاثر مع الكيونات الطرفية أي من نوع عند تفاعلها مع محلول مائي من Sodium bisulfate NaHSO_3 حيث لا تتفاعل الكيونات الضخمة بسبب الإعاقة الفراغية لمجموعات الألكيل.



يشذ أي ألدهيد لا يحتوي على هيدروجين ألفا عن بقية الألدهيدات في هذا التفاعل حيث أنه عند معالجته بهيدروكسيد الصوديوم يتأكسد جزئ منه على حساب جزئ آخر ليعطي كحول وحمض كربوكسيلي ويعرف هذا التفاعل بتفاعل كانيزارو Cannizaro reaction.



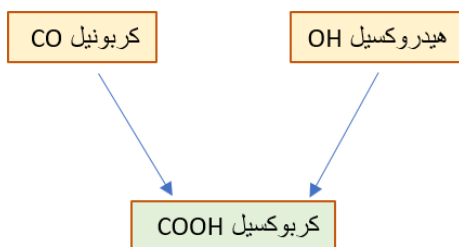
الفصل الخامس

الأحماض الكربوكسيلية

Carboxylic acid

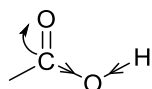
الأحماض الكربوكسيلية Carboxylic acid

تحتوي الأحماض الكربوكسيلية على مجموعة الكربوكسيل -COOH وهي عبارة عن مجموعتي الهيدروكسيل والكربونيل مرتبطين معاً وقد اشتق اسم كربوكسيل من المقطع الأول لكلمة كربونيل والمقطع الأخير من كلمة هيدروكسيل كما يلي :-



تتميز الأحماض الكربوكسيلية بأنها أقوى الأحماض العضوية . كما تسمى بالأحماض الدهنية كون الحصول عليها من تميؤ الدهون والزيوت ممكناً.

ترتبط ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل بمجموعة الهيدروكسيل بتهجين sp^2 ويوجد في مجموعة الكربوكسيل ثلاث روابط قطبية هي الرابطة C=O الثنائية والرابطة C-O الأحادية والرابطة O-H



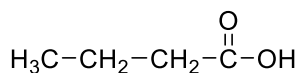
تسمية الأحماض الكربوكسيلية

أولاً: التسمية النظامية IUPAC:

يشتق اسم الحمض الكربوكسيلي باستبدال الحرف (e) من اسم الألكان المقابل بالمقطع (oic) ثم تتبع بكلمة (acid)، يُضاف المقطع (ويك) للألكان المقابل.

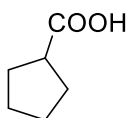
تستخدم الأرقام لتحديد مواقع المستبدلات إن وجدت حيث يبدأ الترقيم من ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل.

عند ارتباط مجموعة الكربوكسيل بمركب حلقي فإنها تسمى بطريقة مشابهة لتسمية الألدهيدات حيث يسمى المركب الحلقي ثم يتبع بكلمة Carboxylic acid.



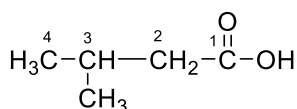
Butanoic acid

حامض بيوتانويك



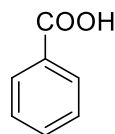
cyclopentanecarboxylic acid

1-كربوكسي بنتان حلقي



3-methylbutanoic acid

3-ميثيل حامض بيوتانويك



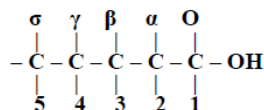
benzoic acid

حامض بنزويك

ثانيا: التسمية الشائعة:

إن لكثير من الأحماض الكربوكسيلية أسماء شائعة تدل على المصدر الطبيعي لها فمثلاً حمض الميثانويك Methanoic يعرف باسم حامض الفورميك Formic acid المشتق من كلمة لاتينية تعني النمل لأنه كان يحضر بتقطير نوع من أنواع النمل وحمض الإيثانويك Ethanoic يعرف باسم حامض الأسيتيك Acetic acid أو حامض الخليك ومشتق من كلمة لاتينية تعني الخل حيث كان يحضر من الخل وهكذا .

عند وجود ذرات أو مجموعات تفرع على السلسلة الكربونية فيشار إليها وإلى مواقعها باستخدام الأرقام ابتداءً بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل أو باستخدام الحروف اليونانية (ألفا وبيتا وجاما) α , β , γ في تحديد مواقع المستبدلات ابتداءً من ذرة كربون رقم 2 أي الكربون المجاور لمجموعة الكربوكسيل كما يلي:



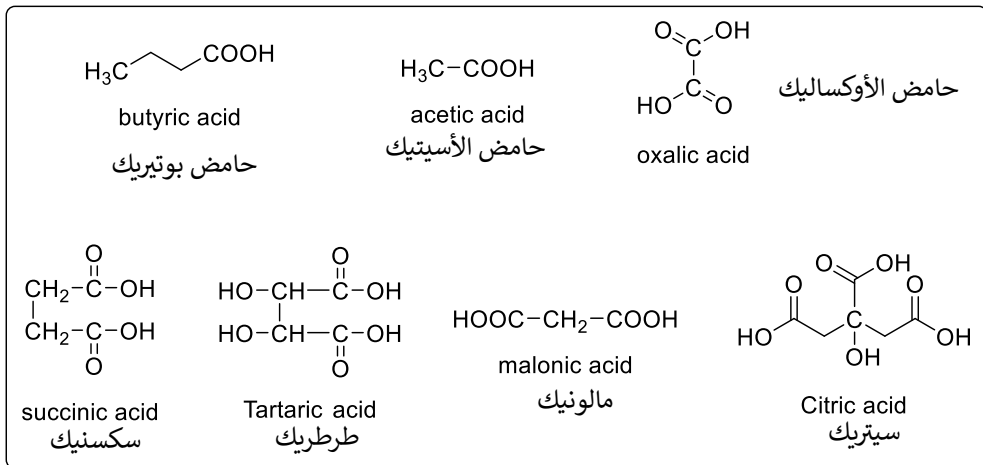
الجدول التالي يوضح الأسماء الشائعة لبعض الأحماض ومصادرها الطبيعية والكلمة اللاتينية المشتقة منها.

المركب	الإسم الشائع	إشتقاق الإسم
HCO ₂ H	Formic acid	تعني النمل Formica
CH ₃ COOH	Acetic acid	تعني الخل Acetum
CH ₃ CH ₂ COOH	Propionic acid	تعني الدهن Proto
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Butyric acid	تعني الزبدة Butyrum
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Valeric acid	تعني زهرة الناردین Valere
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Caproic acid	تعني الماعز Caper

تصنيف الأحماض الكربوكسيلية

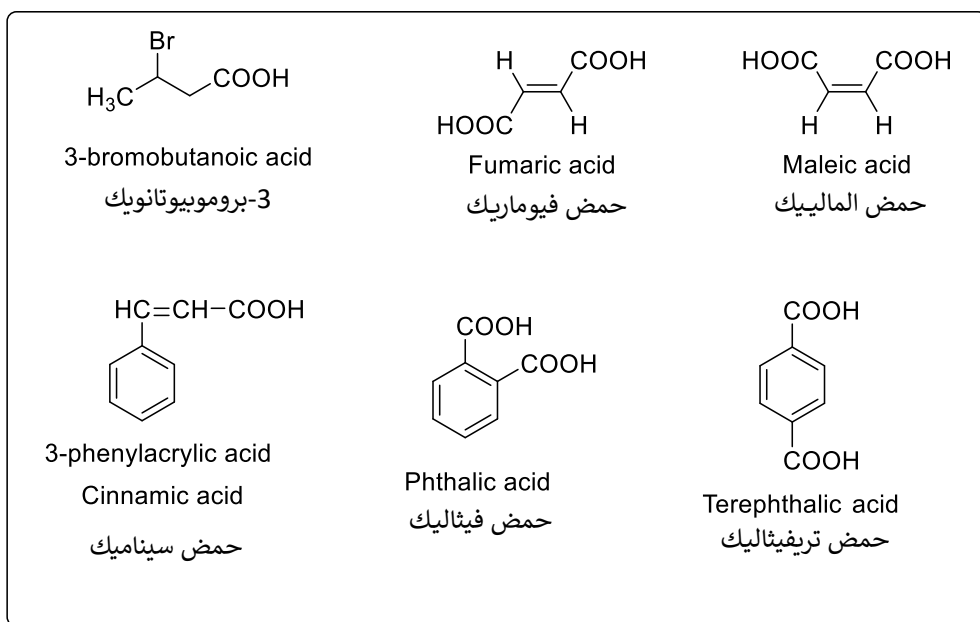
أولاً: حسب عدد مجموعات الكربوكسيل

- 1- أحماض أحادية الكربوكسيل Monocarboxylic acid وهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالأحماض أحادية القاعدية.
- 2- أحماض ثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic acid وهي التي تحتوي على مجموعتين كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثنائية القاعدية
- 3- أحماض ثلاثية الكربوكسيل Tricarboxylic acid وهي التي تحتوي على ثلاث مجموعة كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثلاثية القاعدية.



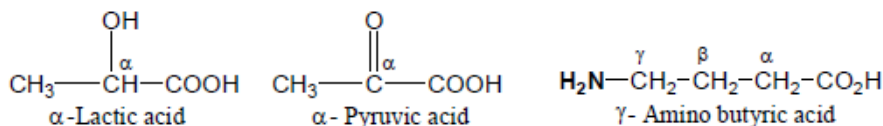
ثانياً: حسب نوع المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل

- أحماض كربوكسيلية أليفاتية (مشبعة و غير مشبعة)
- أحماض كربوكسيلية أروماتية

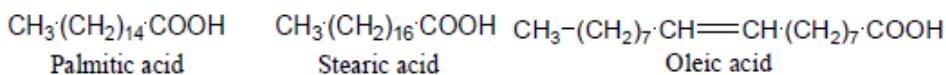


ثالثا: حسب نوع المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة في جزيئاتها

أحماض كربوكسيلية أمينية تحتوي على مجموعة أمين ، أحماض كربوكسيلية كيتونية تحتوي على مجموعة كيتون وهكذا.

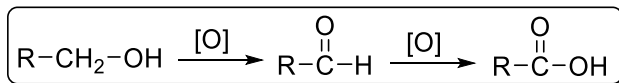


ملاحظة: تُعرف الأحماض الكربوكسيلية ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة بالأحماض الدهنية وذلك لأن مصدرها الدهون والزيوت



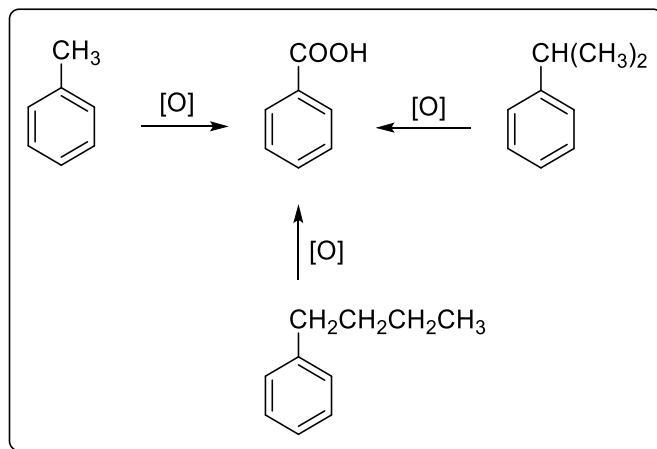
طرق تحضير الأحماض الكربوكسيلية

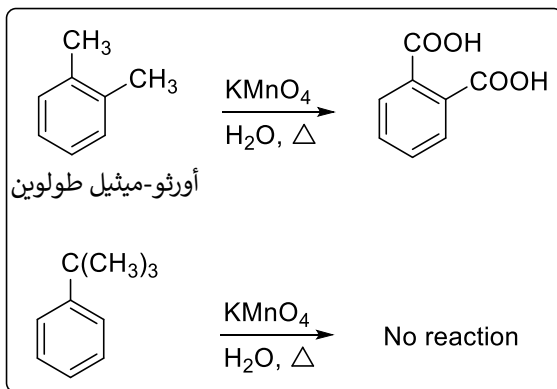
1- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات



2- أكسدة الألكيل بنزين

يمكن أن تؤكسد مجموعة الألكيل في البنزين إلى مجموعة كربوكسيل باستخدام برمنجانات البوتاسيوم في وسط قاعدي.



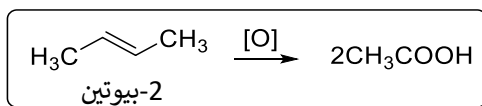


في المعادلة الأخيرة لم يحدث تفاعل لأن عملية الأكسدة تتم في ذرة الكربون المرتبطة بالحلقة مباشرة Benzylic carbon شرط وجود ذرة هيدروجين بنزلية وهذا غير متوفر في مجموعة

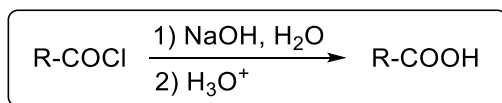
t-Butyle

3- أكسدة الألكينات

الألكينات ثنائية أو ثلاثية التفرع يمكن أن تتأكسد باستخدام كرومات البوتاسيوم أو الأوزون، لتعطي أحماض كربوكسيلية.

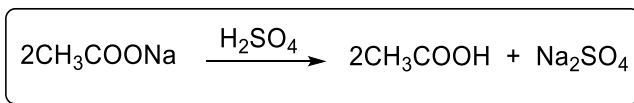


4- أكسدة كلوريدات الأحماض



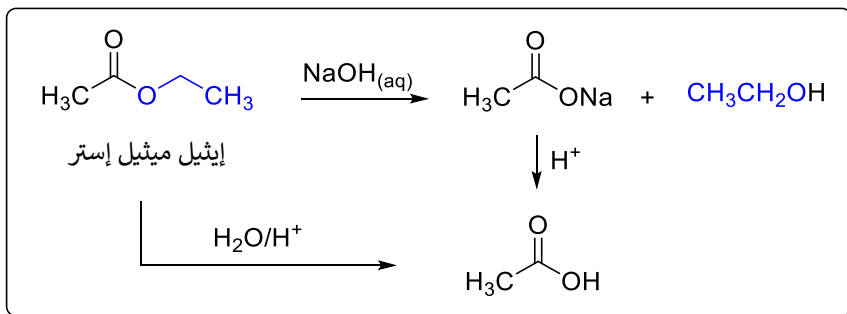
5- من أملاح الأحماض

يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية البسيطة بإضافة حمض الكبريتيك إلى الملح لحمض، ثم يقطر المخلوط، وتحضر الأحماض الكبيرة بإضافة حمض الكبريتيك إلى محلول مائي للملح ثم يستخلص الحمض بمذيب عضوي مثل إيثيل إيثر أو مذيب آخر.

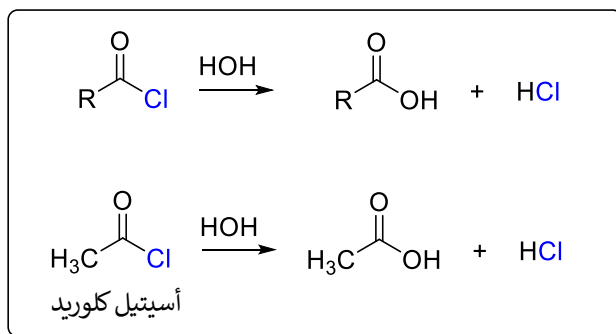


6- تميؤ الإسترات

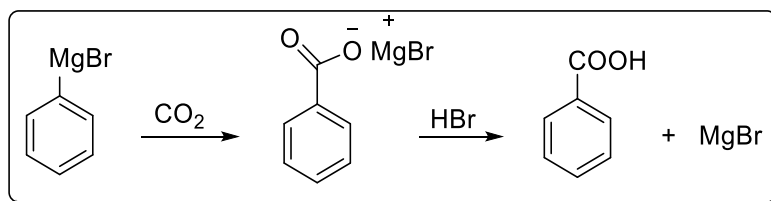
عند غليان استر معين في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم يتكون ملح صوديومي لحمض ونجد أنه عند معالجته بحمض HCl مخفف يعطي الحمض الكربوكسيلي. جدير بالذكر هنا أن الزيوت والدهون تعتبر إسترات للأحماض الدهنية ومن ثم يمكن تحضير الأحماض الدهنية من تميؤ الدهون.



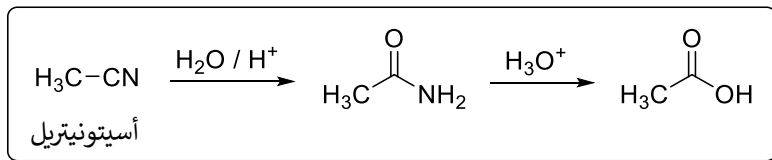
7- التحلل المائي لكلوريدات الأحماض وانهيدريدات الأحماض



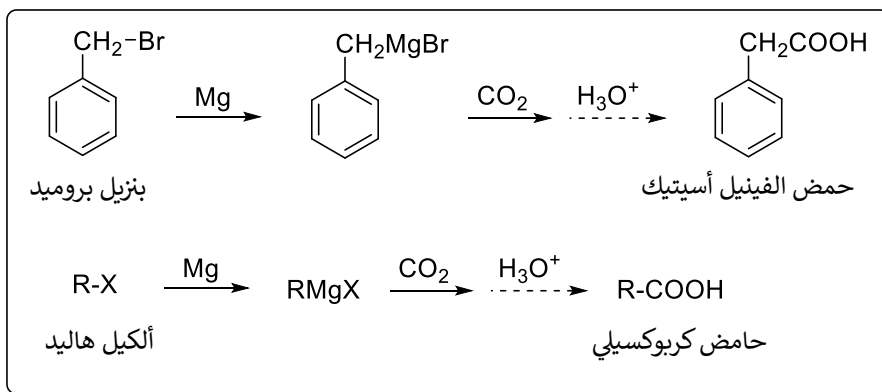
8- تفاعل متفاعلات جرينارد مع CO₂ (Carbonylation of Grignard reagent)



9- إِمَاهة النيتريلات



تمرين: كيف تحصل على حمض الفينيل أسيتيك من البنزيل بروميد؟



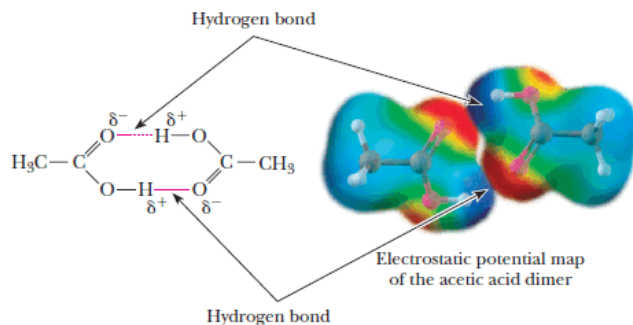
الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية

1- الحالة الفيزيائية:

الأحماض التي تحتوي على ذرة كربون واحدة إلى أربع ذرات كربون تكون سوائل خفيفة، أما التي تحتوي على خمس إلى تسع ذرات كربون تكون سوائل ثقيلة، بينما الأحماض التي تتكون من عشر ذرات كربون فأكثر تكون في الحالة الصلبة.

2- درجة الغليان:

بسبب القطبية العالية لجزيئات الأحماض الكربوكسيلية ومقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها تكون ذات درجات غليان عالية جداً حيث تكون جزيء يعرف بالجزيء المضاعف dimer وهو عبارة عن ترابط جزيئين من جزيئات الأحماض الكربوكسيلية برابطة هيدروجينية فتصبح كأنها جزيء واحد.

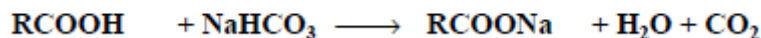


3- الذوبانية:

الأحماض الكربوكسيلية الأربعة الأولى تذوب بأي كمية في الماء بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء.

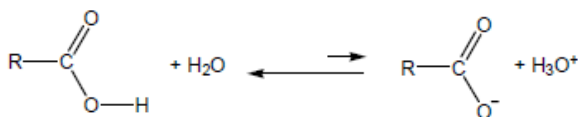
تقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي إلى أن تصبح عديمة الذوبان في الماء.

تذوب جميع الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية والأروماتية في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات الصوديوم لتعطي أملاح الصوديوم.



الخواص الكيميائية للأحماض الكربوكسيلية

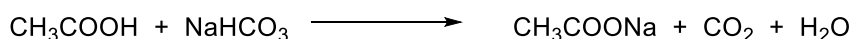
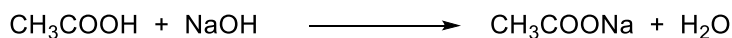
1- الحامضية: تصنف الأحماض الكربوكسيلية كأحماض ضعيفة بسبب تأينها الضعيف في الماء.



تزداد قوة الحامضية بوجود المجموعات الساحبة للإلكترونات لأنها تعمل على زيادة استقرار الأنيون حيث تقلل من تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل مما يجعل ذرة الأكسجين تسحب إلكترونات الرابطة O-H نحوها لتعويض النقص الإلكتروني فيسهل فقد البروتون.

تقل الحامضية بوجود المجموعات المعطية للإلكترونات حيث تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة تجاذبها مع ذرة الهيدروجين.

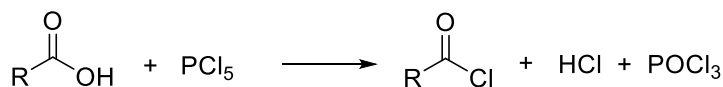
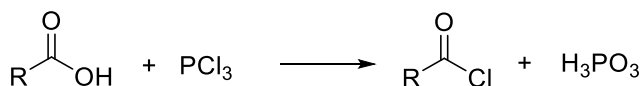
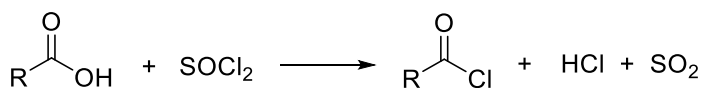
2- **تفاعل تكوين الأملاح:** تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية بسهولة مع المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات وكربونات الصوديوم وتكون أملاح صوديوم ذائبة في الماء.



يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين الأحماض الكربوكسيلية التي لا تذوب في الماء وبين الكحولات والفينولات التي لا تذوب في الماء أيضاً وذلك لأن الفينولات لا تتفاعل مع بيكربونات الصوديوم (معدا Nitrophenol) والكحولات التي لا تذوب في الماء لا تتفاعل مع المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم. ولأملاح الأحماض الكربوكسيلية أهمية كبيرة حيث يمكن تحضير الألكان المقابل بتسخينها مع الجير الصودي (NaOH/CaO).

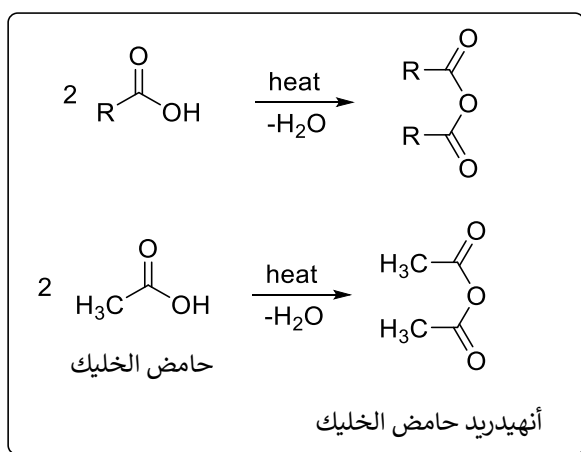
3- تفاعلات الإستبدال

• **تكوين كلوريدات الحمض:** وذلك بتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع عدة كواشف مثل

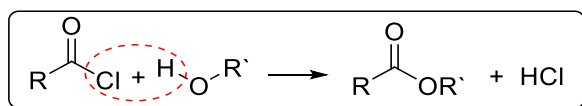
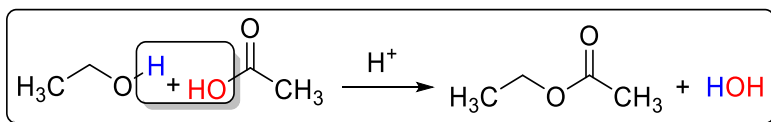


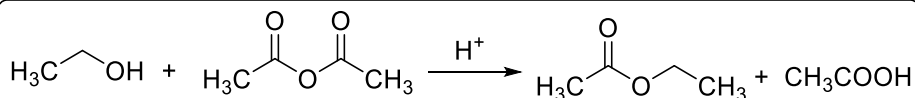
وعادة ما يفضل استخدام Thionyl Chloride SOCl_2 لسهولة التخلص من النواتج الجانبية الغازية مثل HCl , SO_2

- **تكوين أنهيدريدات الحمض:** وذلك عن طريق نزع الماء من الأحماض الكربوكسيلية Dehydration of carboxylic acids حيث يمكن لجزيئي حمض كربوكسيلي عند تسخينها فقد جزيء ماء (في وجود خماسي أكسيد الفوسفور) لتعطي أنهيدريد، ويمكن الحصول على أنهيدريد متماثل أو غير متماثل اعتماداً على الحمض أو الأحماض المستخدمة.



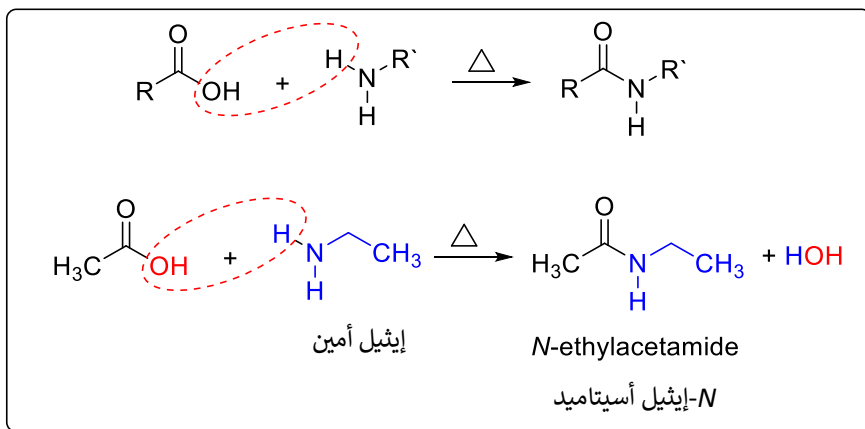
- **تكوين الإسترات:** عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها مع الكحولات في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز أو HCl الغازي لتعطي أسترات، والأسترات هي مركبات أغلبها روائح محببة وعادة ما تستخدم ككنهات في كثير من أنواع العصائر المختلفة.



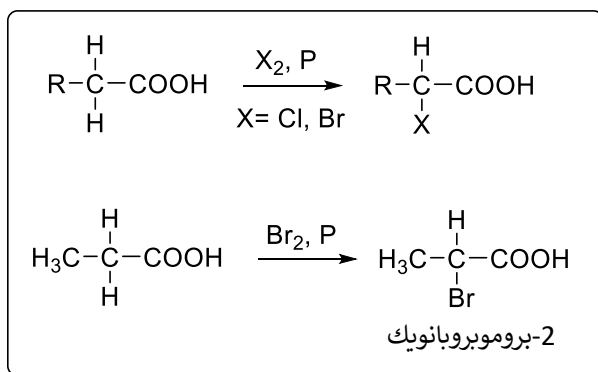


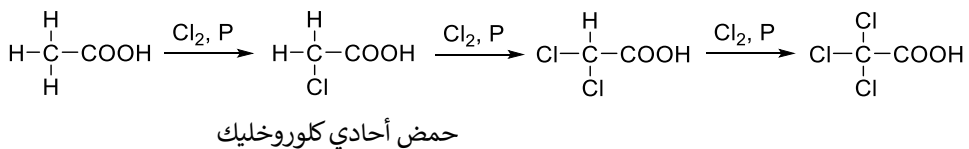
وهذا التفاعل عكسي لذا يجب إضافة مادة نازعة للماء مثل حمض الكبريتيك أو سحب الإستر المتكون من وعاء التفاعل أو عن طريق زيادة تركيز إحدى المتفاعلات.

- **تكوين الأميدات:** عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا أو الأمينات
Reaction with Ammonia or Amines حيث تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع النشادر لتعطي أملاح امونيوم في المرحلة الأولى التي تعطي اميدات عند تسخينها.



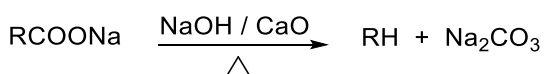
- **تفاعل إستبدال هيدروجين ألفا:** حيث يتفاعل الهالوجين مع الحمض الكربوكسيلي في وجود الفوسفور الأحمر كعامل حفاز أو PBr_3 وهو الحفاز الفعلي لأن الفوسفور يتفاعل مع X_2 ويعطي PX_3 .



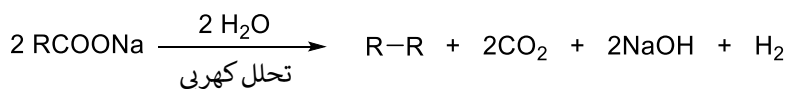


4- تفاعلات نزع مجموعة الكربوكسيل:

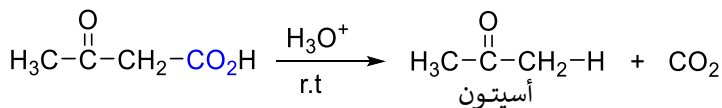
- نزع مجموعة الكربوكسيل من أملاح الأحماض: بتسخينها مع الجير الصودي تم شرحها سابقا في تحضير الألكانات.



- التحليل الكهربائي - تفاعل كولب: تتحلل أملاح الأحماض الكربوكسيلية تحللاً كهربائياً لتعطي الكانات بهيكل كربوني أكبر.

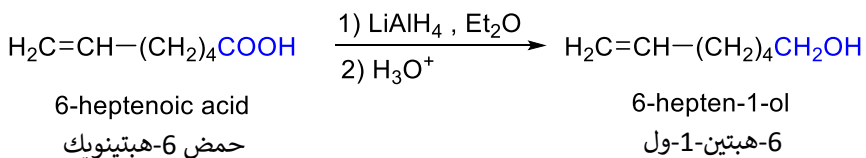


- الأحماض التي تحتوي على مجموعة كيتونية في موقع بيتا β -Keto acids: تتفاعل في محلول حمضي عن درجة حرارة الغرفة.



5- إختزال مجموعة الكربوكسيل

يتم إختزال الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية باستخدام LiAlH_4 ولا يستخدم NaBH_4 لأنه أقل حمضية من LiAlH_4 وذلك لأن الرابطة Al-H تكون أكثر قطبية من الرابطة B-H



الفصل السادس

الإسترات

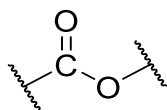
Esters

الإسترات Esters

تعريف الإسترات

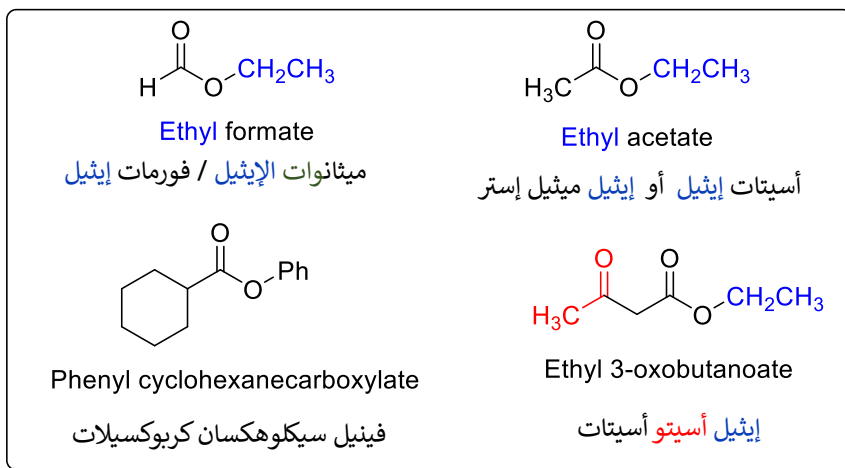
تعتبر الإسترات من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية وذلك لأنه عند التحلل المائي للإسترات فإنها تعطي أحماضاً كربوكسيلية.

المجموعة الوظيفية للإسترات هي مجموعة Acyl group ولها الصيغة (R-CO-) مرتبطة بـ OR- أو OAr- أي أن الصيغة العامة للإسترات (R-COOR) أو (R-COAr):



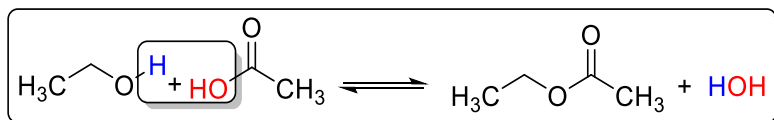
تسمية الإسترات

يسمى الإستر بالتسمية النظامية بإضافة المقطع (وات) إلى الألكان المقابل لجزء الحمض ثم تُكتب مجموعة الألكيل الخاصة بجزء الكحول، كذلك يسمى بإسم الشق الحامضي وإسم الألكيل من الكحول، أو تسمية مجموعات الألكيل الطرفية ثم كتابة كلمة إستر ويراعي في ذلك الترتيب الأبجدي الأجنبي.

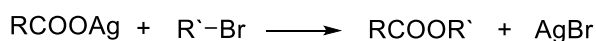


طرق تحضير الإسترات

الطريقة المباشرة لتحضير الإستر هي بتفاعل الحامض الكربوكسيلي مع الكحول ..مثال:



كما يمكن تحضير الإسترات من أملاح الفضة للأحماض الكربوكسيلية وذلك بغليها مع هاليدات الألكيل في محلول كحولي كما يلي:

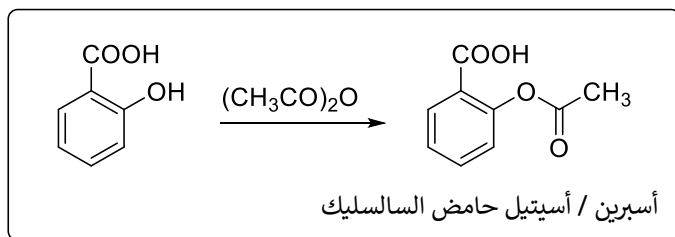


كذلك يمكن تحضير الإسترات من تفاعل كلوريدات الأحماض والأنهيدريدات مع الكحولات، تم شرح المعادلات سابقا.

تحضير بعض الإسترات الهامة

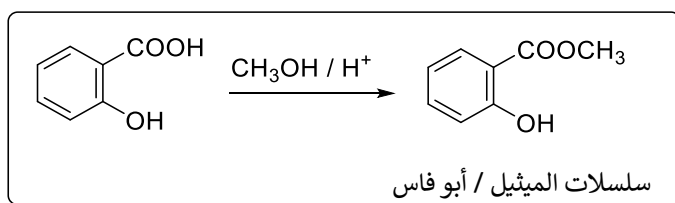
1- تحضير الأسبرين

للأسبرين استعمالات طبية كثيرة فمثلاً يستخدم ضد الالتهابات ولتخفيف الآم الروماتيزم



2- تحضير زيت ونترجرين - المروخ (أبو فاس)

يستخدم في صناعة العديد من المراهم المختلفة ويعمل كمسكن موضعي.



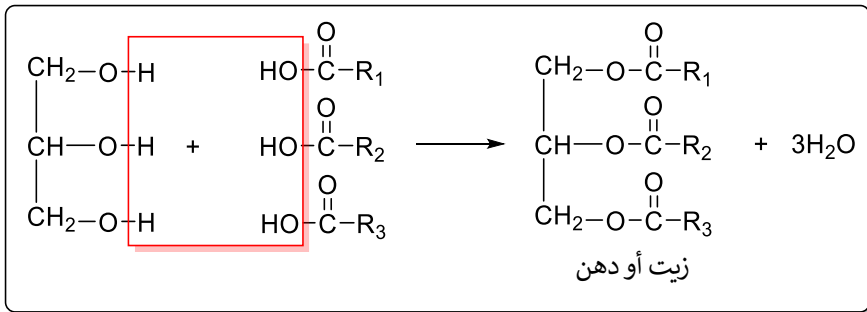
3- تحضير الإسترات كمكسبات طعم ورائحة

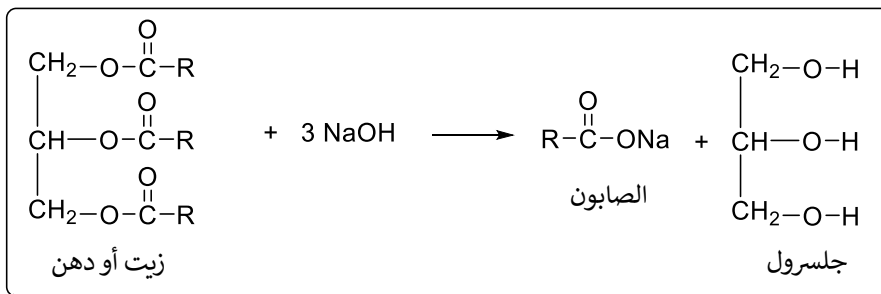
فمثلا فورمات الأيزوبيوتيل لها رائحة الكريز ... بيوتات الميثيل لها رائحة الأناناس ...
فورمات البروبيل لها رائحة التفاح ... وهكذا



4- الإسترات كدهون وزيت

الدهون والزيوت عباره عن إسترات ناتجة من تفاعل الجلسرول (كحول ثلاثي الهيدروكسيل) مع الأحماض الدهنية لذا تسمى جزيئاتها بثلاثي الجلسريد. جدير بالذكر هنا أن التحلل المائي للدهن أو الزيت في وجود مادة قلوية قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ينتج عنه الملح الصوديومي أو البوتاسيومي للحمض الدهني (الصابون) وتسمى هذه العملية بالتصبن وهي الأساس الصناعي لتحضير كلا من الجلسرين والصابون.





5- الإسترات كبوليمرات (البولي إستر)

البولي إستر هي بوليمرات تنتج من عملية تكاثف مشتركة لمونومرين أحدهما لجزيء ثنائي الحامضية والأخر كحول ثنائي الهيدروكسيل، وأشهر أنواع البولي إسترات المعروفة هو نسيج الداكرون تم عرض تحضيره سابقا.

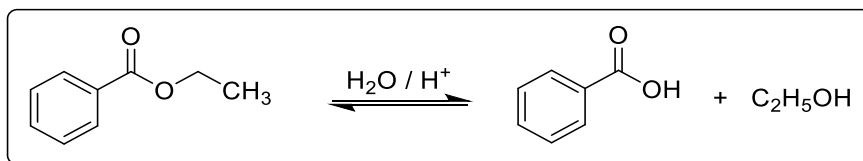
الخواص الفيزيائية

الإسترات معظمها سوائل - تقل درجة غليانها كثيرا عن الأحماض والكحولات المتساوية معها في الكتلة الجزيئية وذلك لعدم إحتوائها علي مجموعة الهيدروكسيل القطبية التي تتسبب في تكوين الروابط الهيدروجينية في حالة الأحماض والكحولات - لها رائحة مميزة

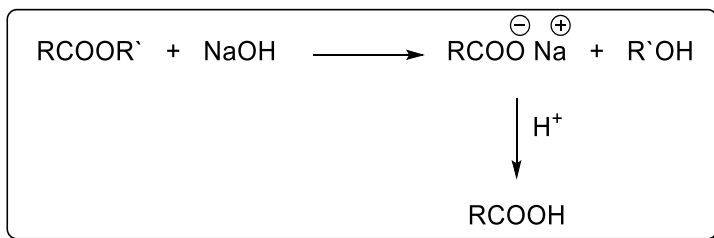
الخواص الكيميائية

أولا: التحلل المائي

(1) تحلل في الوسط الحامضي - حمض مخفف مثل HCl : ينتج عنه كحول وحمض (عكس عملية الأستره)

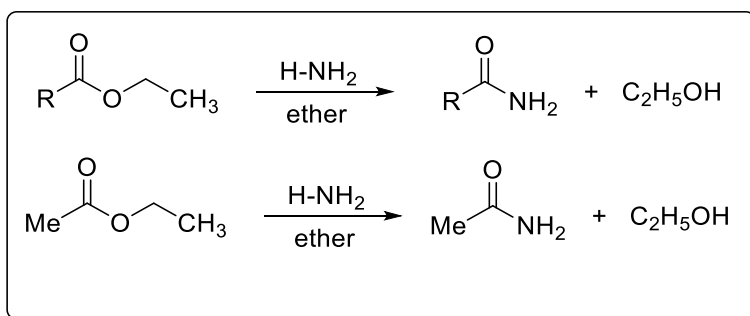


(2) تحلل في الوسط القاعدي (التصبن)



ثانياً: التحلل الأمونيومي (النشادري)

تتفاعل الإسترات مع الأمونيا لتكون أميد الحامض والكحول



هناك تفاعلات أخرى تم ذكرها سابقاً كإختزال الإسترات بإستخدام LiAlH_4 لتحضير الكحولات، كذلك تفاعل الإسترات مع كواشف جرينارد لتحضير الكحولات.

الكيمياء الغير عضوية

دورية العناصر (II)

القائم بالتدريس

د. محمد عبد الصبور فهمي

كلية العلوم

قسم الكيمياء

العام الجامعي

2022/2021

بيانات الكتاب

الكلية: التربية بقنا

الفرقة: الرابعة

التخصص: اساسى رياضيات

تاريخ النشر:

عدد الصفحات: 68

المؤلفون:

المحتوى

.....	دورية الخواص العامة للعناصر	<u>4</u>
.....	الهيدروجين	<u>7</u>
	عناصر الكتلة s	
<u>17</u>	
.....	عناصر الكتلة p	<u>28</u>

دورية الخواص العامة للعناصر

من التركيب الإلكتروني للعناصر وموقعها في الجدول الدوري يتضح ان عناصر المجموعات يكون لها نفس التركيب الإلكتروني للغلاف الخارجي، وحيث أن عدد ونوع الإلكترونات في هذا الغلاف يحدد مسلك وخواص العنصر فلا بد وأنه تتشابه عناصر المجموعة الواحدة في خواصها إلى حد كبير ، ولذلك فإن دورية الخواص للعناصر يمكن أن نتناقش في ضوء التركيب الإلكتروني للعناصر.

1- الخواص الكهروكيميائية : -

تتميز عناصر كتلة S (فلزات الأقلء والقلوية الأرضية) بأنها فلزات نشطة ذات كهروموجبة عالية ويرجع ذلك إلى أن ذرات هذه العناصر تحتوى على الكترون أو الكترونين في المستوى الخارجى وتحتاج هذه الإلكترونات إلى طاقة منخفضة لانفصالها عن الذرة وتتصف عناصر المجموعة الأولى من الكتلة P بخواص مترددة ويرجع ذلك إلى ارتفاع الطاقة اللازمة لفصل الإلكترونات الثلاثة وتقل الخواص الكهروموجبة في مجموعات كتلة P كلما زاد عدد الإلكترونات P في المستوى الخارجى بينما تزداد الخواص الكهروسالبة حيث تكون عناصر مجموعة الهالوجينات ذات خواص كهروسالبة واضحة ويرجع ذلك إلى أن ازدياد عدد الإلكترونات في المستوى الخارجى يستلزم طاقة عالية لتفكيك الترابط بين نواة ذرة العنصر وهذه الإلكترونات ولذلك تميل هذه العناصر إلى اكتساب الإلكترونات والتحول إلى الايونات السالبة أو تكوين المركبات من خلال الترابط التساهمى . اما عناصر كتلة d, f فإنها تتميز بخواص متوسطة بين كتلتى P فهذه العناصر تكون كهروموجبة في تكافؤاتها وتميل لتكوين ترابط تساهمى في التكافؤات العالية.

وبوجه عام فان ذرات العناصر التى تحتوى على ثلاثة الكترونات أو أقل في المستوى الخارجى تميل لتكوين الايونات الموجبة اما الذرات التى تحتوى على ستة او سبعة الكترونات في المستوى الخارجى فإنها تكون ايونات سالبة اما الذرات التى تحتوى على اربعة أو خمسة الكترونات في غلاف التكافؤ فتكون ذات خواص متوسطة لذلك تميل لتكوين مركبات تساهمية

2- التكافؤ : -

يعبر عن التكافؤ بعدد الإلكترونات التى تفقدها او تكتسبها الذرة التى تسهم بها في الترابط عند تكوين المركبات وبذلك فان تكافؤ العناصر الكهروموجبة يكون عدد الإلكترونات في المستوى الخارجى او رقم المجموعة بينما يكون تكافؤ العناصر الكهروسالبة هو عدد الشحنات السالبة اللازمة لى تكتسب الذرة التركيب الإلكتروني للغاز النادر التالى لها أى (8 - عدد الإلكترونات في المستوى الخارجى) . كما ان التكافؤ التساهمى يعبر عنه بعدد الإلكترونات غير المزدوجة في الذرة عند ارتباطها مع العناصر الأخرى بالروابط التساهمية . وجدير بالذكر ان عناصر كتلة S يكون لها تكافؤ واحد بينما يكون لعناصر كتلة P تكافؤ واحد أو تكافؤات متعددة في العناصر الأخرى ويكون الفرق بين التكافؤات دائما 2 ويرجع ذلك الى انه في حالة ذرات هذه العناصر تكون الزيادة في التكافؤ ناجمة عن تحول زوج من الإلكترونات الى الكترونين مفردين فيما يعرف بتمدد اة اتساع غلاف التكافؤ اما عناصر كتلتى d , f فانها تتميز بتكافؤ واحد في حالة العناصر

الواقعة على طرفى الكتلة مثل (Y , Sc , La) و (Z , CHg , d) وباكثر من تكافؤ فى حالة العناصر الاخرى حيث يكون الفرق فى التكافؤ وحدة واحدة.

3- جهد التأين والقابلية الالكترونية :-

تزداد قية جهد التأين (I_p) فى الدورة من مجموعة الفلزات القلوية الكهروموجبة (حيث تكون قيمتها أقل ما يمكن) تجاه مجموعة العناصر السالبة وهى الهالوجينات وتبلغ اقصى قيمة لها فى الغازات النادرة فى نفس الوقت تزداد القابلية الالكترونية فى الدورة فى نفس الاتجاه حتى تبلغ اقصى قيمة لها فى حالة الهالوجينات ثم تنخفض مرة اخرى مع الغازات النادرة . ويؤدى زيادة كل جهد التأين والقابلية الالكترونية فى عناصر الطرف الايمن من كتلة p فيؤدى الى زيادة ميل تلك العناصر الى تكوين الايونات السالبة ويساعد على ذلك ارتفاع شحنة النواه وصغر حجم الذرة .

هذا ويلاحظ شذوذ فى حالة الانتقال من عناصر مجموعة النيتروجين الى مجموعة الاكسجين حيث ينخفض جهد التأين قليلا ، ويرجع ذلك إلى بدء ازواج الالكترونات فى مستوى Px الى خفض جهد التأين للذرة .

اما فى المجموعات الرئيسية فان جهد التأين ينخفض كلما اتجهنا الى اسفل فى المجموعة اى كلما زاد العدد الذرى . ويفسر ذلك على اساس زيادة الحجم الذرى وبالتالي انخفاض قوة الترابط بين الكترونات المستوى الخارجى والنواة . وتنخفض كذلك القابلية الالكترونية فى المجموعة بزيادة الحجم الذرى وبذلك فان اكثر العناصر تميزاً بالخواص الكهروموجبة هو السيزيوم بينما يكون الفلور اكثر العناصر سالبية.

4- الحجم الذرى :-

باختصار فان الحجم الذرى فى المجموعة الرأسية يزداد بزيادة العدد الذرى (كما يتضح ذلك من موقع عناصر المجموعة الواحدة) ويرجع ذلك إلى شغل مستويات طاقة متتالية بزيادة العدد الذرى اما فى الدورات الافقية فيلاحظ ان الحجم ينخفض بزيادة العدد الذرى ويفسر ذلك ان زيادة عدد الشحنات السالبة والموجبة فى نفس الغلاف يؤدى الى زيادة قوى التجاذب بينها مما يقلل المسافة بين الغلاف الخارجى والنواة . ويلاحظ ان تغير الحجم فى حالة الفلزات الانتقالية يكون صغيرا ويرجع ذلك لان الالكترونات التى تؤدى الى زيادة العدد الذرى تدخل فى مستوى داخل الغلاف الخارجى وبعد اكتمال مستوى d بالالكترونات العشرة يبدأ الحجم فى الزيادة مرة اخرى حيث ان الالكترونات تدخل بعد ذلك فى مستوى جديد خارج المستويات المكتملة أى ذو عدد كمي رئيسى اكبر .

5- الطيف الخطى ولون الايونات :-

ينشأ الطيف الخطى من اثاره الالكترونات فى ذرة العنصر او ايوناتها ويكون الطيف الخطى لعناصر كتلتى S , P بسيطاً ويزداد التعقيد كلما زاد عدد الالكترونات فى الغلاف الخارجى . اما أطيايف عناصر كتلتى d , f فتكون معقدة بالنسبة لعناصر الكتلتين الاخرتين ويرجع ذلك لتدخل الالكترونات الداخلية فى مستويات d , f فى عمليات الاثارة الالكترونية

وعادة تكون مركبات عناصر كتلتى S, P عديمة اللون الا فى حالات قليلة اما عناصر كتلتى f فتكون مركباتها ملونه ماعدا الحالات التى يخلو فيها مستوى d من الالكترونات او يكون مكتملا . ويعزى لون الايون فى حالة العناصر الانتقالية الى اثاره الكترونات المستويات الداخلية (d, f) داخل نفس المستوى فيما يعرف بانتقالات ($d - d$) او ($f - f$) . (

الهيدروجين

الهيدروجين هو أول عنصر فى الجدول الدورى للعناصر وتتميز ذرته بأبسط تركيب لذرة اذ تتكون نواة تحتوى على شحنة واحدة موجبة ويدور حولها الكترون واحد.

موضع الهيدروجين فى الجدول الدورى للعناصر :-

توجد بعض العلاقات التى تربط الهيدروجين بفلزات الاقلاء فى المجموعة الاولى وكذلك بالهالوجينات فى المجموعة السابعة . وتتخلص العلاقة التى تربطه بالاقلاء فى المجموعة الاولى الاتى :-

(1) انه عنصر احادى التكافؤ مثل الصوديوم (Na) ، والبوتاسيوم (K)

(2) الهيدروجين له خاصية كهروموجبة وله قابلية للاتحاد مع اللافلزات مثل (HCl) بالمقارنة مع ($NaCl$) ويوجد اختلاف بين الهيدروجين وفلزات الاقلاء فى الاتى :-

1- الهيدروجين له قابلية صغيرة فى فقد الكترون التكافؤ ولكن عناصر الاقلاء تفقد الكترون التكافؤ بسهولة

2- الهيدروجين له قابلية كبيرة لتكوين مركبات تساهمية بالمشاركة الالكترونية وايون الهيدروجين لا يوجد منفرد في الماء ولكن يوجد على هيئة ايون الهيدرونيوم OH^{3+} والهيدروجين السائل ليس فلز ولايوصل للتيار الكهربى .

اما علاقة الهيدروجين بالهالوجينات فى المجموعة السابعة فتتلخص فى الاتى : -

1- ذرة الهيدروجين تحتوى على الكترون واحد واقل بالكترون واحد عن الغاز الخامل التالى لها (He) اما علاقة الهالوجينات فتحتوى على سبعة الكترونات فى الغلاف الخارجى وكذلك ينقصها الكترون واحد عن الغازات الخاملة (مثل الكلور يليه الارجون) .

2- بالتحليل الكهربى لمصهور LiH ويتحرر الهيدروجين ويتجه الى القطب الموجب (الانود) وكذلك بالتحليل الكهربى لمصهور NaCl يتحرر الكلور ويتجه الى الانود . وبالتالي من خلال النقطتين السالبتين نرى انهما متشابهان (الهيدروجين والهالوجينات) .

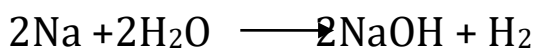
اما الاختلاف بين الهيدروجين والهالوجينات فنرى ان الهيدروجين له قيمة كهروسالبيه منخفضة عن انه يكتسب الكترون واحد من عناصر الفلزات الكهروموجبة (بمعنى ان تكوين الهيدريدات ليس بالسهولة مثل تكوين الهاليدات) .

تحضير الهيدروجين : -

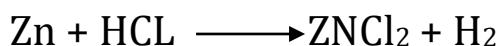
تنقسم طرق تحضير الهيدروجين الى ثلاثة طرق رئيسية : -

اولا : بالإزاحة من مركباته المحتوية على ايونات الهيدروجين كالاتى : -

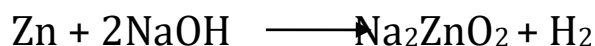
(1) تفاعل الفلزات مع الماء (من المعلوم ان للماء درجة تأين حقيقية ولذلك فان الفلزات النشطة فقط هى التى تستطيع ان تحل محل هيدروجين الماء مثل فلزات الاقلاء) .



(2) مع الاحماض المخففة : تفاعل الفلزات



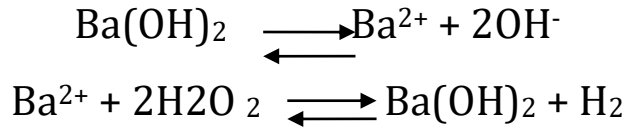
(3) القلويات تفاعل الفلزات مع بعض الفلزات مثل الخاصين (Zn) والقصدير (nS) لاتذوب هيدروكسيداتهما فى الماء ولكنها تذوب فى الاحماض والقلويات وتعرف هذه المواد بالامنويتيرية او المترددة وتستخدم هذه الفلزات فى تحضير الهيدروجين



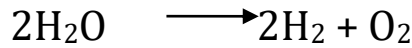
ثانيا : التحليل الكهربى لمحاليل مركبات تتفاعل نتائج تحليلها مع الماء : -

من المعلوم جدا ان الماء النقى موصل ردى للكهرباء وذلك لاحتوائه على قدر ضئيل جدا من ايونات H^+ , OH^- اما اذا اضيف اليه قليل من حمض معدنى او ملح او مادة قلوية فانه يصبح موصل جيد للكهرباء ويشترط فى حالة الاملاح والقلويات ان يكون الفلز واقعا قبل الهيدروجين فى السلسلة الكهروكيميائية حتى لايترسب الفلز على المهبط ، ويحضر

الهيدروجين النقى بالتحليل الكهربى لمحلول مخفف من هيدروكسيد الباريوم حسب معادلة



ثالثا : التفكك الحرارى لجزيئات بعض مركبات الهيدروجين : -
تتفكك جزيئات الماء بالحرارة حسب المعادلة : -



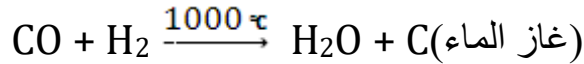
ويتم التفاعل بعدد ضئيل جدا حتى فى درجات الحرارة المرتفعة اما اذا ازيل الاكسجين من وسط التفاعل باحد العوامل المخزنة كالحديد او الكربون فان التفاعل يتجه جهة اليمين وبذلك يمكن الحصول على الهيدروجين . وفيما يلى بعض التطبيقات لهذا الاساس : -

أ - امرار بخار الماء على براد حديد ساخن : -



لازالت هذه الطريقة تستعمل فى بعض المناطق ويسترجع الحديد مرة اخرى من الاكسيد باختراله بواسطة خليط من (2H+ CO)

ب - امرار بخار الماء على فحم الكوك الساخن : -

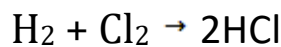


هذا التفاعل عكسى الا انه يتجه اليمين فوق 1000°C حيث انه تفاعل ماص للحرارة ويحتوى الناتج (غاز الماء) بنسبة % 50 كما يحتوى على اثار النيتروجين وثانى اكسيد الكربون .

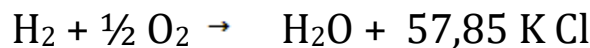
الخواص الكيميائية للهيدروجين : -

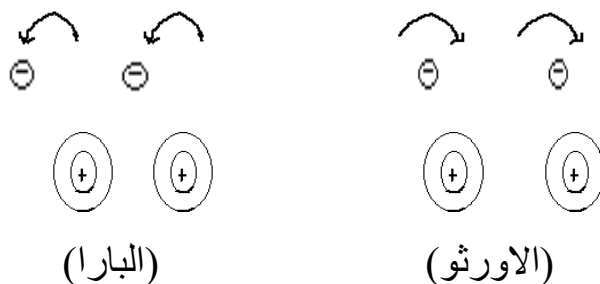
لا تتميز جزيئات الهيدروجين بنشاط كيميائى يذكر فى درجات الحرارة العادية غير انه يمكن للهيدروجين ان يتحد مع بعض العناصر تحت ظروف خاصة مثل : -

1) الاتحاد بالهالوجينات : يتحد الهيدروجين بالهالوجينات ويقل هذا الميل من الفلور الى اليود وهذه المركبات تكون متطايرة .



2) الاتحاد مع الاكسجين : يشتعل الهيدروجين فى الهواء او الاكسجين مكونا بخار الماء وهو تفاعل طارد للحرارة .





نظائر الهيدروجين :-

للهدروجين ثلاثة نظائر الاول يعرف بالبروتيوم ويرمز له بالرمز (^1_1H) وهو الهيدروجين العادى وتتكون نواته من بروتون واحد والثانى يسمى الديتريوم (^2_1D) او الهيدروجين الثقيل وتتكون نواته من بروتون واحد ونيوترون واحد ويوجد فى الهيدروجين العادى بنسبة % 0.02 (بالحجم) اما فهو التريتيوم (^3_1T) وتحتوى نواته على بروتون واحد ونيوترونان وهو غير مستقر او يشع منه جسيمات بيتا ويتحول الى هيليوم ولا يوجد هذا النوع فى الطبيعة الا نادرا ولكنه يحضر صناعياً بتفاعلات نووية .

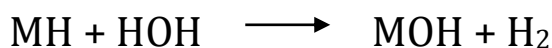
مركبات الهيدروجين

(أ) الهيدريدات : يتحد غاز الهيدروجين مع كثير من العناصر مكون ما يسمى بالهيدريدات وتنقسم الهيدريدات الى ثلاثة أنواع :-

1- الهيدريدات الايونية 2- الهيدريدات التساهمية 3- الهيدريدات الفلزية

1- الهيدريدات الايونية :

وهى التى تتكون من اتحاد الهيدروجين بفلزات الاقلاء والقلويات الارضية وبعض اللانثانيدات وتتكون بواسطة فلزات ذات جهد تأين منخفض وبالتالي ذات ايجابية كهربية عالية ويمكن الحصول على هيدريدات الاقلاء بالاتحاد المباشر عند 1500°C - 750°C ولها رمز MH وجميعها تتفاعل مع الماء ويتصاعد الهيدروجين .



2- الهيدريدات التساهمية :

ويتكون هذا النوع من الهيدريدات بواسطة اغلب اللافلزات ولها خاصية التطاير وتتفكك حرارياً ، ذات درجات انصهار وجليان منخفضة وتتكون هذه الهيدريدات اما زبالاتحاد المباشر او باختزال الاكاسيد او الهاليدات بواسطة الهيدروجين . وهذه الهيدريدات لها صيغة X H_{8-n} حيث ان n عدد الالكترونات التكافؤ ويكون البورون هيدريدات ثنائية الجزئ $2\text{B} 3\text{H}_6$ الهيدريدات الفلزية :

فى هذه الحالة فان الهيدروجين يملأ الفراغات الشبكية فى البلورة الفلزية وفيها يمتص بعض الهيدروجين بواسطة الفلز ولكن بعض الهيدروجين الممتص لا يطرد بالحرارة مرجحاً الفكرة بان الهيدروجين يكون مرتبط بالفلز وهيدريدات العناصر الانتقالية ضمن هذا النوع وتتفكك هذه الهيدريدات عن درجة $80C^0$.

ب) مركبات الهيدروجين الاكسجينية :

أولاً : الماء : للماء نوعان هما: (1) الماء اليسر (2) الماء العسر

1-الماء اليسر: هو الماء الذى يحتوى على قدر ضئيل من الاملاح ويسمح باستعماله فى الشرب والاعراض المنزلية الصناعية ولا تزيد نسبة الاملاح عن $0.15 - 0.6L/mg$ بيكربونات الصوديوم او الكالسيوم او باليوتاسيوم .

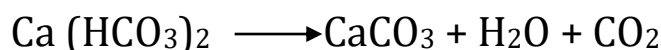
2-الماء العسر : هو الماء المحتوى على أملاح الكالسيوم والماغنسيوم مثل الكبريتات والكلوريدات وقد تحتوى على أملاح ثنائية التكافؤ الاخرى للفلزات وينقسم عسر الماء إلى نوعين :-

أ-العسر المؤقت : وهو الناتج من احتواء الماء على أملاح بيكربونات الكالسيوم أو الماغنسيوم .

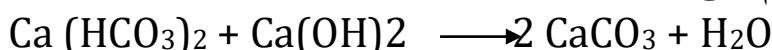
ب-العسر المستديم : وهو الناتج من احتواء الماء على كبريتات أو كلوريدات الفلزات الثنائية

طرق إزالة عسر الماء :

1-بالغليان : وتصلح هذه الطريقة فى إزالة العسر المؤقت حيث تتحلل البيكربونات الذائبة الى كربونات مترسبة .



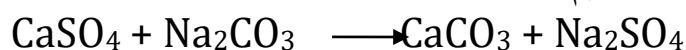
2-بإضافة الجير المطفأ : وتستخدم هذه الطريقة ايضا فى إزالة العسر المؤقت حيث يتفاعل هيدروكسيد الكالسيوم التى تترسب .



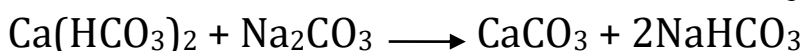
اما فى حالة وجود بيكربونات الماغنسيوم فانه يتحول الى هيدروكسيد الماغنسيوم الأقل ذوباناً من كربونات الماغنسيوم .



3-بإضافة كربونات الصوديوم : وتستعمل هذه الطريقة فى إزالة عسر الماء بنوعية حيث تترسب املاح الكالسيوم والماغنسيوم على هيئة كربونات .
فى حالة العسر الدائم او المستديم :

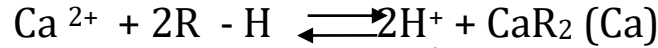


فى حالة العسر المؤقت :



4-طريقة تبادل الايونى : تستخدم هذه الطريقة المواد العضوية الراتنجية ويحدث تبادل كانيونى لاحتواء هذه المواد على شق السالفونيل SO_3H او شق الكربوكسيل $COOH$

ويمكن لايون الهيدروجين في كلاهما ان يستبدل بكاتيونات اخرى فاذا مر الماء على هذا الارتجح حدث تبادل بين ايونات Ca^{2+} , Mg^{2+} من جهة وينتج عنها H^+



وفي هذه الطريقة تستخدم مواد عضوية أو غير عضوية مثل هيدروكسي اباتيت ويحدث تبادل انيوني بين مجموعة الهيدروكسيل OH^- القابلة للتبادل مع انيونات اخرى مثل الكلوريد Cl^- او الكبريتات SO_4^{2-} وغيرها .
طريقة التعبير عن درجة عسر الماء :-

يعبر عن عسر الماء بعدد من الجرامات من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ التي توجد في كل لتر مكعب من الماء ويعبر عنه كذلك بالدرجة (10 مجم كربونات الكالسيوم في كل 100 لتر ماء) .

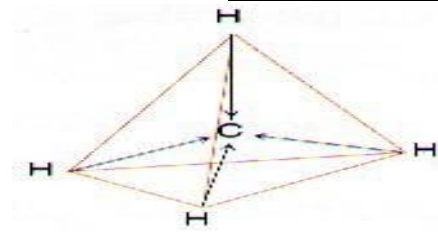
ا-الماء اليسر : الدرجة أقل من 10

ب-الماء متوسط العسر : الدرجة بين 10 – 20

ج-الماء العسر : الدرجة بين 20 – 30

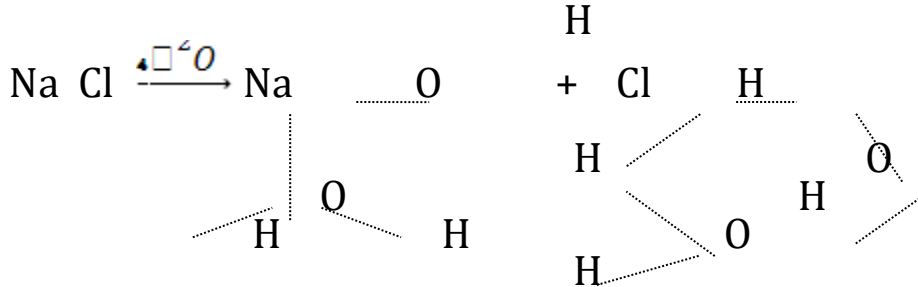
د-الماء شديد العسر : الدرجة أكثر من 30

الشكل الفراغى لجزئ الماء

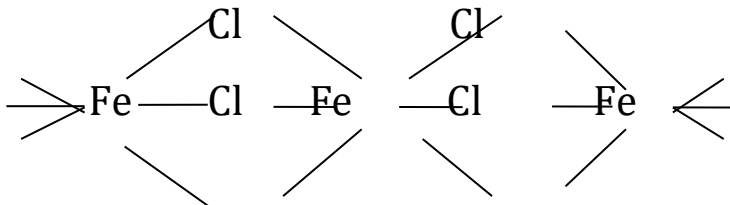


قوة الاذابة للماء : Solvolytic power of water

تعريف الاذابة : الاذابة هي التفاعل او اتحاد الشحن الموجبة أو السالبة لجزئ الماء مع الشحنة السالبة او الموجبة لاي جزئ اخر وبالنسبة للماء فانها تسنى التميؤ (hydration) والايون المتميؤ توضيحه بالآتى :-

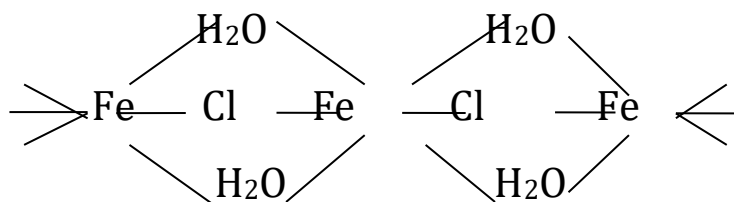


- $FeCl_3$ فى كلوريد الحديدك تكون كل ذرة حديد مرتبطة بستة ذرات كلور كالاتى :-



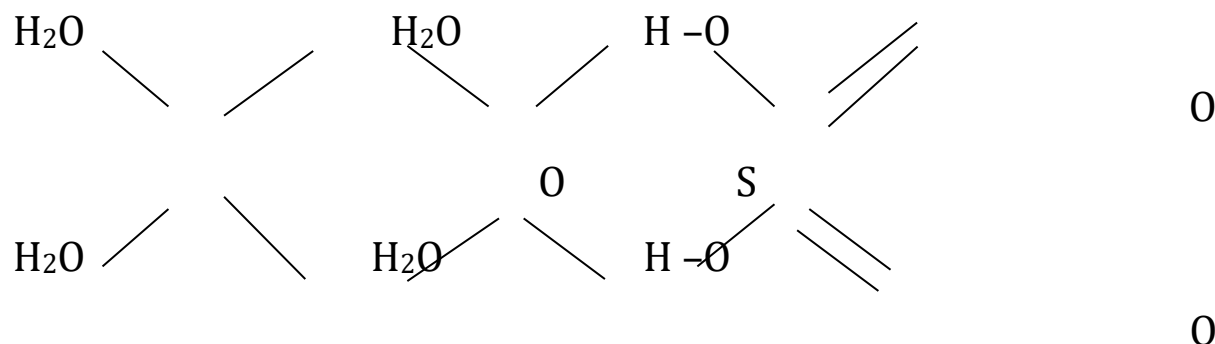


ومن الشكل السابق نلاحظ أيضا ان كل ذرة كلور مرتبطة بذرتين حديد وعندما يذوب كلوريد الحديدك الصلب (FeCl_3) تنكسر العديد من الروابط بين $\text{Fe} - \text{Cl}$ ويحل محلها $\text{Fe} - \text{OH}_2$.



ماء التبلور : Water of crystallization :

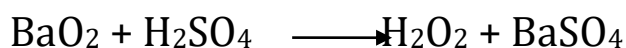
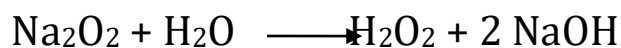
مثال لذلك هو كبريتات النحاس $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ وفي تركيب هذا الجزيء نلاحظ أن أربعة جزيئات ماء ترتبط بذرة النحاس والجزيء الخامس من الماء يرتبط بمجموعة الكبريتات كالاتي :-



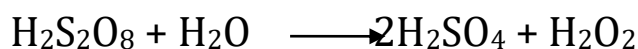
ثانياً : فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2

.....(طريقة التحضير.....:1) من تحلل بعض الاكاسيد الفوقية التي تحتوى على مجموعة بروكسيد

ا-فوق أكسيد (-O - O-) مثل :



ب-بفضل الماء من الاحماض الفوقية :-



حمض فوق الكبريتيك



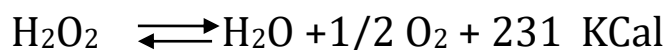
حمض فوق الكبريتوز

الخواص الكيميائية :-

يحتوى جزئ H_2O_2 على ذرة اكسجين ضعيف الارتباط وبالتالي فهذه الذرة نشطة جدا فى تفاعلات الاكسدة وعلاوة على ذلك فلها الميل ايضا للاتحاد بذرة اخرى من الاكسجين لتكوين جزئ الاكسجين وبالتالي ففى استطاعتها ان تتفاعل مع بعض المواد المؤكسدة حيث تتم عملية اختزالها بالتالى يعتبر H_2O_2 كعامل مؤكسد حيث تتم عملية اختزالها وبالتالي يعتبر H_2O_2 كعامل مؤكسد ومختزل .

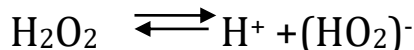
(1) التفكك :

H_2O_2 مركب غير مستقر يتحلل الى الماء واكسجين ويكون تحلله ببطء فى درجة الحرارة العادية ويزداد التحلل فى وجود عامل مؤكسد مثل MnO_2 أو الفضة .

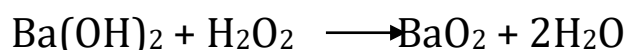


(2) الخواص الحمضية :

لمحلول H_2O_2 الخاصية الحمضية فيتأين محلوله حسب المعادلة :



ويتفاعل مع القاعدة مكوناً ملح بروكسيد وماء .



عناصر كتلة S

المجموعة الرئيسية الاولى IA (فلزات الاقلاء)

تشمل المجموعة الاولى العناصر الاتية : -

العنصر	الرمز	العدد الذرى	التركيب الالكترونى	التأين الأول IP	جهد
الليثيوم	Li	3	[He]25 ¹	5.39	
الصوديوم	Na	11	[Ne]35 ¹	5.14	
البوتاسيوم	K	19	[Ar]45 ¹	4.34	
الربيدوم	Rb	37	[Kr]55 ¹	4.18	
السيوم	CS	55	[Xe]65 ¹	3.89	
الفرانكيوم	Fr	87	[Rn]75 ¹	---	

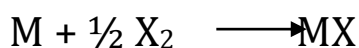
الخواص العامة للعناصر فى المجموعة الاولى

- (1) جميع هذه العناصر تحتوى على الكترون واحد فى المدار الخارجى na^1 ولهذا السبب فهى عناصر ذات خواص كهروموجبة عالية لانها تفقد الكترون واحد بسهولة والذى يتضح من القيم المنخفضة لجهد التأين الاول .
- (2) يزداد الحجم الذرى من اعلى الى اسفل وتبعاً لتغير الحجم تتغير الخواص ويشذ الليثيوم فى بعض الخواص ويرجع ذلك للاختلاف فى التركيب الالكترونى للذرة اذ يحتوى الغلاف الاخير للذرات على ثمانية الكترونات فيما عدا الليثيوم يحتوى على الكترونين .
- (3) حجم ايونات هذه العناصر اصغر من حجم الذرات المقابلة لها لان الشحنة الموجبة داخل النواة اكبر من عدد الالكترونات وينتج عن ذلك ان الالكترونات تكون اكثر ارتباطاً بالنواة مما يصغر حجمها ولذلك فان الايونات اصغر من الذرات فى الحجم

- (4) يلاحظ ان جهد التاين لهذه العناصر يقل بالتدرج كلما زاد العدد الذرى لهذه العناصر مما يؤدى الى زيادة النشاط الكيميائى وبالتالي فان عنصر السيزيوم هو اكثر العناصر نشاطاً . اما عنصر الفرانكيوم فاقل نشاطاً من عنصر السيزيوم ويرجع ذلك الى الانكماش اللانثانيدى الذى يقلل من حجم الذرة .
- (5) هذه العناصر تتأكسد بسهولة للبيون الموجب وبالتالي فهي عوامل مختزلة قوية ولذلك يصل تركيبها الرى التركيب الخاص باقرب غاز خامل .
- (6) هذه العناصر لها قيمة كهروسالبية منخفضة وبالتالي من الممكن ان تتحد مع العناصر ذات القيمة الكهروسالبية العالية ويكون الفرق فى الكهروسالبية بينهما كبير مما يؤدى الى تكوين مركبات ايونية .
- (7) درجة الانصهار والغليان لهذه العناصر منخفضة ولكنها بصفة عامة تقل مع زيادة الحجم .
- (8) هذه العناصر تنبعث منها الكترونات عندما تعرض الى الضوء ولهذا السبب يستعمل السيزيوم والبوتاسيوم فى صنع الخلايا الكهروضوئية .

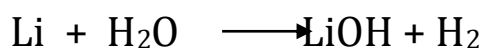
الخواص الكيميائية : -

- (1) تتفاعل فلزات الاقلاء مع الهالوجينات بشدة معطية هاليد الفلز .



- (2) تتميز هذه العناصر بنشاط كيميائى كبير فجميعها تطوس حينما تتعرض للهواء لتكون طبقة من الاكسيد او الهيدروكسيد .

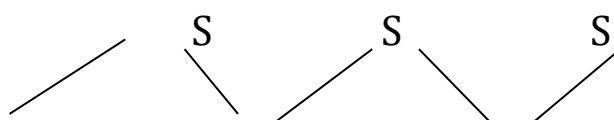
تتفاعل هذا لعناصر بشدة مع الماء البارد ويفصل الهيدروجين وويتكون الهيدروكسيد ويزداد عنف التفاعل فى الاتجاه من Li Cs اى بزيادة العدد الذرى .



- (3) تحترق هذه العناصر فى الهواء ويكون الليثيوم او اكسيد Li_2O ويعطى الصوديوم فوق الاكسيد (Na_2O_2) اما باقى العناصر وهى البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم فتكون السوبر اكسيد (CsO_2, RbO_2, KO_2) .

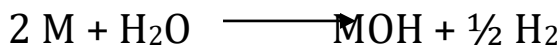
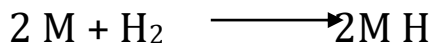
- (4) تتفاعل هذه الفلزات مع الكبريت مكونة كبريتيدات مثل Na_2S والبولى كبريتيدات (عديدة الكبريتيدات) مثل Na_2Sn ولها شكل سلسلة على هيئة زج - زاج Zig - Zag .

$$n = (a - 6)$$

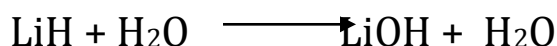




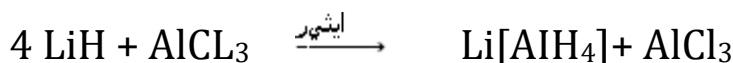
(5) تتحد هذه العناصر مع الهيدروجين مكونة هيدريدات ويزداد تفاعلها مع ايون الهيدروجين فتحل محله مثل الماء .



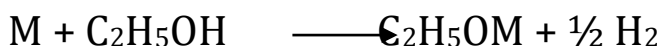
وهذه الهيدريدات تكون ايونية مثل LiH وتتفاعل مع الماء وتكون الهيدروكسيد



ويستخدم LiH في تحضير هيدريد الليثيوم الالومنيوم $[\text{AlH}_4]$ فمعادلة صفة الاختزال لبعض المركبات كالتالي :-



(6) تحل عناصر فلزات الاقلاء محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل (OH) في الكحولات العضوية فمثلا مع الكحول الايثيلي فيتكون ايثوكسيد الصوديوم .

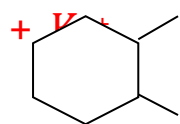


(7) التميؤ وذوبانية الاملاح :- جميع الاملاح البسيطة لفلزات الاقلاء تذوب في الماء وتدل قياسات التوصيل الكهربى ان التوصيل الايونى يتبع الترتيب الاتى: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ وذلك للمحاليل المائية مما يؤكد نقص التميؤ فى الاتجاه $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ ويرجع ذلك الى قلة كثافة الشحنة على ايون السيزيوم وبالتالي اقل جاذبية للقطب السالب فى الماء . وقد لوحظ ايضا ان هذا الاتجاه العام فى الملح الصلب . فجميع املاح الليثيوم تقريبا تنمىء واملاح الصوديوم كثيراً ما تكون متميئة بينما البوتاسيوم ليس له املاح كثيرة تنمىء واملاح الروبيديوم والسيزيوم لا مائية تماماً ونظراً لكبر انصاف اقطار ايونات البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم نسبياً فانه يندر ان تنمىء املاح هذه العناصر لذا نرى ان نترات البوتاسيوم تنفصل فى الاستعمال كمادة مؤكسدة وبخاصة فى المفرقعات لعدم تميؤها .

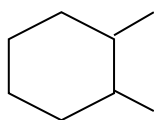
(8) قدرة فلزات الاقلاء بكبر حجمها الذى لا يسمح لها بتكوين مترابكات وبالرغم من كبر حجم الايون الذى لا يساعد كثيراً فى تكوين مترابك الا انه قد حصل على بعض المركبات الخطافية (Chelate) مع بعض المركبات العضوية مثل الساليسالدهيد او استيل اسيتون ويكون رقم التناسق فى هذه الحالات (4) او (6) .

مثال (1) الساليسالدهيد مع البوتاسيوم



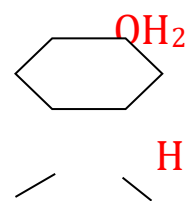


CHO

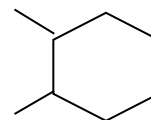
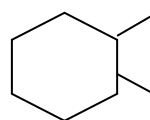
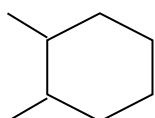
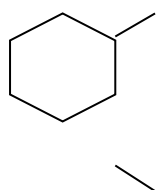


O

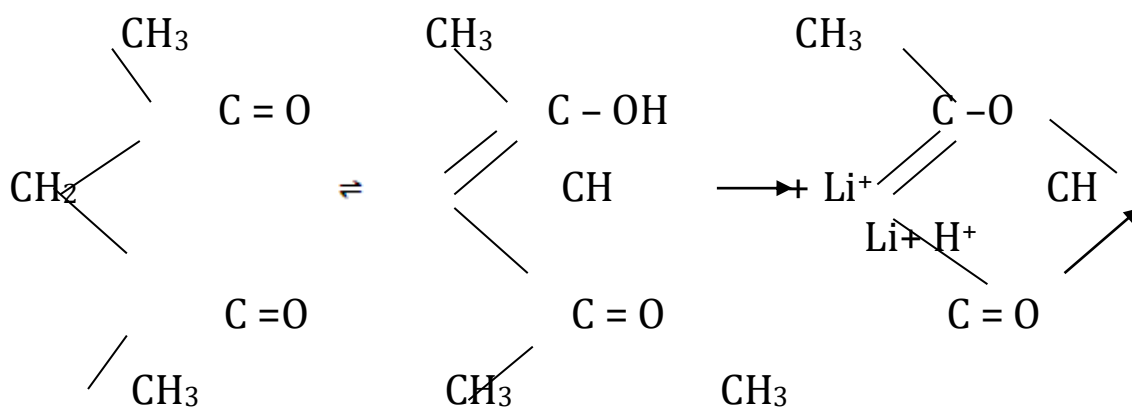
C=O



H



مثال (2) اسيتيل اسيتون مع ايون الليثيوم :-



رقم التنسيق (4)

التشابه بين الليثيوم والمغنسيوم (العلاقة القطرية) :-

الليثيوم له تشابه كبير مع المغنسيوم (او عناصر المجموعة الرئيسية الثانية) وهذا التشابه يرجع الى قوة الاستقطاب (Polarizing power) للعنصرين تكاد تكون متساوية وقوة الاستقطاب تعرف بالاتي :-

قوة الاستقطاب = الشحنة الايونية , Polarizing power = Ionic charge

(نصف قطر الايون)² (Ionic radies)²

والنقاط الاتية توضح التشابه بين $Mg^{2+} + Li$ واختلاف الليثيوم عن بقية المجموعة الاولى :-

- (1) نقطة الغليان والانصهار مرتفعة بالنسبة لليثيوم .
- (2) الليثيوم صلب اكثر من بقية عناصر المجموعة الاولى .
- (3) الليثيوم يعتبر اقل ف الخاصية الكهروموجبة من بقية عناصر المجموعة الاولى وبالتالي بعض مركبات غير ثابتة مثل $LiNO_3$ Li_2CO_3 وهذه المركبات تكون اكسيد بالتسخين البسيط
- (4) الليثيوم يتحد مع الكربون مكوناً كربيد ايوني على عكس بقية المجموعة الاولى التي لا تتحد مع الكربون Li_2C_2
 $2Li + 2C \xrightarrow{\quad} Li_2C_2$
- (5) ايون الليثيوم ومركباته يكون محملاً بالماء عن بقية عناصر المجموعة الاولى .
- (6) على عكس المجموعة الاولى ومثل المجموعة الثانية الليثيوم يتحد مع النيتروجين ويكون Li_3N .

المجموعة الرئيسية الثانية IIA

العناصر القلوية الارضية

تشمل المجموعة الثانية العناصر الاتية :-

العنصر	الرمز	العدد الذرى	التأين جهد الأول التأين الثانى	التوزيع
البريليوم Beryllium	Be	4	9.3 18.2	$[He]2S^2$
المغنسيوم Magnesium	Na	12	7.6 15.0	$[Ne]3S^2$
الكالسيوم Calcium	Ca	20	6.11 11.9	$[Ar]4S^2$

الاسترانشيوم Strantium	Sr	38	5.7 11.0	[Kr]5S ²
الباريوم Barium	Ba	56	5.2 10.0	[Xe]6S ²
الراديوم Radium	Rr	88	---	[Rn]7S ²

الخواص العامة لعناصر المجموعة : -

(1) تحتوى عناصر هذه المجموعة على الكترولونان فى المدار الخارجى لذراتها ولذيه القدرة علمنح هذين الالكترولونين فقط ورقم التأكسد لها هو S⁺.

(2) عناصر هذه المجموعة فلزات ذات خاصية كهروموجبة عالية بالرغم من انها تقل نسبياً فى الحجم عن المجموعة الاولى . وصغر هذه المجموعة فى الحجم نتيجة لزيادة عدد الالكترولونات ولقد اثرت هذه الخاصية على الكثافة فهى اكبر من تلك المجموعة وتزداد الكثافة فى المجموعة الثانية بزيادة العدد الذرى .

(3) جهد التأين الثانى لعناصر هذه المجموعة ضعف جهد التأين الاول $IP_2 = 2IP_1$

وبالتالى فان هذه اعتبارات جهد التأين وحدها تؤكد وجود رقم التأكسد +1 وهذه الحقيقة الصحيحة بالنسبة لعنصرى (Mg , Be) تحت ظروف معينة ولا تمثل جانب فى هذا الموضوع . وهناك مصادر اخرى للطاقة تساعد على رقم التأكسد +2 مثل طاقة الشبكة البلورية التى تزيد من المجموعة الاولى الثانية بالقدر الكافى للتغلب على الانتقال من جهد التأين الاول الى جهد التأين الثانى .

(4) درجة الانصهار والغليان لهذه العناصر اعلى من تلك للمجموعة الاولى ويعتبر عنصر البريليوم شاذ عن عناصر المجموعة بصورة اكبر من الليثيوم كنتيجة لصغر حجم ذرته بالنسبة لباقي العناصر ويتشابهه (Al مع Be) نتيجة للعلاقة النظرية مثل (Li مع Mg) .

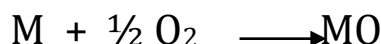
(5) عناصر المجموعة تكون ايونات لا لون لها واكل قاعدية من عناصر المجموعة الاولى وجميع هذه العناصر تكون مركبات ايونية ثنائية التكافؤ واملاحها غالبا ما تكون مائية اكثر من فلزات الاقلاء مثل $CeCl_2 , 6H_2O , BaCl_2 , 2H_2O$ وتقل ذوبانية غالبية الاملاح بزيادة العدد الذرى بالرغم من العكس قد لوحظ فى حالة الفلوريدات والهيدروكسيدات . وطاقة التميؤ لهذه العناصر اكبر خمسة اضعاف من المجموعة الاولى لان عناصر المجموعة الثانية اصغر فى الحجم واكبر فى الشحنة .

الخواص الكيميائية : -

(1) التفاعل مع الماء : يتفاعل Mg, Be مع بخار الماء ويتكون الاكسيد . ويتفاعل بقية العناصر مع الماء البارد ويتكون الهيدروكسيد كالاتى : -

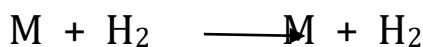


(2) الاحتراق فى الهواء : تحترق فلزات الاقلاء الارضية فى الهواء مكونة اكاسيد ايونية من النوع $M^{2+} - O^{2-}$.

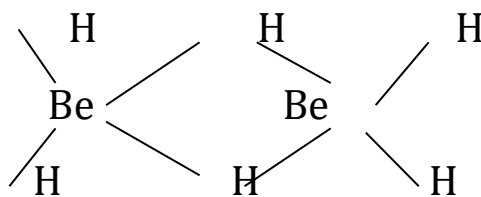


وتزداد قاعدية الاكاسيد بزيادة العدد الذرى فتذوب BeO فى الاحماض والقلويات ولكنه يذوب فى الماء فلذلك له خواص مترددة . ويتفاعل CaO مع الماء مكوناً هيدروكسيد قاعدى بينما BaO, SrO يكون كل منهما قواعد قوية .

(3) تكوين الهيدريدات : جميع العناصر تكون هيدريدات بالاتحاد المباشر بينهما وبين الهيدروجين فيما عدا البريليوم وقد امكن الحصول على هيدريد البريليوم غير النقى بتفاعل $BeCl_2$ مع $Li(AlH_4)$



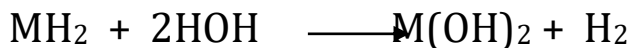
هيدريد البريليوم $BeCl_2$ يكون عديد الجزيئات (Polymer) وله الصيغة (BeH_2) وهذا الهيدريد يحتوى على رابطة هيدروجينية وتعمل ذرة الهيدروجين كقنطرة بين كل ذرتين من Be وكل ذرة Be مرتبطة مع اربعة ذرات هيدروجين .



ويجب ان نلاحظ ان Be له الكترونين تكافؤ فقط وللهدروجين الكترون واحد وهيدريد البريليوم ليس له الكترونات كافية ليكون روابط لان كل رابطة كما هو معلوم من الكترونين وبدلاً من هذا النقص فى الالكترونات لتكوين الروابط تتكون الرابطة ثلاثية وتأخذ $(Be-H-Be)$ ويوجد بها الكترونين فقط حول الثلاثة ذرات (Three centre band) امركز والرابطة ثلاثية المركز تحدث فى المركبات ذات النقص الالكترونى $Be-H-Be$ شكل اصبع الموز .

اما فى حالة هيدريدات البريليوم BeH_2 فيتكون بالرابعة العادية وليس كما فى البمرات $(\text{BeH}_2)_n$ من خلال الرابطة ثلاثية المركز .

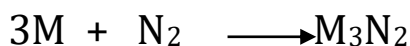
وجميع الهيدريدات مواد مختزلة وتتفاعل مباشرة مع الماء ليتصاعد الهيدروجين .



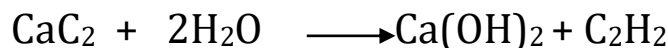
(4) التفاعل مع الهالوجينات : تتفاعل هذه العناصر مع الهالوجينات مباشرة عند درجة الحرارة المعتدلة مكونة هاليدات لها الصيغة MX_2 .



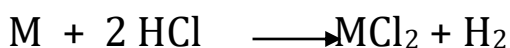
(5) التفاعل مع النيتروجين : تتحد هذه الفلزات مع النيتروجين مكونة نيتريد M_3N_2 وتتفاعل مع الماء مكونة امونيا والهيدروكسيد او الاكسيد .



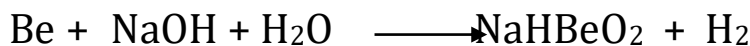
(6) التفاعل مع الكربون : عند تسخين هذه الفلزات او اكاسيدها مع الكربون تتكون كربيدات ايونيه M_2C_2 ويعتبر كربيد الكالسيوم من اهم المركبات المعروفة ويتفاعل مع الماء مكوناً اسيتيلين وهيدروكسيد الكالسيوم .



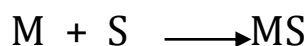
(7) التفاعل مع الاحماض : تتفاعل هذه الفلزات مع الاحماض ويتصاعد الهيدروجين



(8) التفاعل مع القلويات : يتفاعل Be مع NaOH ويتصاعد H_2



(9) التفاعل مع الكبريت : تتفاعل هذه العناصر مع الكبريت مكونة كبريتيد وذلك بالتسخين مع بخار الفلز.



(10) تكوين المتركبات : نتيجة لصغر حجم ايونات هذه العناصر وزيادة شحنتها عن عناصر المجموعة الاولى من قدرة افضل لتكوين المتركبات ومثال لذلك هو Be $(\text{Be F}_4)^-$, $(\text{Be F}_2)^-$, $(\text{F}_3)^-$ كما ياتى :-

1S²2S²

2P

Be in G.S

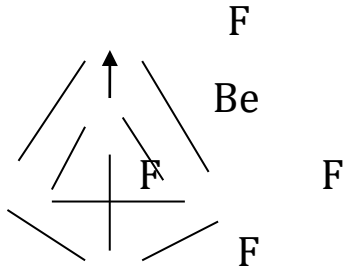
=

=

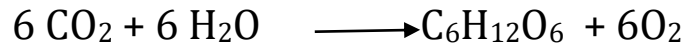
--	--	--

Be in E.S	\equiv	\uparrow	\uparrow <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
BeF ₂	\equiv	\equiv	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
BeF ₄	\equiv	\equiv	\equiv X X

- زرجين من الالكترونات من ايونية F- فى المدارات الفارعة لذرة Be مكونة رابطة تناسقية والشكل الفارغى (BeF₄)⁻ هو كالتالى :



ويوجد متراكب اخر فى غاية الاهمية الذى يتكون من المغنسيوم مع البورفورين والمتراكب يعرف باسم الكلورفيل وله اهمية فى تحويل CO₂ الى O₂ بالمعادلة الاتية :

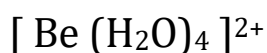


وجزئ الكلورفيل له الشكل الفراغى الاتى :-

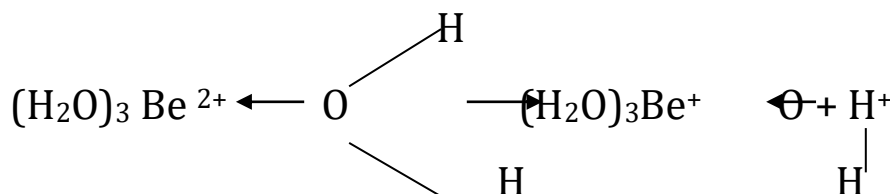
التصرف الشاذ البريليوم عن بقية المجموعة :

البريليوم يختلف عن باقية عناصر المجموعة لان حجمه صغير وله خاصية كهروسالبية مرتعة نسبيا عن باقى عناصر المجموعة واملاح البريليوم تنتمياً معطية [Be(H₂O)₄]²⁺ ويتضح تكوين هذا الايون المتراكب من خلال عملية التهجين التالية :-

	2 S	2P
Be in G.S	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Be ²⁺ ion	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>



وفى المترابك $[\text{Be} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ يكتسب ايون Be^{2+} اربعة ازواج من الالكترونات الحرة من ذرات الاكسجين فى جزيئات Be^{2+} الاربعة .



وفى المعادلة السابقة الرابط بين $\text{Be} - \text{O}$ تكون قوية وتضعف الرابطة بين $\text{O} - \text{H}$ وبالتالي يكون من السهل نزع بروتون H^+ وبالتالي فان املاح البريليوم تكون لها خواص حمضية فى الماء . ويتضح ايضا من التوزيع الالكترونى لذرة Be انها لا تستطيع ان تأخذ أكثر من اربعة جزيئات ماء لأنه لديه اربعة مدارات فقط فى هذا الغلاف . اما ذرة المغنسيوم فمن الممكن ان رقم التناسق لها ستة لان بها مدار $3d$ بالاضافه الى مدار $3p$ و $3s$ تستطيع ستة جزيئات من الماء كالآتى :-

	3 S	3p	3d
Mg in G.S	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Mg^{2+} ion	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
$[\text{Mg} (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>

عناصر كتلة P

المجموعة الثالثة

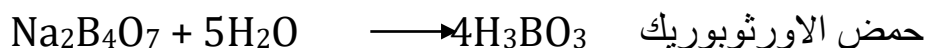
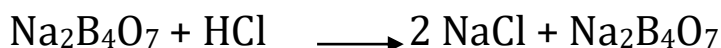
العنصر	الرمز	العدد الذرى	حالات التأكسد	التوزيع الالكترونى
البورون	B	5	3	$[\text{He}]2\text{S}^22\text{p}^1$
الالمونيم	Al	13	(1).3	$[\text{Ne}] 3\text{S}^23\text{p}^1$
الجاليوم	Ga	31	1.3	$[\text{Ar}]e\text{d}^{10}4\text{S}^24\text{p}^1$
الانديوم	In	49	1.3	$[\text{Kr}]4\text{d}^{10}5\text{S}^25\text{p}^1$
الثاليوم	Tl	81	1.3	$[\text{Xe}]4\text{F}^{14}5\text{d}^{10}6 \text{S}^26\text{p}^1$

الخواص العامة:

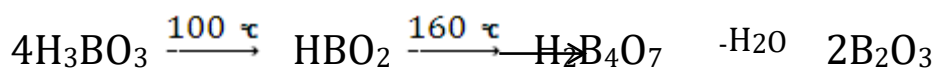
- (1) عنصر البورون لا فلز ، لكن عناصر المجموعة فلزات نشطة .
- (2) تزداد الصفة الفلزية من البورون الى الالمونيوم ثم تقل بعد ذلك ويرجع عدم الانتظام فى هذه الخاصية الى موقع العنصر فى الجدول الدورى فنجد ان عنصرى البورون والالمونيوم يبيان عناصر كتلة (s) بينما عناصر الجاليوم والاندسيوم والثاليوم جميعها تلى عناصر كتلة (d) . بالتالى تبدى تصرفا شادا حيث ان الكترولونات (d) لا تعزل شحنة النواة عن الالكترولونات (s) وبالتالي تكون الكترولونات التكافؤ اكثر ارتباطاً فيزداد جهد التأين ونقل الخاصية الكهروموجبة لهذه العناصر بالرغم من زيادة حجم الذرة من عنصر الالمونيوم الى عنصر الجاليوم . وتزداد قابلية هذه العناصر لتكون تكافؤات اقل من تكافؤات المجموعة وذلك فى الاتجاه الى الثاليوم ويرجع ذلك الى ان زوج الالكترولونات يزداد ارتباطه بالنواة بزيادة العدد الذرى (الكترولونات s) وبالتالي يصبح خاملا وعلى ذلك نجد ان التكافؤ الاحادى للثاليوم اكثر استقراراً من التكافؤ الثلاثى وتعرف هذه الظاهرة بظاهرة الزوج الخامل . ومما يجدر الاشارة به ان هذه الظاهرة ليس لها وجود فى عنصر كتلة s .
- (3) عنصر الجاليوم يكون احيانا ثنائى التكافؤ فى المركبات قليلة مثل $GaCl_2$ لكنه فى الحقيقة يوجد على هيئة $Ga^+(GaCl_4)^-$ الذى يحتوى على ذرة Ga^+ وذرة Ga^{3+} .

تحضير العناصر : -

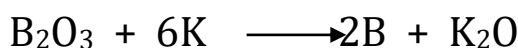
- (1) يحضر البورون من خام البوراكس $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ وذلك بمعاملته بحمض الهيدروكلوريك المركز فيفصل حمض البوريك الذى يتمياً ويتحول الى حمض الارثوبوريك .



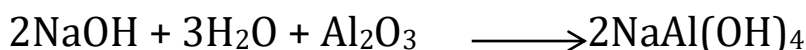
وبتسخين حمض الارثوبوريك يتحول الى اكسيد البورون



ويختزل بعد ذلك اكسيد البورون بواسطة فلز البوتاسيوم او المغنسيوم



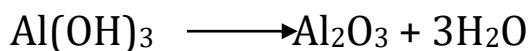
- (2) يحضر الالمونيوم بتفاعل $NaOH$ مع Al_2O_3 حيث يتكون الالمونيات



يرشح الالمونيات بعد ذلك حيث يرسب $Al(OH)_3$

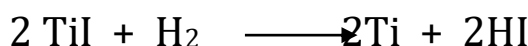
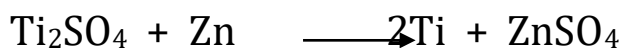


يفصل الهيدروكسيد ويغسل ويحرق فيتحول الى الاكسيد النقى .



يخلط الاكسيد النقى بخام الكريوليت Na_3AlF_6 ويصهر ويحلل كهربياً عند 66°C درجة مئوية حيث ينفصل الالومنيوم .

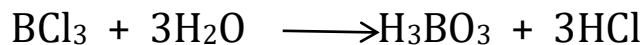
(3) يحضر الثاليوم من الكبريتات او الكلوريدات باختزالها بعنصر الزنك



او باختزال اليويد بالهيدروجين.

الخواص الكيميائية :

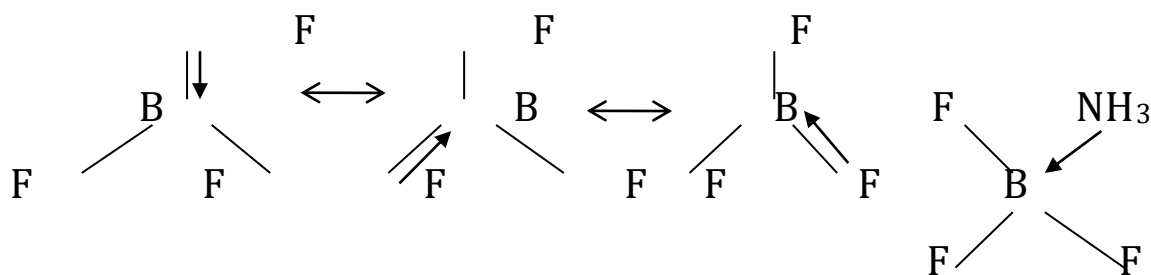
(1) **التفاعل مع الهالوجينات:** تتفاعل عناصر هذه المجموعة مع الهالوجينات وتتكون هاليدات لها الرمز MX_3 ولم يعرف للان المركب TIF_3 حيث يتفكك لحظة تكون مكوناً TIF والفلور وتنمياً هاليدات البورون مثل كلوريد البورون ويعطى حمض البوريك .



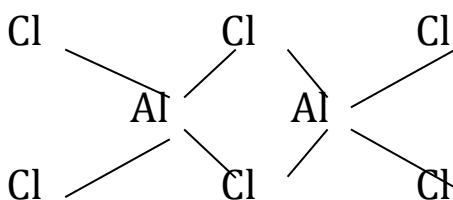
وحيث ان ذرة البورون في المركبات BX_3 تحتوى على ستة الكترونات فقط في مدارها الخارجى لذافانها على استعداد لاستقبال زوج من الالكترونات من الذرات المعطيه للالكترونات مثل S, N, O وهذه الخاصية هي التي جعلت من الفلوريد البورون عامل مساعد .

	2 S	2P
Be in G.S	$\boxed{=}$	$\boxed{\uparrow} \quad \boxed{\quad} \quad \boxed{\quad}$
B in E.S	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\quad}$
ستة الكترونات BF_3	$\boxed{=}$	س $\boxed{=} \quad \boxed{=} \quad \boxed{\quad}$

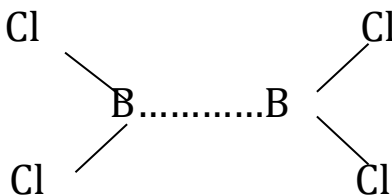
ومن خلال عملية التهجين السابقة يتضح ان BF_3 به مدار خالى وعلى استعداد لاستقبال زوج من الالكترونات من الامونيا وتكون رابطة تناسقية تستقبل زوج من الالكترونات من مدار P من اى ذرة من ذرات الفلور الثلاثة . ويتضح مما سبق من الاشكال الفراغية الاتيه :



ويوجد AlCl_3 في المحاليل غير القطبية يتجمع بالصورة Al_2Cl_6 وذلك حتى تستكمل ذرة الالومنيوم مدارها الخارجى الى ثمانى الكترونات اما فى المحاليل الاقضية فانه يوجد فى صورته البسيطة حيث تتغلب طاقة الهدرنه على قوة الرباط التناسقى بين جزيئين AlCl_3



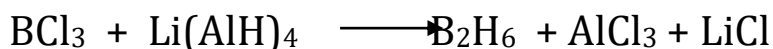
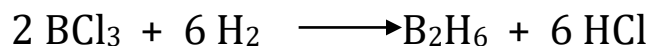
ويكون البورون الى جانب الهاليدات الثلاثة اخرى لها الصيغة B_2X_4 ويعتقد ان لها التركيب



ويكون الجاليوم والاندسيوم هاليدات ثنائية ومن الصواب كتابة هذه الهاليدات الشكل الاتى $\text{Ga}^+(\text{GaCl}_4)^-$ ويكون الثاليوم الهاليدات الاحادية وهى اكثر ثباتاً من الهاليدات الثلاثية فى المحاليل .

(2) التفاعل مع الهيدروجين وتكوين الهيدريدات :

لا تتفاعل عناصر هذه المجموعة مع الهيدروجين مباشرة ولكن هناك العديد من الهيدريدات المعروفة مثل ثنائى البورون ويحضر بتفاعل كلوريد البورون مع الهيدروجين او مع الهيدريد المزدوج ليثيوم والالومنيوم .



وبمراجعة مركبات الهيدروجين مع البورون يبدو ان البورون رباعى التكافؤ وهو ما يتعارض مع تركيبه الذرى حيث يحتوى مداره الخارجى على ثلاثة الكترونات فقط .

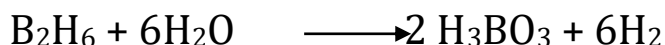
افتترضت نظريات عديدة لتفسير هذه الظاهرة منها ما يفسر ذلك بوجود روابط هيدروجينية ومنها ما يعتقد بوجود روابط مزدوجة بين ذرتي البورون مغمور بها اثنان من البروتونات وتسمى هذه الرابطة بالرابطة المزدوجة البروتينيه .



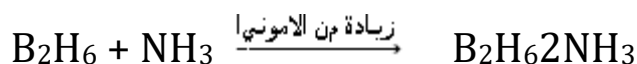
لكن فسرت هذه الظاهرة لوجود الرابطة ثلاثية المركز (Three center tend) حيث تشترك كل ذرة بورون بالكترون واحد فقط وكذلك كل ذرة هيدروجين بالكترون واحد بمعنى ان المجموع الكلي للالكترونات اربعة تتم على 2 B-H-B وبمعنى اخر او تفسير اخر لوجود الرابطة الثلاثية المركز هو وجود مدار مهجن SP^3 من كل ذرة بورون مع مدار S لذرة الهيدروجين . وجدير بالذكر أن ظاهرة الرابطة الثلاثية المركز تحدث في المركبات ذات النقص الالكتروني .

وهذه الرابطة تأخذ شكل اصبع الموز وتسمى امركبات هذه بـ **Cluster** .

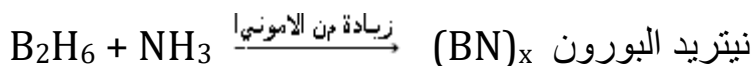
الهيدريدات مركبات متطايرة تتفكك بالحرارة الى البورون والهيدروجين وكذلك تتفكك بالماء او بالمحاليل المائية للقلويات .



كما تتفاعل مع الامونيا ويعتمد الناتج على ظروف التفاعل .



حرارة منخفضة

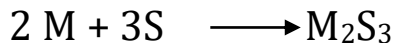


حرارة منخفضة

يكون الجاليوم الهيدريد المزدوج LiGaH_4 ولا يكون الثاليوم مثل هذا المركب .

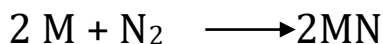
(3) التفاعل مع الكبريت :-

تتفاعل عناصر هذه المجموعة مع الكبريت عند درجة الحرارة مرتفعة مكونة كبريتيد ذات الصيغة M_2S_3 اما الثاليوم فيكون كبريتيد ليس له نفس الصيغة (TIS)



(4) التفاعل مع النيتروجين :-

يتفاعل عنصر الالومنيوم والبورون مع النيتروجين عند درجات حرارة المرتفعة تتكون النيتريدات



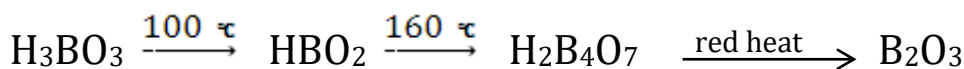
(5) تكوين المركبات :

عناصر هذه المجموعة تكون مترابكات بسهولة عن باقى عناصر كتلة S وكذلك عن بعض عناصر كتلة P ويرجع ذلك الى صغر حجم الايون وكبر الشحنة الموجبة واهم هذه الامثلة الهيدريد الرباعى $Li M H_4$ ويكون كل من الالومنيوم والجاليوم والاندسيوم والثاليوم مترابكات من الاكسالات وكذلك مع 8- هيدروكسى كينولين وهى مركبات متبلورة لا تذوب فى الماء .



المركبات الاكسجينية (الاكاسيد) :

ويمكن تحضير اكسيد البورون B_2O_3 (Boron sesquioxide) بتسخين حمض البوريك



واحياناً يسمى اكسيد البورون باندريد حمض البوريك . ويتفاعل B_2O_3 مع اكسيد حمض قوى مثل P_2O_5 ليعطى الفوسفات



وحمض الارثوبوريك H_3BO_3 حمض ضعيف احادى القاعدية .



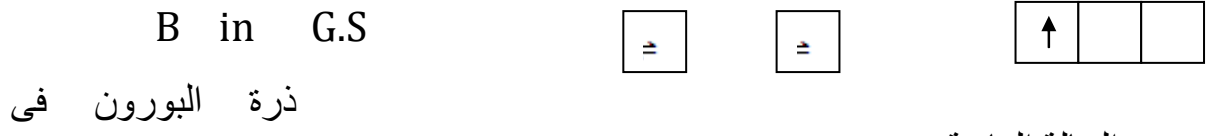
حمض الارثوبوريك

ايون الميتابورات الرباعى

والشكل الفراغى لحمض الارثوبوريك وايون الميتابورات الرباعى هو : -



ونوع التهجين فى حمض الارثوبوريك هو : -

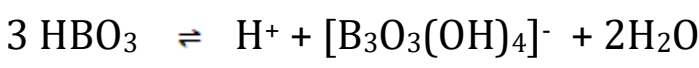


الحالة العادية

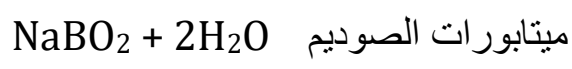


من الشكل الفراغى (1) يتضح ان ذرة البورون ترتبط بثلاث ذرات اكسجين مرتبه فى اركان مثلث متساوى الاضلاع (Plore triangle).

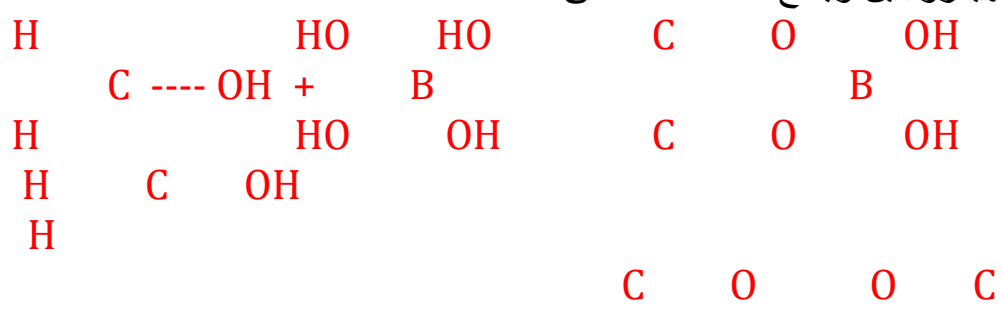
• عند التركيزات المرتفعة من الميتابورات يحدث لها بلمرة وتكون بلمرات ميتابورات .



عند معايرة حمض الارثوبوريك (H₃BO₃) مع هيدروكسيد الصوديوم يتكون الاتى : -

$$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$$


وحتى تتضح نقطة نهاية التفاعل عند المعايرة يلزم اضافة مركب عضوى عديد الهيدروكسيل مثل الجليسرول مما يجعل حمض H₃BO₃ سهلا وويعطى اكبر عدد ممكن من ذرات الهيدروجين ويمنع التفاعل العكسى .



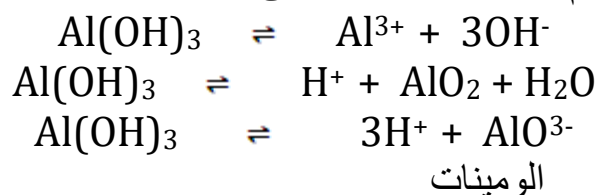
B
C O O C

وقد تم اختيار الجليسرول على انه يحتوى على مجموعتين O H فى اتجاه واحد (cis) ويكون مترابك من خلال جميع مجموعات الهيدروكسيد فى [B(OH)₄] .
وحمض الارثوبوريك H₃BO₃ يحتوى على رابطة هيدروجينية تربط جزيئات BO₃ مع بعضها كالاتى :-

- الرابطة الهيدروجينية لحمض البوريك
- لميتابورات ترتبط مع بعضها مكونة أنواع من سلسلة بوليمرات وحلقية مثل (CaB₂O₄) (K₃B₃O₆) على الترتيب .

- سلسلة حلقية سلسلة بوليمرية
- أما أملاح البوراكس NaB₄O₇ تستعمل كمادة قياسية أولية مع الأحماض كما فى المعادلة الآتية :-
- $$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{NaCl} + 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$$
- وملح البوراكس يعتبر نوع من أملاح الميتابورات وله الشكل الفراغى الآتى :-

يحضر اكسيد الالمونيوم Al₂O₃ بتسخين الهيدروكسيد او باتحاد العنصر مع الاكسجين وهيدروكسيد الالمونيوم متردد الخواص كالاتى :-



اكسيد الجاليوم له خواص مترددة مثل الالمونيوم تماما . اما اكسيد الانديوم والثاليوم فلها خواص قاعدية ولا تكون هيدروكسيدات فيما عدا الثاليوم الذى يكون هيدروكسيد الثالوز Tl(OH) الذى يتميز بانه قاعدة قوية تذوب فى الماء وهو بذلك يختلف عن

هيدروكسيدات المجموعة الثالثة واصبح شبيهه بالمجموعة الاولى وعموما حينما يكون للعنصر اكثر من تكافؤ فحالة التكافؤ تكون أكثر قاعدية .

المجموعة الرابعة

Group IV

تشمل هذه المجموعة العناصر الآتية :

العنصر	الرمز	العدد الذرى	التوزيع الالكترونى	حالات التأكسد
الكربون	C	6	[He]2S ² 2p ²	(2), 4
السيليكون	Si	14	[Ne] 3S ² 3p ²	(2), 4
الجرمانيوم	Ge	32	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	(2), 4
القصدير	Sn	50	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	(2), 4
الرصاص	Pb	82	[Xe] 3p ¹⁴ 6s ² 6p ²	(2), 4

الخواص العامة :-

- (1) الكربون والسيكون لا فلزات والجرمانيوم له الصفات الفلزية والقصدير والرصاص لهما خواص فلزية .
- (2) تقل الخاصية الكهروموجبة فى هذه المجموعة وتزداد بطبيعة الحال الخاصية الكهروسالبية ولهذا فإن هذه العناصر لا تميل للتأكسد ونادراً ما تكون روابط أيونية وغالبية مركباتها تساهمية .
- (3) يظهر الكربون ميل كبير لتكوين سلاسل وتقل هذه الظاهرة بوضوح فى الاتجاه الآتى :



ويعزى ذلك الى ضعف الروابط بين ذرات العنصر فى نفس الاتجاه مثل (Ge-Ge , Si-Si , C-C) وكذلك تقل الروابط التى تكونها هذه العناصر فى نفس الاتجاه .
 (4) تكون هذه العناصر مركبات رباعية وذلك من أقصى حالات تأكسدها وعنصر الكربون فى جميع مركباته رباعى التكافؤ وروابطه معظمها تساهمية (فيما عدا النادر منها) ويرجع ذلك الى تهجين SP^3 .

	$2S$	$2P^2$
C in G.S ذرة الكربون فى الحالة العادية	□ =	□ ↑ □ ↑ □
C in E.S ذرة الكربون فى الحالة المثارة	□ ↑	□ ↑ □ ↑ □ ↑

(5) يظهر الزوج الخامل نشاطاً كبيراً فى هذه المجموعة فهناك نقص فى ثبات حالة التاكسد الرباعى وزيادة فى ثبات حالة التاكسد الثنائى فى هذه المجموعة بزيادة العدد الذرى ولذلك نجد أن Ge^{2+} ثابت وكذلك Sn^{2+} ، يوجد عامل مختزل قوى أما Pb^{2+} الذى يتميز بأنه عامل مؤكسد والتكافؤات المنخفضة أكثر تأيئاً وذلك لان نصف قطر M^{4+} وتبعاً لذلك تزداد الصفة التساهمية (كلما صغر الأيون كلما زادت الصفة التساهمية حسب نظرية (فاجان) ولذلك فالحالة الرباعية التكافؤ تعتبر تساهمية .

(6) الكربون يختلف عن بقية عناصر هذه المجموعة لان حجمه صغير وله كهروسالبية عالية ولا يحتوى على مدار d وله رقم تناسقى 4 وله القدرة على تكوين ثنائية وثلاثية ويكون سلاسل .

صور العنصر :-

يوجد الكربون فى صورتين بلورتين هما الماس والجرافيت وترتبط ذرات الكربون فى الماس خلال تهجين Sp^z مكونة أربعة روابط (فى ثلاثة اتجاهات مختلفة) بأربعة ذرات كربون فى مكعبات وبالتالي فإن التركيب عبارة عن تركيب ضخم الجزيئ . وترجع الصلابة العالية للماس الى هذا التركيب حيث يحتاج الى تكسير العديد من الروابط ، وكذلك ارتفاع درجة الانصهار التى ترجع الى قوة هذه الروابط وكذلك يمكن أن يفسر عدم توصيل الماس بالكهرباء الى أن جميع الالكترونات فى المدار الخارجى للذرات فى الماس زوجية كما يرجع البريق للماس الى الصلابة المرتفعة ومعامل الانكسار الكبير والشفافية العالية .

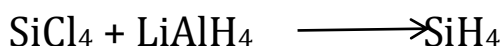
والصورة البلورية الاخرى للكربون هى الجرافيت وفيها ذرات الكربون مرتبة فى رقائق خلال تهجين SP^z وبالتالي فإن كل رقيقة مرتبطة بالآخرى خلال قوى فان درفال وتكون النتيجة جزيئ كبير فى رقيقة وترتبط كل ذرة كربون بثلاث ذرات أخرى ويبقى الكترونان يمثلان رنين مع باقى الروابط وترجع الكثافة المنخفضة للجرافيت (2.2) عن تلك للماس (3.5) الى كبر المسافة بين الذرات فى الجرافيت وبالتالي كبر الحجم ونقص الكثافة وكذلك يساعد ضعف الروابط بين الرقائق على انزلاقها على بعضها مما

يظهر الملمس الدهنى للجرافيت ونتيجة لوجود زوج الكترونات طليقة فان الجرافيت يوصل التيار الكهربى . ومما يجدر الاشارة اليه ان الصورة الثابتة للكربون هي الجرافيت .

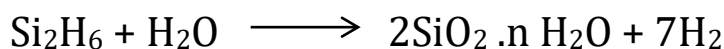
لكل من عنصرى السيليكون والجرمانيوم صورة بلورية واحدة تشبه الماس وبلورات السيليكون تشبه الماس تماماً ولكنها أقل صلابة منه نظراً لكبر حجم الذرة . والقصدير له صورتان بلوريتان هما □ و □ وللقصدير □ التركيب البلورى للماس اما الرصاص فليس له سوى واحدة مما يعكس ضعف الرابطة Pb - Pb وميله للثنائية عن الرباعية .

الخواص الكيميائية :

(1) الهيدريدات : تكون جميع العناصر هيدريدات تساهمية ولكن عدد هذه المركبات والسهولة التى تتكون بها تختلف من عنصر إلى آخر . الكربون مثلا يكون عدد كبير جدا من السلاسل والمركبات الحلقية مثل البارافينات والاوليفينات والاسيتيلينات إلى جانب المركبات الاروماتية وتكون المركبات فى مجموعها الكيمياء العضوية . يكون السيليكون عدداً محدوداً من الهيدريدات المشبعة وتسمى السيلانات وتحضر بالطريقة الاتية : -



والسيلانات عوامل مختزلة قوية تنمياً بالمحاليل القلوية .

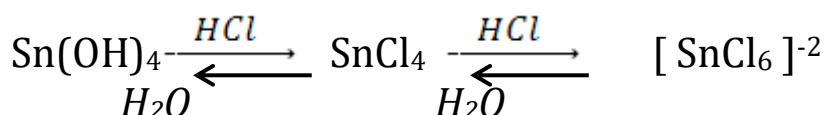


يوجد اختلاف فى الخواص بين الالكانات والسيلانات ويرجع هذا الاختلاف الى الفرق بين الكهروسالبية والكربون والسيليكون $\text{Si}^{+\delta} - \text{H}^{-\delta}$ و $\text{C}^{+\delta} - \text{H}^{-\delta}$ ويكون الجرمانيوم عدد من الهيدريدات منها GeH_4 ويسمى الجرمان وهو غاز وكذلك (ثنائى الجرمان) وهو سائل وكذلك يكون القصدير هيدريد رباعى وهو مركب غازى ولا يكون الهيدريد الثنائى .

(2) الهاليدات : تكون هذه العناصر هاليدات وغالباً ما يكون لها الصيغة MX_2 , MX_4 ويتكون الهاليد الرباعى كهاليد مميز لجميع العناصر ولا يكون الكربون ولا السيليكون هاليد ثنائى وغالباً ما يكون الهاليد الرباعى تساهمى بينما غالباً ما يكون فى الماء معطياً حمض السلسليك بالمعادلة :



GeCl_4 , GeBr_4 لا تنمياً بسرعة و PbCl_4 , SnCl_4 فى المحاليل المختلفة ولكن عملية التميؤ لا تكون كاملة .



هاليدات الكربون لا تنمياً لان عنصر الكربون لا يحتوى على مدار d ولا يستطيع أن يكون مركب وسط (حالة انفعالية) ذات رقم تناسقى 5 . ولكن هاليدات السيليكون

تستطيع أن تتماً لأن السيليكون لديه مدار d وبالتالي من الممكن أن ايون OH⁻ او الماء (H₂O) يرتبط بالسيليكون الى حين يتم انتزاع الكلور كما يلي :-

في عملية التميؤ السابقة تعطى ذرة الاكسجين زوج من الالكترونات الى الماد الفارغ 3d في ذرة السيليكون ويكون المركب الوسط (الحالة الانتقالية) ذات تهجين . Sp³d

(1) Si in G.S

(2) Si in E.S

(3) Si in SiCl₄

السيليكون يكتسب أربعة الكتروونات

(4) Si in SiCl₄

يكتسب زوج من الالكترونات من ذرة الاكسجين في المرحلة

الانتقالية

(3) المركبات الاكسجينية :

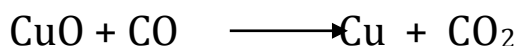
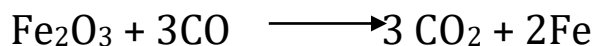
تختلف اكاسيد الكربون عن بقية اكاسيد المجموعة لانها تحتوى على رابطة P - d (back bonding) أو الرابطة الرابعة بين ذرتي الكربون والاكسجين .

اولاً : أول أكسيد الكربون (CO) :-

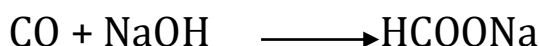
أول أكسيد الكربون غاز سام شحيح الذوبان في الماء متعادل يتكون بحرق الكربون في كمية محدودة من الهواء أو الاكسجين ويحترق الغاز في الهواء معطياً ثانی أكسيد الكربون وكمية ملحوظة من الحرارة ولذلك يعتبر من مصادر الطاقة .



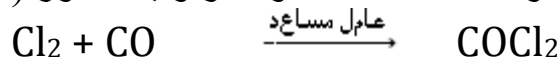
أول أكسيد الكربون عامل مختزل جيد يستطيع أختزال الكثير من الاكاسيد الى عناصر ذاتها .



كما يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً فورمات الصوديوم .



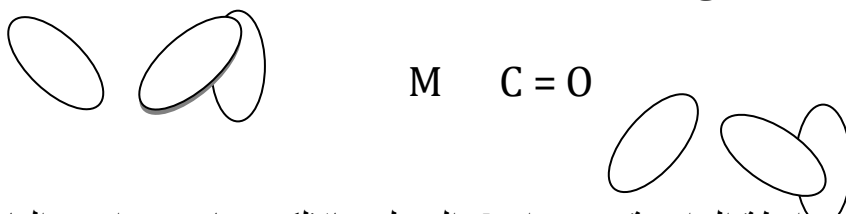
ويتفاعل مع الكلور فى وجود عامل مساعد مكونا كربونيل الكلور (النوسجين)



ويتميز CO بقدرته على منح زوج من الالكترونات لتكوين رابطة تناسيقية مع الكثير من العناصر الانتقالية . ويمكن تفسير ذلك بتوضيح التركيب الالكترونى لجزئ CO حسب نظرية المدارات الجزيئية (MO) وحيث أن العدد الذرى للكربون 6 والاكسجين 8 فيكون لدينا 14e يتم توزيعها كالتالى : -
رتبة الرابطة = عدد الالكترونات فى المدارات الرابطة - عدد الالكترونات فى المدارات المضادة للربط

2

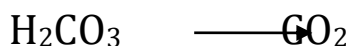
∴ رتبة الرابطة = $\frac{10 - 4}{2} = 3$ (رابطة ثلاثية واحدة) ∴ (سيكما واثنان منها باء)
∴ أول أكسيد الكربون $\text{C} = \text{O} : \text{C} :: \text{O} :$ والرابطة فلز - كربون تمثل بالآتى : -
 $\text{M} \leftarrow \text{C} = \text{O}$ يحدث تداخل بين مدار d للفلز ومدار p للكربون معطيا $\text{M} \equiv \text{C} = \text{O}$ وهو ما يسمى بالرابطة الراجعة (back bonding) ويرمز لها $P\pi - d\pi$ ويمكن تمثيلها بالآتى : -



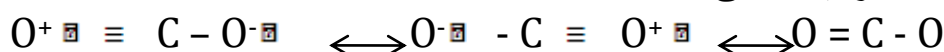
(الرابطة الراجعة بين مدار d الممتلئ بالالكترونات ومدار p الفارغ لذرة الكربون)

ثانياً : ثانى أكسيد الكربون CO₂ :

يحضر ثانى أكسيد الكربون بتأثير الأحماض المخففة على الكربونات او بحرق الكربون فى وفرة من الهواء ويعتبر ثانى أكسيد الكربون اندريد حمض الكربونيك H₂CO₃ وله خواص حمضية .



يتميز CO₂ بالتركيب الآتى :



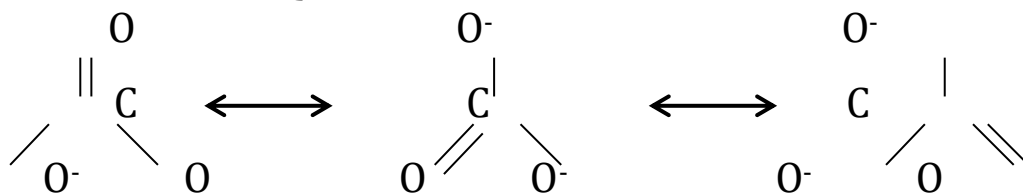
وكذلك يمكن تمثيل حمض الكربونيك H₂CO₃ او الكربونات هو Sp³⁻² كالاتى : -

C in G.S

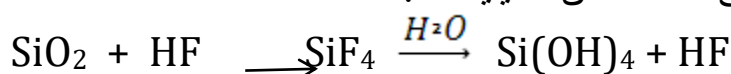
C in E.S CO₃⁻² أو H₂CO₃

ذرة الكربون تكتسب اربعة الكترونيات لتكوين اربعة روابط

ملحوظة : تهمل رابطة π من التهجين وبالتالي يكون نوع التهجين sp^2 .



ويكون عنصر السيليكون اكسيدان هما SiO₂, SiO وتسمى السيليكا وتتفاعل مع HF ويستخدم هذا في الكشف عن السيليكات .



وتتفاعل كذلك السيليكا مع هيدروكسيد الصوديوم مكونه سيليكات .



تحضر اليليكاجل بتسخين حمض السيليك Si(OH)₄ فيفقد اغلب ماؤه ويتميز الناتج بسطح كبير وقدرته كبيره على امتزاز الغازات وبخار الماء كما يستخدم كعامل مساعد في بعض التفاعلات الكيميائية .

وتستخدم السيليكا في صناعة المكونات الضوئية مثل العدسات والمنشور لانها منفذة للضوء المرئى وفوق البنفسجية .

أما بقية الاكاسيد لعناصر هذه المجموعة GeO₂, SnO₂, PdO₂ لها خاصية حمضية قليلة وتذوب في القلويات مكونة جرمينات ، وستتات ، وبلمات [Pb]⁻² [Sn(OH)₆], [Ge(OH)₄], [OH]₆⁻² والجرمينات لها نفس شكل السيليكات . اما الاكاسيد الاحادية لكل من الجرمانيوم والقصدير فلها صفات حمضية واخرى قاعدية والصفة الاخيرة تزداد بزيادة الوزن الذرى ويمكن توضيح هذه العلاقة بان اكسيد الجرمانيوم له صفة حمضية بينما اكسيد القصدير واكسيد الرصاص فلهما خواص مترددة وتزداد ثبات حالة التأكسد الثنائية كلما اتجهنا الى اسفل المجموعة (اى أن Pd²⁺ اكثر ثباتاً واستقراراً عن بقية عناصر المجموعة في حالة التأكسد الثانية) .

السيليكات : - Silicates

تحضر السيليكات بالطرق الاتية : -



سيليكات الصوديوم هي السيليكات الوحيدة التي تذوب بالرغم من قوة الرابطة بين Si-O ونوع التهجين في السيليكات (SiO₄)⁻⁴ هو SP³ .

Si in E.S

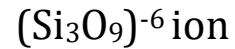


تكتسب اربعة الكترولونات من اربعة ذرات اكسجين
تقسيم السيليكات :-

(1) الارثوسيليكات (Orthosilicates $(\text{SiO})^{-4}$)

(2) البيروسيليكات (Pyrosilicates $(\text{Si}_2+\text{O}_7)^{-6}$) وفيها يرتبط وحدتين من $(\text{SiO})^{-4}$ من خلال ذرة الاكسجين .

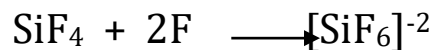
(3) السيليكات الحلقية (Cyclic silicates $(\text{SiO}_3)^{-2n}$) وفيها يتم الارتباط من خلال ذرتين اكسجين



(4) السيليكات المكونة لسلسلة Choin silicates $(\text{SiO}_3)^{-2n}$ وفيها يتم الارتباط من خلال ذرتين اكسجين لكنها تكون سلسلة وليست حلقة كما في (3) .

سلسلة $(\text{SiO}_3)^{-2n}$
(5) تكوين المتراكبات :-

من المعلوم ان قدرة العنصر على تكوين متراكبات تعتمد على ان يكون شحنة صغيرة ويحتوى على مدارات فارغه ولا يستطيع الكربون ان يكون متراكباً وبقية عناصر المجموعة تستطيع ان تكون متراكبات لاحتوائها على مدار d وزيادة رقم التناسق من 4 إلى 6 مثل السيليكون .



ويتضح من المترابك من خلال عملية التهجين التالية :-

Si in G.s

السيليكون فى الحالة العادية

Si in E.S

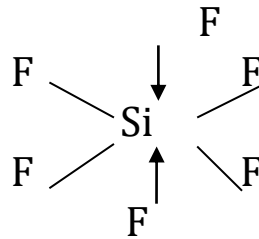
اليلكون فى الحالة المثارة

SiF₄

ذرة السيليكون تكتسب اربعة الكترونات من اربعة ذرات فلور

[SiF₆]⁻²

تساهم ذرتين فلور بزوجين من الالكترونات مكوناً رابطتين تناسقيتين
Sp³d² ويكون لهذا النوع من التهجين الشكل الثمانى اوجه :

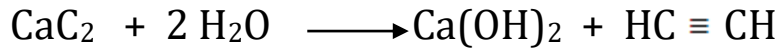


(6) الكربيدات :

الكربيدات هى مركبات الكربون مع عناصر اخرى اقل منه فى السالبية الكهربية ولا تتضمن هذه المركبات تلك التى تحتوى على ذرات X , P , S , O ,N وتنقسم الكربيدات الى ثلاثة أقسام رئيسية هى :

(أ) الكربيدات الايونية او شبيهة الاملاح :

وهذه الكربيدات هى التى تتكون من اتحاد الكربون بعناصر المجموعة الاولى والثانية والثالثة وهى جميعها تحتوى على ايون الكربيد -C=C- وتتفاعل هذه الكربيدات مع الماء ويتصاعد الاسيتيلين ولذلك سميت اسيتيلينات .



(ب) الكربيدات البينية :

غالبا ما تكون هذه الكربيدات بواسطة العناصر الانتقالية وخاصة عناصر الكروم والمنجنيز والحديد و تتميز بصلابة ودرجة انصهار مرتفعتين ويشغل الكربون فى هذه المسافات البينية للبلورة الفلزية دون ان يشوه البلوره

(ج) الكربيدات التساهمية :

يعتبر كربيد السيليكون وكربيد البورون من اهم الكربيدات فى هذا النوع حيث تتميز كربيد السيليكون بصلابة عالية جدا - خمول كيميائى - عدم القدرة على الانصهار ويسمى الكربورانديوم . ويتميز كربيد البورون بصلابة اعلى من تلك التى للسيليكون ويستعمل اساسا كمادة واقية من النشاط الاشعاعى .

المجموعة الخامسة
Group V

العنصر	الرمز	العدد الذرى	التوزيع الالكترونى	حالات التأكسد
النيتروجين	N	7	[He]2S ² 2p ³	1,2,3,4,5
الفوسفور	P	15	[Ne] 3S ² 3p ³	3,(4),5
الزرنيخ	AS	33	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	3,5
الانتيمون	Sb	51	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	3,5
البزموت	Bi	83	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	3,(5)

الخواص العامة :

- (1) تحتوى ذرات هذه العناصر على خمسة الكترونات فى مدارها الخارجى وعند دخول هذه العناصر فى التفاعلات الكيميائية فانه نادراً ما تعطى هذه العناصر خمس الكترونات (فيما عدا بعض مركبات الزرنيخ والانتيمون والبزموت) وايضا ليس من السهل عليها ان تكتسب ثلاثة الكترونات ليصبح تركيبها مماثل لاقرب غاز خامل وبالتالي فانها تسلك سلوك اخر اذ يزداد ميل زوج الكترونات S الى الخمول بزيادة العدد الذرى . ففى حالة التأكسد بداية من + 1 فى N₂O الى +5 فى حمض النيتريك HNO₃ , N₂O₅ .
- (2) تزداد الصفة الفلزية لهذه العناصر كلما زاد الحجم الذرى وتقل فى نفس الاتجاه الصفة اللافلزية . النيتروجين لا فلز وكذلك الفوسفور ، وعنصرى الزرنيخ والانتيمون من اشباه الفلزات وعنصر البزموت فلز . وتتميز الاكاسيد العادية لكا من النيتروجين والفوسفور بانها ذات حمضية قوية بينما As , Sb مترددة واكاسيد Bi قاعدية .

- (3) تقل السالبة الكهربائية في الاتجاه الى اليمين وتزداد بطبيعة الحال الخاصية الكهروموجبة في نفس الاتجاه .
- (4) يختلف النيتروجين عن باقي عناصر المجموعة فهو غاز جزئية ثنائي الذرة وترتبط ذرتي النيتروجين في الجزيء برابطة ثلاثية ($N = N$) وهي في هذه الحالة رابطة شديدة الثبات . وهاليدات النيتروجين غير ثابتة ولا يكون النيتروجين مترابطة نظراً لأن المدار السابق للاخير لا يحتوى على اكثر من 8 الكترونات ولذلك لا يقبل زوج الالكترونات بينما باقى العناصر تحتوى على مدار فرعى d غير مشغول وبالتالي ففي استطاعتها تكوين مترابطة . كما يكون النيتروجين العديد من الاكاسيد مثل N_2O , NO , N_2O لهذه الاكاسيد نظير في العناصر الاخرى .

المركبات الهامة لهذه العناصر : -

- (1) الهاليدات : تكون جميع عناصر هذه المجموعة هيدريدات متطايرة لها الرمز MH_3 وتقل سهولة التكوين والميل لاستعمال زوج الالكترونات لتكوين روابط تناسقية وسهولة احلال ذرات الهيدروجين بمجموعات اخرى وذلك من NH_3 . BiH_3 ونظراً لأن صفة الكهروسالبية لهذه العناصر تقل بزيادة الوزن الذرى . كذلك نجد ان NH_3 قاعدة جيدة ، PH_3 قاعدة ضعيفة وبالتالي فاننا نتوقع ان المركب ASH_3 ليس له خواص قاعدية وخواص حمضية يصعب الكشف عنها .
- جزئ النشادر يمكن تمثيله بالصيغة $H : N : H$ مما يظهر انه جزئ قطب يحتوى على زوج من الالكترونات يعرف بالزوج المنفرد او الحر بحيث يمكن ان يتصل بايونات بعض الفلزات وخصوصاً فلزات العناصر الانتقالية برابطة تساهمية ايونية (تناسقية) ويكون نوع التهجين sp^3 هو AH_3 ويكون الشكل الفراغى رباعى الاوجه مع وجود زوج من الالكترونات الحرة من النيتروجين كالاتى :

N in G.S

ذرة السيليكون تكتسب اربعة الكترونات من اربعة ذرات فلور

NH_3

ذرة النيتروجين تكتسب ثلاثة الكترونات ثلاث ذرات

هيدروجين

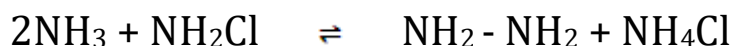
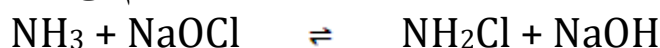
وهذا الشكل الرباعى الاوجه مشوها نتيجة لوجود زوج الالكترونات الحر الذى يتنافر مع الكترونات الروابط وتقل الزاوية من 159° الى 156° فى حالة جزئ النشادر . وكلما قلت سالبية العنصر مثل PH_3 , AH_3 , SbH_3 كلما زاد التشويه وتصل الزاوية فى الشكل الرباعى الاوجه المشوه الى 91° فى حالة SbH_3 يكون النيتروجين هيدريدات عديدة نلخصها فيما يلى : -

حالات التأكسد	الرمز	الاسم
-3	NH ₃	الامونيا
-2	N ₂ H ₄	هيدرازين
-1	NH ₂ OH	هيدروكسيل امين

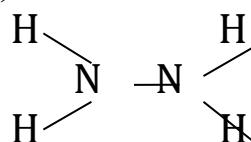
يستخدم الهيدرازين حاليا كوقود للصواريخ وهو مركب قلوى يكون نوعين من الاملاح كالاتى :-



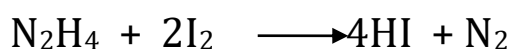
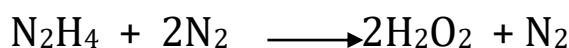
ويحضر الهيدرازين باكسدة الامونيا بهيبو كلوريت الصوديوم فى المحلول المائى



ويشبه الهيدرازين فى تركيبه فوق اكسيد الهيدروجين (H₂O₂)



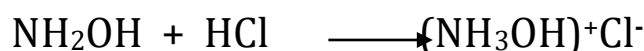
والهيدرازين عامل مختزل قوى فى المحاليل القلوية .



يكون الهيدروجين ايضا حمض الهيدرازيك HN₃ وهو مركب متبخر فى الحالة النقية ولكنه ثابت فى المحاليل المائية وهو حمض ضعيف واملاحه تسمى ازيدات ويمكن تحضير ازيد الصوديوم بالتفاعل بين اكسيد النيتروز (N₂O) ف ظروف لا مائية .



اما الهيدروكسيل امين فهو قاعدة اضعف من الامونيا ويستعمل اساسا كعامل مختزل قوى .



(2) المركبات الاكسجينية (الاكاسيد)

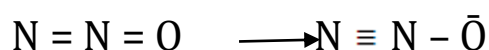
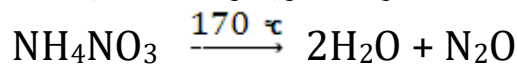
يكون النيتروجين اكاسيد عديدة القليل منها بالاكسجين متعادل والزيادة منها بالاكسجين حمضى ويبين الجدول الاتى الاكاسيد المختلفة للنيتروجين .

الصيغة	رقم التأكسد	الاسم
N ₂ O	1	اكسيد النيتروز
NO	2	اكسيد النيتريك
N ₂ O ₃	3	سيس اكسيد النيتروجين
NO ₂	4	ثانى اكسيد النيتروجين
N ₂ O ₅	5	خامس اكسيد النيتروجين

(N ₂ O ₆) NO ₃	6	ثالث اكسيد النيتروجين (ثنائي النيتروجين سداسي الاكسيد)
--	---	--

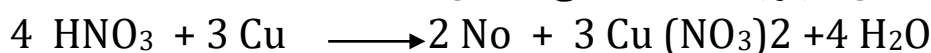
- اكسيد النيتروز : N₂O

مركب ثابت حامل نسبياً يسمى الغاز الضاحك وكثيره استنشاقه تسبب التخدير ويحضر بتسخين نترات الامونيوم حتى 170 ° درجة مئوية وهذا الاكسيد متعادل .

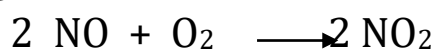


(2) اكسيد النيتريك : NO

اكسيد النيتريك غاز له لون وترجع اهميته التجارية في تحضر حمض النيتريك ويحضر في المعمل بتأثير حمض النيتريك المخفف على النحاس .



ويتأكسد بسهولة مكوناً ثاني اكسيد النيتروجين NO₂ ذو اللون البني .

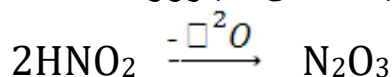


كما يكون الغاز مركبات النتروزيل بالتفاعل المباشر مع بعض المواد مثل الكلور

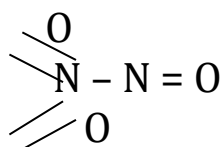
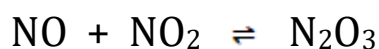


(3) سيس أوكسيد النيتروجين : N₂O₃

هذا الاكسيد حمضي ويعتبر اندريد لحمض النيتروز HNO₂



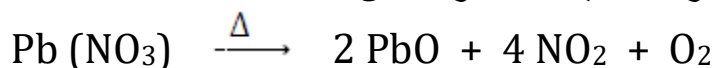
ويمكن تحضيره بتكثيف NO₂, NO سوياً عند - 20 ° درجة مئوية .



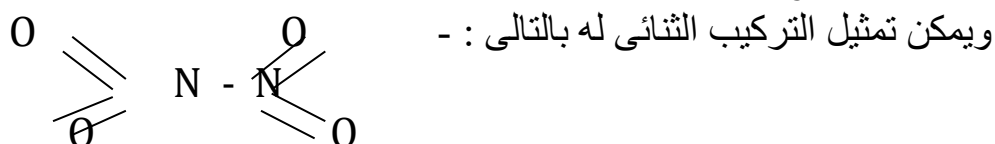
ويمكن تمثيل التركيب البنائي له كالتالي :-

(4) ثاني اكسيد النيتروجين : N₂O₄, NO₂

هو غاز سام محمر يتحول بسهولة الى سائل ثم الى مادة صلبة لا لون لها ويحضر بتسخين نترات الفلزات الثقيلة مثل الرصاص .



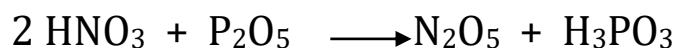
ويعتبر ثانى اكسيد النيتروجين عامل مؤكسد قوى يذوب فى الماء مكوناً حمض النيتروز والبترويك



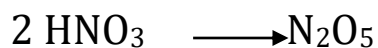
NO_2 يتحول الى N_2O_4 لان طاقة الرنين (Resonance energy) غير كافية لمنع تحوله جزيئين (N_2O_4) ويعتبر NO_2 له خواص بارامغناطيسية اما N_2O_4 فله خواص ديامغناطيسية .

(5) الاكسيد ثنائى النيتروجين خماسى الاكسجين (N_2O_5)

يحضر هذا الاكسيد بواسطة خماسى اكسيد الفوسفور (P_2O_5) عن طريق انتزاع الماء من حمض البتريك



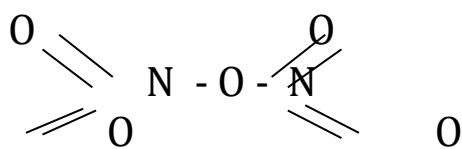
وهذا الاكسيد يعتبر اندريد لحمض البتريك .



وتفكك N_2O_5 الى ثانى الاكسيد والاكسجين

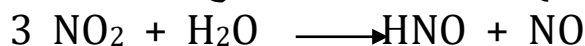


ويمكن تمثيل التركيب الثنائى له بالتالى :-

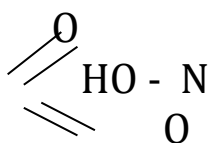


ودلت التجارب على أنه مركب ايونى يحتوى على ايونات NO_2 , NO_3 ولذلك يسمى الاكسيد بنيترونيوم نترات .

حمض البتريك (HNO_3) يحضر بتفاعل NO_2 مع H_2O :



ويمكن تمثيل التركيب الثنائى له بالتالى :-



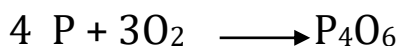
ويتميز ايون NO_3^- فى وجود ايون H^+ بانه عامل مؤكسد قوى حيث يوجد فى اعلى حالات التأكسد (+5) ونوع التهجين فى ايون NO_3^- هو SP^3 مثل حمض اليوتيك وكذلك فى ايون NO_2^- ايضا SP^3 .

أكاسيد الفوسفور :

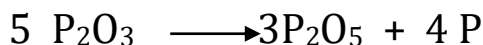
يكون الفوسفور ثلاثة انواع من الاكاسيد هى (1) P_2O_3 الذى يوجد متجمع على هيئة P_4O_6 هو 3 . (2) PO_2 ويوجد متجمع على هيئة (PO_2) ورقم التأكسد 4 . (3) P_2O_5 يوجد متجمع على هيئة P_2O_{10} ورقم التاكسد فيه 5 .

أولا : ثالث أكسيد الفوسفور P_4O_6

يحضر هذا الاكسيد بامرار الاكسجين تحت ضغط منخفض على فوسفور ابيض



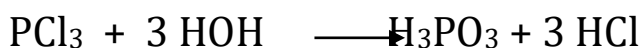
ويتكك ثالث الاكسيد بالحرارة ويعطى خامس الاكسيد والفوسفور



ويذوب P_2O_3 فى الماء البارد مكونا حمض الفوسفور H_3PO_3



كما يمكن تحضيره ايضا بالتحلل المائى لثالث كلوريد الفوسفور (تحضير حمض الفوسفورز)

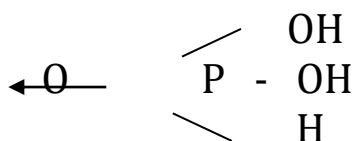


حمض الفوسفورز : H_3PO_3

حمض الفوسفورز يتحلل بالحرارة الى الفوسفين وحمض الفسفوريك .



يوضح الرسم الاتى التركيب البنائى للحمض .

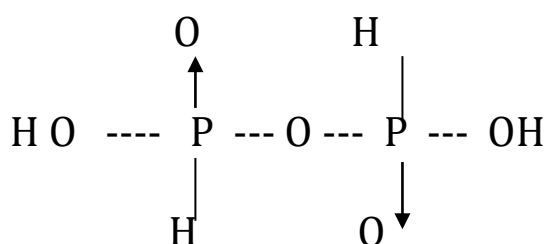
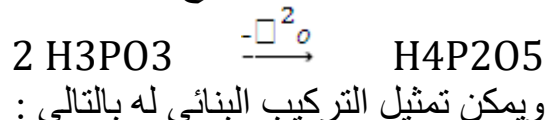


ومنه يتضح أن جزئ H_3PO_3 لا يحتوى سوى على مجموعتين OH

ويمكن استبدال الهيدروجين في مجموعتين OH لا قابل للتحلل وبالتالي لا يكون سوى ملحين هما M_2HPO_3 , MH_2PO_3 ويوضح هذا ان الحمض ثنائي القاعدية . والرابطة P - H - توضح ان للحمض خاصية الاختزال .

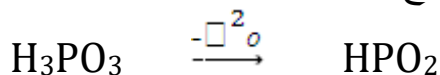
حمض البيروفسفورز : $H_4P_2O_5$

يحضر هذا الحمض بانتزاع جزئ ماء من جزئين من حمض الفوسفوروز .



حمض الميتا فوسفور : HPO_3

يحضر هذا الحمض بانتزاع جزئ ماء من حمض الفوسفوروز .



ويمكن تمثيله بالشكل الاتي : -

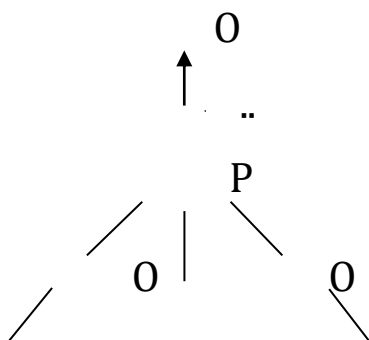


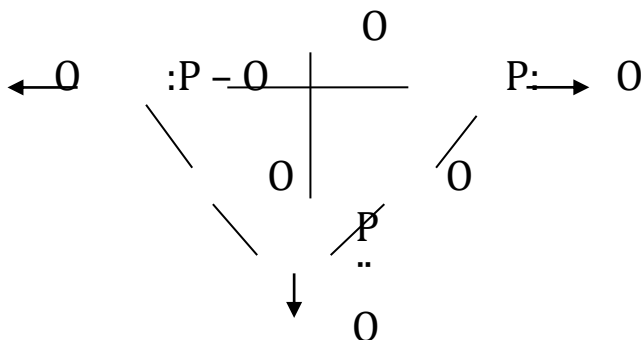
خامس أكسيد الفوسفور : P_4O_{10}

يوجد خامس اكسيد الفوسفور متجمع بالصيغة P_2O_{10} ويحضر بحرق الفوسفور في كمية وافرة من الهواء .

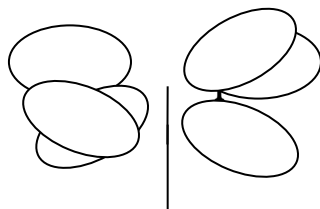
ويمكن تمثيله بالشكل الاتي :

ونلاحظ في هذا التركيب ان كل جزئ ذرة فوسفور (P) تكون رابطة تناسيقية بأعطاء زوج من الالكترونات الى ذرو الاكسجين

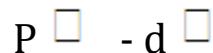




وبقياس طول الرابطة $P - O$ يتضح ان هذه الرابطة التناسيقية اقل من الرابطة الاحادية وتفسر هذه الظاهرة $P \square - d \square$ (اربطة الراجعة) بسبب التداخل بين مدار P المليئ بالالكترونات في الاكسجين ومدار d الفارغ لذرة الفوسفور . وهذه الرابطة الراجعة تشبه الرابطة الموجودة في الكربونيلات .



المدارات المتداخلة في الرابطة الراجعة

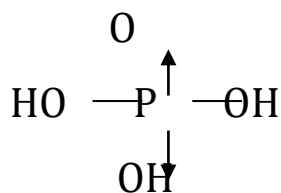


حمض الفوسفوريك : H_3PO_3

يحضر هذا الحمض باضافة كمية كبيرة من الماء الى خامس اكسيد الفوسفور

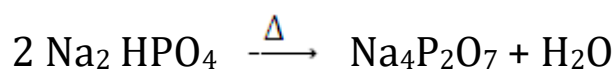


ويمكن تمثيل حمض الفوسفوريك بالصيغة الاتية :-

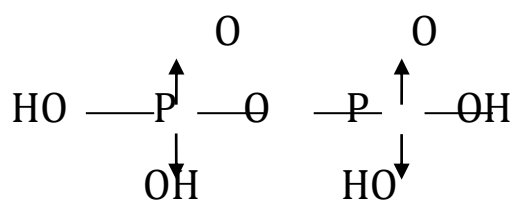


ونوضح تكوين الفوسفوريك من خامس اكسيد الفوسفور بالمعادلات الاتية :

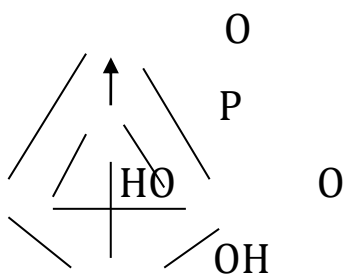
ونظراً لاحتواء جزئ حمض الفوسفوريك على ثلاثة ذرات هيدروجين مرتبطة بذرة فوسفور عن طريق ثلاثة ذرات اكسجين ولذا فان لهذا الحمض خواص حمضية ولذلك فحمض الفوسفوريك حمض ثلاثي القاعدية ويكون ثلاثة انواع من الاملاح مثل M_2HPO_4 , M_3PO_4 , MH_2PO_4 وتقل ذوبانية الاملاح كلما زاد عدد ذرات الهيدروجين المستبدلة .
وبتسخين الفوسفات الثنائية تتحول الى بيروفوسفات كالآتي :-



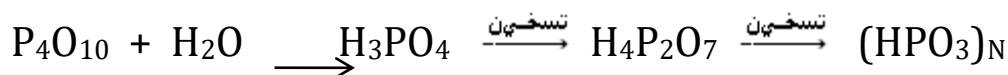
وحمض البيرونوفسفوريك له التركيب الآتي :-



وحمض ثالث حمض الفوسفوريك له التركيب البنائي الآتي :-



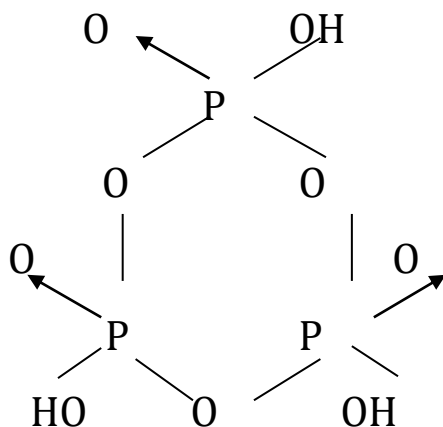
والتميو الكامل لخامس اكسيد الفوسفور يتحول الى الميتافوسفوريك (حمض) كالآتي :-



شديد

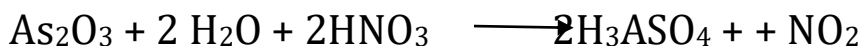
بسيط

وحمض الميتافوسفوريك يوجد متجمع في ثلاثة أو أربعة جزيئات $(\text{HPO}_3)_N$



أكاسيد الزرنيخ والانتيمون والبيزموث :

يحترق الزرنيخ في الاكسجين مكوناً الاكسيد As_2O_3 بأكسدة الاكسيد الثلاثي بحمض النيتريك المركز. ويحضر حمض الزرنيخيك H_2AsO_4 بالطريقة الآتية :-

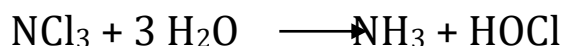


أكاسيد الانتيمون اقل حموضة من اكاسيد الزرنيخ فأكسيد الانتيمون الثلاثي Sb_2O_3 لا يذوب في الماء . ولكنه يذوب في القواعد مكونا انتيمونيت NaSbO_2 .

تزداد الصيغة الفلزية في البيزموث عنها في العناصر السابقة لذا يعتبر ثالث اكسيد البيزموث متردد بالرغم من انه يذوب بسهولة في الاحماض والقواعد المركز . ويبدل ذلك على زيادة الصفة القاعدية .

(3) الهاليدات :-

يكون النيتروجين هاليدات التي تعتبر نواتج استبدال الهيدروجين في الامونيا وغالبية هذه المركبات متبخرة NCl_3 يتحول الى امونيا بالتميم كالاتى :-



والنتروجين لا يستطيع ان يكون خماسى الهاليد نظراً لعدم وجود مدار d ويكون ثلاثى الهاليد فقط .

تنمياً هاليدات الفوسفور مكونة هاليد النيتروجين وحمض اللافلز (سواء الثلاثية او الخماسية)



نوع التهجين فى PCl_5 هو SP^3d ويكون الشكل الفراعى له مثلث هرمى .

P in G.S

P in E.S

P in PCl_5

يذوب SbCl_3 (كلوريد الزرنيخ) فى حمض الهيدروكلوريك مكوناً $[\text{SbCl}_5]$, $[\text{SbCl}_6]^{-2}$, وعند تخفيف هذه المحاليل يحدث تحلل مائى ويترسب كلوريد الانتيمون SbCl . $[\text{SbCl}_4]^{-2}$, $[\text{SbCl}_7]$.

المجموعة السادسة

Group VI

العنصر	الرمز	العدد الذرى	التوزيع الالكترونى	حالات التأكسد
الاكسجين	O	8	$[\text{He}]2\text{S}^22\text{p}^4$	2
الكبريت	S	16	$[\text{Ne}] 3\text{S}^23\text{p}^4$	2,4,6
اسيليوم	Se	34	$[\text{Ar}]3\text{d}^{10} 4\text{S}^2 4\text{p}^4$	2,4,6
النيلزيوم	Te	52	$[\text{Kr}] 4\text{d}^{10} 5\text{S}^2 5\text{p}^4$	2,4,6
البولونيوم	Po	84	$[\text{Xe}] 4\text{f}^{14} 5\text{d}^{10} 6\text{S}^2 6\text{p}^4$	2,4,6

الخواص العامة :

- (1) الاكسجين والكبريت لا فلزان تبدأ الصفات الفلزية بعدها فى الظهور ابتداءً من العنصر السيلينيوم والتيليريوم وعنصر البولونيوم فلز حقيقى .
- (2) تقل السالبية الكهربائية للعناصر فى الاتجاه الى التيليريوم وعموماً فهى أقل من تلك للهالوجينات وتزداد بطبيعة الحال الخاصية الكهروموجبة فى نفس الاتجاه .
- (3) تحتوى عناصر المجموعة على مدار خارجى يحتوى على ستة الكترونات . ونلاحظ ان تكافؤ الاكسجين لا يزيد عن (2) ويرجع ذلك الى ان الغلاف الثانى محدد بثمانية الكترونات ويلزم طاقة عالية لاثارة الالكترونات لغلاف اعلى ن اما العناصر الاخرى تحتوى على مدار d وبالتالي تستطيع تكوين روابط أربعة أو ستة وذلك عن طريق الالكترونات المقررة وتقل ثبات حالة التأكسد القصوى بزيادة العدد الذرى وتظهر حالات التأكسد (+4) خواص مؤكسدة واخرى مختزلة ولكن فى حالة التأكسد +6 تكون المركبات عوامل مؤكسدة فقط .

	S	P	d
الذرة فى الحالة العادية G.S	$\boxed{=}$	$\boxed{=}$ \uparrow \uparrow	$\boxed{}$ $\boxed{}$ $\boxed{}$ $\boxed{}$ $\boxed{}$

(1) فى هذه الحالة يوجد الكترونات مفرداته يكونان رابطتين (تهجين Sp^3)

الذرة فى الحالة المثارة E.S	$\boxed{=}$	\uparrow \uparrow \uparrow	\uparrow $\boxed{}$ $\boxed{}$ $\boxed{}$ $\boxed{}$
--------------------------------	-------------	----------------------------------	--

(2) فى هذه الحالة اربعة الكترونات مفردة تستطيع تكوين أربع روابط (تهجين d Sp^3)

فى الحالة اثاره اكبر	\uparrow	\uparrow \uparrow \uparrow	\uparrow \uparrow $\boxed{}$ $\boxed{}$ $\boxed{}$
----------------------	------------	----------------------------------	---

(3) فى هذه الحالة ستة الكترونات مفردة تستطيع تكوين ستة روابط (تهجين Sp^3d^2)

(4) تشبه عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيليريوم بعضها البعض فى تكوين وخواص الهيدريدات والاكاسيد والاحماض الاكسجينية فمثلا :

(أ) الهيدريدات : -

مكونة هيدريدات غازية فى خواصها لها رائحة غير مقبولة يقل ثباتها بزيادة الوزن الذرى كما تزداد الخواص الحمضية بزيادة العدد الذرى ويرجع ذلك لكبر حجم الذرة .

(ب) الاكاسيد : -

جميع العناصر لثلاثة تكون اكاسيد من النوع MO_2 مثل SO_2 , SeO_2 , TeO_2 ولها خواص حمضية وتزداد الصفة الحمضية وثبات الجزئ بزيادة الوزن الذرى .

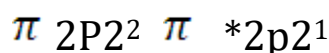
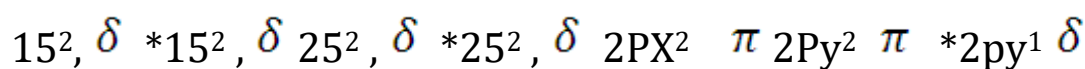
(ج) الاحماض الاكسجينية : -

تكون عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيلوريوم احماض اكسجينية متشابهة وكذلك املاح فلزية متشابهة . (5) يزداد ميل العناصر لتكوين مترابطات ايونية زيادة العدد الذرى .

(6) يقل ثبات المركبات المحتوية على حالات تأكسد قصوى وذلك بزيادة العدد الذرى .

الصيغة الالكترونية لجزئ الاكسجين : -

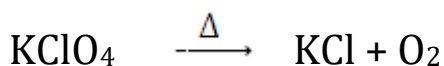
دلت الدراسات على ان جزئ الاكسجين يحتوى على رابطة مزدوجة وله خواص بارامغناطيسية مما يؤكد وجود الكترون منفرد على كل ذرة من الذرتين وتطبيق نظرية المدارات الجزيئية على جزئ الاكسجين ويتضح الاتى : -



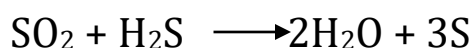
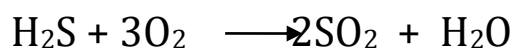
جزئ الاكسجين به 16 الكترون والمدارات الغير رابطة كلا منها يحتوى على الكترون مفرد فى اتجاه مغرلى واحد ولهذا السبب يعتبر الاكسجين له خاصية بارا مغناطيسية وليست ديامغناطيسية .

تحضير الاكسجين والكبريت :

يحضر الاكسجين بالتكسير الحرارى لكلورات البوتاسيوم او بالتحليل الكهربى للماء .

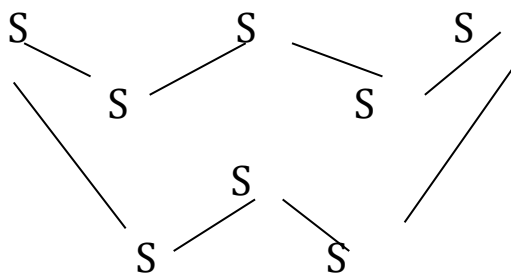


ويحضر الكبريت بالطريقة الاتية :

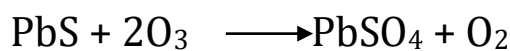


يشبه الكبريت الاكسجين فى احتواء غلافه الخارجى على ستة الكترونات تكافؤ وهو لا فلز يلى الهالوجينات والاكسجين والنيتروجين فى السالبية الكهربية . ويختلف عن الاكسجين فى انه اعلى رقم تناسق هو (6) وترجع اقصى حالة ثبات له الى التهجين sp^3 .

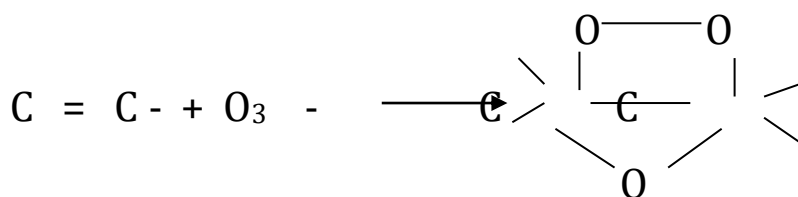
ويختلف الكبريت عن الاكسجين فى قدرته على تكوين سلاسل وحلقات يصل عدد ذرات الكبريت فيه الى (8) ويكون شكل الذرات فيها على هيئة زج - زاج كالتالى :



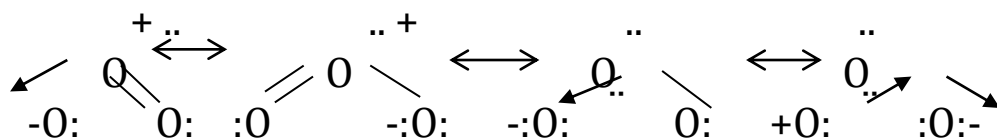
يوجد الاكسجين ايضا فى حالة **على** هيئة جزئى الاوزون (O_3) وهو غاز يشبه فى رائحته رائحة السمك وتبلغ كثافته مره ونصف كثافة الاكسجين ويذوب فى الماء ويتحلل ببطئ فى درجات الحرارة العادية مكونا الاكسجين O_2 و $2O_3$ وهو يتفاعل مع المواد الاخرى كعامل مؤكسد قوى كالآتى :-



ويتفاعل مع المواد العضوية الغير مشبعة (الاوليفينات) ويكون مركبات تسمى الاوزنيدات



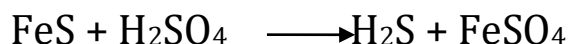
ويعتقد انه تركيب جزئى الاوزون عبارة عن تهجين رنينى يسود فيه التركيبى الاوليين .



المركبات الهامة لعناصر المجموعة :-

(1) الهيدريدات :-

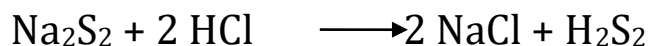
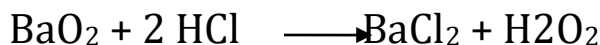
تكون جميع العناصر هيدريدات متطايرة H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , H_2PO وتحضر الهيدريدات بتأثير الكبريتيدات والسيلينيدات والتيلوريدات .



تتميز الهيدريدات عدا (H_2O) بانها سامة ولها رائحة غير مستحبة ويزداد تطايرها من H_2O الى H_2S ثم يقل التطاير بعد ذلك اما الماء فضعيف التطاير نظرا لوجود جزيئاته متجمعة برابطة هيدروجينية والهيدريدات احماض ضعيفة تزداد الصفة الحمضية فيها من H_2O الى H_2Te وكلما زادت حمضية الهيدروجين في الهيدريد كلما زاد ثبات الاملاح المتكونة منها الاكاسيد والكبريتيدات والسيلينيدات والتيلوريدات .

يكون الاكسجين الى جانب H_2O فوق اكسيد الهيدروجين (H_2O_2) $H-O-H-O$ ويكون الكبريت الى جانب H_2S المركبات التالية H_2S_3 , H_2S_4 , $(H-S-S-H)$.

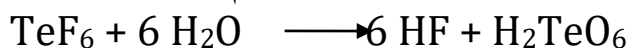
$(H-S-S-S-H)$ يشبه H_2O_2 المركب H_2S_2 في التركيب ويحضران بطرق متشابهة وهي اضافة حمض الى فوق اكسيد او فوق كبريتيد .



لم يعرف للان الهيدريدات العنصرية للسيلينيوم بالرغم من ان املاحها قد عرفت .

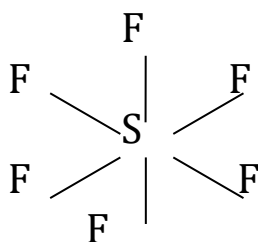
(2) الهاليدات :-

يكون الفلور مركبات سداسيه مع S , Se , Te وذلك بالاتحاد المباشر والمركبات الناتجه جميعها غازات ويزداد نشاط هذه الفلوريدات في الاتجاه الى التيليريوم عندما يتحد مع الفلور ليكون TeF_6 يتمياً وذلك لكبر ذرة التيليريوم .

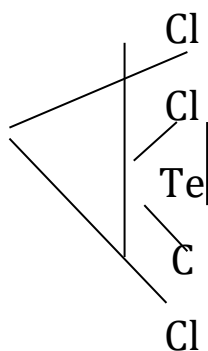
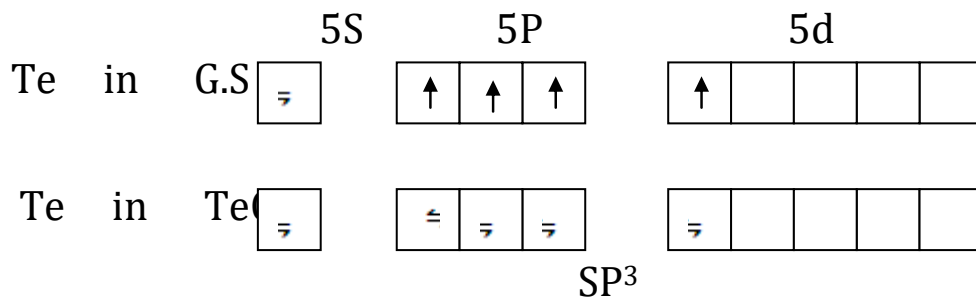


يكون نوع التهجين في الهالوجينات السداسية SP^3d^2 ويكون الشكل ثمانى الواجه كالآتى :-

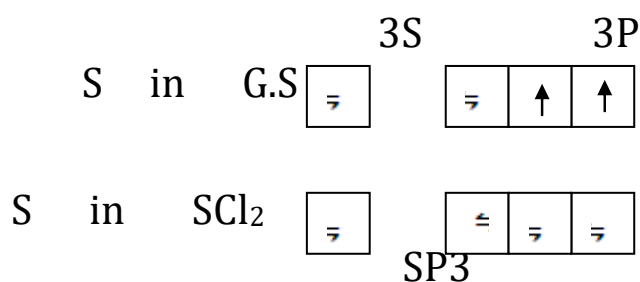
	3S	3P	3d
S in G.S	\uparrow	\uparrow \uparrow \uparrow	
S in E.S	\uparrow	\uparrow \uparrow \uparrow	\uparrow \uparrow
S in SF6	\uparrow	\uparrow \uparrow \uparrow	\uparrow \uparrow



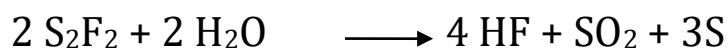
٢. نوع التهجين SP^3d^2 ويكون الوجه ثمانى الواجه .
عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيلوريوم والبولونيوم تكون كلوريدات رباعية بالاتحاد المباشر بالكلور . رباعى كلوريد الكبريت (SCl_4) مركب غير ثابت اما باقى المركبات فهى مركبات صلبة يكون التهجين فى الهاليدات الرباعية SP^3d حيث تحتوى هذه العناصر على اربعة الكترونات مفردة فى استطاعتها ان تكون اربعة روابط مع اربع رات كلور كالاتى :-



يعتبر المركب SCl_2 اكثر الهاليدات انتشاراً ويحضر بتشبع S_2Cl_2 بغاز الكلور ويوضح التهجين التالى ذرة الكبريت فى حالتها العادية حيث يحتوى على الكترونان مفردين فى استطاعتها تكوين رابطتين مع ذرتان كلور ويكون نوع التهجين Sp^3 .

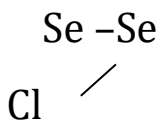


الهاليدات الاحادية Se_2 , Br_2 , Cl_2 , S_2F_2 تتكون باتحاد الكبريت والسيلينيوم مع الهالوجينات وليس لها ثبات كيميائى فى تميل التميؤ والاكسدة والاختزال الذاتية .



Cl

يشبه Se_2Cl_2 فى تركيبه H_2O_2



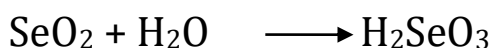
(3) الاكاسيد :-

(أ) الاكاسيد الثنائية تحضر بحرق العنصر فى الهواء وتختلف فى خواصها فبينما نجد SO_2 غاز نجد ان SeO_2 صلبه متطايرة ، TeO_2 مادة صلبه غير متطايرة . ولدى SeO_2 القدرة على تكوين سلاسل طويلة .

يذوب SO_2 فى الماء ومحلوله حمضى ضعيف ويستخدم فى تحضير الكبريتيك وحمض الكبريتور .



وكذلك يذوب SeO_2 فى الماء ليكون H_2SeO_3 ولكن TeO_2 لا يذوب فى الماء .



SO_2 له التركيب وتنتج من

$$\begin{array}{c} \text{O} : \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{O} : \end{array}$$

ورالرابطه المندرجة $\text{S} = \text{O}$ هى رابطة راجعة $\text{d} - \text{p}$

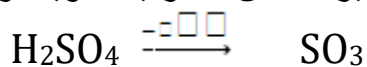
تداخل مدار p لذرة الاكسجين مع مدار d الفارغ لذرة الكبريت ويكون نوع التهجين فى SO_2 هو SP^2 كالاتى :-

		3S	3P	3d
S in G.S	\square	\square	$\square \uparrow \square \uparrow$	$\square \square \square \square \square$
S in E.S	\square	\square	$\square \uparrow \square \uparrow \square \uparrow$	$\square \uparrow \square \square \square \square$
S in SO_2	\square	\square	$\square \square \square$	$\square \square \square \square \square$

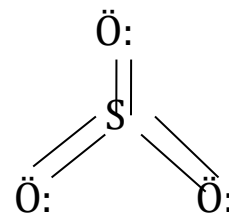
SP^2

تكون رابطة \square وتهمل فى التهجين وبالتالي يكون نوع التهجين هو SP^2 .
(ب) الاكاسيد الثلاثية :-

يعتبر SO_3 من اهم الاكاسيد الثلاثية ويحضر بالتفاعل المباشر بين O_2 , SO_2 وكذلك يعتبر خطوة هامة فى تحضير حمض الكبريتيك . ويعتبر SO_3 اندريد حمض الكبريتيك .



يمكن تمثيل الصيغة الالكترونية SO_3 كالتالى :



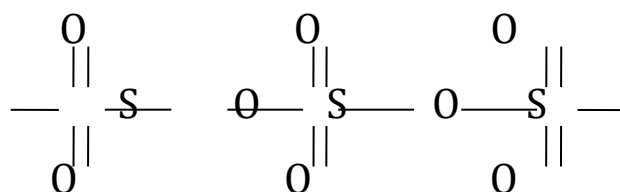
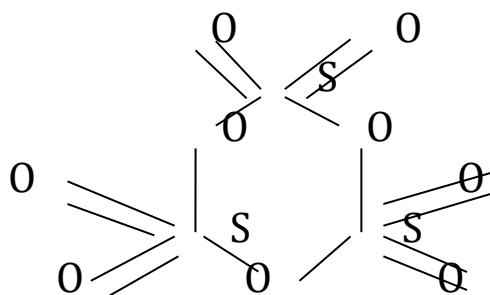
ويكون نوع التهجين SP^2 :

	3S	3P	3d
S in E.S	\uparrow	$\uparrow \uparrow \uparrow$	\uparrow
S in SO_3	$\bar{}$	$\bar{} \bar{} \bar{}$	$\bar{} \bar{}$

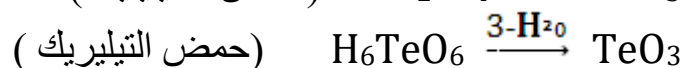
SP^2

تكون رابطة \square وتهمل فى التهجين

عند درجة حرارة الغرفة يوجد SO_3 على هيئة $(SO_3)_3$:-



Te_3 , Se_3 يعتبران اندريدان للاحماض H_2SO_4 , H_6TeO_6 على التوالى .

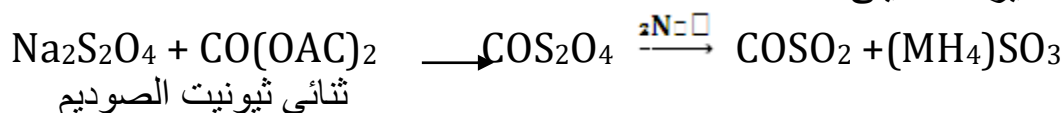


الاحماض الاكسجينية للكبريت :-

تتميز الاحماض الاكسجينية للكبريت بانها عديدة وهامة عن تلك التي للسلينيوم والتيليريوم والكثير منها لا يوجد في الحالة المنفردة ولكنه يوجد على هيئة ايونات واملاح .
ولسهولة دراسة هذه الاحماض فاننا يمكن ان نقسمها الى خمسة مجموعات :-

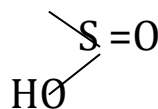
(1) مجموعة حمض السلفواكسيليك (H_2SO_2) :-

يعرف حمض السلفواكسيليك على هيئة املاح الزنك والكوبلت والتي يمكن تحضيرها كما يلي :-



(2) مجموعة حمض الكبريتوز (HSO_3^-) والكبريتيت (SO_3^{2-}) ويوجد حمض الكبريتوز على هذه الصورة :

ونوع التهجين SP^3 كما يلي

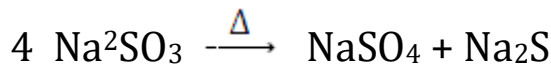


	3S	3P	3d
S in E.S	□	↑ ↑ ↑	↑ □ □ □ □
S in H_2SO_3	□	□ □ □	□ □ □ □ □

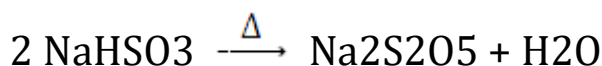
تكون رابطة □ وتهمل في التهجين الالكترونات الحرة

من زوج SP^2

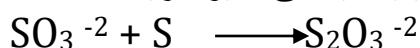
عند تسخين الكبريت تحدث عملية اكسدة اختزال ذاتية .



وبتسخين الكبريت الهيدروجيني يتكون الكبريتيت الذي يحتوى على الرابطة S - S .

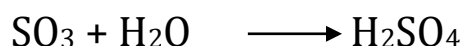


ويتفاعل الكبريت مع الكبريتيت يعطى الثيوكبريتات .



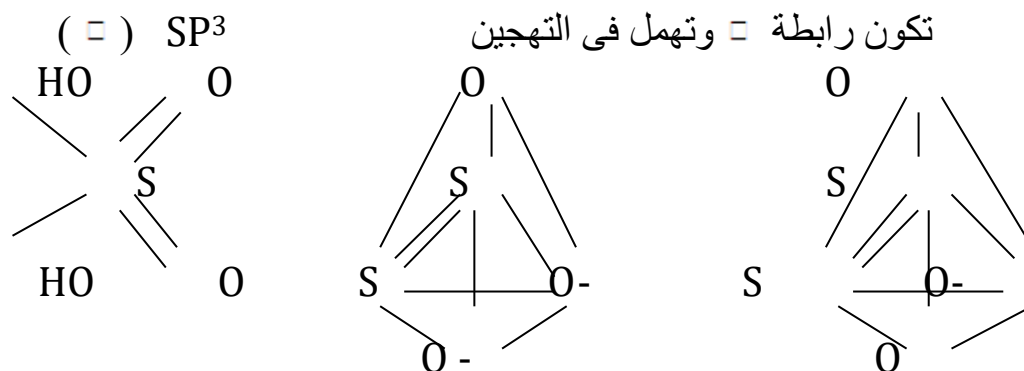
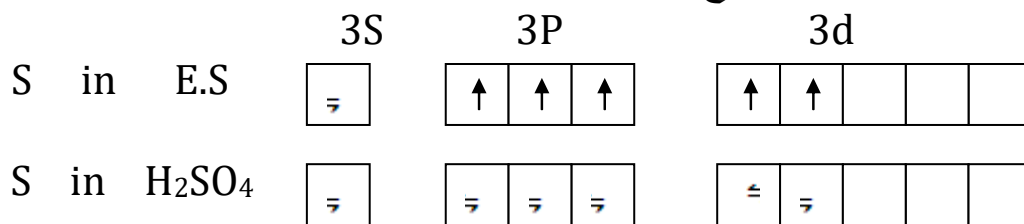
مجموعة حمض الكبريتيك (H_2SO_4) :-

يحضر حمض الكبريتيك بالطريقة الاتية :-

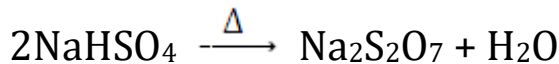




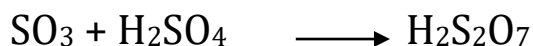
يكون نوع التهجين لحمض الكبريتيك SP^3 كما يلي :-



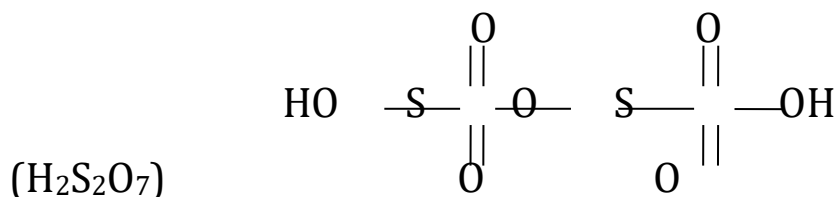
يشبه ايون SO_4^{2-} الكبريتات ايون الثيوكبريتات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ وكذلك حمض الكبريتيك في الشكل والتهجين وجميعهم SP^3 .
ويحضر البيركبريتات بتسخين الكبريتات الهيدروجينية .



ويحضر حمض البيروكبيرتيك باذابة SO_3 في حمض الكبريتيك .

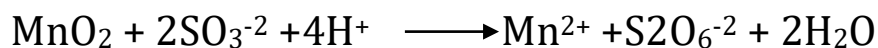


ويتميز حمض البيروكبيرتيك بالتركيب الاتي :-



(3) حمض الثيونيك والدايثيونيك :-

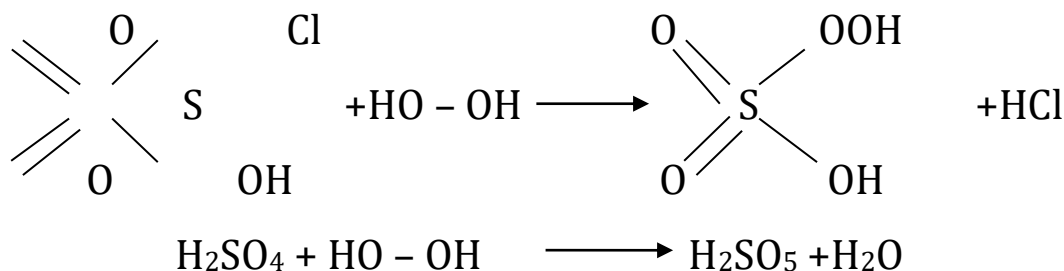
هو حمض ثنائي القاعدية وتحضر الدايثيونات بأكسدة حمض الكبريتوز بثاني اكسيد المنجنيز .



الدايثيونات ثابتة تجاه العوامل المؤكسدة ولكن تسخينها في الوسط الحمضي تعطي حمض الكبريتوز وحمض الكبريتيك كما يلي :-

4) الاحماض الفوقية للكبريت :-

يوجد حمضان فوقيان للكبريت هما حمض احدى فوق الكبريت (H_2SO_5) وحمض ثنائى فوق الكبريتيك $H_2S_2O_8$ ويحضر الاول بتفاعل H_2O_2 مع حمض الكلوروسلفونيك او حمض الكبريتيك .



ويتحلل الحمض الثنائى مائياً مكوناً حمض احدى فوق الكبريتيك .

الاحماض الاكسجينية للسيلينيوم والتيليريوم :-

يكون السيلينيوم حمضين هما حمض السيليز H_2SeO_3 وحمض السيلينيك H_2SeO_4 ويتكون الاول باذابة SeO_2 فى الماء وله ايضا نوعين من الاملاح وبمعاملته فوق اكسيد الهيدروجين يتأكسد الى حمض السيلينيك الذى يشبه حمض الكبريتيك فى خواصه فهو حمض قوى ولو انه عامل مؤكسد معتدل . لايدوب التيليريوم H_6TeO_6 عن حمض الكبريتيك والسيلينيك ويوجد على هيئة $Te(OH)_6$ فى الصورة الصلبة وهو عامل مؤكسد ضعيف وحمض ثنائى القاعدية ضعيف كما يكون نوعان من الاملاح .

المجموعة السابعة

Group VII

تشمل هذه المجموعة العناصر الآتية :-

العنصر	الرمز	العدد الذرى	التوزيع الالكترونى	حالات التأكسد
الفلور	F	9	[He]2S ² 2p ⁵	-1
الكلور	Cl	17	[Ne] 3S ² 3p ⁵	7-,-1,1,3
البروم	Br	35	[Ar]3d ¹⁰ 4S ² 4p ⁵	7-,-1,1,3
اليود	I	53	[Kr] 4d ¹⁰ 5S ² 5p ⁵	-1,1,3,5,7
الاستانين	At	85	[Xe] 3d ¹⁰ 6S ² 6p ⁵	-1,1,3,5,7

الخواص العامة :-

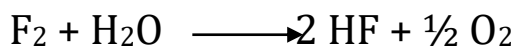
- (1) تتميز جميع الهالوجينات باحتوائها على سبعة الكترونات فى غلافها الخارجى وهى ماتكتسب الكترون بتكوين رابطة ايونية -X او تكون رابطة تساهمية وذلك حت تستكمل غلافها الخارجى الى ثمانية الكترونات .
- (2) الفلور دائما احادى التكافؤ اذ انه اعلى العناصر كهروسالبية ودائما له رقم التأكسد 1، وتتميز باقى العناصر بإمكانية ان يكون لها ارقام التأكسد 1, 3, 5, 7 وتبدو ظاهرة التكافؤ الاعلى واضحة فى اكاسيد الهالوجينات وفى المركبات التى

تكونها الهالوجينات فيما بينها . اما حالات التأكسد 6, 4 فتوجد فى الاكاسيد والاحماض الاكسجينية .

(3) درجة الانصهار والغليان للعناصر تزداد تدريجيا بزيادة العدد الذرى وتكون جميع العناصر فى جزئيات ثنائية الذرة وطاقة الترابط لجزئ الفلور ضعيفة جدا ويرجع ذلك للتنافر بين الكثرونات غير مشتركة فى الرابطة . اما فى الكلور والبروم واليود فان هناك اعتقاد بوجود روابط تشمل مدارات فرعية d مما يوضح الزيادة فى فى طاقة الربط لهذه العناصر وجهد التأين لفلور على مدى ارتباط الالكترن بالنواة وذلك لصغر حجم الذرة بينما هو لليود اصغر مما يرجع الى كبر حجم الذرة .

(4) جميع جزئيات الهالوجينات ملونة ويرجع ذلك لامتصاص الضوء المرئى الذى يودى بدوره الى اثاره الالكترونات فى الغلاف الخارجى .

(5) جميع الهالوجينات لها عدد ذرى منخفض فى استطاعته ان ييؤكسد ايونات الهاليد ذات الرقم الذرى الاعلى يتضح النقص فى القوة المؤكسدة للهالوجينات بزيادة العدد الذرى فى تفاعلها مع الماء والفلور يستطيع ان يؤكسد الماء الى اكسجين كالتالى : -

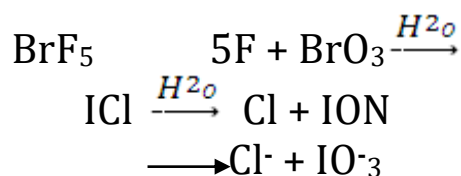


(6) نشاط العناصر : تتفاعل الهالوجينات مع الفلزات وايضا مع الكثير من اللافلزات ويقل النشاط الكيمائى لها بزيادة العدد الذرى للفلور كثر هذه العناصر نشاطاً وهو عامل مؤكسد قوى ويرجع ذلك الى صغر حجم ذراته والى ضعف الرابط بين F-F وكذلك الى طاقة التأكسد الكبيرة والسالبية الكهربية المرتفعة له .

الخواص الكيميائية :

(1) مركبات الهالوجينات : - Interhalogen compounds

تتميز الهالوجينات بقدرتها على تكوين مركبات فيما بينها وهى مركبات فى غالبيتها متطايرة وغير ثابتة وهى اكثر نشاطاً من الهالوجينات ذاتها ويرجع ذلك الى ضعف الرابطة A-X فى المركبات الداخلية الهالوجينية عن X - X فى الهالوجين . وتفاعلاتها متشابهة تماما لتلك الهالوجينات . وتنشأ هذه المركبات مكونة هاليدات واوكسى هاليدات .

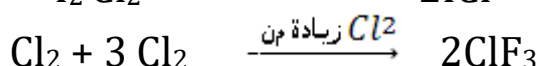
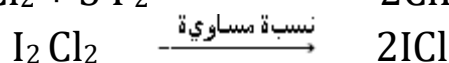
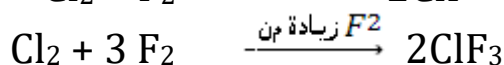
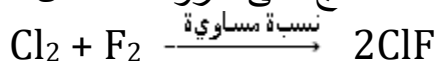


تنقسم هذه المركبات الى أربعة أنواع : -

(4) <u>AX₇</u>		(3) <u>AX₅</u>		(2) <u>AX₃</u>		(1) <u>AX</u> <u>ClF</u>
--------------------------------	--	--------------------------------	--	--------------------------------	--	----------------------------------

					<u>BrF</u> <u>BeCl</u>
				ClF ₃	
		BrF ₃		BrF ₃	ICl
IF ₇		IF ₅		TCl ₃	IBr

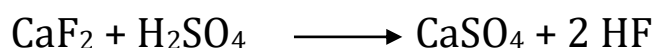
وفى استطاعة هذه المركبات ان تتكون باتحاد مباشر أو بتأثير الهالوجين على مركب من مركبات الهالوجين الاخر ويعتمد الناتج على ظروف التفاعل مثل التفاعلات الاتيه :-



الروابط بين الهالوجينات فى الجزئ تساهمية ويرجع ذلك إلى الصغر فى الفرق فى السالبية الكهربية بين العناصر المختلفة للمركبات فى المجموعة الاولى والثانية (بالجدول السابق) ترجع الى الفرق البسيط فى السالبية الكهربية (AX , AX₃) اما التكافؤات الاعلى فى (AX₅ , AX₇) يكون الفرق كبير فى السالبية الكهربية بين الذرات وايضا تتفاعل الذرات ذات الحجم الكبير مثل البروم أو اليود مع ذرات حجمها كبير مثل الفلور حيث يصبح فى الامكان التصاق اكثر من ذرة صغيرة حول الذرة الوسطى الكبيرة الحجم .

(2) الهاليدريدات :-

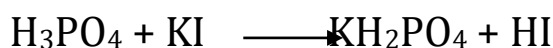
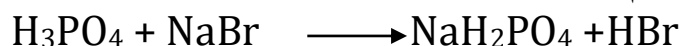
تتفاعل الهالوجينات مع الهيدروجين مكونة هاليدريدات HX ويقل التفاعل فى الاتجاه الى اليود ويحضر فلوريد الهيدروجين وكلوريد الهيدروجين بمعاملة املاحها بحمض كبريتيك المركز .



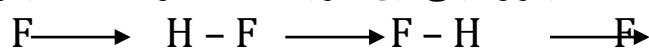
كما يحضر بروميد الهيدروجين ويوديد الهيدروجين بنفس الطريقة السابقة حيث يتأكسدان بواسطة حمض الكبريتيك الى البروم واليود .



وكذلك يستخدم حمض الفوسفوريك H₃PO₄ بدلا من حمض الكبريتيك .



جميع هاليدريدات الهالوجينات غازات ماعدا HF سائل ويرجع الاختلاف فى هذه الحالة الى الترابط الهيدروجينى بين جزيئات HF بواسطة الهيدروجين .



تتميز هذه الهاليدريدات فى الحالة الغازية بانها تساهمية ولكنها تتأين فى المحاليل المائية ويعمل HI , HBr , HCl كاحماض قوية وتزداد قوة الحمضية فى الاتجاه الى HI ورجع نلم لزيادة درجة التأين فى نفس الاتجاه كما تزداد درجة تفكك الهاليدريدات الى عناصرها فى الاتجاه HI (يوديد الهيدروجين) .

قد ابدو غريباً انن حنض الهيدروفلوريد (فلوريد الهيدروجين) HF اضعف هذه الاحماض بالرغم من ان الفلور اعلى العناصر كهروسالبية ولكن لو عرفنا ان قوة الحمض فى المحاليل هى تعبير عن الميل للتأين كالاتى :-



∴ قوة الحمض ما هى الا عبارة عن مجموعة الطاقات السابقة المختلفة . ويختلف HF عن بقية HX فى انه يحتوى على الرابطة H-F وانها اقوى من الروابط HI , HBr , HCl ولذلك تلزم طاقة اكبر فى كسر هذه الروابط يقل تأين الحمض ويصبح HF ضعيف ويتضح ذلك من خلال قيمة حرارة التفكك فنجد انها بالنسبة الى HF تكون ضعف HI . ويرجع ايضا ضعف حمض HF الى ان حرارة انتزاع الماء تكون كبيرة بالنسبة له عن بقية العناصر ويرجع ذلك ايضا الى القيمة القليلة فى القابلية الالكترونية لذرة الفلور .

(3) المركبات الاكسجينية للهالوجينات :-

تكون الهالوجينات مركبات مع الاكسجين يختلف تكافؤ الهالوجين فيها من (1) الى (6) ويكون الهالوجين فيها موجب التكافؤ عدا الفلور الذى يكون سالب حيث انه اعلى كهروسالبية من الاكسجين ولذلك تسمى هذه المركبات فلوريدات الاكسجين وليست اكاسيد الفلور .

يبين الجدول الاتى المركبات الاكسجينية للهالوجينات :-

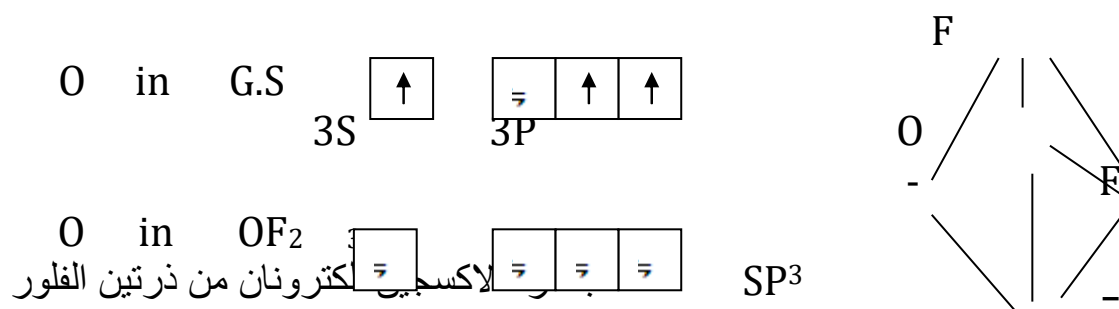
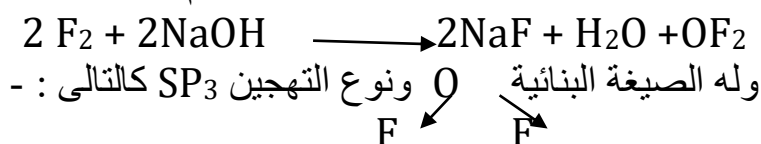
رقم التأكسد	المركب	رقم التأكسد	المركب
-------------	--------	-------------	--------

OF ₂	-1	Cl ₂ O	1
O ₂ F ₂	-1	ClO	2
OF	-1	ClO ₂	4
Br ₂ O	1	Cl ₂ O ₆	6
BrO ₂	4	Cl ₂ O ₇	7
BrO ₃	6	ClO ₄	8
Br ₂ O ₇	7		

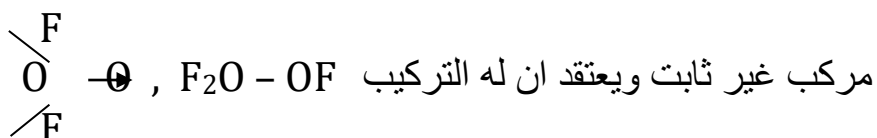
(1) فلوريدات الاكسجين :-

يكون الفلور مع الاكسجين مركبين هامين هما ثنائى فلوريد الاكسجين (OF₂) وثنائى فلوريد ثنائى الاكسجين (O₂F₂).

OF₂ غاز ليس له لون ويستعمل كوقود للصواريخ ويتفاعل بضعف مع الفلزات ومع اللافلزات مثل P, S مكونا فلوريدات وأكاسيد. ويحضر بامرار غاز الفلور فى محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم.

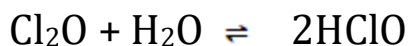
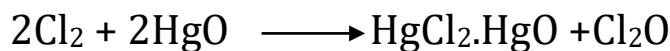


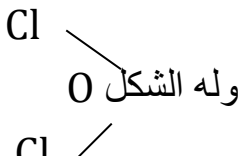
ويكون الشكل الفراغى (OF₂) رباعى الاوجه مع وجود مكانين مشغولين بزوجين من الالكترونات الحرة لذرة الاكسجين. وليس OF₂ اندريد لأى حمض. يحضر المركب الثانى O₂, F₂ بامرار شرارة كهربية على خليط من O₂, F₂ تحت ضغط منخفض



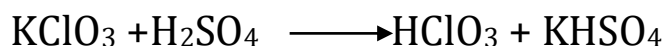
(2) مركبات الكلور الاكسجينية :-

جميع أكاسيد الكلور متفجرة ، وأول أكسيد الكلور غاز غير مستقر ينحل بسهولة الى عنصرية مكوناً حمض الهيدروكلوروز ويحضر بتسخين أكسيد الزئبقيك حديث التحضير مع غاز الكلور

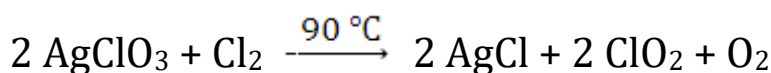


وله الشكل  وله شكل رباعي الاوجه وفق التهجين Sp^3

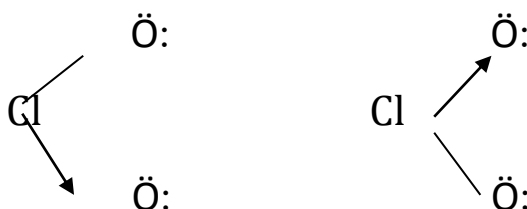
ثاني اكسيد الكلور (ClO_2) غاز اصفر مخضر يتحلل بانفجار الى عنصرين ويحضر بتفاعل حمض الكبريتيك المركز مع فلورات البوتاسيوم وينتج أولاً حمض الكلوريك الذي يتحول الى حمضين .



كما يحضر ايضا بتفاعل الكلور مع كلورات الفضة .



ويفصل ClO_2 بالتكثيف وهو غاز له خواص بارا مغناطيسية لاحتوائه على الكترون مفرد وله التركيب الرنيني الاتي :-



ونوع التهجين لهذا الاكسيد هو Sp^2 ويتفاعل مع الماء والقلويات مكونا كلوريت وكلورات ولذلك فهو اندريد خليط لحمضين .



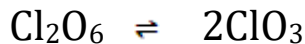
كلورات كلوريت

الاكسيد ثنائي الكلور سداسي الاكسجين (Cl_2O_6) :-

سائل احمر يمكن تحضيره من Cl_2O والاوزون هو عامل مؤكسد قوى ينفجر بسهولة ويتفاعل مع القلويات مكونا كلورات وبيركلورات .

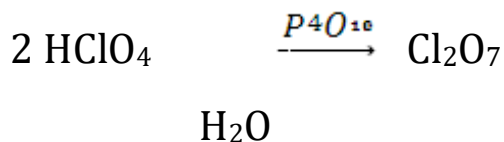


وهذا الاكسيد له خواص ديامغناطيسية لانه يحتوى على الكترولونات مفردة ويعتقد انه يوجد فى حالة اتزان مع ClO_3 الذى يتميز بانه بارا مغناطيسي .



الاكسيد ثنائى الكلور سباعى الاكسجين (Cl_2O_7) :-

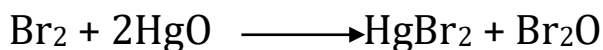
سائل ثابت نسبياً يحضر بانتزاع الماء من حمض البيروكلوريك بخامس اكسيد الفوسفور ويزوب فى الماء ببطئ مكوناً حمض البيروكلوريك :-



الأحماض الاكسجينية

(1) المركبات الاكسجينية للبروم :-

أول اكسيد البروم (Br_2O) سائل يحضر بامرار البروم على اكسيد زئبقيك المحضر حديثاً



Br_2 مركب غير ثابت فى وجود عامل مختزل ويتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً الهيبوبرومات



ويعتبر اندريد لحمض الهيبوبرميت HOBr ويمكن تمثيل جزئية بالصيغة

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$$

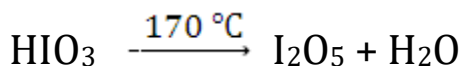
ونوع التهجين هو Sp^3 كما هو فى Cl_2O .

ثانى اكسيد البروم (BrO_2) مركب غير ثابت يتحلل بسهولة فى درجة الصفر ويحضر بامرار شرارة كهربية على خليط من البروم والاكسجين .

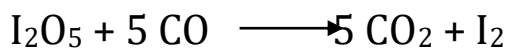
ثالث اكسيد البروم (BrO_3) مركب صلب ابيض يحضر بتفاعل البروم مع الاوزون او بامرار شرارة كهربية على خليط من الاكسجين والبروم وهو عامل مؤكسد يعطى محاليل حمضية مع الماء وغير ثابت حتى 70°C درجة مئوية .

(2) المركبات الاكسجينية لليود :-

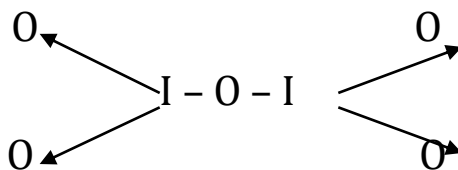
الاكسيد ثنائى اليود خماسى الاكسجين (I_2O_5) مركب صلب وهو الاكسيد الحقيقى لليود ويحضر بانتزاع الماء من حمض اليوديك وذلك بتسخينه عند 170°C درجة مئوية .



ويتفكك بالتسخين الى عناصره وهو اندريد لحمض اليوديك ويستخدم فى تقدير اول اكسيد الكربون (CO) حيث يؤكسد الى ثانى اكسيد الكربون (CO_2) .



ويمكن تمثيل التركيب البنائى لجزئ I_2O_5 بالصيغة التالىة :-



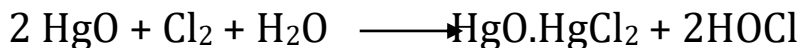
(3) الاحماض الاكسجينية للهالوجينات :-

يكون كل من الكلور والبروم واليود أربع مجموعات من الاحماض الاكسجينية لها الصيغة ($\text{HXO}_4, \text{HXO}_3, \text{HXO}_2, \text{HXO}$) ويكون التكافؤ الهالوجين فيها على الترتيب , 3 , 5 , 7 و 1 ونوع التهجين فيهم جميعا Sp^3 كالتالى :-

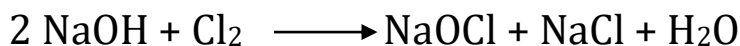
ثبات هذه الايونات يرجع الى ترابط $p - d$ (الرابطه الراجعة) بين مدار $2p$ للاكسجين الملىء بالالكترونات ومدار d الفارغ من الالكترونات لذرة الهالوجين (ولهذا السبب لا يكون الفلور الاحماض الاكسجينية لانه يحتوى على مدار d .

(1) احماض الهيبوهالوز (HOX) : (Hypohalous) :-

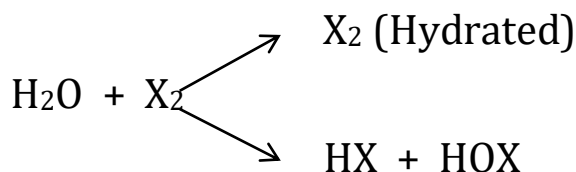
تشمل احماض HOI , HOBr ,HOCl وجميعها احماض ضعيفة توجد فقط في المحاليل المائية وتحضر جميعاً من اكسيد الزئبقيك الحديد التحضير مع الهالوجين المناسب في الماء .



ويعتبر حمض الهيبوكلوروز اكثر هذه الاحماض ثباتا ويستخدم ملح الصوديوم في تبيض الاقمشة القطنية ويحضر ملح الهيبوكلوريت بامرار غاز الكلور في محلول قلوي .

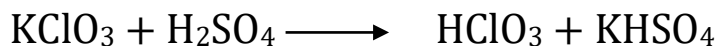


الهالوجينات (Cl_2 , Br_2 , I_2) جميعها يذوب في الماء وتكون جزيئات X_2 المهدرجة بالاضافة الى ايونات OX^- , X^- .

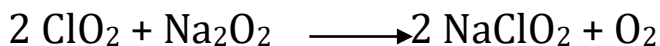


(2) احماض الهالوز (HOX_2) : (Halous acids)

حمض الفلور هو الحمض الوحيد المعروف في هذه المجموعة ويوجد فقط في المحاليل وهو اقوى من حمض الهيبوكلوروز ويحضر بتفاعل حمض الكبريتيك مع كلورات البوتاسيوم .



واملاحه هي الكلوريت وتحضر من ثاني اكسيد الكلور وهي ثابتة حيث تتأكسد وتختزل ذاتياً الى كلورات وكلوريد .



(3) احماض الهاليك : (HClO_3) (Halic acids) - :

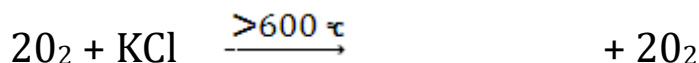
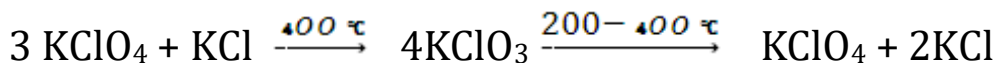
يوجد كل من حمض الكلوريك HClO_3 وحمض البروميك HBrO_3 في المحاليل فقط ولكن حمض اليوديك HIO_3 يوجد على هيئة مركب صلب وبالتالي فان ثبات هذه

الاحماض يزداد بزيادة العدد الذري ، وتتميز هذه الاحماض بانها عوامل مؤكسدة قوية .

تحضر الكلورات بتأثير الكلور على الهيدروكسيدات : -



تستخدم الكلورات كمادة مؤكسدة علاوة على استخدامها كمادة مطهرة وتتفكك الكلورات بالحرارة ولازال تفككها غير واضح فمثلا تتفكك بطريقتين مختلفتين معتمدة على درجة الحرارة

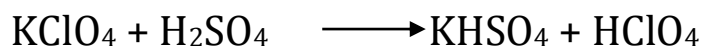
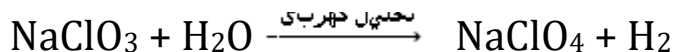


وقد يحدث ان تتأكسد وتختزل (KClO_3) مكونة كلوريد وبيركلورات .



(4) احماض الهاليك الفوقية : (HXO_4)

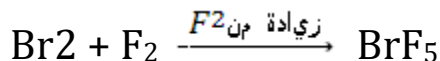
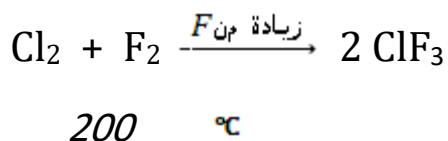
حمض البيركلوريك (الكلوريك النثي) من اقوى الاحماض المعروفة وهو عامل مؤكسد قوى ينفجر في وجود المواد العضوية وتحضر بير كلورات الصوديوم من التحليل الكهربى للمحلول المائى لكلورات الصوديوم باستخدام اقطاب بلاتين .



وغالبية الكلورات الفوقية (البيركلورات) تذوب فى الماء ويميل بير كلورات المغنسيوم لاكتساب الماء ولذلك فهو عامل مخفف قوى يعرف بايهم الانهيدرون (Unhydron)

الهاليدات العديدة : (Polyhalides) او الهالوجينات المتداخلة (Interhalogens) :

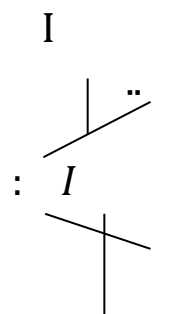
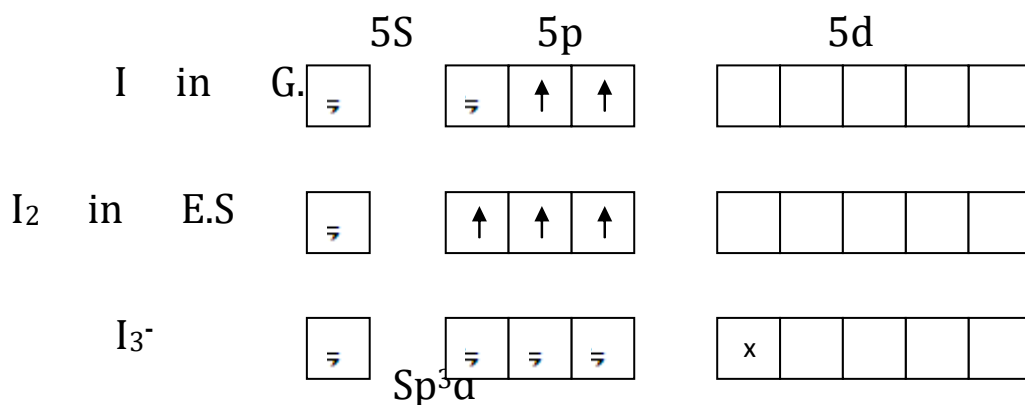
تحضر هذه المركبات بالاتحاد المباشر بين الهالوجينات وبعضها البعض ويعتمد الناتج على ظروف التفاعل .



ولا يوجد في المركبات الهالوجينية المتداخلة أكثر من نوعين مختلفين من الهالوجينات والروابط فيها تكون تساهمية نتيجة للفرق البسيط في السالبية الكهربية .

تعتبر الهالوجينات المتداخلة أكثر نشاطاً من الهالوجينات نفسها ما عدا الفلور لان الرابطة A - X تكون اضعف من الرابطة X - X (نفس الهالوجين) ويوجد امثلة عديدة للهالوجينات المتداخلة مثل : -

(AX₇)IF₇ , (AX₅)IF₅ , BrF₅ , (AX₃)BrF₃ , ClF₃ , (AX)Ibr , Br Cl , BrF , ClF كما توجد ايضا الهالوجينات العديدة (Polyhalides) وابسط ثنائى لهذا النوع هو [I₃] ونوضح نوع التهجين به .



..

I

مجموعة الغازات الخاملة

تشمل هذه المجموعة العناصر الآتية :-

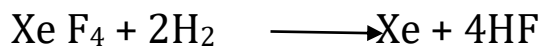
العنصر	الرمز	العدد الذرى	التوزيع الالكترونى
الهيليوم	He	2	$1S^2$
النيون	Ne	10	$1S^2 2S^2 2P^6$
الارجون	Ar	18	$[Ne]3S^2 3p^6$
الكرينون	Kr	36	$[Ar] 3d^{10} 4S^2 4p^6$
الزينون	Xe	54	$[Kr] 4d^{10} 5S^2 5p^6$
الراون	Rn	86	$[Xe]4p^{10} 5d^{10} 6S^2 6p^6$

خواص الغازات الخاملة :

1- تتميز هذه المجموعة من العناصر بانها جميعها غازات جزيئاتها احادية الذرة غير قطبية وينتج عن ذلك ضعف قوى الجذب بين ذراتها وبالتالي الانخفاض الكبير فى درجات الانصهار والغليان .

2- جميع الغازات ماعد الهيليوم لها ثمان الكترونات فى مدارها الخارجى والهيليوم له الكترونان فقط فى المدار ($1S^2$) . بمعنى انها تتميز بمدار الكترونى خارجى كامل او مشبع وبالتالي ليس لهذه الغازات استعداد لكسب او فقد اى الكترون وبالتالي فان هذه العناصر لا تبدى اى نشاط كيميائى تحت الظروف العادية . فى الماضى ظهرت تقارير

علمية عن وجود مركبات للغازات النادرة ومهما يكن فان غالبية هذه التقارير لم تستطيع ان تثبت وجودها وذلك فيما عدا انها تكون هيدريدات في درجات الحرارة المنخفضة والضغط العاللى وذلك فيما عدا غازى الهيليوم والنيون وربما يرجع ذلك لصغر حجم ذراتها . وبعد ذلك ظهرت تقارير علمية اخرى توضح وتؤكد ان لبعض هذه العناصر القدرة على تكوين مركبات مثل عنصر الزينون والذى يتحد مع الهيدروجين لنحصل على الزينزن مرة اخرى .

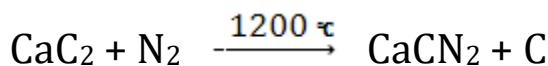


ويمكن القول بأن النشاط الكيميائى لهذه المجموعة يتبع النظام التالى



فصل الغازات الخاملة :

تفصل الغازات الخاملة من الهواء الجوى بعدة طرق منها طريقة التقطير التجزيئى وتعتمد هذه الطريقة على اسالة الهواء الجوى ثم فصل مكوناته من بعضها البعض بطريقة التقطير التجزيئى وتبعاً لدرجات غليان مكونات الهواء فانه عند التقطير ينفصل اولا غازى الهيليوم والنيون مع اثار من النيتروجين الذى يتخلص منه تفاعل كربيد الكالسيوم .



ثم يفصل الهيليوم من النيون بتبريد الخليط فى الهيدروجين السائل 250°C درجة مئوية ، حيث يتجمد النيون (درجة الانصهار 246°C) ويظل الهيليوم غاز وغالبا ما يحتوى على النيون التجارى على 2 % هيليوم .

بعد فصل الهيليوم والنيون والنيتروجين يبدأ الارجون فى الانفصال ويكون مخلوط ببعض الاكسجين وتكرر عملية التقطير لتنقية الارجون ثم يتخلص من اثار الاكسجين المتبقية بمعاملته بالماغنسيوم الساخن . ونتخلص من النيتروجين بتفاعله مع كربيد الماغنسيوم . ويفصل بعد ذلك كل من غازى الكربتون والزينون باستمرار التقطير التجزيئى وذلك للفارق الكبير بين درجات غليانها .