

كيمياء عضوية وغير عضوية

الايض ودورية العناصر (II)

القائم بالتدريس

د. حسين تميرك

د. محمد عبد الصبور فهمي

كلية العلوم

قسم الكيمياء

العام الجامعي

٢٠٢٣/٢٠٢٢

بيانات الكتاب

الكلية: التربية وتقنا

الفرقة: الثالثة

التخصص: اساسي علوم

تاريخ النشر:

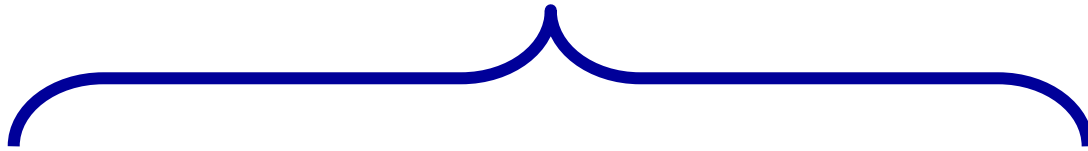
عدد الصفحات: ٦٨

المؤلفون:

المحتوى

- 1- مقدمة عن الميتابوليزم (الأيض)
- 2- التمثيل الغذائي للكربوهيدرات
- 3- تحلل الجلوكوز
- 4- الأكسدة اللاهوائية لحمض البيروفيك
- 5- دورة كربس
- 6- التمثيل الغذائي للدهون
- 7- تحلل الدهون في المعدة
- 8- دورة العصارة الصفراوية في هضم الدهون
- 9- التمثيل الغذائي للبروتينات
- 10- تكسير الأحماض الأمينية
- 11- تحول الأحماض الأمينية الى دهون
- 12- تحول الأحماض الأمينية الى جلوكوز

التمثيل الغذائي (الميتابوليزم) (الأيض)

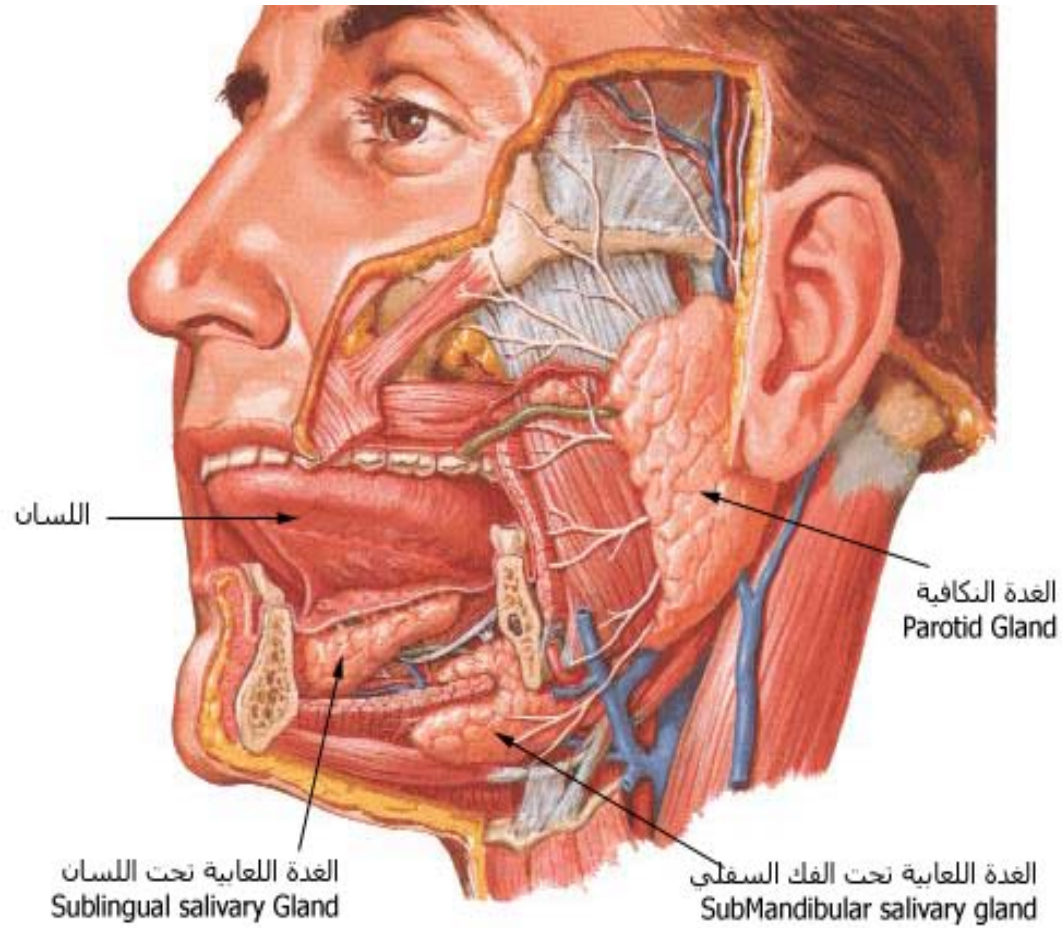


هدم

Catabolism

بناء

Anabolism



شكل (٢٠-١): الغدد اللعابية في الإنسان.

نشأ ← أميلوبكتينات ← إرثرو دكستريينات ← أكرو دكستريينات ← دكستريينات ← مالتوز

إنزيمات هدم الكربوهيدرات

- ١- ألفا أميليز أو إندوجلايكوسيديز يكسر الرابطة ($\alpha-1 \rightarrow 4$)
- ٢- بيتا أميليز أو إكسوجلايكوسيديز يكسر الروابط الخارجية أو الطرفية
- ٣- إنزيم أميلو ١،٦-جلوكوسيديز يكسر التفرعات عند الرابطة ($\alpha-1 \rightarrow 6$)
- ٤- إنزيم السيلوليز أو بيتا جلوكوسيديز تحلل السيلولوز الرابطة ($\beta-1 \rightarrow 4$)
- ٥- جلايكوجين فوسفوريليز يحلل الجلايكوجين بواسطة التحلل الفوسفوري
- ٦- المالتيز يحلل الملتوز إلى ٢ جلوكوز
- ٧- السكريز يحلل السكروز إلى جلوكوز وفركتوز
- ٨- اللاكتيز أو بيتا جلاكتوزيديز يحل اللاكتوز إلى جلوكوز وجلاكتوز

تحلل السكريات الأحادية

بعد تحلل السكريات العديدة إلى سكريات أحادية تتحول الأحادية إلى جلوكوز أو فركتوز ٦- فوسفات اللذان يدخلان في سلسلة من التفاعلات للتحلل:

أولا تفاعلات في السيتوبلازم ولا تحتاج إلى أكسجين أي أكسدة لا هوائية
(التحلل الجلايكولي Glycolysis)

يتحول الجلوكوز ٦- فوسفات إلى فركتوز ٦- فوسفات ثم إلى سلسلة من التفاعلات تنتهي بحمض البيروفيك

ثانياً: تفاعلات داخل الميتوكوندريا تحتاج إلى أكسجين أي أكسدة هوائية
(دورة كربس أو حمض الستريك أو الأحماض ثلاثية الكربوكسيل)

وفيها يتحلل البيروفيك خلال عدة تفاعلات إلى CO_2 وماء وطاقة

التمثيل الغذائي للكربوهيدرات

١- تحلل الجلوكوز Glycolysis

٢- دورة كريس

٣- بناء الجلايكوجين Glycogenesis

٤- استحداث الجلايكوجين Gluconeogenesis

٥- تحلل الجلايكوجين Glycogenolysis

التحلل الجلايكولي

Glycolysis

هو أكسدة الجلوكوز (٦ ذرات كربون) إلى جلوكوز
٦- فوسفات ثم إلى بيروفيت Pyruvate أو
اللاكتات Lactate (٢ جزيء x ٣ ذرات كربون)
من خلال عشرة تفاعلات محفزة إنزيمياً

دورة كريس

Krebs Cycle

تمثل الخطوة النهائية في أكسدة الكربوهيدرات والليبيدات و البروتينات ويتم فيها أكسدة إنزيم أسيتيل أ المرافق (Acetyl Co A) إلى ثاني أكسيد الكربون والماء ويصحب ذلك انطلاق طاقة.

بناء الجلايكوجين

Glycogenesis

**وتتضمن تكوين الجلايكوجين من
الجلوكوز**

استحداث الجللايكوجين

Gluconeogenesis

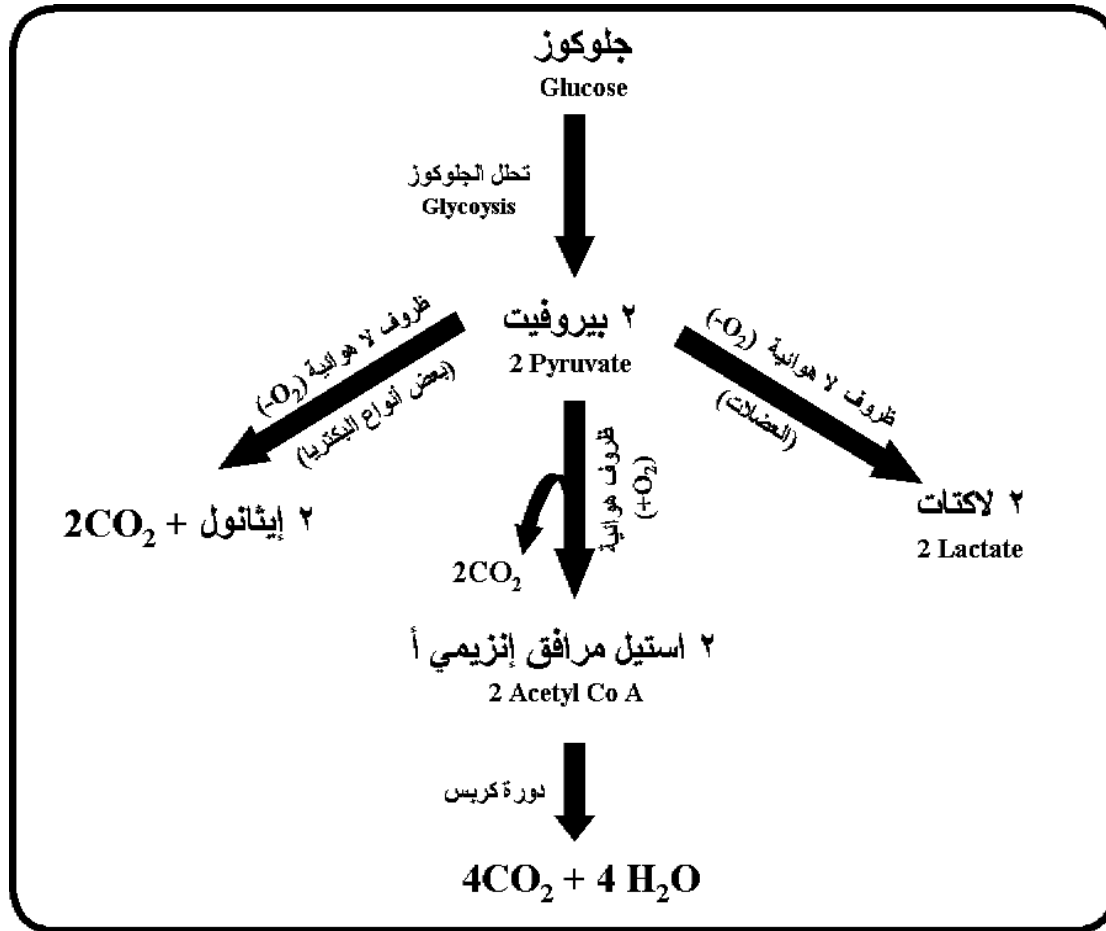
هي عملية تكوين الجللايكوجين أو الجلوكوز من مصادر غير كربوهيدراتية مثل الأحماض الأمينية وحمض اللاكتيك Lactic و الجليسرين.

تحلل الجلايكوجين Glycogenolysis

تتضمن تفتيت الجلايكوجين إلى
جلوكوز في الكبد أو العضلات.

مصير البيروفيت الناتج من تحلل الجلوكوز

Fate of pyruvate produced from glycolysis



شكل (١-٢١): مسارات أيض البيروفيت الناتج من تحلل الجلوكوز في كائنات مختلفة.



يتم التحلل الجلايكولي في مرحلتين:

المرحلة الأولى: تتكون من خمسة تفاعلات (١-٥) تبدأ بالجلوكوز وتنتهي

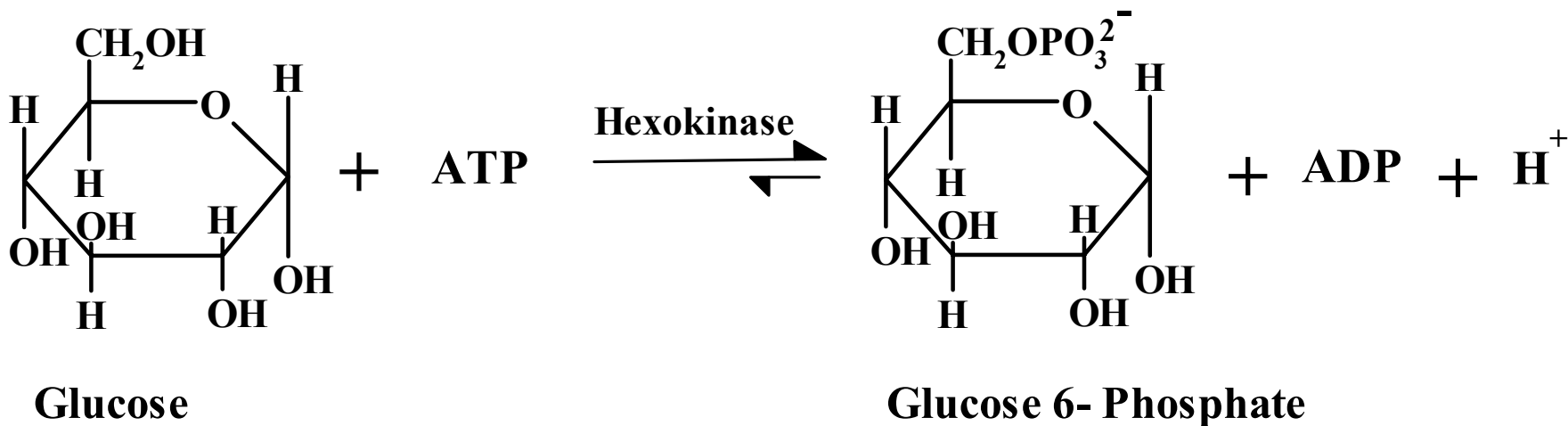
بالجليسيرالدهايد ٣- فوسفات ويتم فيها استهلاك طاقة

المرحلة الثانية: تتكون من خمسة تفاعلات (٦-١٠) تبدأ بتحول

بالجليسيرالدهايد ٣- فوسفات وتنتهي بتكوين البيروفيت ويتم فيها إنتاج

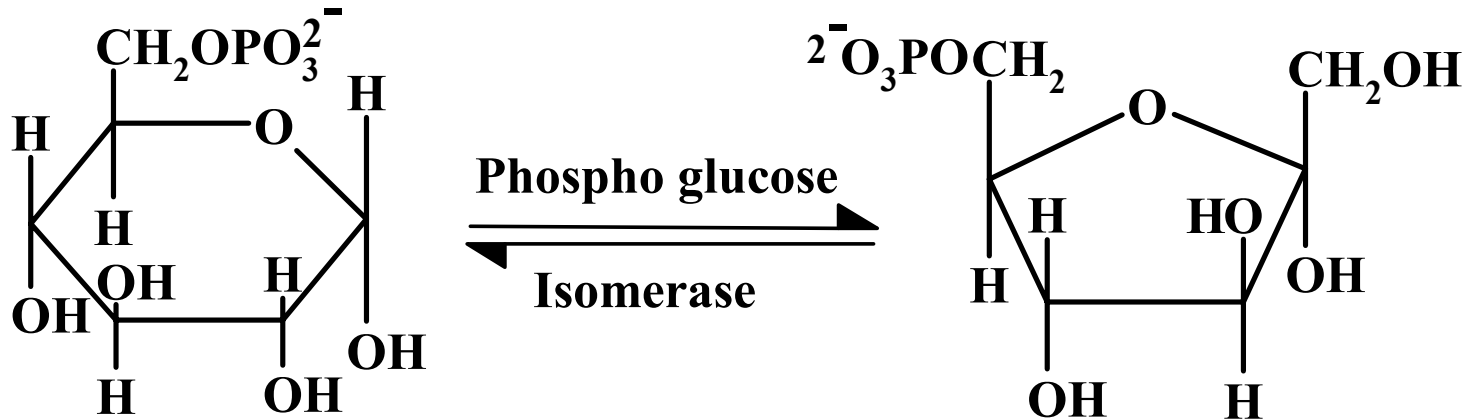
طاقة

١- تحول الجلوكوز إلى جلوكوز ٦- فوسفات. داخل سيتوزول الخلية بواسطة إنزيم الهكسوكينيز Hexokinase في وجود أيون الماغنسيوم Mg^{2+} أو المنجنيز Mn^{2+} . ويتم استهلاك جزئ ATP.



إذا زاد تركيز جلوكوز ٦- فوسفات المنتج فإنه يثبط انزيم الهكسوكينيز. لذلك فهو يمثل أحد نقاط التحكم في التحلل الجلايكولي

٢- تحول الجلوكوز ٦- فوسفات إلى فركتوز ٦- فوسفات بواسطة إنزيم فوسفو جلوكوز أيزوميريز Phosphoglucose Isomerase.

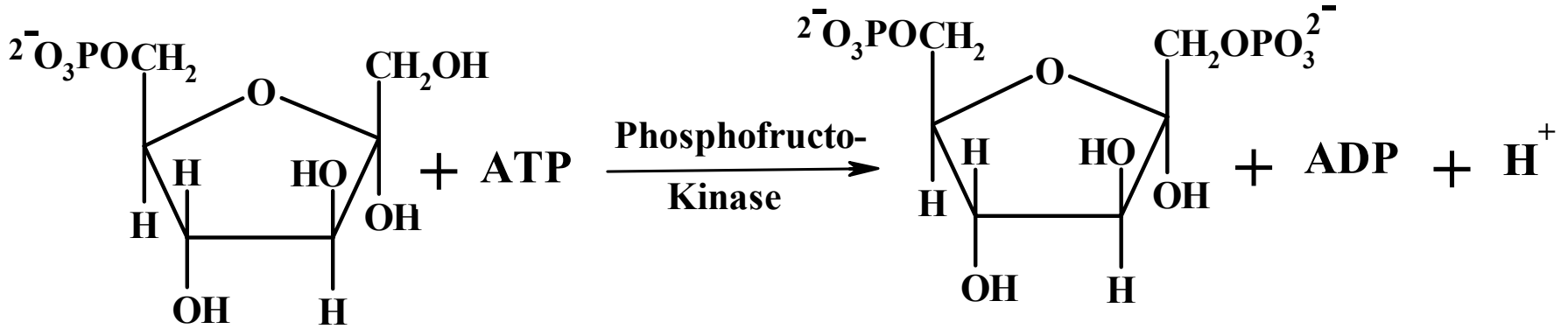


Glucose 6- Phosphate

Fructose 6- Phosphate

يعتبر الجلوكوز ٦- فوسفات والفركتوز ٦- فوسفات من المركبات التي تصل العديد من مسارات الأيض ولكن بعد تحول الفركتوز ٦- فوسفات في الخطوة القادمة إلى فركتوز ١،٦ ثنائي الفوسفات فإنه ليس له طريق إلا أن يكمل التحلل الجلايكولي

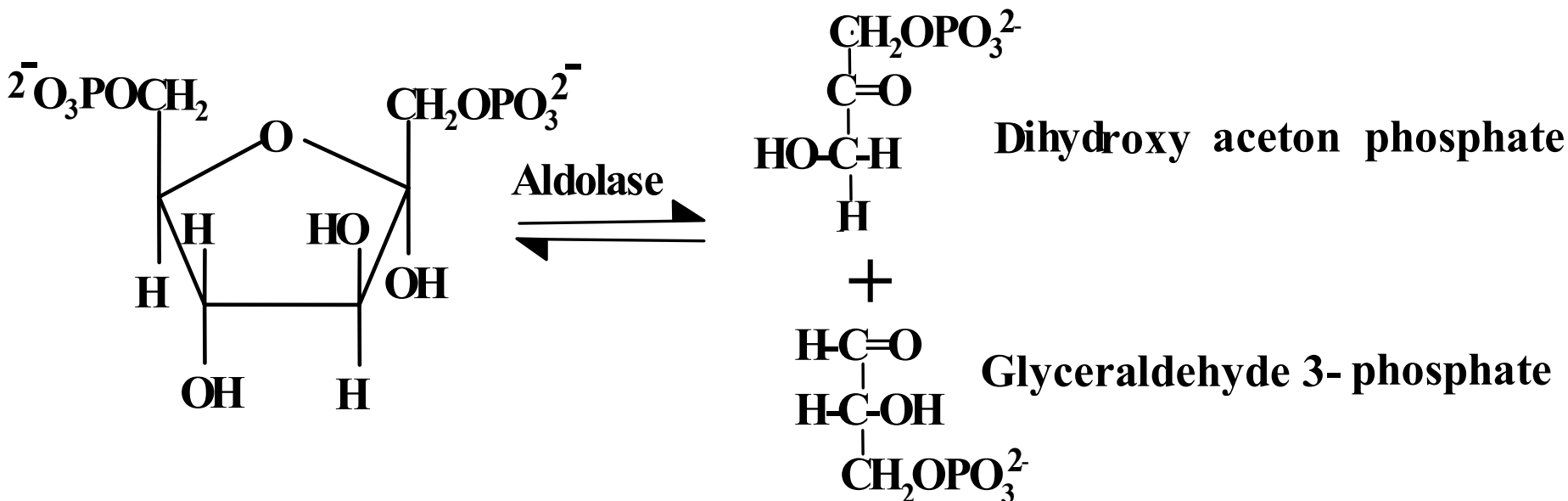
٣- تحول فركتوز ٦- فوسفات إلى فركتوز ١,٦- ثنائي الفوسفات بواسطة إنزيم فوسفو فركتو كينيز Phosphofructo Kinase ويتم استهلاك جزيء آخر من ATP.



Fructose 6- Phosphate

Fructose 1,6- diphosphate

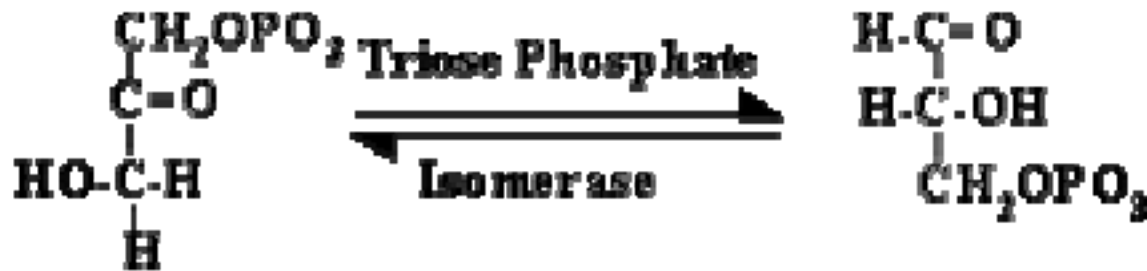
٤- إنشطار الفركتوز ١,٦- ثنائي الفوسفات (مركب يحتوي على ٦ ذرات كربون) إلى ثنائي هيدروكسي أسيتون فوسفات (مركب يحتوي على ٣ ذرات كربون) و جليسرالدهايد ٣- فوسفات (مركب يحتوي على ٣ ذرات كربون) بواسطة إنزيم الألدوليز Aldolase.



Fructose 1,6 diphosphate

في البكتريا والفطريات يحتاج الألدوليز إلى أيون الزنك بينما الحيوانات لا تحتاج له

٥- تحول ثنائي هيدروكسي أسيتون فوسفات إلى جليسرالدهايد ٣- فوسفات بواسطة إنزيم ترايوز فوسفات أيزوميريز **Triose Phosphate Isomerase** الذي يعيد تشكيل أحد المركبين إلى الآخر. وبهذا يكون حصيلة التفاعلات الخمسة هي تحلل جزيء واحد من الجلوكوز والحصول على جزيئين من جليسرالدهايد ٣ فوسفات واستهلاك جزيئين من **.ATP**

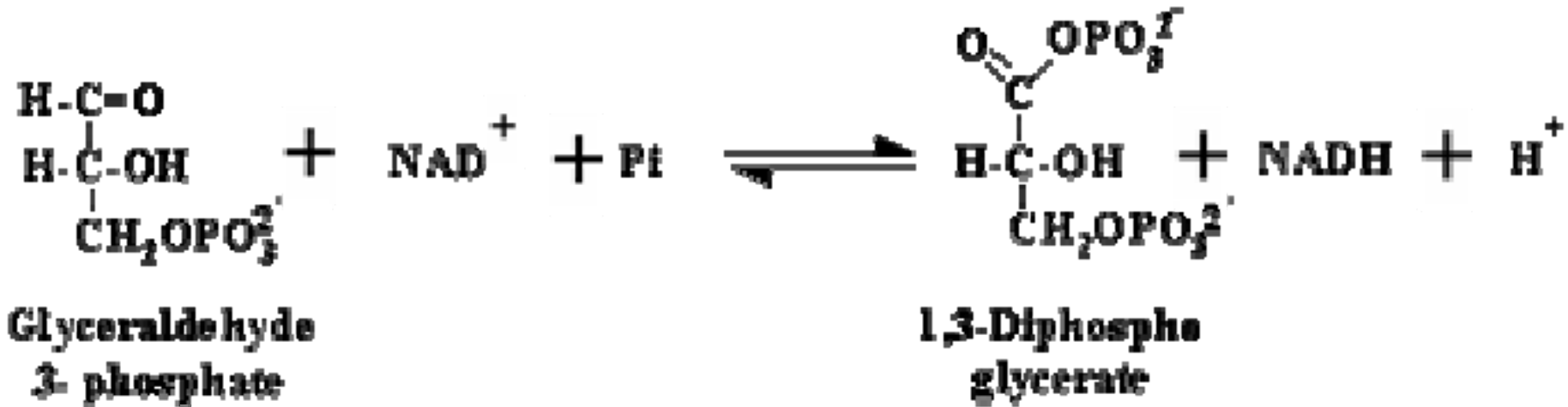


Dihydroxyacetone Phosphate

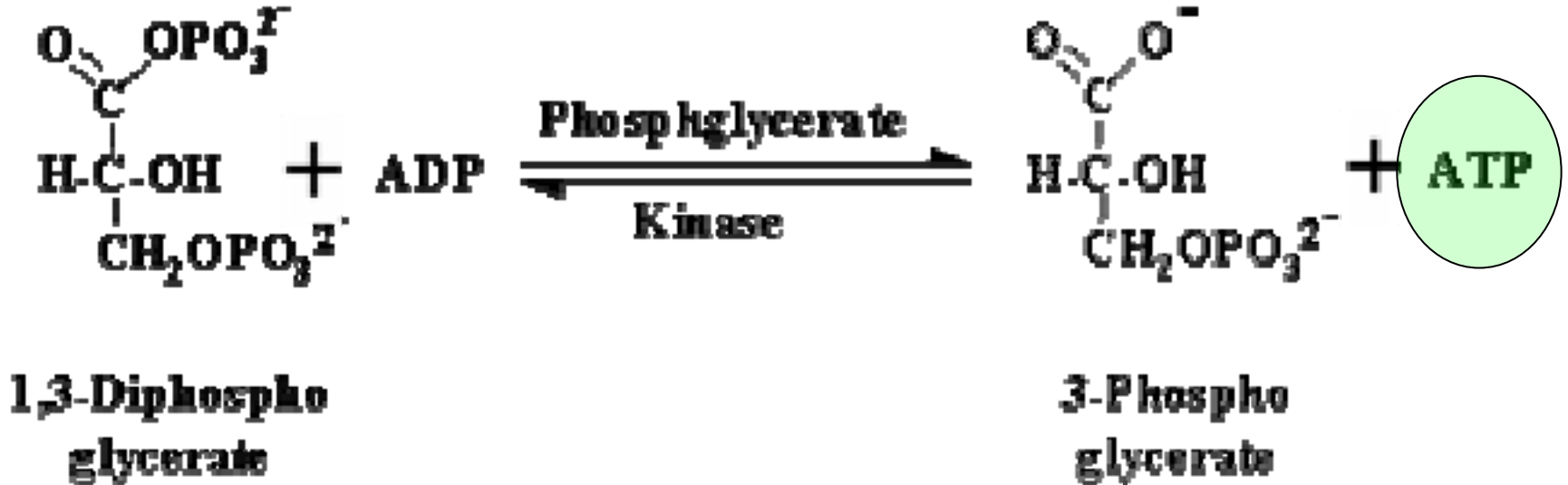
Glyceraldehyde 3- Phosphate

التفاعلات من ١-٥ تفاعلات استهلاك طاقة يتكون جزيئين من جليسيرالدهايد ٣- فوسفات يؤثر تركيز الجليسيرالدهايد على اتجاه التفاعل فلو كان التركيز منخفضاً يكون التفاعل في اتجاه اليمين

٦- تحول جزيئان من جلسرالدهايد ٣- فوسفات إلى جزيئين من ١, ٣ - ثنائي فوسفو جلسرات بواسطة إنزيم **جلسرالدهايد ٣- فوسفات دي هيدروجينيز** في وجود المرافق الإنزيمي نيكوتين أميد أدنين ثنائي النيوكليوتيد وفي هذا التفاعل يتكون ١, ٣- ثنائي فوسفو جلسرات العالي الطاقة ويتم كذلك انتقال الكترولون من جلسيرالدهايد ٣- فوسفات إلى NAD^+ وهذا التفاعل ماص للطاقة

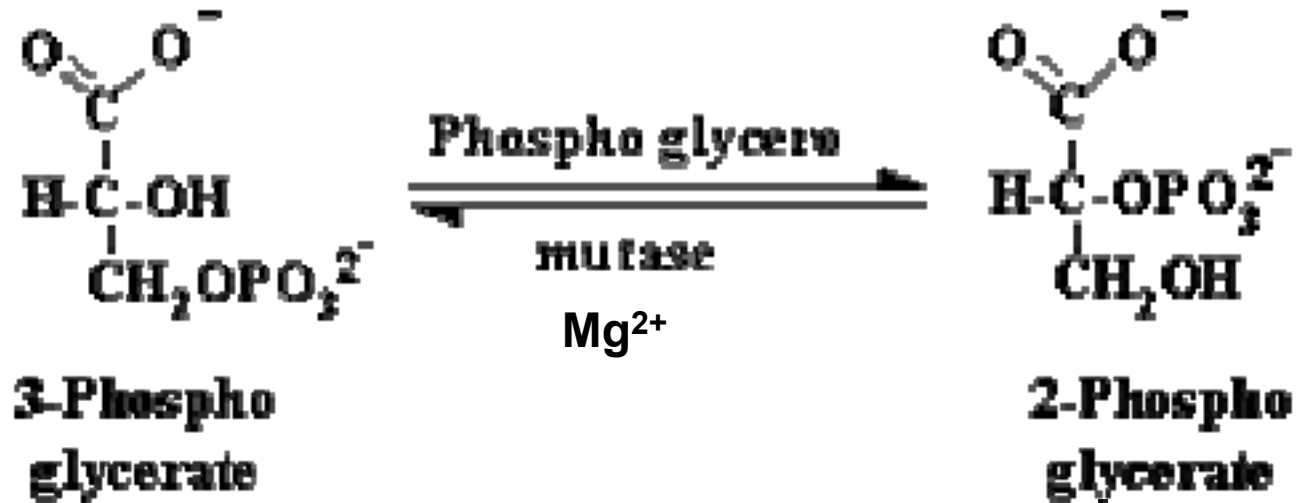


٧- تحول جزيئان ١,٣- ثنائي فوسفو جليسرات إلى جزيئين ٣ - فوسفو جليسرات وتكوين 2ATP من 2ADP بمساعدة إنزيم فوسفو جليسرات كينيز

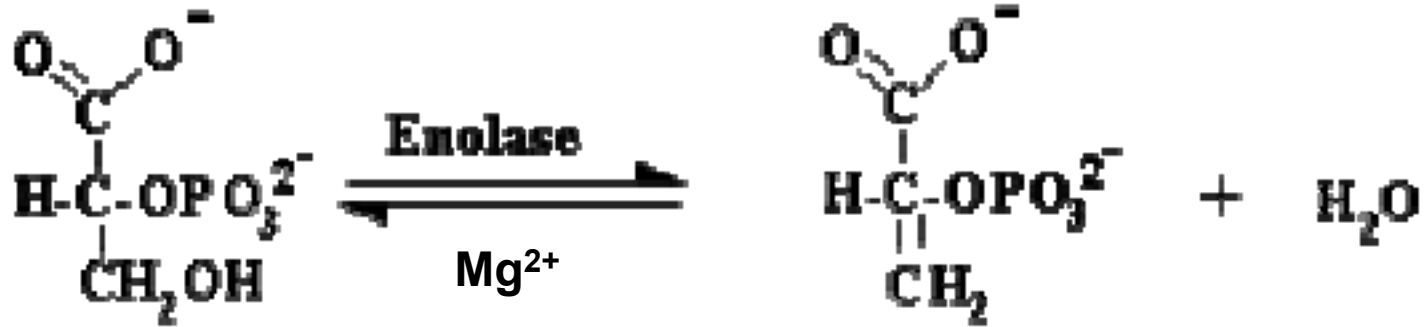


تسمى هذا النوع من الفسفرة أنه على مستوى مادة التفاعل أي تنتقل الفوسفات إلى ADP دون نقل الكترولونات (على خلاف الفسفرة التأكسدية oxidative phosphorylation)

٨- تحول ٣- فوسفو جليسررات إلى ٢- فوسفو جليسررات عن طريق نقل مجموعة الفوسفات من الموقع ٣ إلى ٢ بمساعدة إنزيم فوسفو جليسر ميو تيز Phospho glycerol mutase ووجود أيون الماغنسيوم Mg^{2+} .



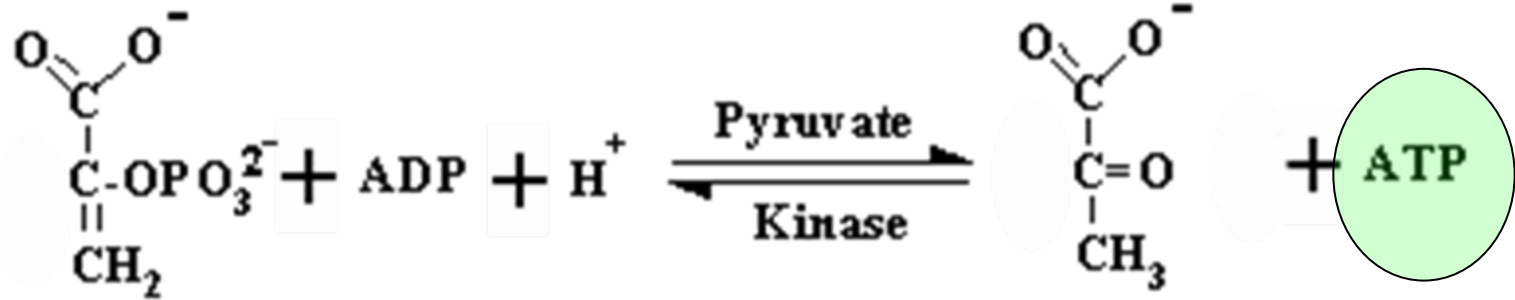
٩- تكون فوسفو إينول بيروفيت (مركب غنى بالطاقة) من ٢- فوسفو جليسررات بمساعدة إنزيم إينوليز Enolase ووجود أيون الماغنسيوم أو المنجنيز.



**2-Phospho
glycerate**

**Phospho enol
pyruvate**

١٠- تكون البيروفيت و ATP من فوسفو إينول بيروفيت و ADP بواسطة إنزيم فوسفو إينول بيروفيت كينيز Phospho enol pyruvate Kinase في وجود أيونات البوتاسيوم K^+ .



Phospho enol
pyruvate

Pyruvate

التركيز العالي من ATP يثبط التفاعل

حصيلة الطاقة الممتلئة في ATP هي كالتالى:

- استهلاك 1ATP في الخطوة ١
- استهلاك 1ATP في الخطوة ٣
- إنتاج 2ATP في الخطوة ٧ (باعتبار أن الجلوكوز انشطر إلى جزيئين من جليسرالدهايد ٣ فوسفات وكل جزيء جليسرالدهايد يعطي 1ATP)
- إنتاج 2ATP في الخطوة ١٠ (باعتبار وجود جزيئين من ٣ فوسفو إينول بيروفيت يعطي كل منهما 1ATP)
- وبالتالي يكون الناتج ٤ - ٢ = ٢

- يلاحظ أن جميع المركبات الوسطية التسعة بين الجلوكوز والبيروفيت مفسرة (لماذا؟)
- أي أنها متأينة عن pH الفسيولوجية وتحمل شحنة سالبة تمنعها من المرور خلال الأغشية الخلوية لتظل في السيتوسول
- اما البيروفيت أو اللاكتات يمكن أن يمرا فمثلاً ينتقل البيروفيت من السيتوسول إلى الميتوكوندريا نظراً لأنه غير مفسر ليبدأ الأكسدة الهوائية (دورة كربس)

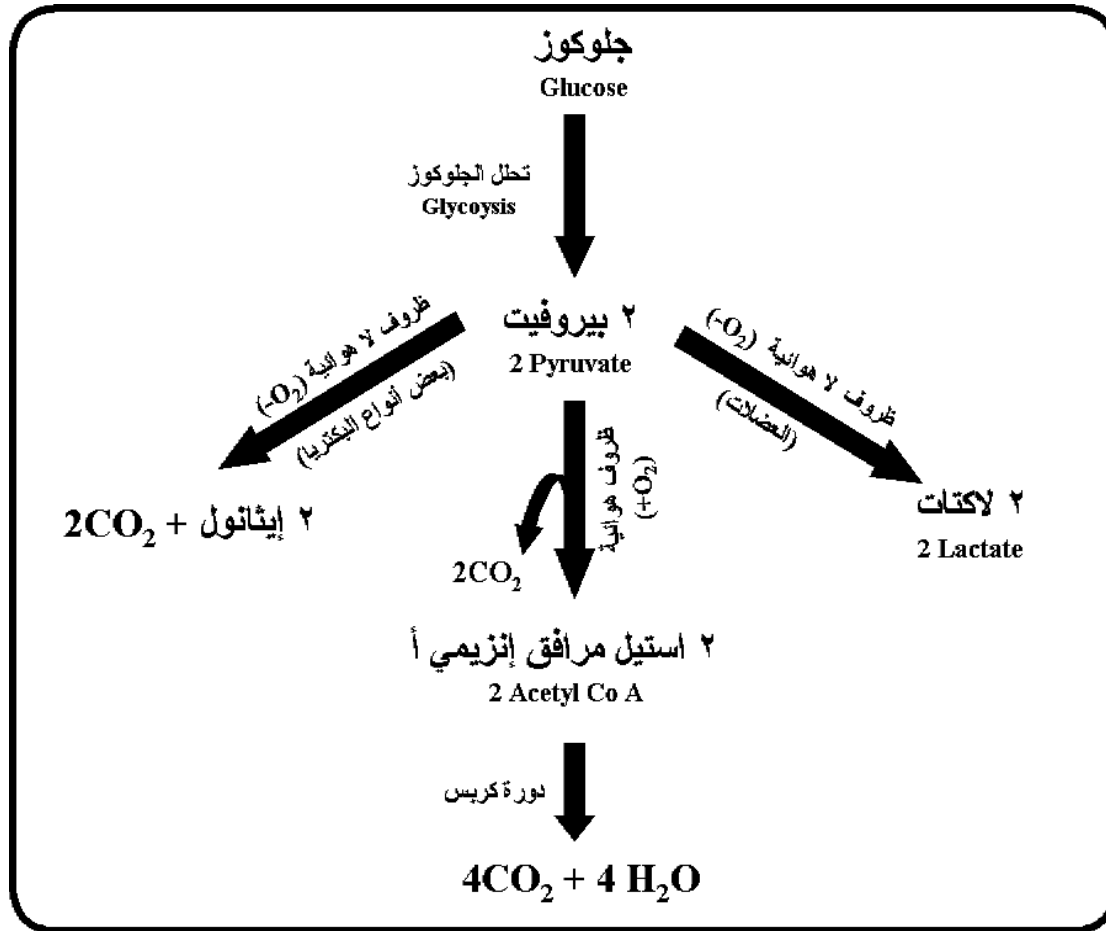
نقاط التحكم في مسار التحلل الجلايكولي

• توجد ثلاثة نقاط يتم التحكم من خلالها بمسار التحلل الجلايكولي حسب احتياج الخلية للطاقة:

- تحول الجلوكوز إلى جلوكوز ٦- فوسفات (الخطوة ١)
- تحول الفركتوز ٦- فوسفات إلى فركتوز ١-٦ ثنائي الفوسفات (الخطوة ٣)
- تحول الفوسفو إينول بيروفيت إلى بيروفيت (الخطوة ١٠)

مصير البيروفيت الناتج من تحلل الجلوكوز

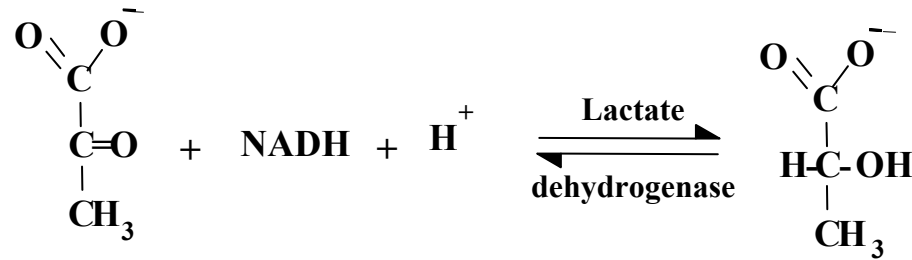
Fate of pyruvate produced from glycolysis



شكل (١-٢١): مسارات أيض البيروفيت الناتج من تحلل الجلوكوز في كائنات مختلفة.

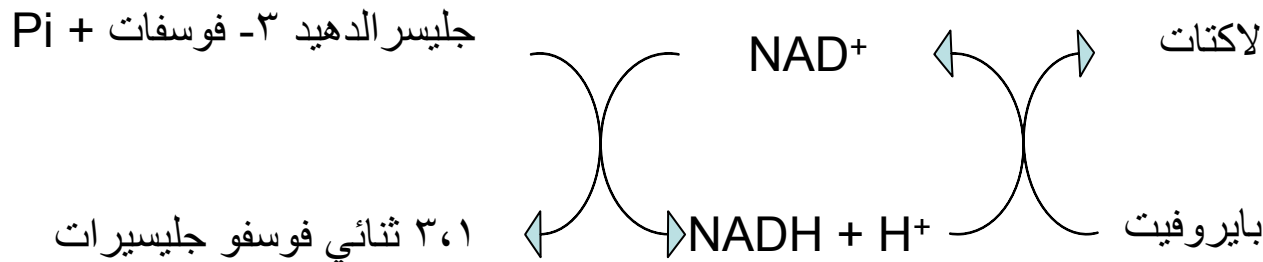
التفاعلات اللاهوائية للبيروفيت وتحويله إلى لاكتات في العضلات

- في غياب الأكسجين في العضلات أو في بكتريا حمض اللاكتيك يتحول البيروفيت إلى لاكتات بواسطة إنزيم لاكتات ديهيدروجيناز LDH



Pyruvate

Lactate



دورة كريس

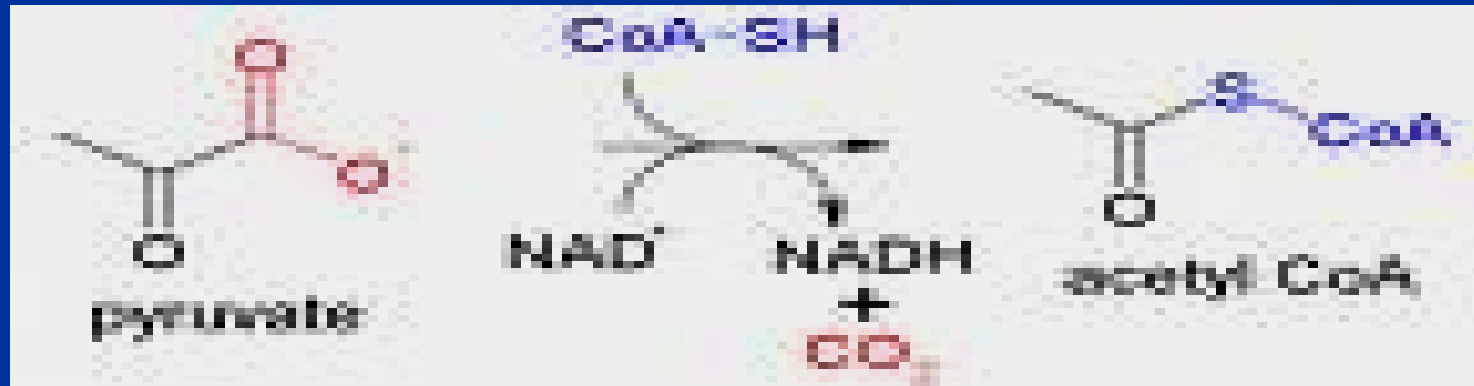
دورة كربس

- ويطلق عليها أيضا دورة حمض السيتريك أو دورة حمض ثلاثي الكربوكسيات
- في وجود هواء تتم عملية اكسدة الجلوكوز الى CO_2 وماء وطاقة بشكل كامل.
- حيث تبدأ عملية الجلايكوليسس من الجلوكوز وتنتهي بتحويله الى بيروفيت.
- من ثم البيروفيت تؤكسد الى CO_2 وماء وطاقة عن طريق دورة كربس.



اكسدة البيروفيت

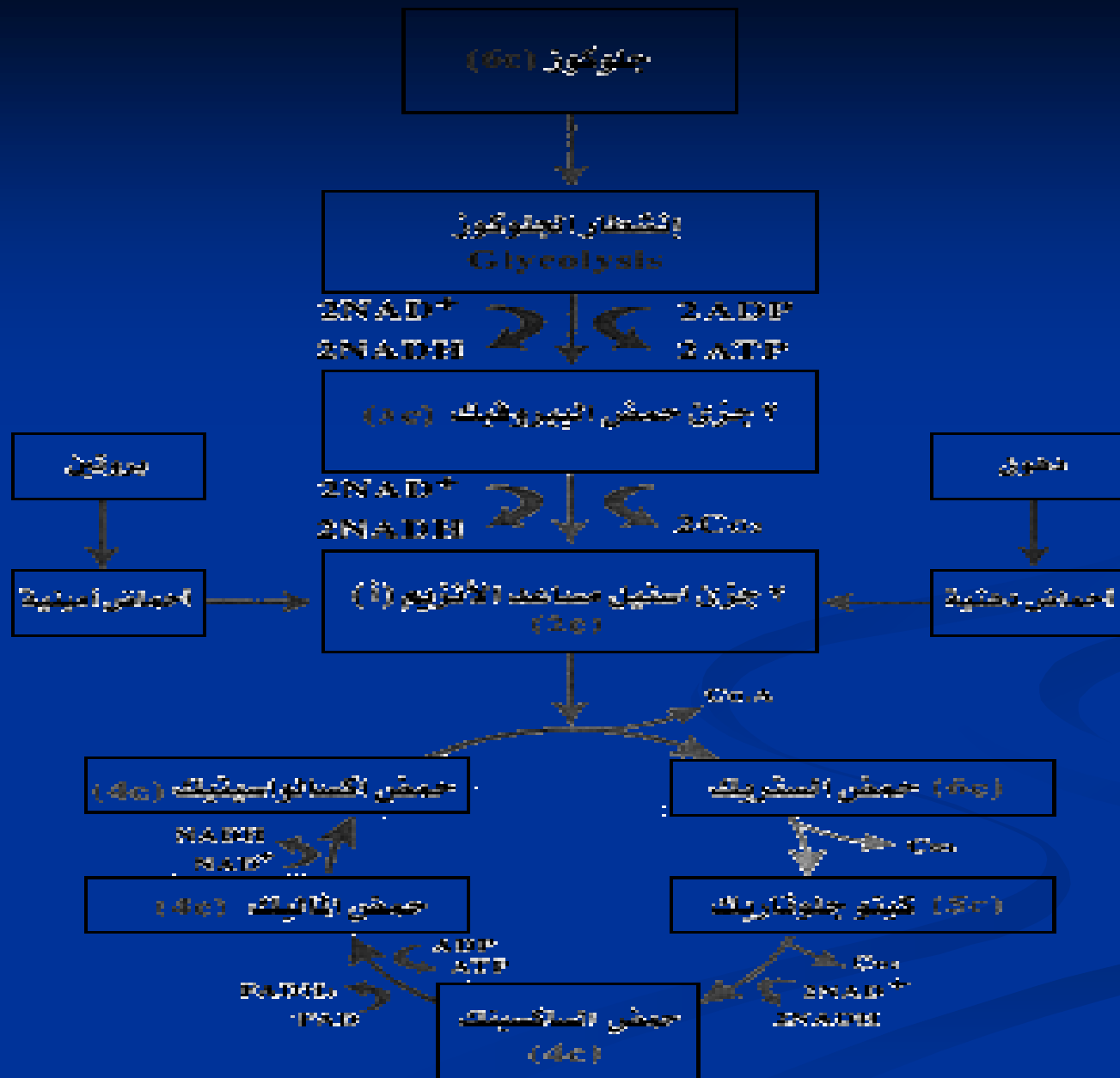
- يدخل ابيروفيت في دورة كربس اولا عن طريق اكسدته الى الأسيثيل CoA- ويحدث هذا التفاعل في الميتوكوندريا وفي هذا التفاعل تفقد مجموعة كربوكسيل على شكل ثاني اكسي الكربون عن طريق تفاعل (نزع الكربوكسيل التأكسدي) عن طريق أنزيم البيروفيت ديهيدروجينيز.



دورة كربس

- دورة كربس تحتوي على 8 خطوات
- مركب الأستيل-CoA يمكن الحصول عليه من الأحماض الدهنية و الأمينيه ومن اكسدة البيروفيت(الناتج من الجللايكوليسس) --- مصادر الاستيل-CoA --

- جزيء واحد من الاستيل-CoA يتحلل في دورة كربس الى جزيئين CO₂ , و طاقه على شكل ذرات هيدروجين (عن طريق اختزال مركبات NAD الى NADH(ثلاث جزيئات طاقه) FAD الى FADH(جزي واحد من الطاقه).
- ينتج كذلك جزيء من GTP
- NADH, FADH, GTP → ATP



■ في التفاعل الاول: تنقل مجموعة الاستيل من الاستيل-CoA (2C) الى الاكسالواستيت (4C) لتكوين الستريت (6C)

تفاعل غير عكسي, يحتاج الى جزيء ماء لكسر الرابطة بين مجموعة الأستيل و CoA بالتالي يتحرر CoA

■ في التفاعل الثاني: تفاعل غير عكسي و تتحول الستريت الى أيزوسيتريت.

■ في التفاعل الثالث: توكسد الأيزوسيتريت الى ألفا كيتوجلوتريت (مركب من 5 ذرات الكربون) عن طريق انزيم الأيزوسيتريت ديهيدروجينيز. تفاعل غير عكسي

■ يفقد مجموعة كربوكسيل على شكل ثاني اكسيد الكربون التي تحتاج الى ايون مغنيز كعامل مساعد. يتم نزع هيدروجين واختزال NAD الى NADH

■ التفاعل الرابع:

تؤكسد الفاكيتوجلوتاريت الى سكسينيل- CoA (4 كربون) عن طريق الانزيم الفاكيتوجلوتاريت ديهيدروجينيز. تفاعل غير عكسي , يفقد مجموعة كربوكسيل على شكل ثاني اكسيد الكربون التي تحتاج الى ايون مغنيز كعامل مساعد. يتم نزع هيدروجين واختزال NAD الى NADH يحتاج التفاعل الى CoA.

التفاعل الخامس:

يتحلل السكسينيل- CoA الى السكسينيت و CoA عن طريق انزيم سكسينيت ثيوكينيز. ينتج GTP هو مركب عالي الطاقه. تنتقل الطاقه من GTP الى ATP



■ التفاعل السادس:

تفاعل اكسده واختزال. يتأكسد السكسينيت الى فيوماريت عن طريق انزيم
السكسينيت ديهيدروجينيز. يتم نزع هيدروجين واختزال FAD الى
FADH

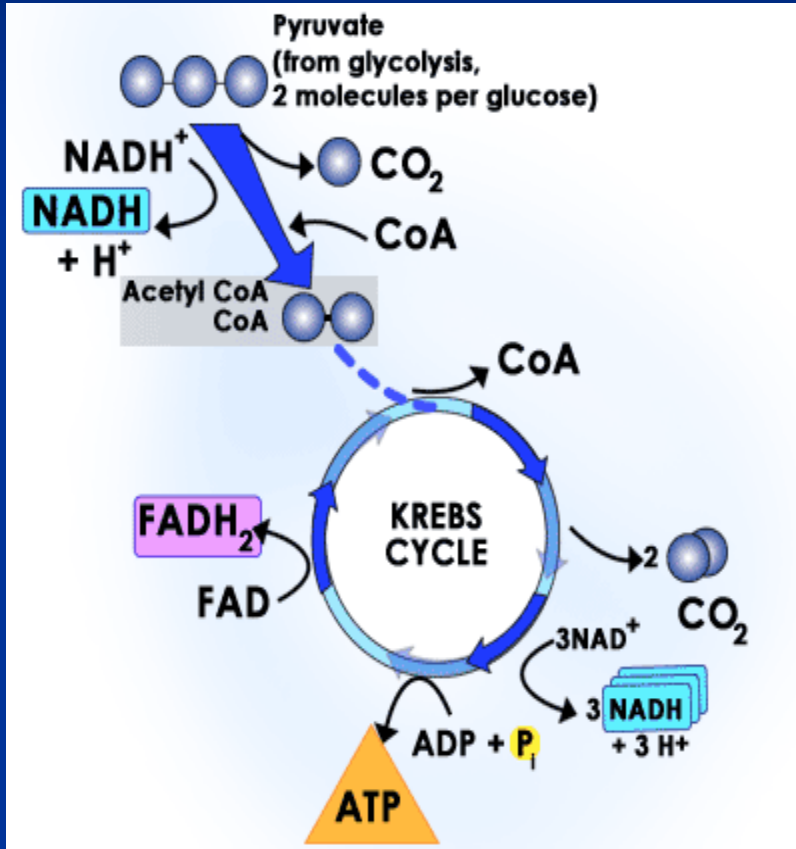
التفاعل السابع:

يتحول الفيوميريت الى ماليت بإضافة ماء عن طريق الأنزيم فيوميريز.

التفاعل الثامن:

تكتمل دورة كربس بهذا التفاعل, تفاعل اكسدة واختزال
تؤكسد الماليت الى الاكسالواستيت عن طريق انزيم ماليت ديهيدروجينيز
يتم نزع هيدروجين واختزال جزي NAD الى NADH

الناتج



■ لجزي واحد من الاستيل- CoA :

■ انتاج جزي من الطاقة ATP على شكل GTP

■ انتاج 3 جزيئات NADH الذي يتم اكسدته في الميتوكوندريا ليعطي ATP (3 جزيئات)

■ انتاج جزيء من FADH_2 الذي تتم اكسدته في الميتوكوندريا ليعطي ATP (2 "جزيئين")

■ مجموع ATP يكون 12 جزيء

■ يوجد جزيئين من البيروفيت في اول تفاعل

و ينتج جزيئين من الاستيل - CoA لذا يجب

ضرب النواتج السابقه في 2 فيكون مجموع

ATP يكون 24 جزيء

■ في تفاعل اكسدة البيروفيت يوجد جزيئين من

NADH الذي يساوي 6 ATP

حساب الطاقة

المجموع	حساب الناتج من عوامل الاختزال ATP	العوامل المختزله	الناتج ATP مباشرة	العملية
8	6 ATP	2NADH	2ATP	الجلايكوليسيس
6	6 ATP	2NADH		اكسدة البيروفيت
24	18 ATP 4 ATP	2NADH 2FADH ₂	2ATP	دورة كربس
38				

هضم الدهون

Lipid
Digestion

هضم الدهون

Lipid Digestion

□ بالإضافة إلى الأنزيمات الخاصة بهضم الدهون، يعتمد هضم الدهون على **عصارة الصفراء** التي تنتج في الكبد وتخزن في المرارة .

هضم الدهون

- في جزيئات الدهون أو ثلاثيات الجليسرأيد (Triglycerides) لا بد من تحرير اثنين على الأقل من الأحماض الدهنية لينتج أحادي الجليسرأيد القابل للامتصاص ، ويتم ذلك بمساعدة أنزيم **اللايباز** .

هضم الدهون

□ وهناك نوعان من اللايبيز:

1. لايبيز يفرز من غدد في اللسان، يعرف باللايبيز اللساني.

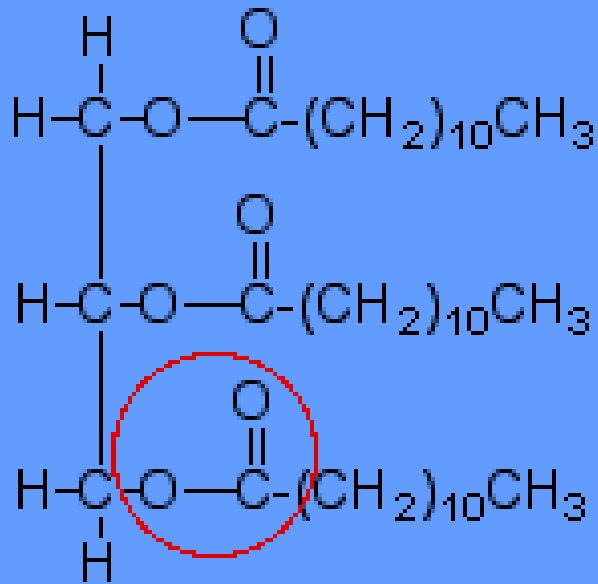
2. اللايبيز الثاني يفرز من البنكرياس.

هضم الدهون

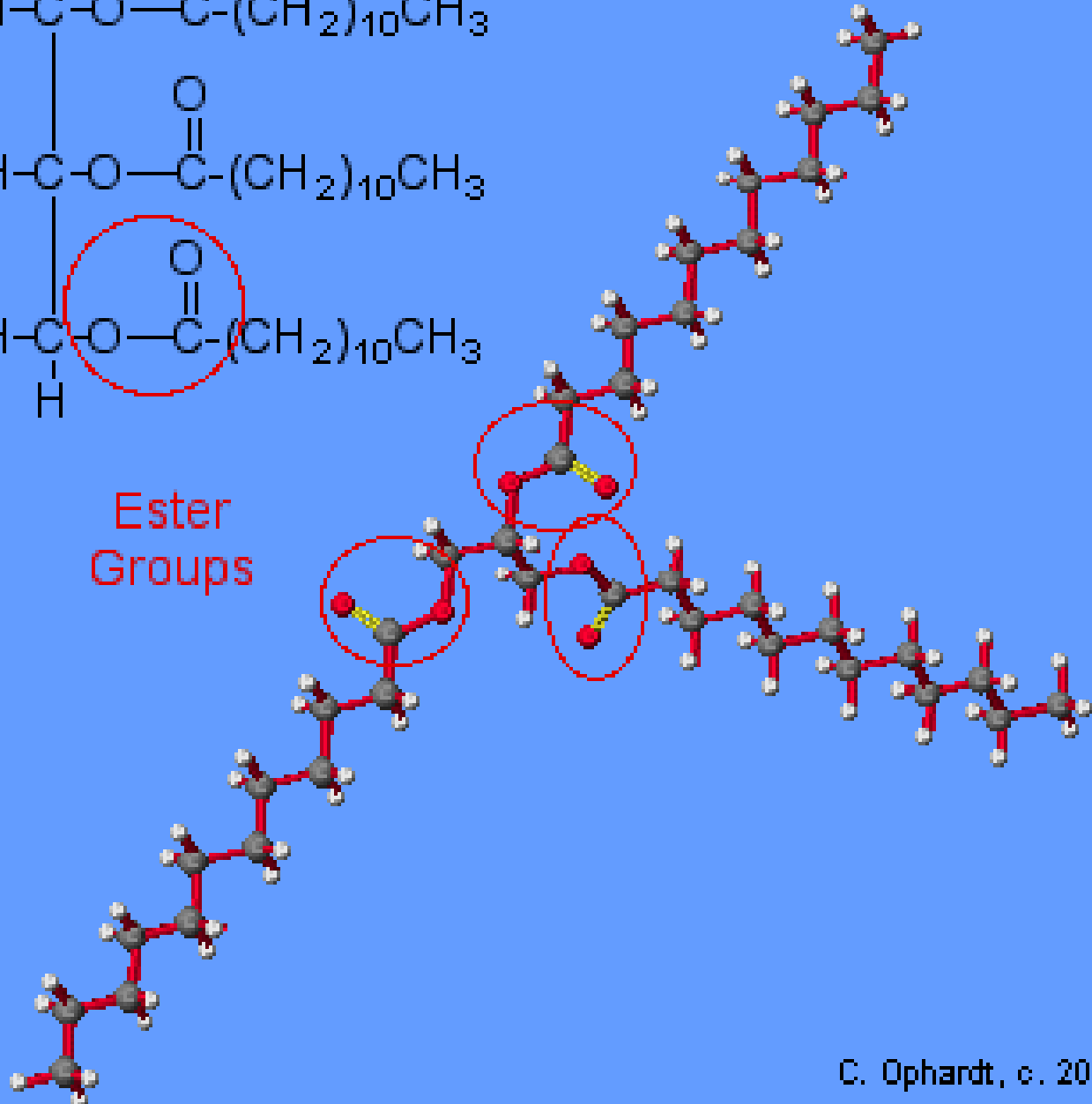
□ ويبدأ هضم الدهون في الفم بواسطة **الليباز اللساني** و لكن هذا الهضم لا يذكر لأن بقاء الطعام في الفم لا يكون إلا لمدة قليلة.

□ المقاومة التي يتمتع بها هذا الانزيم نحو الحموضة العالية تجعل من الممكن للطعام ، الذي يمكث في المعدة ما بين ساعتين إلى أربع ساعات في العادة ، أن يهضم جزئياً بواسطة اللابيز اللساني, ويعمل هذا الإنزيم على فك الارتباط الاستري على الموقع الثالث .

Trilauroylglycerol



Ester
Groups



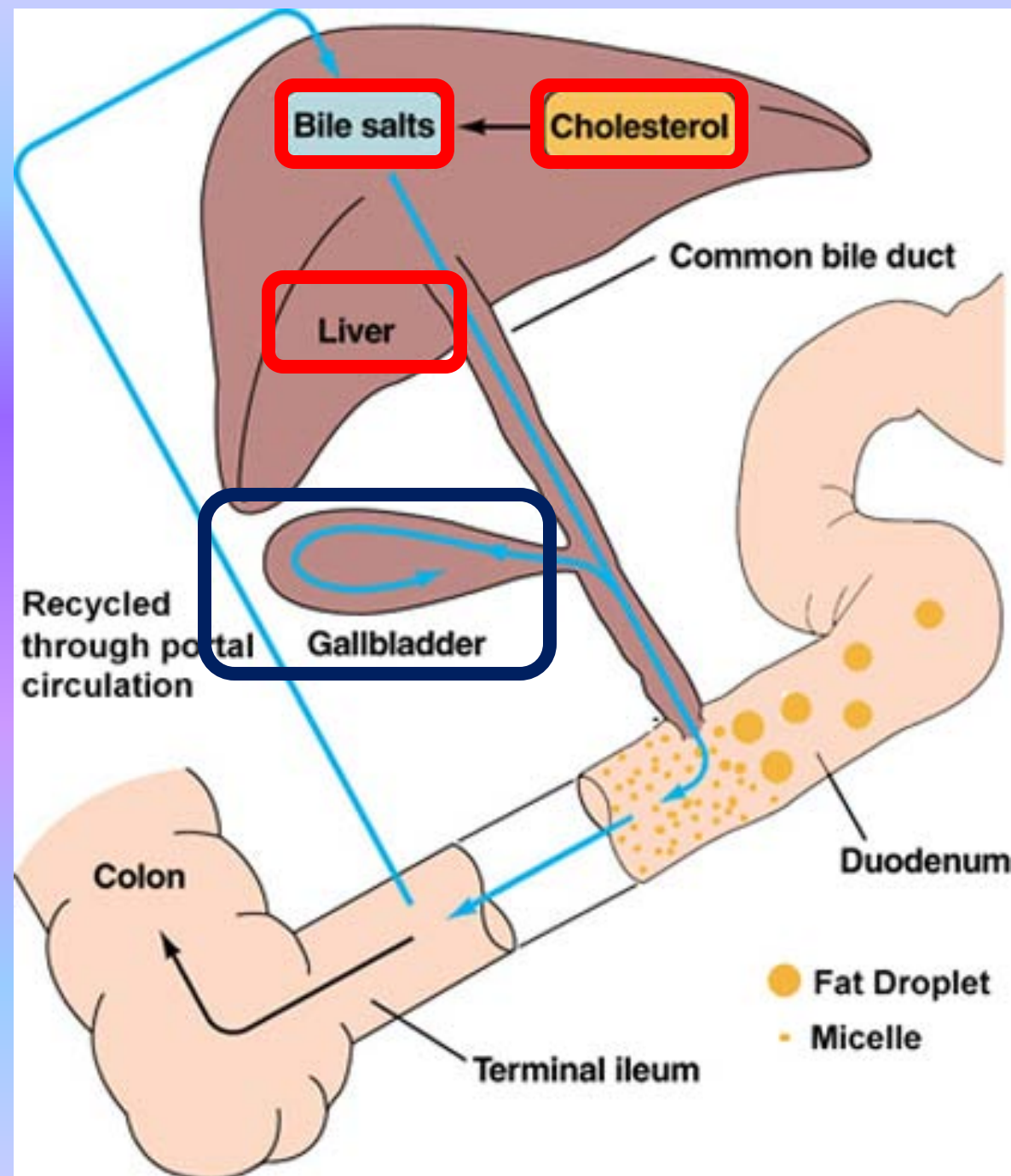
ثلاثي
أسيل
جليسرول

هضم الدهون في المعدة

- في عصارة المعدة لا يوجد أي إنزيم آخر مختص بهضم الدهون ، لكن في المعدة تؤدي تقلصات المعدة المتتالية إلى مزج الدهون مع الماء وتكون **مستحلب Emulsion** ، تساعد على تكونه أيضاً الأحماض الدهنية التي تحررت بفعل **اللايبيز اللساني** .

دور الكبد في هضم الدهون

- يلعب الكبد دوراً مهماً وأساسياً في هضم الدهون وامتصاصها من خلال إنتاجه وإفرازه المستمر **لعصارة الصفراء**، وتُخزن عصارة الصفراء التي ينتجها الكبد دون توقف في حويصلة المرارة ، فإذا ما عبرت محتويات المعدة إلى الأمعاء تفرز **عصارة الصفراء** من المرارة وتمتزج عصارة الصفراء مع عصارة البنكرياس لتدخل معاً إلى الأمعاء حيث تباشران معاً في هضم الدهون الواردة من المعدة .



عصارة
الصفراء
إنتاجها: في
الكبد
و تخزينها:
في المرارة

دور الكبد في هضم الدهون

□ عصارة الصفراء التي تفرزها المرارة تتكون من:

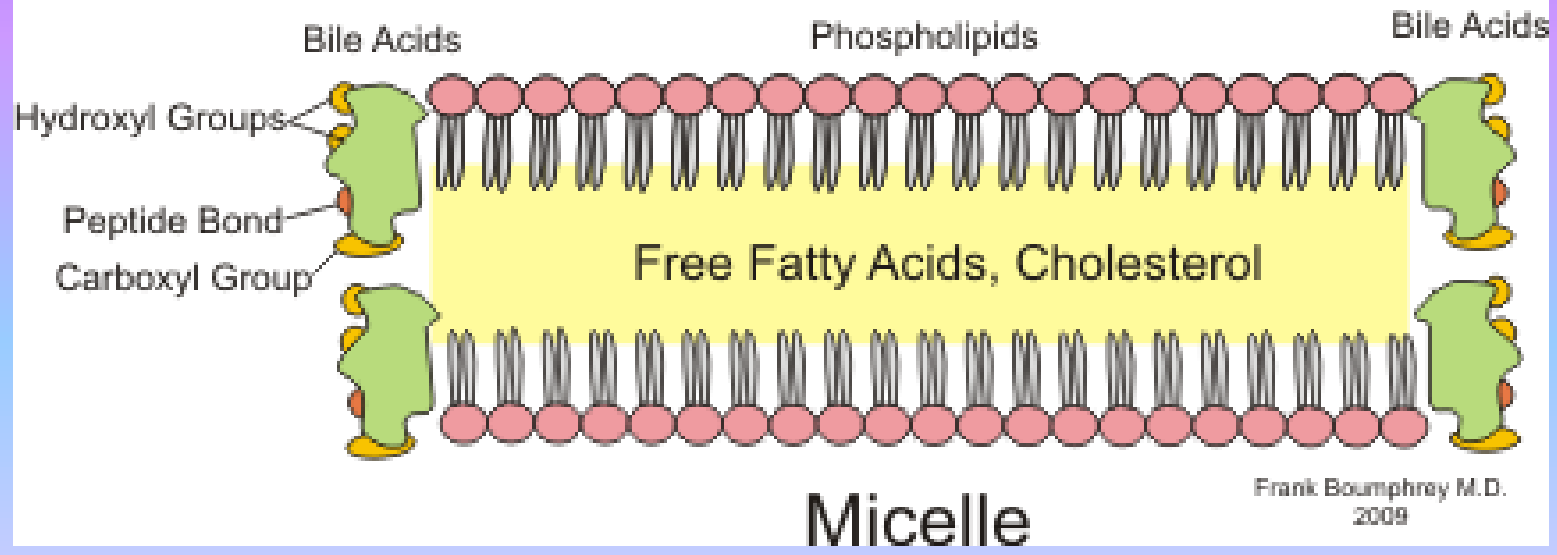
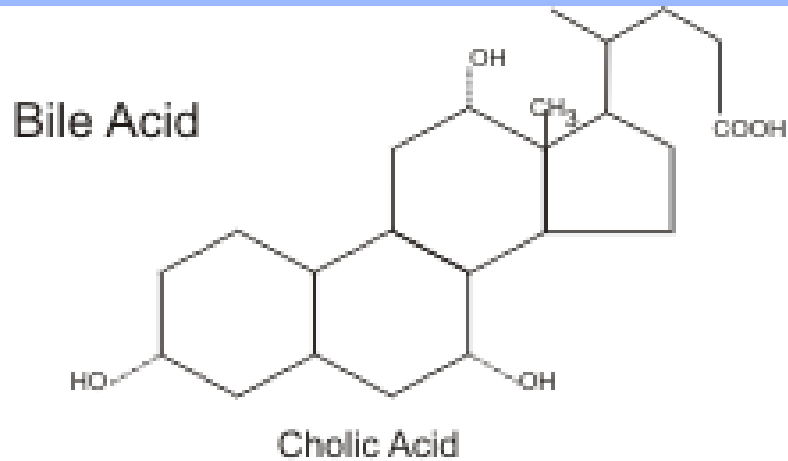
1. الماء
2. أملاح الصفراء
3. أصبغة الصفراء .
4. الباقي فهو من الكوليسترول والأملاح غير العضوية .

استحلاب الدهون أثناء الهضم

□ ولعصارة الصفراء وظائف متعددة نوجزها فيما يلي :

- استحلاب الدهون أثناء الهضم : ويعود الفضل في ذلك إلى أملاح الصفراء, المركبات التي تصنع في خلايا الكبد بدءاً من الكوليستيرول .
- تمتاز أملاح الصفراء بمقدرتها على تشكيل **المسيلات** (**المذيّلات**) **Micelles** مع الدهون واستحلابها.

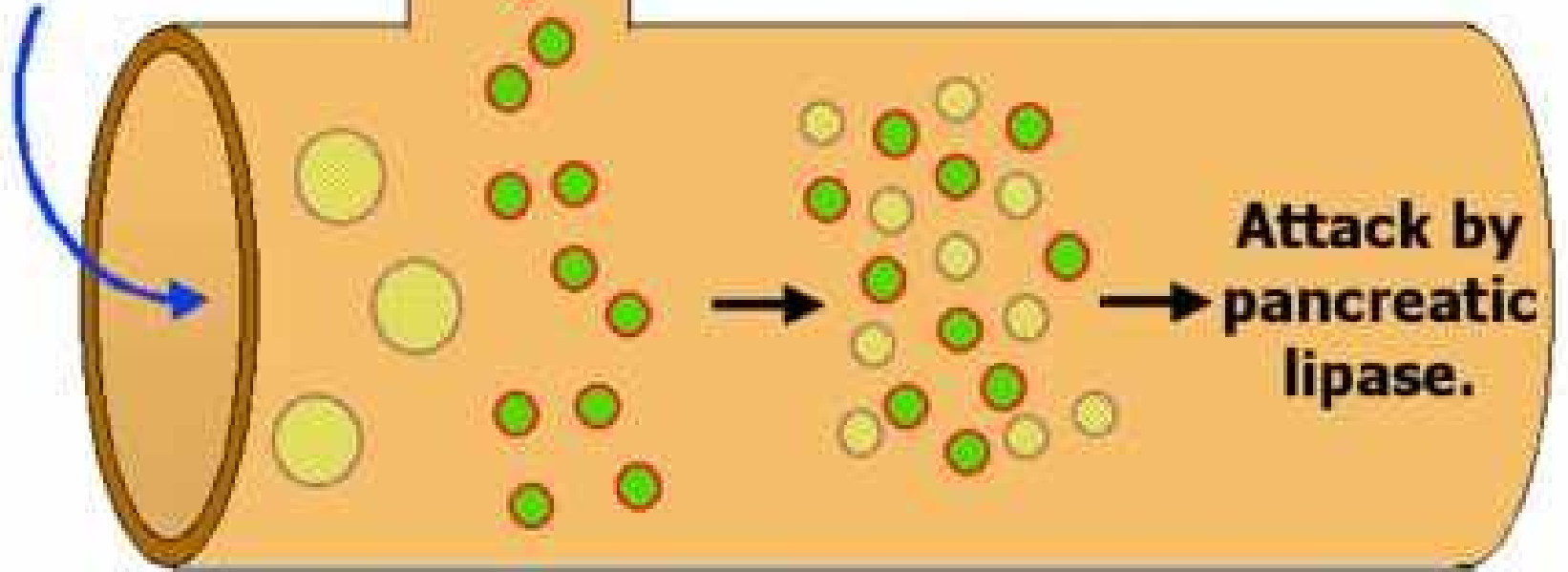
دور أملاح الصفراء في هضم الدهون



Overview of lipid digestion

الدهون تدخل
الأمعاء قادمة من
المعدة

أملاح الصفراء و الليسيثين
و الكوليستيرول تأتي من الكبد



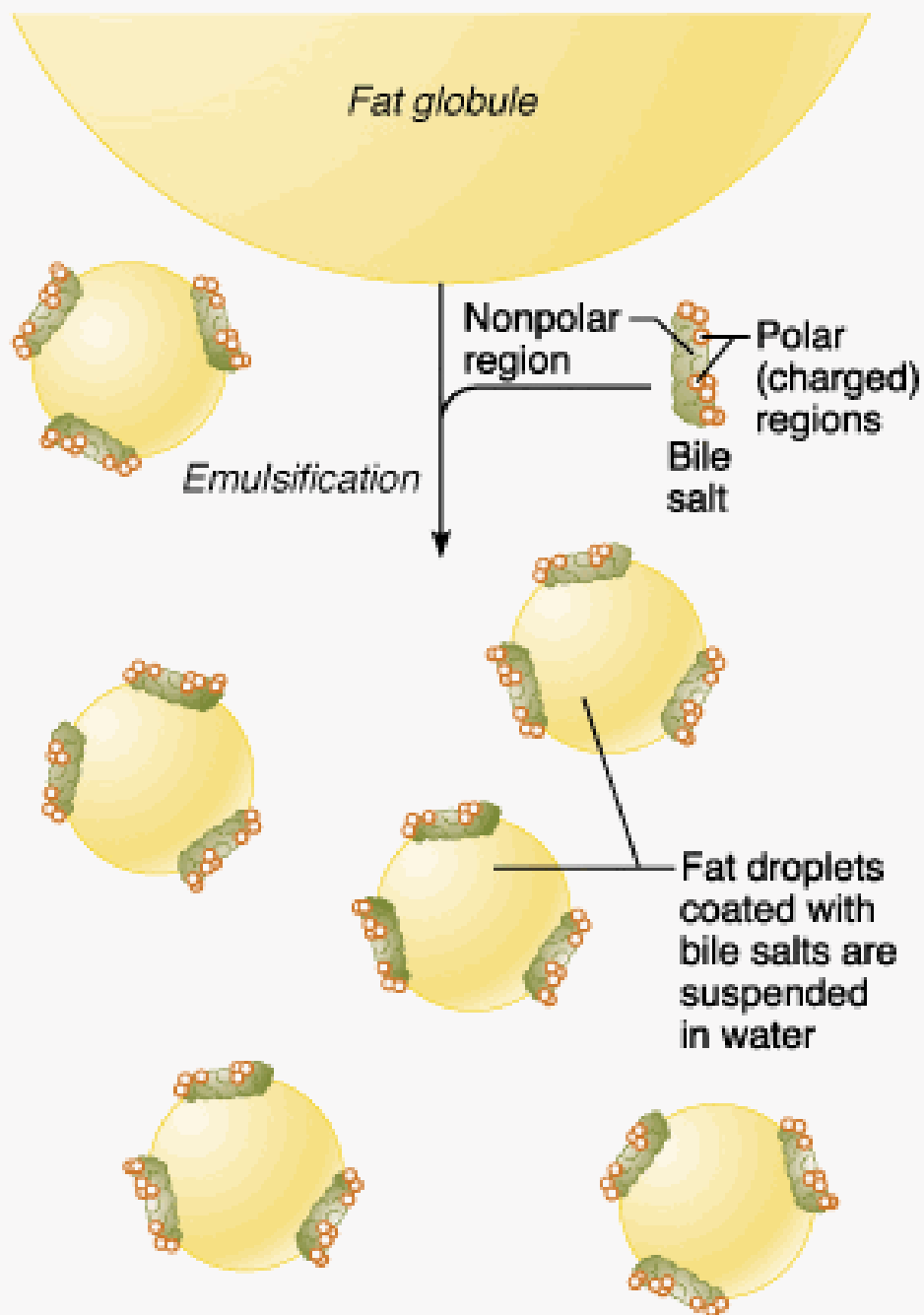
small intestine

تكوين المستحلبات أثناء هضم الدهون

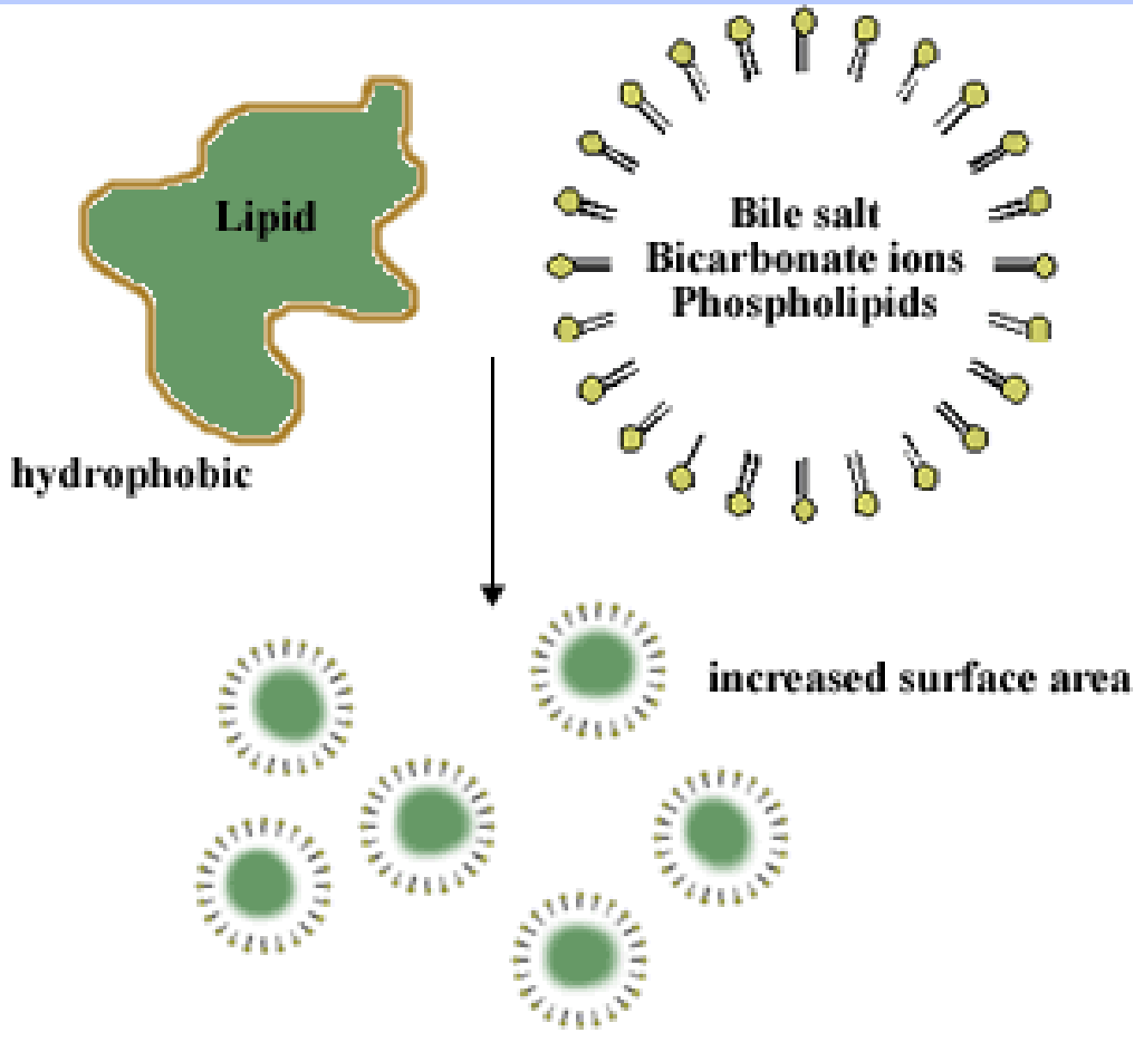
- تتكون المستحلبات أثناء هضم الدهون وذلك بسبب بناء أملاح الصفراء الذي يحتوي على مجموعة منجذبة للماء Hydrophilic و المرتبطة بالنواة الستيرويدية Hydrophobic من الماء .

تكوين المستحلبات أثناء هضم الدهون

- فإذا ما وجدت أملاح الصفراء في الماء تتشكل **الميسيلات** وهي تجمعات متعددة الجزيئات تتقارب فيها الأجزاء النافرة من الماء وتتجمع في المركز بينما تبرز المجموعة المنجذبة للماء على السطح فيقل بذلك تماس الدهون الهيدروفوبية مع الماء فلا تميل للتجمع مع بعضها بواسطة روابطها الهيدروفوبية ، فتبقى على شكل قطيرات صغيرة ، وهذا الشكل الذي تتخذه قطيرات الدهن محاطة بأملاح الصفراء يعطي زيادة هائلة في السطح المعرض للتماس مع الأنزيم.



تكوين
 “المذيلات”
 بمساعدة
 أملاح
 الصفراء



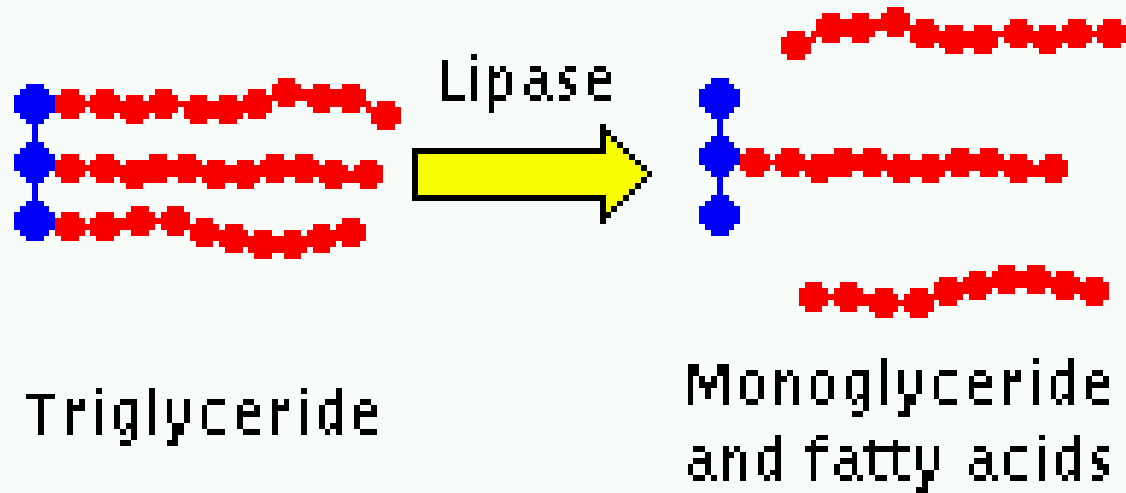
تكوين
المذيلات
يزيد من
كمية الدهون
التي يستطيع
اللايبيز
تكسيرها

دور البنكرياس في هضم الدهون

□ تفرز **البنكرياس** أنزيم **اللايباز** ، الأنزيم المختص بهضم (تكسير) الدهون، الذي يعمل على فك الارتباط الاستري بين الأحماض الدهنية و الجليسرول خاصة على الموقعين الأول والثالث، لذا يعتبر

2 – أحادي أسيل الجليسرول الناتج الرئيسي لعمل الأنزيم , الليباز البنكرياسي.

تكسير ثلاثي الجليسرأيد بواسطة الليباز البنكرياسي



هضم البروتينات

تكسير الأحماض الأمينية بالتأكسد

محتوى المحاضرة

- متى يتم تكسير الأحماض الأمينية بالتأكسد؟
- الناتج النهائي لعملية هضم البروتينات
- تكسير البروتينات
- تكسير الأحماض الأمينية
- عملية إزالة مجموعة الأمين للأحماض الأمينية بالأكسدة
- تكسير الهياكل الكربونية للأحماض الأمينية
- علاقة تكسير الأحماض الأمينية بتركيز ال ATP في الخلايا الحية

محتوى المحاضرة

- دخول الهياكل الكربونية للأحماض الأمينية مسارات أيضية مختلفة
- مسار حامض الألفا – كيتوجلوتريت
- تكوين النواتج الإبرازية النيتروجينية
- تحول الأحماض الأمينية إلى دهون
- تحول الأحماض الأمينية إلى جلوكوز

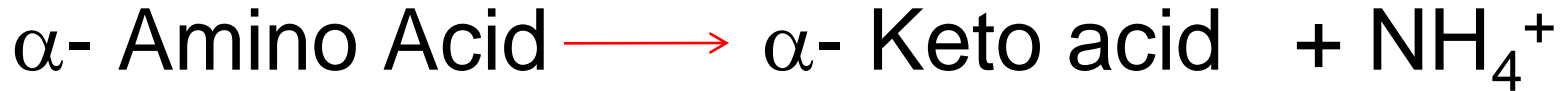
هضم البروتينات

متى يتم تكسير الأحماض الأمينية بالتأكسد؟

- تتأكسد الأحماض الأمينية لتكون مصدراً للطاقة إذا :
 - 1- أخذت بكميات كبيرة في الغذاء .
 - 2- في حالة الامتناع عن الأكل .
 - 3- في حالة الإصابة بمرض السكري .

هضم البروتينات

- الناتج النهائي لعملية هضم البروتينات هو:



يتحول لطاقة + $\text{H}_2\text{O} + \text{Co}_2$

الألفا كيتو أسيد
 $\alpha\text{- Keto acid}$

أجسام كيتونية (أحماض أمينية كيتوجينك)

جلوكوز (أحماض أمينية جلوكوجينك)

عادة تصنيع a.a من خلال الاتحاد مع
الأمونيا

(الهيكل الكربوني)
الأحماض الأمينية

هضم البروتينات

المجاميع الأمينية للأحماض الأمينية

تستغل في تصنيع الأحماض الأمينية
(a.a) الغير أساسية

تستخدم لصنع البيورين والبيريميدين
وهي القواعد النيتروجينية التي تدخل في
تصنيع
الأحماض النووية الـ DNA و الـ RNA

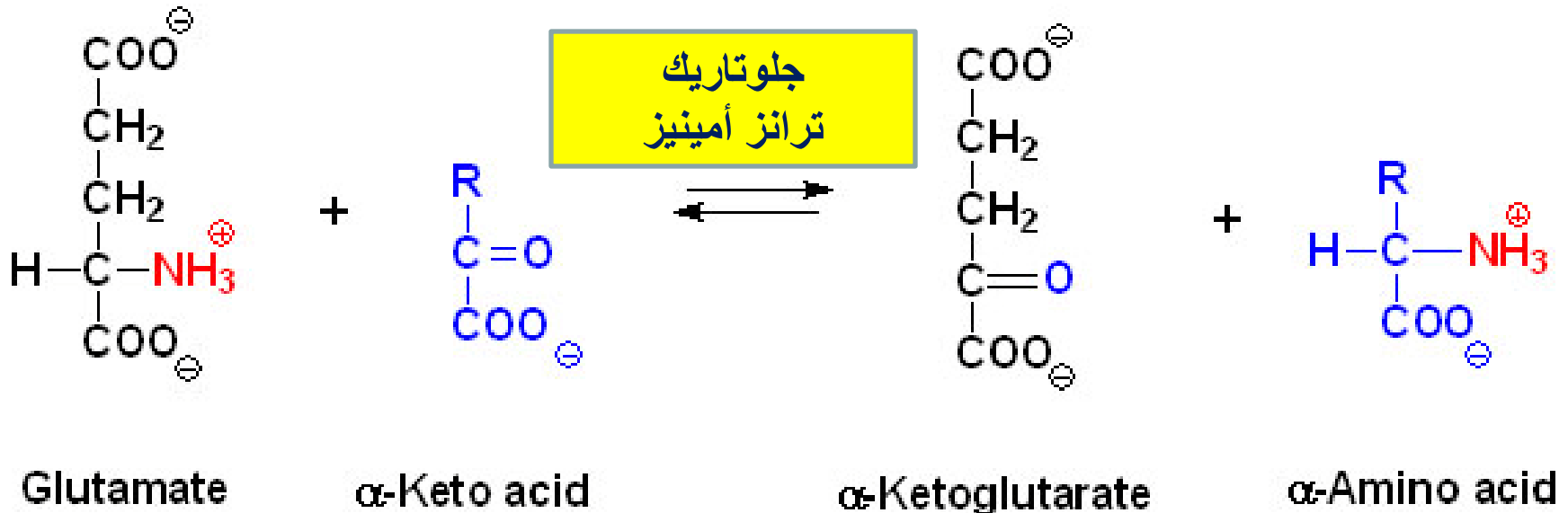
تتحول إلى يوريا أو مركبات نيتروجينية إفرافية

تكسير البروتينات

- تنتقل المجموعات الأمينية من الأحماض الأمينية عن طريق تفاعلات انتقال المجاميع الأمينية Transamination Reactions
- الأنزيمات التي تحفز هذه التفاعلات هي ترانزأميناز Transaminases أو أمينو ترانزفيريز Aminotransferases
- الحمض الكيتوني الرئيسي الذي يدخل في هذا النوع من التفاعلات هو حمض الألفا كيتوجلوتريك
- α -Ketoglutaric acid (α - KG)

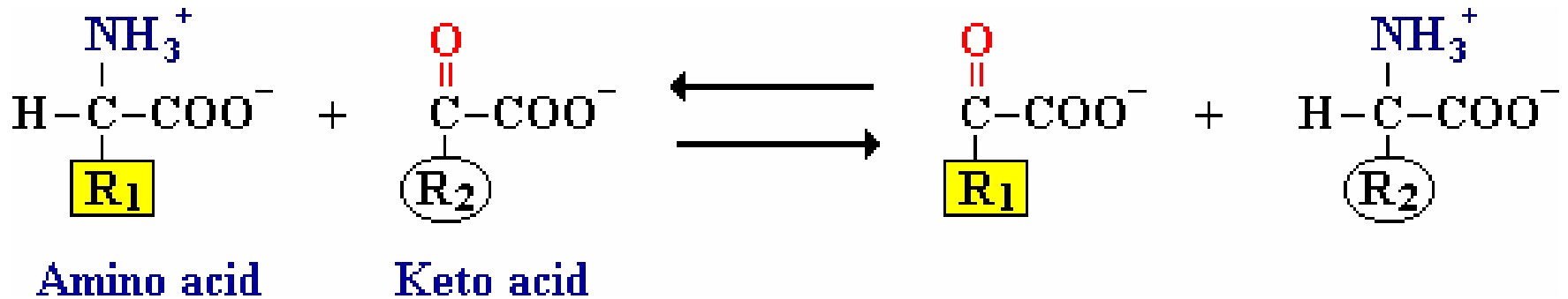
تكسير الأحماض الأمينية

• في هذه التفاعلات تنتقل مجموعة الأمين ألفا من الحمض الأميني إلى الألفا-كيتوجلوتريك أسيد فيعطيني حامض الجلوتاميك ، والألفا حمض أميني ← ألفا كيتوأسيد المقابل.



تكسير الأحماض الأمينية

• في هذه التفاعلات تنتقل مجموعة الأمين ألفا من الحمض الأميني إلى ألفا-كيتوجلوتريك أسيد فيعطيني حامض الجلوتاميك ، والألفا حمض أميني ← ألفا كيتوأسيد المقابل



تكسير الأحماض الأمينية

- أنزيم **جلوتاميك ترانز أمينيز** هو خاص لتفاعل α -KG والجلوماتيك أسيد فقط ولا يحفز تفاعلات نقل مجموعات أمين أخرى أي لأحماض أمينية و أحماض كيتونية أخرى (أي هذا الأنزيم خاص لتحفيز التفاعل السابق فقط بمواده المتفاعلة و مواده الناتجة).

- في هذا التفاعل لم يتم التخلص من المجموعة الأمينية نهائياً ولكنها تنتقل من الأحماض الأمينية إلى جلوتاميك أسيد .

تكسير الأحماض الأمينية

□ **α -KG**: هو مستقبل المجاميع الأمينية من معظم الأحماض الأمينية (a.a) الأخرى. و **الجلوتاميت** (**Glu**) الناتج من تفاعلات نقل مجموعة الأمين ينتقل من السيتوسول إلى الميتوكوندريا ، وبواسطة أنزيم جلوتاميت ديهيدروجيناز (Glu DH) يتحول Glu إلى α -KG وينتج من هذا التفاعل أيضاً **الأمونيا** . يسمى هذا التفاعل:

بإزالة الأمين بالأكسدة



جلوتاميت
ديهيدروجيناز



تكسير الأحماض الأمينية بالتأكسد

الحامض α - كيتو الناتج هو مساوٍ في عدد ذرات الكربون وترتيبها للحامض الأميني الأصلي ويختلف عنه في وجود مجموعة كيتون عوضاً عن مجموعة الأمين على ذرة الكربون الثانية (α) .

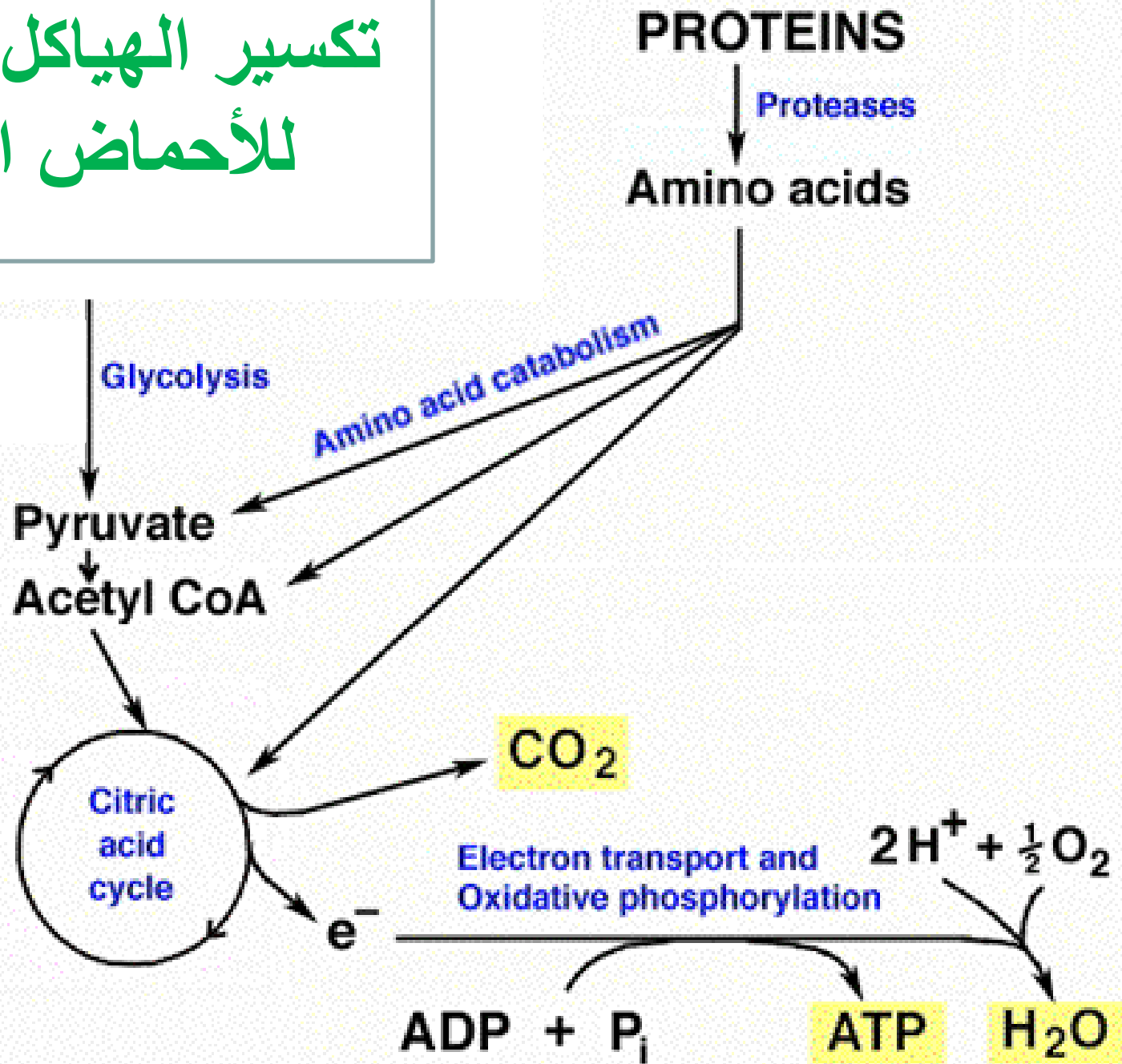
تكسير الأحماض الأمينية بالتأكسد

R_1 - α - Amino acid + R_2 - α -Ketoacid



R_2 - α - Amino acid + R_1 - α -Ketoacid

تكسير الهياكل الكربونية للأحماض الأمينية



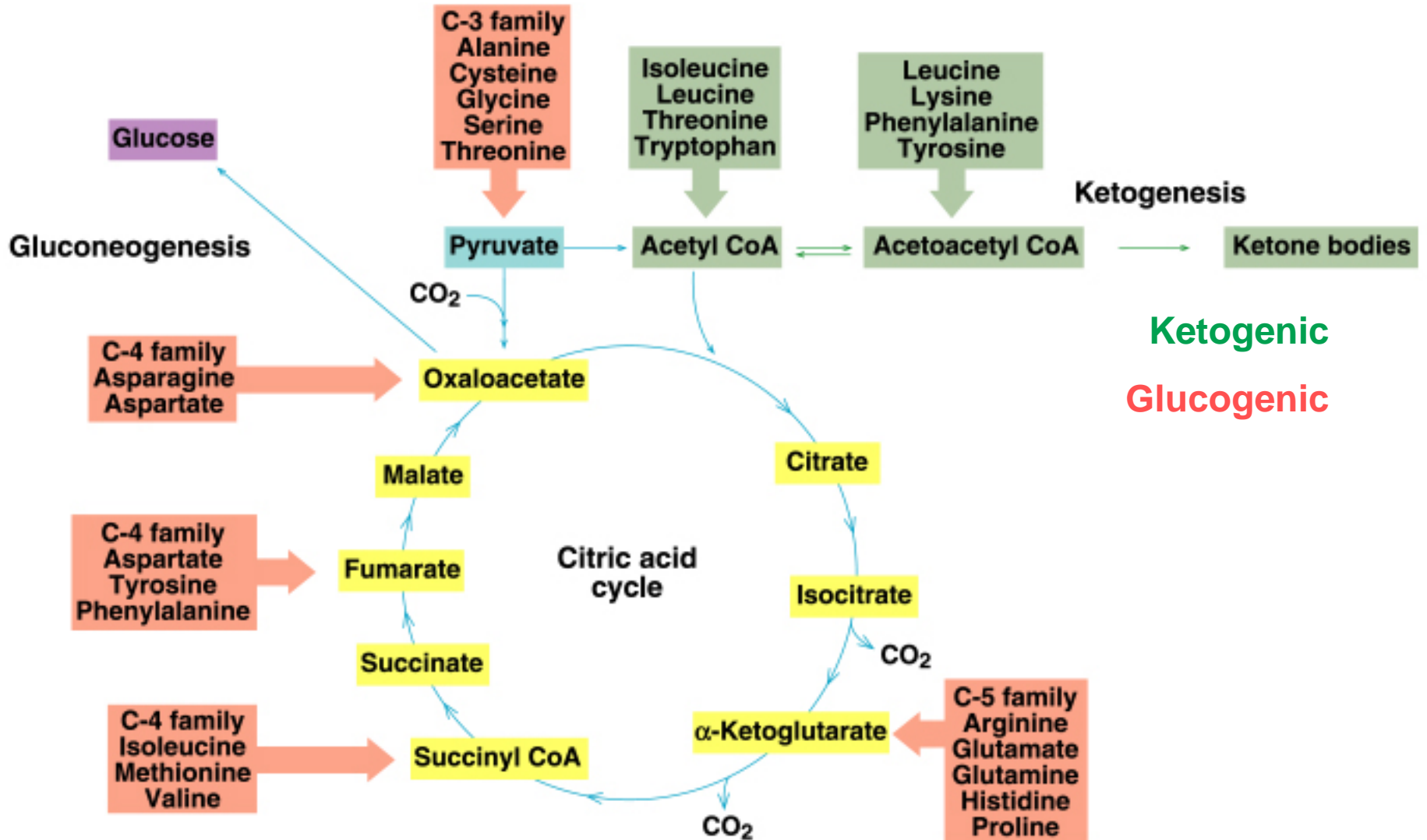
علاقة تكسير الأحماض الأمينية بتركيز الـ ATP في الخلايا الحية

• إذا كان [ATP] في الخلية عالٍ فإن تحول جلوتاميت إلى حمض الألفا كيتوجلوتريك (α - KG) يكون محدود أي يقل.

- إذا كان [ATP] قليل في الخلية فإن جلوتاميت يتحول إلى الأمونيا و α - KG (أكسدة جلوتاميت تنشط) .

* عملية إزالة الأمين بالأكسدة تحدث بصورة أساسية للجلوتاميك أسيد لأنه الناتج النهائي للعديد من تفاعلات نقل المجموعات الأمينية التي تحدث للأحماض الأمينية.

تكسير الهياكل الكربونية للأحماض الأمينية و دخولها مسارات أيضية مختلفة



الهيكل الكربونية للأحماض الأمينية

- الهيكل الكربونية للأحماض الأمينية تدخل دورة حامض ثلاثي الكربوكسيل للأكسدة وإطلاق الطاقة .

تكسير الأحماض الأمينية

(1) تكوين النواتج الإبرازية النيتروجينية

- بعض الكائنات الحية عند هدم أحماضها الأمينية تقوم بالاحتفاظ بمجموعة الأمين واستخدامها في صنع أحماض أمينية أخرى .
- المتبقي من مجموعات الأمين يسمى يتحول إلى :
 - 1- يوريا .
 - 2- أمونيا .
 - 3- حامض اليوريك .

تكوين النواتج الإبرازية النيتروجينية

Glutamate + water + NADP⁺



Ketoglutarate + NADPH + H⁺ +
Ammonia



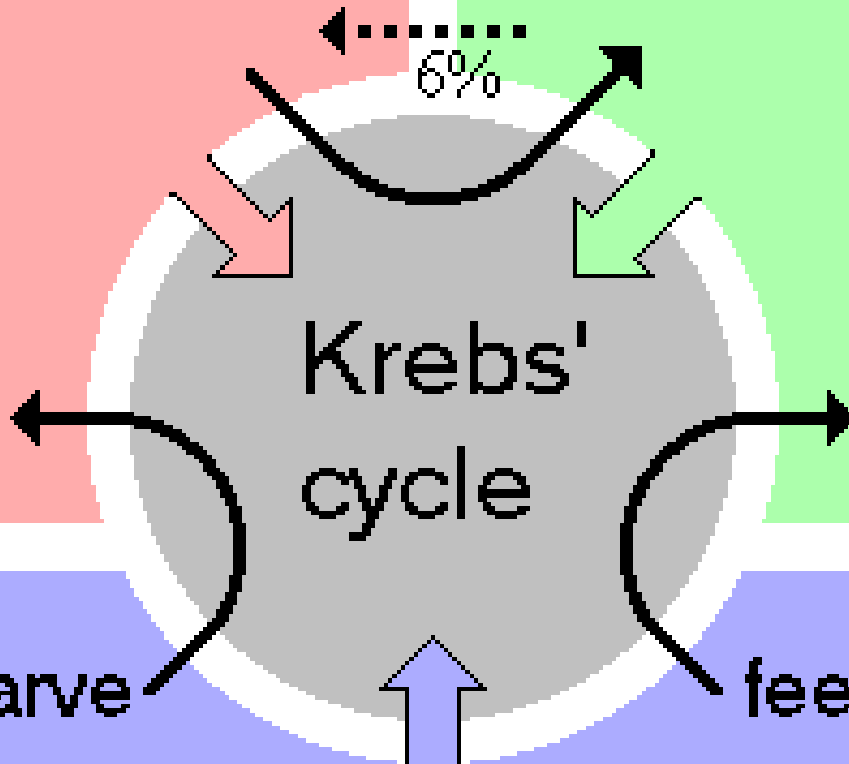
يوريا

تحول الأحماض الأمينية إلى دهون

(2) إذا كان عندي كمية البروتينات المأخوذة من الغذاء كبيرة ، فإن الأحماض الأمينية سوف تتحول إلى **البيروفيك أسيد** و **الأسيتيل CoA** اللذان يدخلان في **تكوين الدهون** بواسطة عملية تصنيع الدهون .

carbohydrate
metabolism

lipid (= fat)
metabolism



starve

feed

protein & amino
acid metabolism

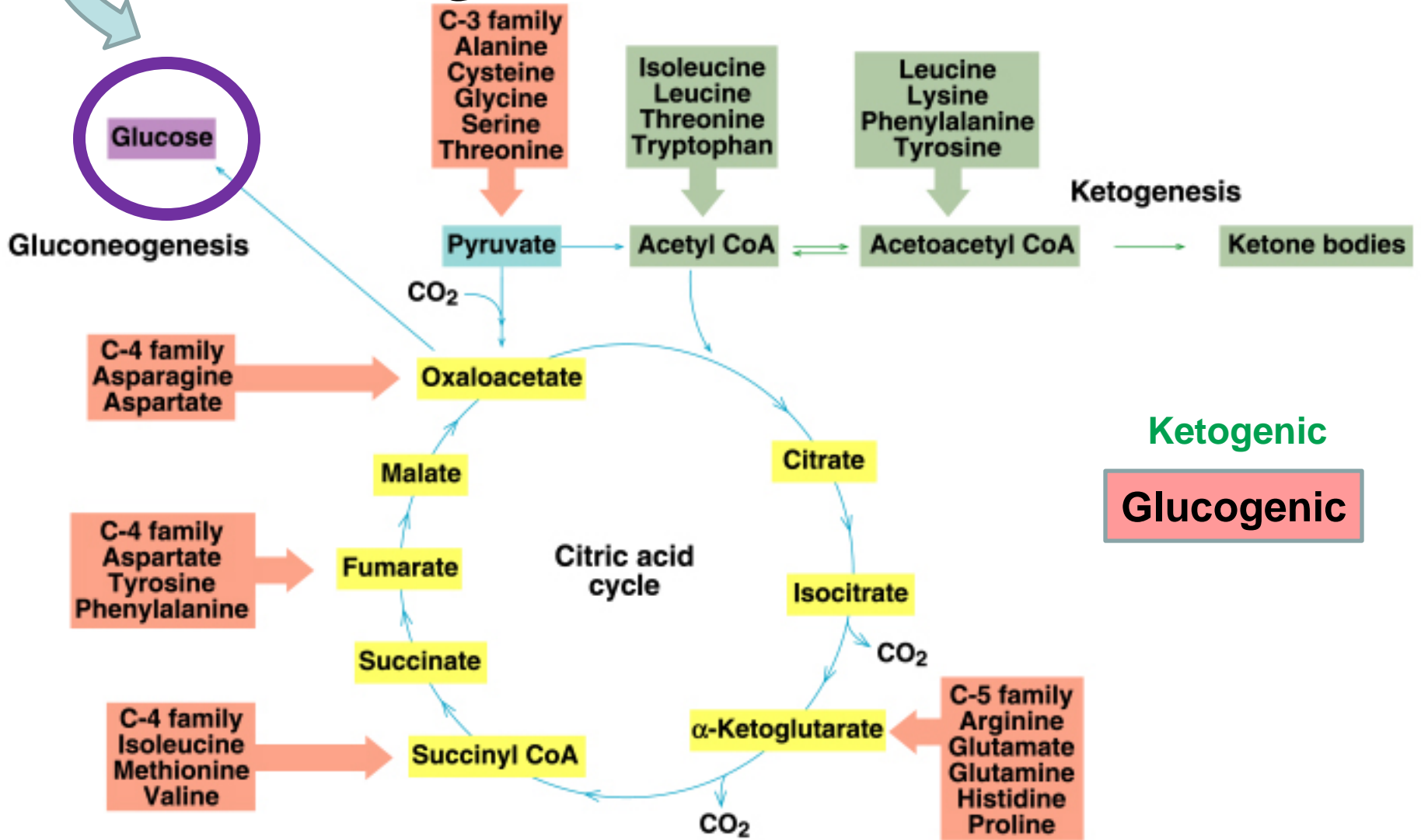
تحول
الأحماض
الأمينية إلى
دهون

تحول الأحماض الأمينية إلى جلوكوز

(3) إذا كانت كمية الكربوهيدرات المأخوذة من الغذاء قليلة أو كان الجلوكوز لا يدخل الخلايا ، كما في مرضى السكري ، فإن هذه الأحماض الأمينية المأخوذة من الغذاء بتركيز عالية تتحول إلى بيروفيك أسيد و أوكسالوأسيتيك أسيد اللذان يتحولان إلى جلوكوز (glucose) و جلايكوجين، لذلك تسمى هذه الأحماض الأمينية

Glucogenic amino acids.

تحويل الأحماض الأمينية إلى جلوكوز



المراجع:

- 1- Chemistry and metabolism of carbohydrates, Prof. Dr. Ajit Pandya, 2017.
- 2- Drug metabolism prediction, 2014.
- 3- Chemistry of metabolism and energetics, N. B. Sharma, 2001.
- 4- Organic chemistry of secondary plant metabolism, T. A. geissman; D. H. G. Grout, 2010.
- 5- The chemistry and metabolism of 4-deoxypyridoxine, Stevene B. Kobrin, 2018.

ثانياً:

الكيمياء الغير عضوية

دورية العناصر (II)

المحتوى

٤	دورية الخواص العامة للعناصر
٧	الهيدروجين
١٧	عناصر الكتلة s
٢٨	عناصر الكتلة p

دورية الخواص العامة للعناصر

من التركيب الالكتروني للعناصر وموقعها في الجدول الدورى يتضح ان عناصر المجموعات يكون لها نفس التركيب الالكتروني للغلاف الخارجى ، وحيث أن عدد ونوع الالكترونات 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 تناقش في ضوء التركيب الالكتروني للعناصر.

١- الخواص الكهروكيميائية : -

تتميز عناصر كتلة S (فلزات الألقاء والقلوية الأرضية) بأنها فلزات نشطة ذات كهروموجبة عالية ويرجع ذلك إلى أن ذرات هذه العناصر تحتوى على الكترون أو الكترونيين فى المستوى الخارجى وتحتاج هذه الالكترونات إلى طاقة منخفضة لانفصالها عن الذرة وتتصف عناصر المجموعة الاولى من الكتلة P بخواص مترددة ويرجع ذلك إلى ارتفاع الطاقة اللازمة لفصل الالكترونات الثلاثة وتقل الخواص الكهروموجبة فى مجموعات كتلة P كلما زاد عدد الالكترونات P فى المستوى الخارجى بينما تزداد الخواص الكهروسالبة حيث تكون عناصر مجموعة الهالوجينات ذات خواص كهروسالبة واضحة ويرجع ذلك إلى أن ازدياد عدد الالكترونات فى المستوى الخارجى يستلزم طاقة عالية لتفكيك الترابط بين نواة ذرة العنصر وهذه الالكترونات ولذلك تميل هذه العناصر إلى اكتساب الالكترونات 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 فى تكافؤاتها وتميل لتكوين ترابط تساهمى فى التكافؤات العالية.

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

٢- التكافؤ :-

يعبر عن التكافؤ بعدد الالكترولونات التى تفقدها او تكتسبها الذرة التى تسهم بها فى الترابط عند تكوين المركبات وبذلك فان تكافؤ العناصر الكهروموجبة يكون عدد الالكترولونات فى المستوى الخارجى او رقم المجموعة بينما يكون تكافؤ العناصر الكهروسالبة هو عدد الشحنات السالبة اللازمة لكى تكتسب الذرة التركيب الالكترونى للغاز النادر التالى لها أى (٨ - عدد الالكترولونات فى المستوى الخارجى) . كما ان التكافؤ التساهمى يعبر عنه بعدد الالكترولونات غير المزدوجة فى الذرة عند ارتباطها مع العناصر الاخرى بالروابط التساهمية . وجدير بالذكر ان عناصر كتلة S يكون لها تكافؤ واحد بينما يكون لعناصر كتلة P تكافؤ واحد أو تكافؤات متعددة فى العناصر الاخرى ويكون الفرق بين التكافؤات دائما ٢ ويرجع ذلك الى انه فى حالة ذرات هذه العناصر تكون الزيادة فى التكافؤ ناجمة عن تحول زوج من الالكترولونيات الى الكترولونين مفردين فيما يعرف بتمدد اة اتساع غلاف التكافؤ اما عناصر كتلتى d ، f فانها تتميز بتكافؤ واحد فى حالة العناصر الواقعة على طرفى الكتلة مثل (La ، Y ، Sc) و (Cd ، Hg ، Z) وباكثير من تكافؤ فى حالة العناصر الاخرى حيث يكون الفرق فى التكافؤ وحدة واحدة.

٣- 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 ازدواج الالكترولونات 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 وبالتالى انخفاض قوة الترابط بين الكترولونات 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.

٤- 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 يؤدي 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 الالكترولونات التى تؤدي الى زيادة العدد الذرى تدخل فى مستوى داخل الغلاف الخارجى وبعد اكمال مستوى d بالالكترولونات العشرة يبدأ الحجم فى الزيادة مرة اخرى حيث ان الالكترولونات تدخل بعد ذلك فى مستوى جديد خارج المستويات المكتملة أى ذو عدد كمي رئيسى اكبر.

٥- الطيف الخطى ولون الايونات :

ينشأ الطيف الخطى من اثاره الالكترولونات فى ذرة العنصر او ايوناتها ويكون الطيف الخطى لعناصر كتلتى P ، S بسيطاً ويزداد التعقيد كلما زاد عدد الالكترولونات فى الغلاف الخارجى . اما أطيف عناصر كتلتى d ، f فتكون معقدة بالنسبة لعناصر الكتلتين الاخرتين ويرجع ذلك لتدخل الالكترولونات الداخلية فى مستويات d ، f فى عمليات الاثارة الالكترونية وعادة تكون مركبات عناصر كتلتى P ، S عديمة اللون الا فى حالات قليلة اما عناصر كتلتى f فتكون مركباتها ملونه ماعدا الحالات التى يخلو فيها مستوى d من الالكترولونات او يكون مكتملا . ويعزى لون الايون فى حالة العناصر الانتقالية الى اثاره الكترولونات المستويات الداخلية (f ، d) داخل نفس المستوى فيما يعرف بانتقالات ($d - d$) او ($f - f$) .

الهيدروجين

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

موضع الهيدروجين في الجدول الدوري 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 :-

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

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

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

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

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

١- 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).

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

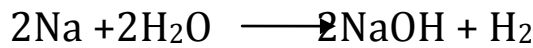
اما الاختلاف بين الهيدروجين والهالوجينات فنرى ان الهيدروجين له قيمة كهروسالبية منخفضة عن انه يكتسب الكترون واحد من عناصر الفلزات الكهروموجبة (بمعنى ان تكوين الهيدريدات ليس بالسهولة مثل تكوين الهاليدات) .

تحضير الهيدروجين :-

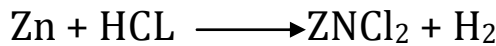
تنقسم طرق تحضير الهيدروجين الى ثلاثة طرق رئيسية :-

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

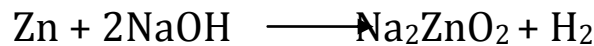
1) تفاعل الفلزات مع الماء (من المعلوم ان للماء درجة تأين حقيقية ولذلك فان الفلزات النشطة فقط هى التى تستطيع ان تحل محل هيدروجين الماء مثل فلزات الاقلاء) .



٢) مع الاحماض المخففة : تفاعل الفلزات



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



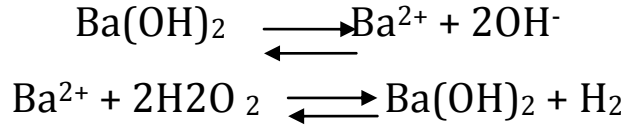
ثانيا : التحليل الكهربى لمحاليل مركبات تتفاعل نتائج تحليلها مع الماء :-

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

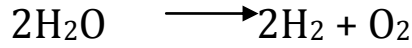
فى حالة الاملاح والقويات ان يكون الفلز واقعا قبل الهيدروجين فى السلسلة الكهروكيميائية حتى لا يترسب الفلز على المهبط ، ويحضر الهيدروجين النقى بالتحليل الكهربى لمحلول مخفف من هيدروكسيد الباريوم حسب

معادلة $Ba(OH)_2$



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 المختزنة كالحديد او الكربون فان التفاعل يتجه جهة اليمين وبذلك يمكن الحصول على الهيدروجين .

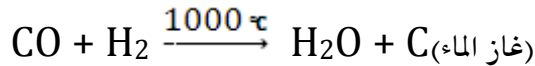
وفيما يلى بعض التطبيقات لهذا الاساس : -

أ - امرار بخار الماء على براد حديد ساخن : -



لازالت هذه الطريقة تستعمل فى بعض المناطق ويسترجع الحديد مرة اخرى من الاكسيد باختزاله بواسطة خليط من $(CO + H_2)$

ب - امرار بخار الماء على فحم الكوك الساخن : -

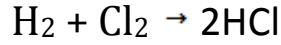


هذا التفاعل عكسى الا انه يتجه اليمين فوق $1000^\circ C$ حيث انه تفاعل ماص للحرارة ويحتوى الناتج (غاز الماء) بنسبة ٥٠ % كما يحتوى على اثار النيتروجين وثانى اكسيد الكربون .

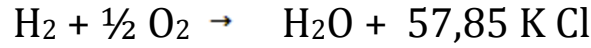
الخواص الكيميائية للهيدروجين : -

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

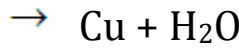
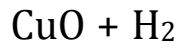
١) الاتحاد بالهالوجينات : يتحد الهيدروجين بالهالوجينات ويقل هذا الميل من الفلور الى اليود وهذه المركبات تكون متطايرة .



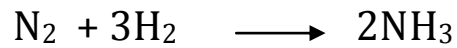
٢) الاتحاد مع الاكسجين : يشتعل الهيدروجين فى الهواء او الاكسجين مكونا بخار الماء وهو تفاعل طارد للحرارة .



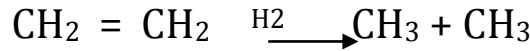
واذا خلط الهيدروجين بالاكسجين بنسبة ٢ : ١ حجما يشتعل المخلوط بانفجار شديد ويشتعل خليط الهيدروجين والاكسجين فى لهب دون انفجار وتصل حرارة الاشتعال الى 3100°C ويستخدم الهيدروجين كعامل مختزل لميله الشديد للاتحاد بالاكسجين فيختزل اكاسيد الفلزات .



٣) الاتحاد بالنيتروجين : يتحد الهيدروجين بالنيتروجين لتكوين النشادر وذلك فى وجود عامل مساعد وتحت ضغط (٢٠٠) وحرارة 500°C .



٤) تفاعل الهيدروجين مع مركبات عضوية غير مشبعة : - يتفاعل الهيدروجين مع المركبات العضوية غير المشبعة كالأوليفينات والزيوت النباتية ولبعض هذه التفاعلات اهمية فى الصناعة .



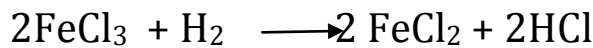
الايثلين

الايثان

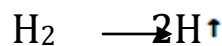
صور الهيدروجين :

للهدروجين عدة صور نلخصها فيما يلى : -

1) الهيدروجين حديث التولد : - يتميز الهيدروجين حديث التولد بنشاط كيميائى غير عادى فيختزل كلوريد الحديدىك FeCl_3 كلوريد الحديدوز FeCl_2 بينما الهيدروجين العادى لا يختزل كلوريد الحديدىك .

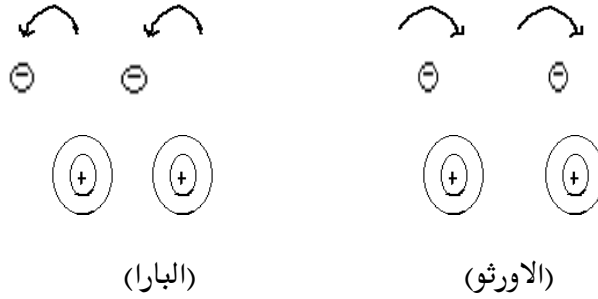


2) الهيدروجين الذرى : تتفكك جزيئات الهيدروجين الى ذرات تحت ضغط معين وفى وجود تيار كهربى (V) ٥٠٠) باستعمال اقطاب من البلاتين او البالاديوم .



ويلاحظ ان هذا التفكك يحتاج الى قدر كبير من الطاقة وذلك لشدة ارتباط ذرتى الهيدروجين فى الجزئ وهذا النوع من الهيدروجين يمتاز بنشاط كبير ويتحد مباشرة مع الكبريت والفسفور مكونا هيدريدات ويتحد مع الاكسجين فى درجة الحرارة المنخفضة مكونا فوق اكسيد الهيدروجين .

3) الهيدروجين والارثو والبارا : يتكون الهيدروجين العادى من خلية من الارثو والبارا هيدروجين ٢٥:٧٥ على الترتيب ويختلف النوعان فى دوران نواتهما ففى الارثو تدور النواتان فى اتجاه واحد وفى البارا تدور النواتان فى اتجاهين مختلفين ولا يختلف النوعان فى الخواص الكيميائية ولكنهما يختلفان فى بعض الخواص الطبيعية مثل الحرارة النوعية



نظائر الهيدروجين :-

للهدروجين ثلاثة نظائر الاول يعرف بالبروتيوم ويرمز له بالرمز (^1H) وهو الهيدروجين العادى وتتكون نواته من بروتون واحد والثانى يسمى الديتريوم (^2D) او الهيدروجين الثقيل وتتكون نواته من بروتون واحد ونيوترون واحد ويوجد فى الهيدروجين العادى بنسبة % ٠,٠٢ (بالحجم) اما فهو التريتيوم (^3T) 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 .

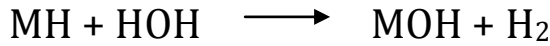
مركبات الهيدروجين

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

١- الهيدريدات الايونية ٢- الهيدريدات التساهمية ٣- الهيدريدات الفلزية

١- الهيدريدات الايونية :

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



٢- الهيدريدات التساهمية :

ويتكون هذا النوع من الهيدريدات بواسطة اغلب اللافلزات ولها خاصية التطاير وتتفكك حرارياً ، ذات درجات انصهار وغليان منخفضة وتتكون هذه الهيدريدات اما زبالاتحاد المباشر او باختزال الاكاسيد او الهاليدات بواسطة الهيدروجين . وهذه الهيدريدات لها صيغة X H_n حيث ان n عدد الالكترونات التكافؤ ويكون البورون هيدريدات ثنائية الجزيء B_2H_6 - الهيدريدات الفلزية :

في هذه الحالة فان الهيدروجين يملأ الفراغات الشبكية في 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 800°C .

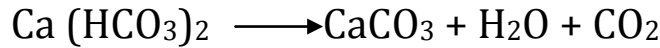
ب) مركبات الهيدروجين الاكسجينية :

أولاً : الماء : للماء نوعان هما : (١) الماء اليسر (٢) الماء العسر

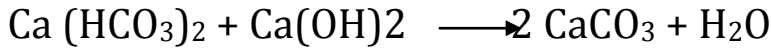
١- الماء اليسر: هو الماء الذي يحتوى على قدر ضئيل من الاملاح ويسمح باستعماله فى الشرب والاغراض المنزلية الصناعية ولا تزيد نسبة الاملاح عن $0.15 - 0.6 \text{ mg/L}$ بيكربونات الصوديوم او الكالسيوم او بالبوتاسيوم .

٢-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 المغنسيوم .
 ب-العسر المستديم : وهو الناتج من احتواء الماء على كبريتات أو كلوريدات الفلزات الثنائية
طرق إزالة عسر الماء :

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



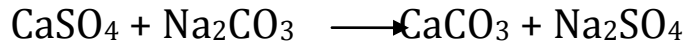
٢-بإضافة الجير المطفأ : وتستخدم هذه الطريقة ايضا فى إزالة العسر المؤقت حيث يتفاعل هيدروكسيد الكالسيوم التى تترسب .



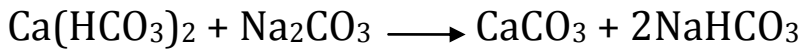
اما فى حالة وجود بيكربونات المغنسيوم فانه يتحول الى هيدروكسيد المغنسيوم الأقل ذوباناً من كربونات المغنسيوم .



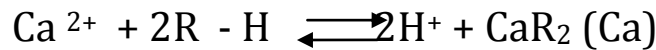
٣-بإضافة كربونات الصوديوم : وتستعمل هذه الطريقة فى إزالة عسر الماء بنوعية حيث تترسب املاح الكالسيوم والمغنسيوم على هيئة كربونات .
 فى حالة العسر الدائم او المستديم :



فى حالة العسر المؤقت :



٤-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 فى كلاهما ان يستبدل بكاتيونات اخرى فاذا مر الماء على هذا الارتنج حدث تبادل بين ايونات Ca^{2+} , Mg^{2+} من جهة وينتج عنها H^+



وفى هذه الطريقة تستخدم مواد عضوية أو غير عضوية مثل هيدروكسى 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 (١٠ مجم كربونات الكالسيوم في كل ١٠٠ لتر ماء) .

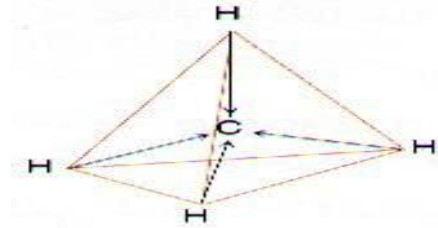
أ-الماء اليسر : الدرجة أقل من ١٠

ب-الماء متوسط العسر : الدرجة بين ١٠ - ٢٠

ج-الماء العسر : الدرجة بين ٢٠ - ٣٠

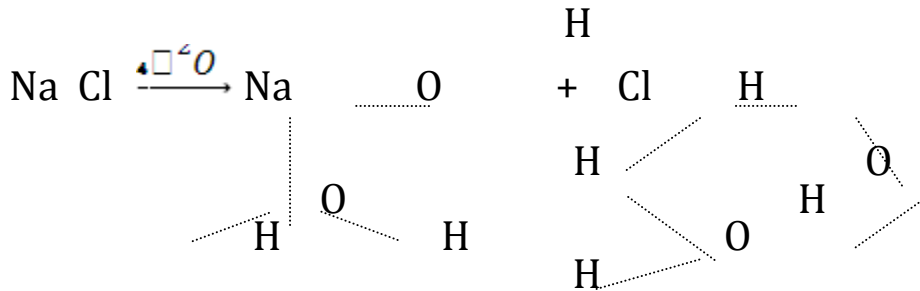
د-الماء شديد العسر : الدرجة أكثر من ٣٠

الشكل الفراغي لجزيء الماء

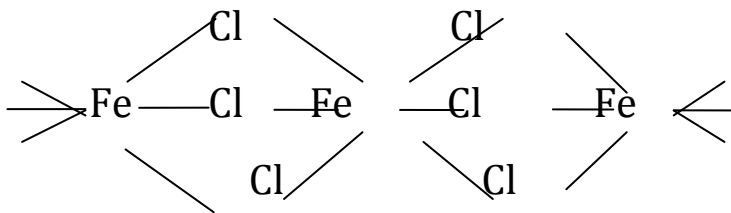


قوة الاذابة للماء : Solvolytic power of water

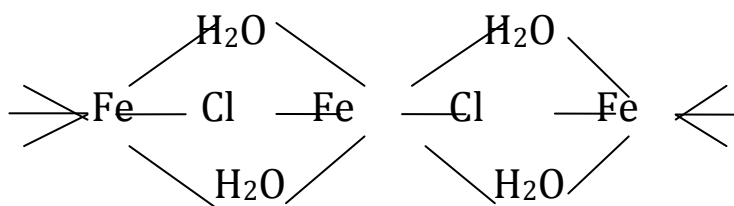
تعريف الاذابة : الاذابة هي التفاعل او اتحاد الشحن الموجبة أو السالبة لجزيء الماء مع الشحنة السالبة او الموجبة لاي جزيء اخر وبالنسبة للماء فانها تسنى التميؤ (hydration) والايون التميؤ توضيحه بالاتي :



- FeCl_3 في كلوريد الحديدك تكون كل ذرة حديد مرتبطة بستة ذرات كلور كالاتي : -

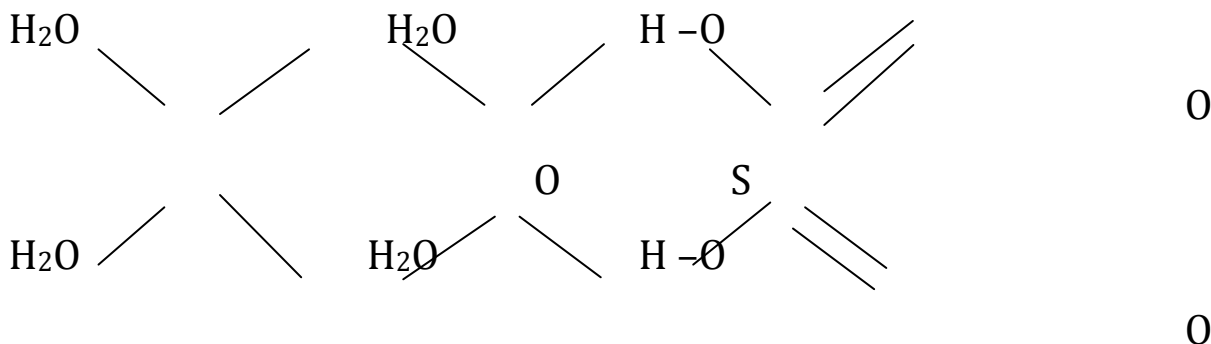


ومن الشكل السابق نلاحظ أيضا ان كل ذرة كلور مرتبطة بذرتين حديد وعندما يذوب كلوريد الحديدك الصلب ($FeCl_3$) تنكسر العديد من الروابط بين $Fe - Cl$ ويحل محلها $Fe - OH_2$.



ماء التبلور : Water of crystallization

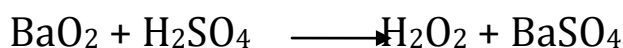
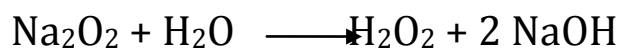
مثال لذلك هو كبريتات النحاس $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ وفي تركيب هذا الجزئ نلاحظ أن أربعة حزيئات ماء ترتبط بذرة النحاس والجزئ الخامس من الماء يرتبط بمجموعة الكبريتات كالاتي :-



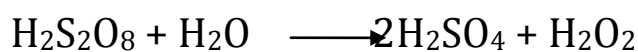
ثانياً : فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2

طريقة التحضير : (١) من تحلل بعض الاكاسيد الفوقية التي تحتوى على مجموعة بروكسيد

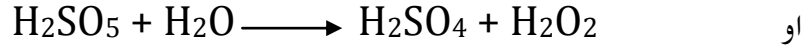
ا-فوق أكسيد (-O - O-) مثل :



ب-بفضل الماء من الاحماض الفوقية :-



حمض فوق الكبريتيك



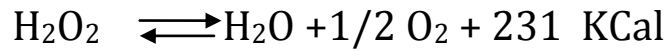
حمض فوق الكبريتوز

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 .

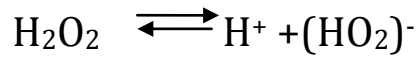
(١) التفكك :

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 .

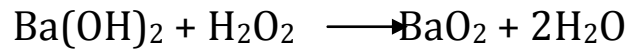


(٢) الخواص الحمضية :

لمحلول H_2O_2 الخاصية الحمضية فيتأين محلوله حسب المعادلة :



ويتفاعل مع القاعدة مكوناً ملح بروكسيد وماء .



S عناصر كتلة

المجموعة الرئيسية الاولى IA (فلزات الاقلاء)

تشمل المجموعة الاولى العناصر الاتية : -

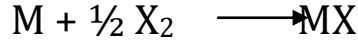
العنصر	الرمز	العدد الذرى	التركيب الالكترونى	جهد التأين الأول IP
الليثيوم	Li	3	[He]25 ¹	5.39
الصوديوم	Na	11	[Ne]35 ¹	5.14
البوتاسيوم	K	19	[Ar]45 ¹	4.34
الربيدوم	Rb	37	[Kr]55 ¹	4.18
السيوم	CS	55	[Xe]65 ¹	3.89
الفرانكيوم	Fr	87	[Rn]75 ¹	---

الخواص العامة للعناصر فى المجموعة الاولى

- (١) 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 .
- (٢) يزداد الحجم الذرى من اعلى الى اسفل وتبعاً لتغير الحجم تتغير الخواص ويشذ الليثيوم فى بعض الخاوص ويرجع ذلك للاختلاف فى التركيب الالكتروني للذرة اذ يحتوى الغلاف الاخير للذرات على ثمانية الكترونات فيما عدا الليثيوم يحتوى على الكترنين .
- (٣) 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
- (٤) يلاحظ ان جهد التاين لهذه العناصر يقل بالتدرج كلما زاد العدد الذرى لهذه العناصر مما يؤدى الى زيادة النشاط الكيميائى وبالتالى فان عنصر السيزيوم هو اكثر العناصر نشاطاً . اما عنصر الفرانكيوم فاقل نشاطاً من عنصر السيزيوم ويرجع ذلك الى الانكماش اللانثانيدي الذى يقلل من حجم الذرة .
- (٥) هذه العناصر تتأكسد بسهولة للييون الموجب وبالتالى فهى عوامل مختزلة قوية ولذلك يصل تركيبها الرى التركيب الخاص باقرب غاز خامل .
- (٦) هذه العناصر لها قيمة كهروسالبية منخفضة وبالتالى من الممكن ان تتحد مع العناصر ذات القيمة الكهروسالبية العالية ويكون الفرق فى الكهروسالبية بينهما كبير مما يؤدى الى تكوين مركبات ايونية .
- (٧) درجة الانصهار والغليان لهذه العناصر منخفضة ولكنها بصفة عامة تقل مع زيادة الحجم .
- (٨) هذه العناصر تنبعث منها الكترونات عندما تعرض الى الضوء ولهذا السبب يستعمل السيزيوم والپوتاسيوم فى صنع الخلايا الكهروضوئية .

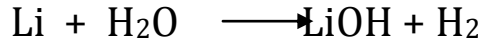
الخواص الكيميائية : -

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



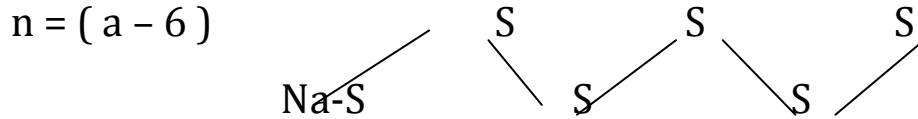
(٢) تتميز هذه العناصر بنشاط كيميائي كبير فجميعها تطوس حينما تتعرض للهواء لتكون طبقة من الاكسيد او الهيدروكسيد .

تتفاعل هذا لعناصر بشدة مع الماء البارد وينفصل الهيدروجين وويتكون الهيدروكسيد ويزداد عنف التفاعل في الاتجاه من Li \rightarrow Cs اى بزيادة العدد الذرى .

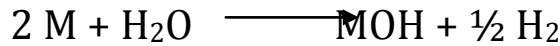
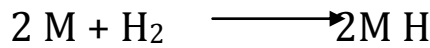


(٣) تحترق هذه العناصر فى الهواء ويكون الليثيوم او اكسيد Li_2O ويعطى الصوديوم فوق الاكسيد (Na_2O_2) اما باقى العناصر وهى البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم فتكون السوبر اكسيد (RbO_2, CsO_2, KO_2) .

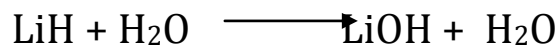
(٤) تتفاعل هذه الفلزات مع الكبريت مكونة كبريتيدات مثل Na_2S والبولى كبريتيدات (عديدة الكبريتيدات) مثل Na_2Sn ولها شكل سلسلة على هيئة زج - زاج Zig - Zag .



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

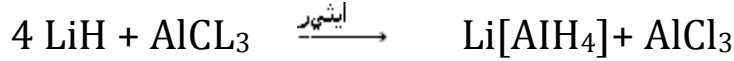


وهذه الهيدريدات تكون ايونية مثل LiH وتتفاعل مع الماء وتكون الهيدروكسيد

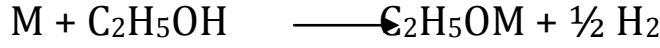


ويستخدم LiH فى تحضير هيدريد الليثيوم الالومنيوم $[AlH_4]$ فمعادلة صفة الاختزال لبعض المركبات

كالتالى : -



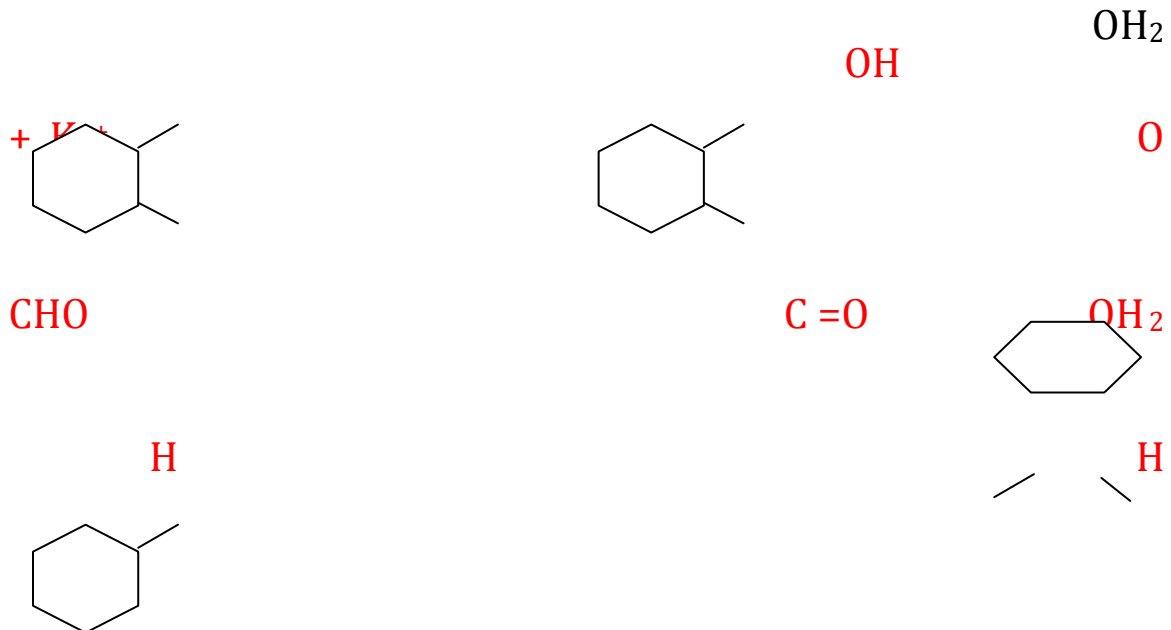
(٦) تحل عناصر فلزات الاقلاء محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل (OH) في الكحولات العضوية
فمثلا مع الكحول الايثيلي فينتكون ايثوكسيد الصوديوم .



(٧) 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 $\text{Li} < \text{Cs}$ ويرجع ذلك الى قلة كثافة الشحنة على ايون السيزيوم وبالتالى اقل جاذبية للقطب السالب فى الماء . وقد لوحظ ايضا ان هذا الاتجاه العام فى الملح الصلب . فجميع املاح الليثيوم تقريبا تتميؤ واملاح الصوديوم كثيراً ما تكون متميئة بينما البوتاسيوم ليس له املاح كثيرة تتميؤ واملاح الروبيديوم والسيزيوم لا مائية تماماً ونظراً لكبر انصاف اقطار ايونات البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم نسبياً فانه يندر ان تتميؤ املاح هذه العناصر لذا نرى ان نترات البوتاسيوم تنفصل فى الاستعمال كمادة مؤكسدة وبخاصة فى المفرجعات لعدم تميؤها .

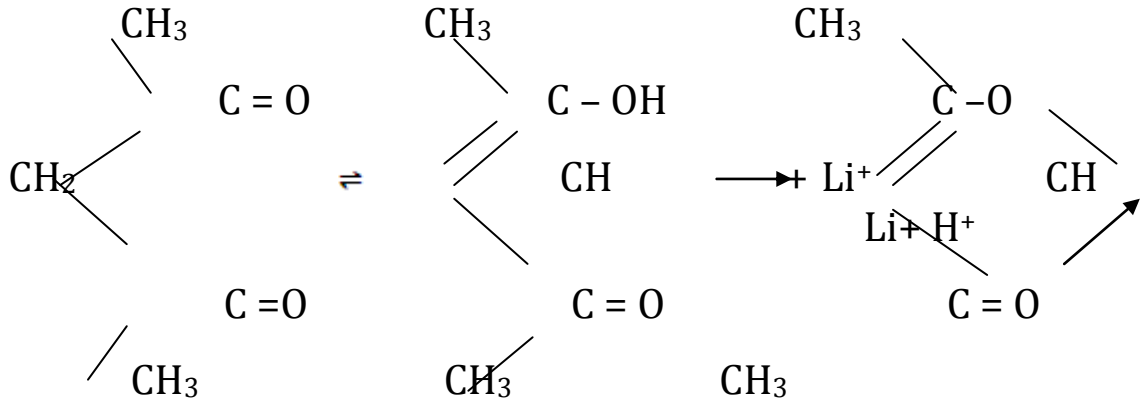
(٨) قدرة فلزات الاقلاء بكبر حجمها الذى لا يسمح لها بتكوين مترابكات وبالرغم من كبر حجم الايون الذى لا يساعد كثيراً فى تكوين مترابك الا انه قد حصل على بعض المركبات الخطافية (Chelate) مع بعض المركبات العضوية مثل الساليسالدهيد او استيل اسيتون ويكون رقم التناسق فى هذه الحالات (٤) او (٦) .

مثال (١) الساليسالدهيد مع البوتاسيوم





مثال (٢) اسيتيل اسيتون مع ايون الليثيوم : -



رقم التنسيق (٤)

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 :

$$\text{Polarizing power} = \frac{\text{Ionic charge}}{(\text{Ionic radii})^2}, \quad \text{قوة الاستقطاب} = \frac{\text{الشحنة الايونية}}{(\text{نصف قطر الايون})^2}$$

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

(١) نقطة الغليان والانصهار مرتفعة بالنسبة لليثيوم .

(٢) الليثيوم صلب اكثر من بقية عناصر المجموعة الاولى .

- (٣) الليثيوم يعتبر اقل ف الخاصية الكهروموجبة من بقية عناصر المجموعة الاولى وبالتلى بعض مركبات غير ثابتة مثل LiNO_3 Li_2CO_3 وهذه المركبات تكون اكسيد بالتسخين البسيط
- (٤) الليثيوم يتحد مع الكربون مكوناً كربيد ايونى على عكس بقية المجموعة الاولى التى لا تتحد مع الكربون $2\text{Li} + 2\text{C} \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2$
- (٥) ايون الليثيوم ومركباته يكون محملاً بالماء عن بقية عناصر المجموعة الاولى .
- (٦) 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	جهد التأين الأول جهد التأين الثانى	التوزيع
البريليوم Beryllium	Be	4	9.3 18.2	$[\text{He}]2\text{S}^2$
المغنسيوم Magnesium	Na	12	7.6 15.0	$[\text{Ne}]3\text{S}^2$
الكالسيوم Calcium	Ca	20	6.11 11.9	$[\text{Ar}]4\text{S}^2$
الاسترانشيوم Strantium	Sr	38	5.7 11.0	$[\text{Kr}]5\text{S}^2$

الباريوم Barium	Ba	56	5.2 10.0	[Xe]6S ²
الراديوم Radium	Rr	88	---	[Rn]7S ²

الخواص العامة لعناصر المجموعة : -

(١) تحتوى عناصر هذه المجموعة على الكترونان فى المدار الخارجى لذراتها ولذيه القدرة على منح هذين الالكترونين فقط ورقم التأكسد لها هو S^{+} .

(٢) 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 الالكترونات ولقد اثرت هذه الخاصية على الكثافة فهى اكبر من تلك المجموعة وتزداد الكثافة فى المجموعة الثانية بزيادة العدد الذرى .

(٣) 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 .

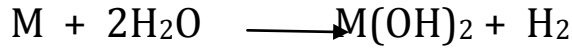
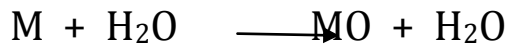
(٤) درجة الانصهار والغليان لهذه العناصر اعلى من تلك للمجموعة الاولى ويعتبر عنصر البريليوم شاذ عن عناصر المجموعة بصورة اكبر من الليثيوم كنتيجة لصغر حجم ذرته بالنسبة لباقي العناصر ويتشابه (Al مع Be) نتيجة للعلاقة النظرية مثل (Li مع Mg) .

(٥) عناصر المجموعة تكون ايونات لا لون لها واقل قاعدية من عناصر المجموعة الاولى وجميع هذه العناصر تكون مركبات ايونية ثنائية التكافؤ واملاحها غالباً 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

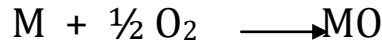
اكبر خمسة اضعاف من المجموعة الاولى لان عناصر المجموعة الثانية اصغر فى الحجم واكبر فى الشحنة .

الخواص الكيميائية : -

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

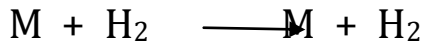


(٢) الاحتراق فى الهواء : تحترق فلزات الاقلاء الارضية فى الهواء مكونة اكاسيد ايونية من النوع M^{2+} O^{2-} .

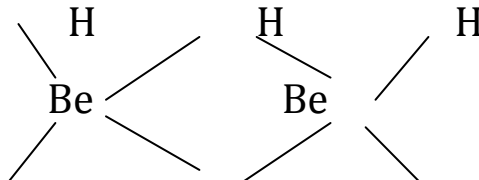


وتزداد قاعدية الاكاسيد بزيادة العدد الذرى فتذوب BeO فى الاحماض والقلويات ولكنه يذوب فى الماء فلذلك له خواص مترددة . ويتفاعل CaO مع الماء مكوناً هيدروكسيد قاعدى بينما , BaO , SrO يكون كل منهما قواعد قوية .

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



هيدريد الريليوم $BeCl_2$ 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 .





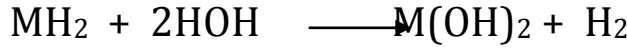
ويجب ان نلاحظ ان Be له الكترونين تكافؤ فقط وللهيدروجين الكترون واحد وهيدريد البريليوم ليس له الكترولونات كافية ليكون روابط لان كل رابطة كما هو معلوم من الكترونين وبدلاً من هذا النقص في الالكترولونات لتكوين الروابط تتكون الرابطة ثلاثية وتأخذ (Be-H-Be) ويوجد بها الكترونين فقط حول الثلاثة ذرات (Three centre band) امركز والرابطة ثلاثية المركز تحدث في المركبات ذات النقص الالكتروني

$$\text{Be} \quad \text{H} \quad \text{Be}$$

شكل اصبع الموز .

اما في حالة هيدريدات البريليوم BeH₂ فيتكون بالرابطة العادية وليس كما في البمرات (BeH₂)_n من خلال الرابطة ثلاثية المركز .

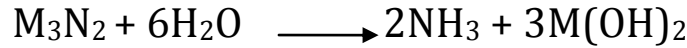
وجميع الهيدريدات مواد مختزلة وتتفاعل مباشرة مع الماء ليتصاعد الهيدروجين .



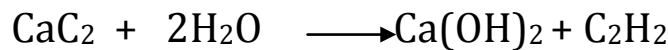
(٤) التفاعل مع الهالوجينات : تتفاعل هذه العناصر مع الهالوجينات مباشرة عند درجة الحرارة المعتدلة مكونة هاليدات لها الصيغة MX₂ .



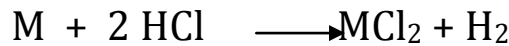
(٥) التفاعل مع النيتروجين : تتحد هذه الفلزات مع النيتروجين مكونة نيتريد M₃N₂ وتتفاعل مع الماء مكونة امونيا والهيدروكسيد او الاكسيد .



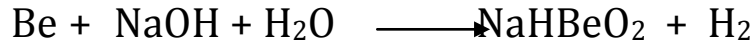
(٦) التفاعل مع الكربون : عند تسخين هذه الفلزات او اكسيدها مع الكربون تتكون كربيدات ايونيه M₂+C₂²⁻ ويعتبر كربيد الكالسيوم من اهم المركبات المعروفة ويتفاعل مع الماء مكوناً اسيتيلين وهيدروكسيد الكالسيوم .



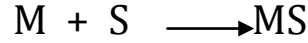
(٧) التفاعل مع الاحماض : تتفاعل هذه الفلزات مع الاحماض ويتصاعد الهيدروجين



(٨) التفاعل مع القلويات : يتفاعل Be مع NaOH ويتصاعد H₂



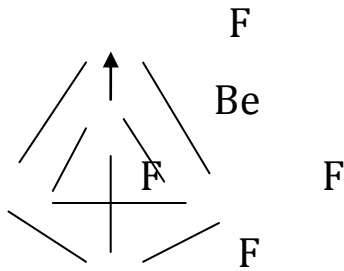
(٩) التفاعل مع الكبريت : تتفاعل هذه العناصر مع الكبريت مكونة كبريتيد وذلك بالتسخين مع بخار الفلز.



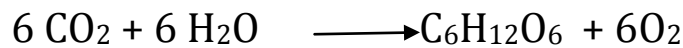
(١٠) تكوين المركبات : نتيجة لصغر حجم ايونات هذه العناصر وزيادة شحنتها عن عناصر المجموعة الاولى من قدرة افضل لتكوين المتراكبات ومثال لذلك هو $(\text{Be F}_4)^-$, $(\text{Be F}_2)^-$, $(\text{Be F}_3)^-$ كما ياتي -:

	1S ²	2S ²	2P
Be in G.S	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\square \square \square$
Be in E.S	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow \square \square$
BeF ₂	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\square \square \square$
BeF ₄	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \times \times$

- زرجين من الالكترونات من ايونية F⁻ في المدارات الفارعة لذرة Be مكونة رابطة تناسقية والشكل الفارغى $(\text{BeF}_4)^-$ 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 :



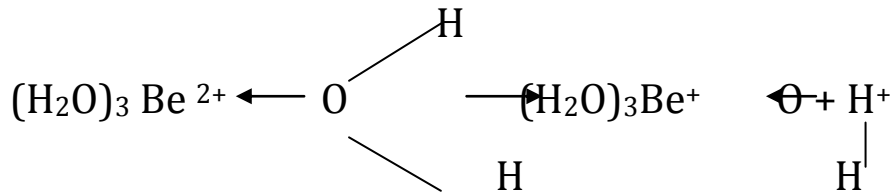
وجزئ الكلورفيل له الشكل الفراغى الاتى :-

التصرف الشاذ البريليوم عن بقية المجموعة :

البريليوم يختلف عن باقية عناصر المجموعة لان حجمه صغير وله خاصية كهروسالبيه مرتعة نسبيا عن باقى عناصر المجموعة واملاح البريليوم تتمياً معطية $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ 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"/>
$[Be(H_2O)_4]^{2+}$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>

وفى المتراكب $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ يكتسب ايون Be^{2+} اربعة ازواج من الالكترونات الحرة من ذرات الاكسجين فى جزيئات Be^{2+} الاربعة .



وفى المعادلة السابقة الرابط بين $Be - O$ تكون قوية وتضعف الرابطة بين $O - H$ 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 أربعة جزيئات ماء لأنه لديه أربعة مدارات فقط

في هذا الغلاف . اما ذرة المغنسيوم فمن الممكن ان رقم التناسق لها ستة لان بها مدار 3d بلاضافه الى مدار 3s و 3p تستطيع ستة جزيئات من الماء كالاتى : -

	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"/>
[Mg (H ₂ 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"/>

P عناصر كتلة

المجموعة الثالثة

العنصر	الرمز	العدد الذرى	حالات التأكسد	التوزيع الالكترونى
البورون	B	5	3	[He]2S ² 2p ¹
الالمونيوم	Al	13	(1).3	[Ne] 3S ² 3p ¹
الجاليوم	Ga	31	1.3	[Ar]ed ¹⁰ 4S ² 4p ¹
الانديوم	In	49	1.3	[Kr]4d ¹⁰ 5S ² 5p ¹
الثاليوم	Tl	81	1.3	[Xe]4F ¹⁴ 5d ¹⁰ 6 S ² 6p ¹

الخواص العامة:

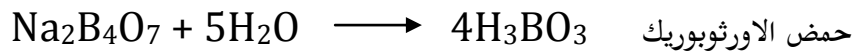
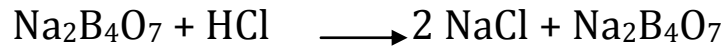
- (١) عنصر البورون لا فلز ، لكن عناصر المجموعة فلزات نشطة .
- (٢) تزداد الصفة الفلزية من البورون الى المونيوم ثم تقل بعد ذلك ويرجع عدم الانتظام فى هذه الخاصية الى موقع العنصر فى الجدول الدورى فنجد ان عنصرى البورون والالمونيوم يليان عناصر كتلة (s) بينما عناصر الجاليوم والانديوم والثاليوم جميعها تلى عناصر كتلة (d) . بالتالى تبدى تصرفا شادا حيث ان الكترونات (d) لا تعزل شحنة النواة عن الالكترونات (s) وبالتالي تكون الكترونات التكافؤ اكثر ارتباطاً فيزداد جهد التأين ونقل الخاصية الكهروموجبة لهذه العناصر بالرغم من زيادة حجم الذرة من عنصر المونيوم الى عنصر الجاليوم . وتزداد قابلية هذه العناصر لتكون تكافؤات اقل من تكافؤات

المجموعة وذلك في الاتجاه الى الثاليوم ويرجع ذلك الى ان زوج الالكترونات يزداد ارتباطه بالنواة بزيادة العدد الذرى (الكترونات 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 .

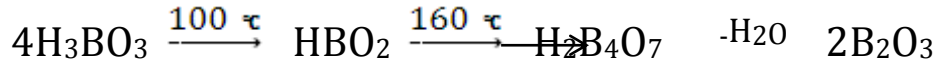
(٣) عنصر الجاليوم يكون احيانا ثنائى التكافؤ فى المركبات قليلة مثل $GaCl_2$ لكنه فى الحقيقة يوجد على هيئة $Ga^+(GaCl_4)^-$ الذى يحتوى على ذرة Ga^+ وذرة Ga^{3+} .

تحضير العناصر : -

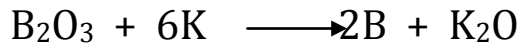
(١) يحضر البورون من خام البوراكس $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ وذلك بمعاملته بحمض الهيدروكلوريك المركز فيفصل حمض البوريك الذى يتمياً ويتحول الى حمض الارثوبوريك .



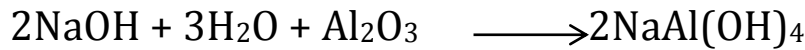
وبتسخين حمض الارثوبوريك يتحول الى اكسيد البورون



ويختزل بعد ذلك اكسيد البورون بواسطة فلز البوتاسيوم او المغنسيوم



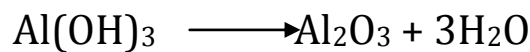
(٢) يحضر الالومنيوم بتفاعل $NaOH$ مع Al_2O_3 حيث يتكون الالومنيات



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

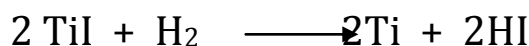
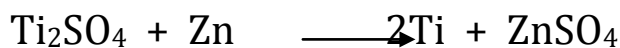


يفصل الهيدروكسيد ويغسل ويحرق فيتحول الى الاكسيد النقى .



يخلط الاكسيد النقي بخام الكربوليت Na_3AlF_6 ويصهر ويحلل كهربياً عند 66° درجة مئوية حيث ينفصل الالومنيوم .

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



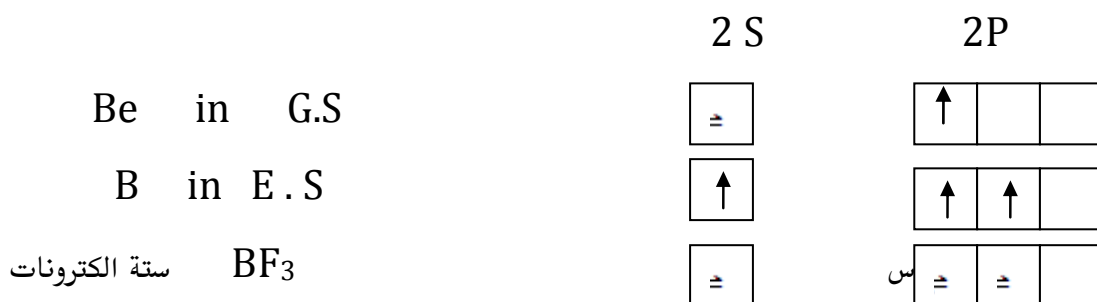
او باختزال اليويد بالهيدروجين.

الخواص الكيميائية :

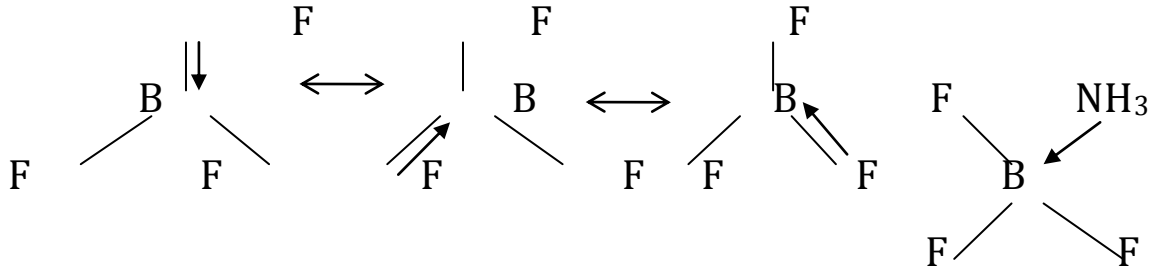
(١) التفاعل مع الهالوجينات: تتفاعل عناصر هذه المجموعة مع الهالوجينات وتتكون هاليدات لها الرمز MX_3 ولم يعرف للان المركب TIF_3 حيث يتفكك لحظة تكون مكوناً TIF والفلور وتنتمياً هاليدات البورون مثل كلوريد البورون ويعطى حمض البوريك .



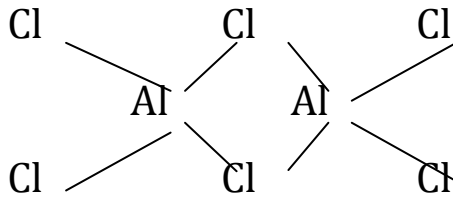
وحيث ان ذرة البورون في المركبات BX_3 تحتوى على ستة الكترونات فقط في مدارها الخارجى لذافانها على استعداد لاستقبال زوج من الالكترونات من الذرات المعطيه للالكترونات مثل S, N, O وهذه الخاصية هي التي جعلت من الفلوريد البورون عامل مساعد .



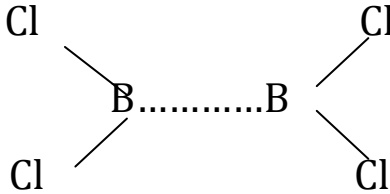
ومن خلال عملية التهجين السابقة يتضح ان BF_3 به مدار خالى وعلى استعداد لاستقبال زوج من الالكترونات من الامونيا وتكون رابطة تناسقية تستقبل زوج من الالكترونات من مدار P من اى ذرة من ذرات الفلور الثلاثة . ويتضح مما سبق من الاشكال الفراغية الاتيه :



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



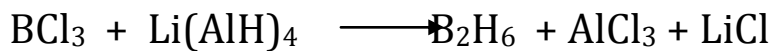
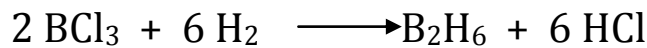
ويكون البورون الى جانب الهاليدات الثلاثة اخرى لها الصيغة B_2X_4 ويعتقد ان لها التركيب



ويكون الجاليوم والاندنيوم هاليدات ثنائية ومن الصواب كتابة هذه الهاليدات الشكل الاتى $Ga^+(GaCl_4)^-$ ويكون الثاليوم الهاليدات الاحادية وهي اكثر ثباتاً من الهاليدات الثلاثية في المحاليل .

(٢) 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 والالونيوم .



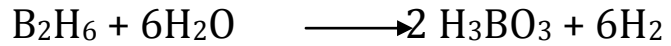
وبمراجعة مركبات الهيدروجين مع البورون يبدو ان البورون رباعي التكافؤ وهو ما يتعارض مع تركيبه الذري حيث يحتوى مداره الخارجى على ثلاثة الكترونات فقط . افترضت نظريات عديدة لتفسير هذه الظاهرة منها ما يفسر ذلك بوجود روابط هيدروجينية ومنها ما يعتقد بوجود روابط مزدوجة بين ذرتى البورون مغمور بها اثنان من البروتونات وتسمى هذه الرابطة بالرابطة المزدوجة البروتينيه .



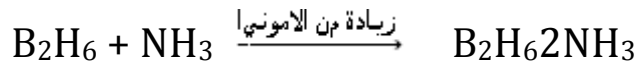
لكن فسرت هذه الظاهرة لوجود الرابطة ثلاثية المركز (Three center tend) حيث تشترك كل ذرة بورون بالكترون واحد فقط وكذلك كل ذرة هيدروجين بالكترون واحد بمعنى ان المجموع الكلى للالكترونات اربعة تتم على 2 B-H-B وبمعنى اخر او تفسير اخر لوجود الرابطة الثلاثية المركز هو وجود مدار مهجن SP^3 من كل ذرة بورون مع مدار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

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

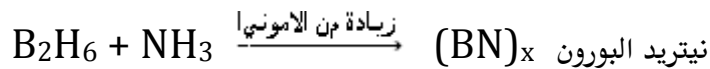
الهيدريدات مركبات متطايرة تتفكك بالحرارة الى البورون والهيدروجين وكذلك تتفكك بالماء او بالمحاليل المائية للقلويات .



كما تتفاعل مع الامونيا ويعتمد الناتج على ظروف التفاعل .



حرارة منخفضة

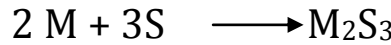


حرارة منخفضة

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

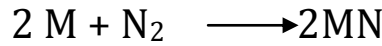
(٣) التفاعل مع الكبريت :-

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)



(٤) التفاعل مع النيتروجين :-

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



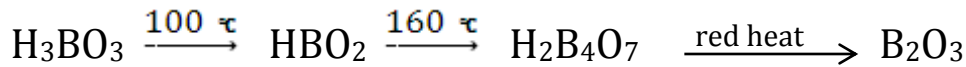
(٥) تكوين المركبات :

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 الرباعي Li M H_4 ويكون كل من الالومنيوم والجاليوم والانديوم والثاليوم مترابكات من الاكسالات وكذلك مع ٨- هيدروكسى كينولين وهى مركبات متبلورة لا تذوب فى الماء .



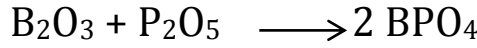
المركبات الاكسجينية (الاكاسيد) :

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



واحياناً يسمى اكسيد البورون بانديريد حمض البوريك .

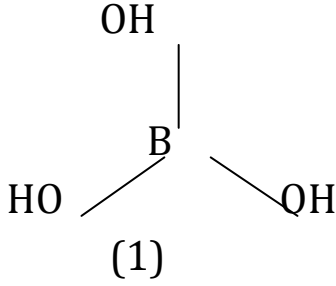
ويتفاعل B_2O_3 مع اكسيد حمض قوى مثل P_2O_5 ليعطى الفوسفات



وحمض الارثوبوريك H_3BO_3 حمض ضعيف احادى القاعدية .

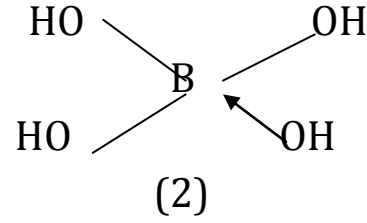


حمض الارثوبوريك



ايون الميتابورات الرباعى

والشكل الفراغى لحمض الارثوبوريك وايون الميتابورات الرباعى هو : -

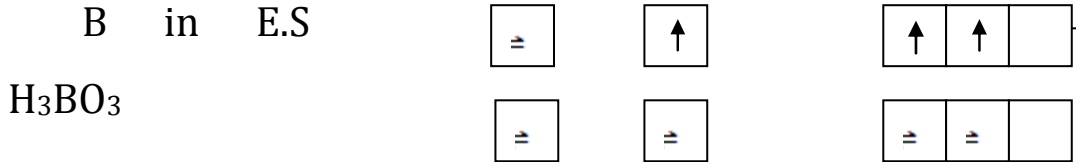


ونوع التهجين فى حمض الارثوبوريك هو : -



ذرة البورون فى الحالة

العادية

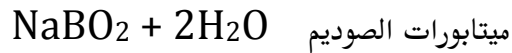
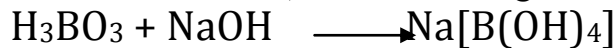


من الشكل الفراغى (١) يتضح ان ذرة البورون ترتبط بثلاث ذرات اكسجين مرتبه فى اركان مثلث متساوى الاضلاع (Plore triangle).

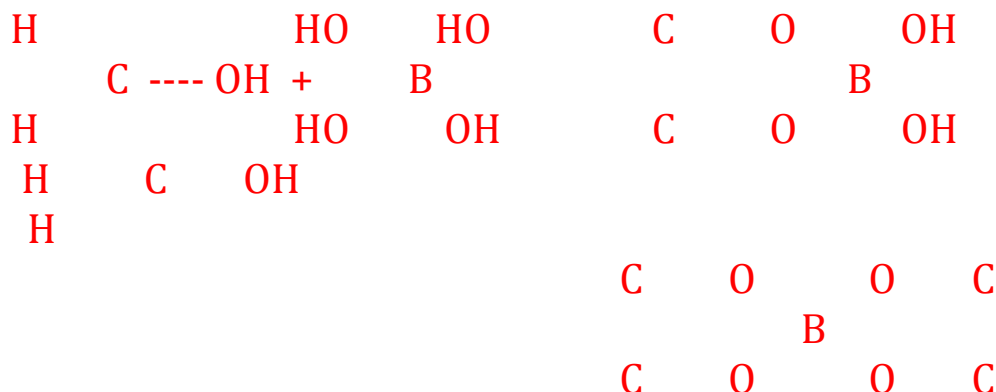
• عند التركيزات المرتفعة من الميتابورات يحدث لها بلمرة وتكون بلمرات ميتابورات .



عند معايرة حمض الارثوبوريك (H_3BO_3) مع هيدروكسيد الصوديوم يتكون الاتى : -



وحتى تتضح نقطة نهاية التفاعل عند المعايرة يلزم اضافته مركب عضوي عديد الهيدروكسيل مثل الجليسرول مما يجعل حمض H_3BO_3 سهلا وويعطى اكبر عدد ممكن من ذرات الهيدروجين ويمنع التفاعل العكسي .



وقد تم اختيار الجليسرول على انه يحتوى على مجموعتين O H فى اتجاه واحد (cis) ويكون متراكب من خلال جميع مجموعات الهيدروكسيد فى $[B(OH)_4]$.

وحمض الارثوبوريك H_3BO_3 يحتوى على رابطة هيدروجينية تربط جزيئات BO_3 مع بعضها كالاتى : -

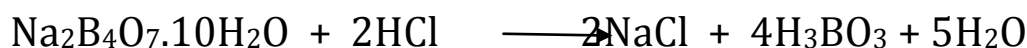
الرابطة الهيدروجينية لحمض البوريك

- ليتابورات ترتبط مع بعضها مكونة أنواع من سلسلة بوليمرات وحلقية مثل (CaB_2O_4) ($K_3B_3O_6$) على الترتيب .

سلسلة بوليمرية

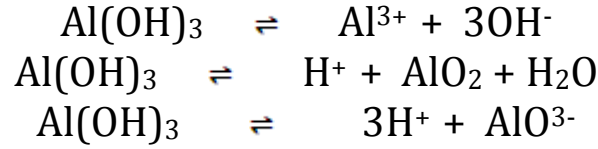
سلسلة حلقية

- أما أملاح البوراكس NaB_4O_7 تستعمل كمادة قياسية أولية مع الأحماض كما فى المعادلة الاتيه :



وملح البوراكس يعتبر نوع من أملاح الميتابورات وله الشكل الفراغى الآتى : -

يحضر اكسيد الالمونيوم Al_2O_3 بتسخين الهيدروكسيد او باتحاد العنصر مع الاكسجين وهيدروكسيد الالمونيوم متردد الخواص كالاتى : -



الوميئات

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

(١) الكربون والسيليكون لا فلزات والجرمانيوم له الصفات الفلزية والقصدير والرصاص لهما خواص فلزية .

(٢) تقل الخاصية الكهروموجبة فى هذه المجموعة وتزداد بطبيعة الحال الخاصية الكهروسالبة ولهذا فإن هذه العناصر لا تميل للتأكسد ونادراً ما تكون روابط ايونية وغالبية مركباتها تساهمية .

(٣) 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 .

(٤) 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 SP³ .

C	in	G.S	$\boxed{\approx}$	$\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{}$
ذرة الكربون فى الحالة العادية				
C	in	E.S	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$
ذرة الكربون فى الحالة المثارة				

٥) يظهر الزوج الخامل نشاطاً كبيراً في هذه المجموعة فهناك نقص في ثبات حالة التأكسد الرباعي وزيادة في ثبات حالة التأكسد الثنائي في هذه المجموعة بزيادة العدد الذري ولذلك نجد أن Ge^{2+} ثابت وكذلك Sn^{2+} ، يوجد عامل مختزل قوى أما Pb^{2+} الذى يتميز بأنه عامل مؤكسد والتكافؤات المنخفضة أكثر تايئناً 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 .

٦) الكربون يختلف عن بقية عناصر هذه المجموعة لان حجمه صغير وله كهروسالبية عالية ولا يحتوى على مدار d وله رقم تناسقى ٤ 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^3 مكونة أربعة روابط (فى ثلاثة اتجاهات مختلفة) بأربعة ذرات كربون فى مكعبات وبالتالي فإن التركيب عبارة عن تركيب ضخم الجزئ . 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^2 وبالتالي فإن كل رقيقة مرتبطة بالآخرى خلال قوى فان درفال وتكون النتيجة جزئ 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 (٣,٥) 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 هى الجرافيت .

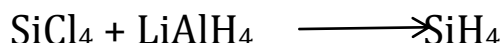
لكل من عنصرى السيليكون والجرمانيوم صورة بلورية واحدة تشبه الماس وبلورات السيليكون تشبه الماس تماماً ولكنها أقل صلابة منه نظراً لكبر حجم الذرة . والقصدير له صورتان بلوريتان هما \square و \square وللقصدير

\square التركيب البلورى للماس اما الرصاص فليس له سوى واحدة مما يعكس ضعف الرابطة $Pb - Pb$ وميله للثنائية عن الرباعية .

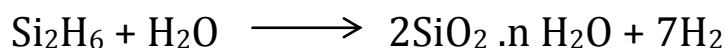
الخواص الكيميائية :

(١) الهيدريدات : تكون جميع العناصر هيدريدات تساهمية ولكن عدد هذه المركبات والسهولة التي تتكون بها تختلف من عنصر إلى آخر . الكربون مثلاً يكون عدد كبير جداً من السلاسل والمركبات الحلقية مثل البارافينات والاوليفينات والاسيتيلينات إلى جانب المركبات الاروماتية وتكون المركبات في مجموعها الكيمياء العضوية .

يكون السيليكون عدداً محدوداً من الهيدريدات المشبعة وتسمى السيلانات وتحضر بالطريقة الآتية : -

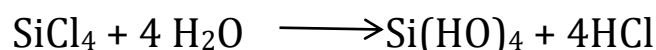


والسيلانات عوامل مختزلة قوية تتمياً بالمحاليل القلوية .

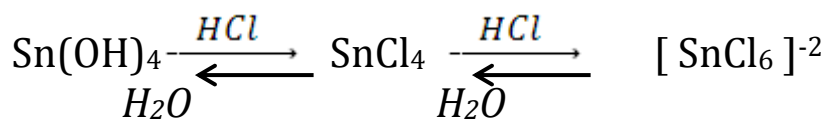


يوجد أختلاف في الخواص بين الالكانات والسيلانات ويرجع هذا الاختلاف الى الفرق بين الكهروسالبية والكربون والسيليكون $\text{Si}^{+\delta} - \text{H}^{-\delta}$ و $\text{C}^{-\delta} - \text{H}^{+\delta}$ ويكون الجرمانيوم عدد من الهيدريدات منها GeH_4 ويسمى الجرمان وهو غاز وكذلك (ثنائي الجرمان) وهو سائل وكذلك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

(٢) الهاليدات : تكون هذه العناصر هاليدات وغالباً ما يكون لها الصيغة MX_2 , MX_4 ويتكون الهاليد الرباعي كهاليد مميز لجميع العناصر ولا يكون الكربون ولا السيليكون هاليد ثنائي وغالباً ما يكون الهاليد الرباعي تساهمي بينما غالباً ما يكون في الماء معطياً حمض السيليك بالمعادلة :



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



هاليدات الكربون لا تتمياً لان عنصر الكربون لا يحتوى على مدار d ولا يستطيع أن يكون مركب وسط (حالة انفعالية) ذات رقم تناسقي ٥ . ولكن هاليدات السيليكون تستطيع أن تتمياً لان السيليكون لديه مدار d وبالتالي من الممكن أن ايون OH^- او الماء (H_2O) يرتبط بالسيليكون الى حين يتم انتزاع الكلور كما

يلي : -

فى عملية التميؤ السابقة تعطى ذرة الاكسجين زوج من الالكترونات الى المدار الفارغ 3d فى ذرة السيليكون ويكون المركب الوسط (الحالة الانتقالية) ذات تهجين Sp^3d .

(1) Si in G.S

(2) Si in E.S

(3) Si in $SiCl_4$

السيليكون يكتسب أربعة الكترونات

(4) Si in $SiCl_4$

يكتسب زوج من الالكترونات من ذرة الاكسجين فى المرحلة الانتقالية

(٣) المركبات الاكسجينية :

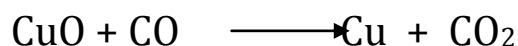
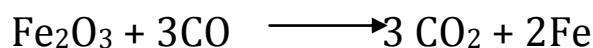
تختلف اكاسيد الكربون عن بقية اكاسيد المجموعة لانها تحتوى على رابطة $P - d$ (back bonding) أو الرابطة الرابعة بين ذرتى الكربون والاكسجين .

اولاً : أول أكسيد الكربون (CO) -

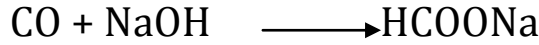
أول أكسيد الكربون غاز سام شحيح الذوبان فى الماء متعادل يتكون بحرق الكربون فى كمية محدودة من الهواء أو الاكسجين ويحترق الغاز فى الهواء معطياً ثانى أكسيد الكربون وكمية ملحوظة من الحرارة ولذلك يعتبر من مصادر الطاقة .



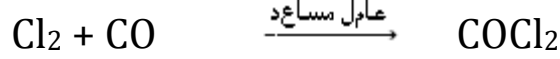
أول أكسيد الكربون عامل مختزل جيد يستطيع أختزال الكثير من الاكاسيد الى عناصر ذاتها .



كما يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً فورمات الصوديوم .



ويتفاعل مع الكلور في 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 الالكتروني لجزئ CO حسب نظرية المدارات الجزيئية (MO) وحيث

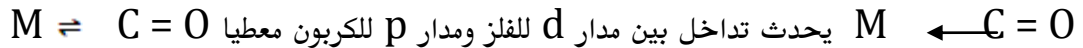
أن العدد الذري للكربون ٦ والاكسجين ٨ فيكون لدينا ١٤e يتم توزيعها كالتالي : -

رتبة الرابطة = عدد الالكترونات في المدارات الرابطة - عدد الالكترونات في المدارات المضادة للربط

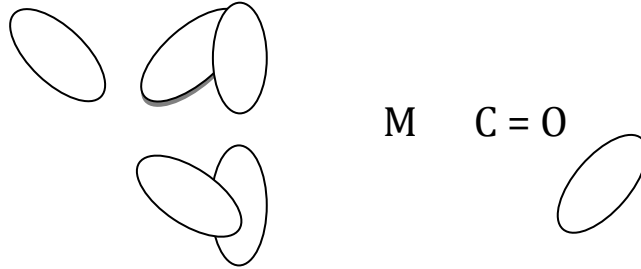
٢

∴ رتبة الرابطة = $\frac{10 - 4}{2} = 3$ (رابطة ثلاثية واحدة □ (سيجمما واثنان منها باء □)

∴ أول أكسيد الكربون $\text{C} = \text{O}$ (: C :: O :) والرابطة فلز - كربون تمثل بالاتي : -



وهو ما يسمى بالرابطة الراجعة (back bonding) ويرمز لها $P\pi - d\pi$ ويمكن تمثيلها بالاتي :

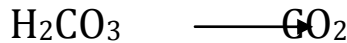


(الرابطة الراجعة بين مدار d الممتلئ بالالكترونات ومدار p الفارغ لذرة الكربون)

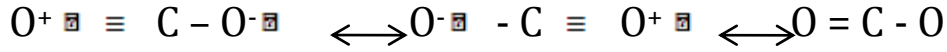
ثانياً : ثاني أكسيد الكربون CO_2 :

يحضر ثاني أكسيد الكربون بتأثير الأحماض المخففة على الكربونات او بحرق الكربون في وفرة من الهواء ويعتبر

ثاني أكسيد الكربون اندريد حمض الكربونيك H_2CO_3 وله خواص حمضية .



يتميز CO_2 بالتركيب الاتي :



وكذلك يمكن تمثيل حمض الكربونيك H_2CO_3 او الكربونات هو Sp^3 كالاتي : -

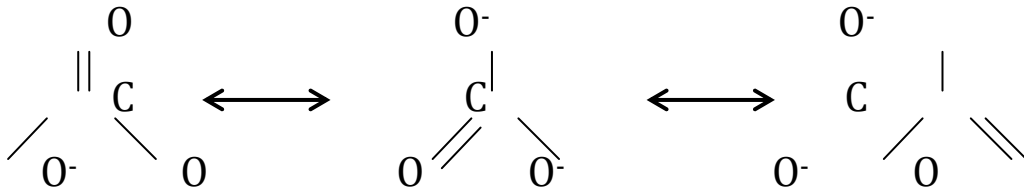
C in G.S

C in E.S

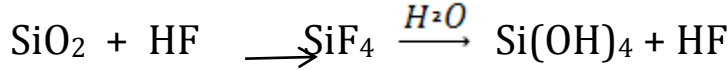
CO_3^{2-} أو H_2CO_3

ذرة الكربون تكتسب اربعة الكترونات لتكوين أربعة روابط

ملحوظة : تهمل رابطة \square من التهجين وبالتالي يكون نوع التهجين Sp^3 .



ويكون عنصر السيليكون اكسيدان هما SiO_2 , SiO وتسمى السيليكا وتتفاعل مع HF ويستخدم هذا في الكشف عن السيليكات .



وتتفاعل كذلك السيليكا مع هيدروكسيد الصوديوم مكونه سيليكات .



تحضر اليليكاجل بتسخين حمض السلسليك 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 .

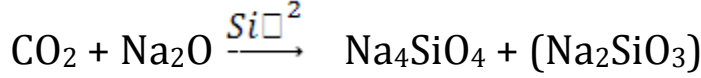
وتستخدم السيليكا في صناعة المكونات الضوئية مثل العدسات والمنشور لانها منفذة للضوء المرئي وفوق البنفسجية .

أما بقية الاكاسيد لعناصر هذه المجموعة GeO_2 , SnO_2 , PdO_2 لها خاصية حمضية قليلة وتذوب في القلويات مكونة جرمينات ، وستنات ، وبلمات ، $[\text{Pb(OH)}_6]^{-2}$, $[\text{Ge(OH)}_4]$ 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

الخصائص فلها خواص مترددة وتزداد ثبات حالة التأكسد الثنائية كلما اتجهنا الى اسفل المجموعة (اي أن Pd^{2+} اكثر ثباتاً واستقراراً عن بقية عناصر المجموعة في حالة التأكسد الثانية .

السيليكات : - Silicates

تحضر السيليكات بالطرق الآتية : -



سيليكات الصوديوم هي السيليكات الوحيدة التي تذوب بالرغم من قوة الرابطة بين Si-O ونوع التهجين في السيليكات $(SiO_4)^{-4}$ هو sp^3 .

Si in E.S $(SiO_4)^{-4}$

تكتسب اربعة الكترولونات من اربعة ذرات اكسجين

تقسيم السيليكات :-

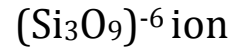
(١) الارثوسيليكات $(SiO)^{-4}$ (Orthosilicates)

(٢) البيروسيليكات : $(Si_2+O_7)^{-6}$ (Pyrosilicates)

وفيهما يرتبط وحدتين من $(SiO)^{-4}$ من خلال ذرة الاكسجين .

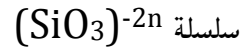
(٣) السيليكات الحلقية : $(SiO_3)^{-2n}$ (Cyclic silicates)

وفيهما يتم الارتباط من خلال ذرتين اكسجين



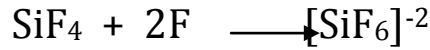
(٤) السيليكات المكونة سلسلة $(\text{SiO}_3)^{-2n}$ Choin silicates

وفيهما يتم الارتباط من خلال ذرتين اكسجين لكنها تكون سلسلة وليست حلقة كما في (٣) .



(٥) تكوين المتراكبات :-

من المعلوم ان قدرة العنصر على تكوين متراكب 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 ٤ إلى ٦ مثل السيليكون .



ويتضح من المتراكب من خلال عملية التهجين التالية :-

Si in G.s

السيليكون فى الحالة العادية

Si in E.S

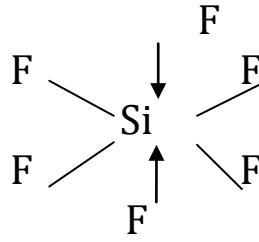
السيليكون فى الحالة المثارة

SiF_4

ذرة السيليكون تكتسب اربعة الكترونات من اربعة ذرات فلور



تساهم ذرتين فلور بزوجين من الالكترونات مكوناً رابطتين تناسقتين
 Sp^3d^2 ويكون لهذا النوع من التهجين الشكل الثماني اوجه :

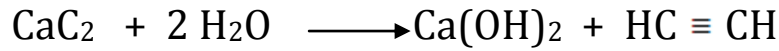


(٦) الكريبيدات :

الكريبيدات هي مركبات الكربون مع عناصر اخرى اقل منه في السالبة الكهربائية ولا تتضمن هذه المركبات تلك التي تحتوى على ذرات X, P, S, O, N وتنقسم الكريبيدات الى ثلاثة أقسام رئيسية هي :

(أ) الكريبيدات الايونية او شبيهة الاملاح :

وهذه الكريبيدات هي التي تتكون من اتحاد الكربون بعناصر المجموعة الاولى والثانية والثالثة وهي جميعها تحتوى على ايون الكريبيد $-C \equiv C-$ وتتفاعل هذه الكريبيدات مع الماء ويتصاعد الاسيتيلين ولذلك سميت اسيتيلينات .



(ب) الكريبيدات البينية :

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

(ج) الكريبيدات التساهمية :

يعتبر كريبيد السيليكون وكريبيد البورون من اهم الكريبيدات في هذا النوع حيث تتميز كريبيد السيليكون بصلابة عالية جدا - خمول كيميائى - عدم القدرة على الانصهار ويسمى الكربورانيدوم . ويتميز كريبيد البورون بصلابة اعلى من تلك التي 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 :

- (١) 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 . ففي حالة التأكسد بداية من ١ + فى N₂O الى ٥ + فى حمض النيتريك HNO₃ , N₂O₅ .
- (٢) 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 .
- (٣) تقل السالبية الكهربائية فى الاتجاه الى البزموت وتزداد بطبيعة الحال الخاصية الكهروموجبة فى نفس الاتجاه .

(٤) يختلف النيتروجين عن باقى عناصر المجموعة فهو غاز جزئية ثنائى الذرة وترتبط ذرتى النيتروجين فى الجزئ برابطة ثلاثية ($N = N$) وهى فى هذه الحالة رابطة شديدة الثبات . وهاليدات النيتروجين غير ثابتة ولا يكون النيتروجين متراكبات نظراً لأن المدار السابق للاخير لا يحتوى على اكثر من ٨ الكترونات ولذلك لا يقبل زوج الالكترونات بينما باقى العناصر تحتوى على مدار فرعى d غير مشغول وبالتالي ففى استطاعتها تكوين متراكبات . كما يكون النيتروجين العديد من الاكاسيد مثل N_2O , NO , N_2O لهذه الاكاسيد نظير فى العناصر الاخرى .

المركبات الهامة لهذه العناصر : -

(١) الهاليدات : تكون جميع عناصر هذه المجموعة هيدريدات متطايرة لها الرمز $M H_3$ وتقل سهولة التكوين والميل لاستعمال زوج الالكترونات لتكوين روابط تناسيقية 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 النشار 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 وخصوصا فلزات العناصر الانتقالية برابطة تساهمية ايونية (تناسيقية) ويكون نوع التهجين sp^3 هو sp^3 ويكون الشكل الفراغى رباعى الواجه 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

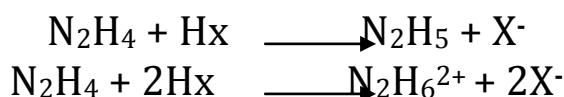
وهذا الشكل الرباعى الواجه مشوها نتيجة لوجود زوج الالكترونات الحر الذى يتنافر مع الكترونات الروابط وتقل الزاوية من 109° الى 106° فى حالة جزئ النشار . وكلما قلت سالبية العنصر مثل PH_3 , AH_3 ,

SbH_3 كلما زاد التشويه وتصل الزاوية في الشكل الرباعي الاوجه المشوه الى 91° في حالة SbH_3 يكون

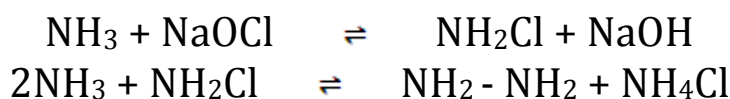
النيتروجين هيدريدات عديدة نلخصها فيما يلي : -

حالات التأكسد	الرمز	الاسم
-3	NH_3	الامونيا
-2	N_2H_4	هيدرازين
-1	NH_2OH	هيدروكسيل امين

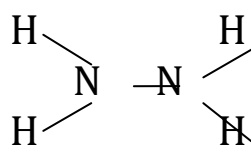
يستخدم الهيدرازين حاليا كوقود للصواريخ وهو مركب قلوي يكون نوعين من الاملاح كالآتي : -



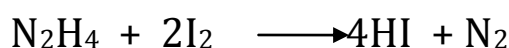
ويحضر الهيدرازين باكسدة الامونيا بهيبو كلوريت الصوديوم في المحلول المائي



ويشبه الهيدرازين في تركيبه فوق اكسيد الهيدروجين (H_2O_2)



والهيدرازين عامل مختزل قوى في المحاليل القلوية .



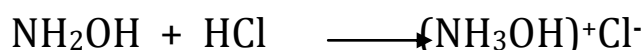
يكون الهيدروجين ايضا حمض الهيدرازيك HN_3 وهو مركب متبخر في الحالة النقية ولكننه ثابت في

المحاليل المائية وهو حمض ضعيف واملاحه تسمى ازيدات ويمكن تحضير ازيد الصوديوم بالتفاعل بين اكسيد

النيتروز (N_2O) ف ظروف لا مائية .



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



(٢) المركبات الاكسجينية (الاكاسيد)

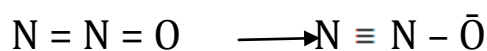
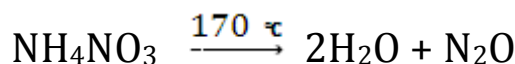
يكون النيتروجين اكاسيد عديدة القليل منها بالاكسجين متعادل والزيادة منها بالاكسجين حمضى ويبين

الجدول الاتي 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	ثاني 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 وكثره استنشاقه تسبب التخدير ويحضر بتسخين نترات الامونيوم حتى ١٧٠ ° درجة مئوية وهذا الاكسيد متعادل .

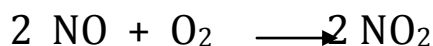


(٢) اكسيد النيتريك : NO

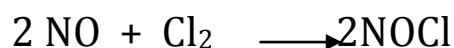
اكسيد النيتريك غاز له لون وترجع اهميته التجارية في تحضر حمض النيتريك ويحضر في المعمل بتأثير حمض النيتريك المخفف على النحاس .



ويتأكسد بسهولة مكوناً ثاني اكسيد النيتروجين NO₂ ذو اللون البني .

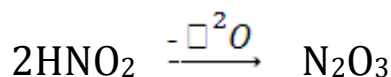


كما يكون الغاز مركبات النتروزيل بالتفاعل المباشر مع بعض المواد مثل الكلور

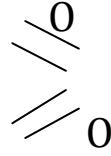
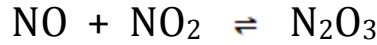


(٣) سيس أو اكسيد النيتروجين : N₂O₃

هذا الاكسيد حمضى ويعتبر اندريد لحمض النيتروز HNO₂



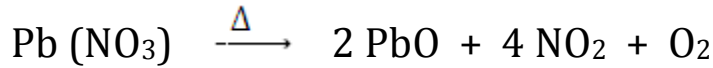
ويمكن تحضيره بتكثيف NO_2, NO سوياً عند -20° درجة مئوية .



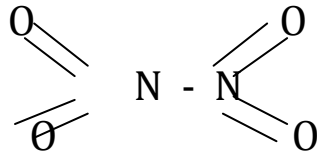
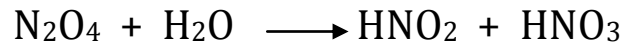
ويمكن تمثيل التركيب البنائي له كالتالي : -

(٤) ثاني اكسيد النيتروجين $\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$

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



ويعتبر ثاني اكسيد النيتروجين عامل مؤكسد قوى يذوب في الماء مكوناً حمض النيتروز والبتريك



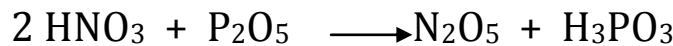
ويمكن تمثيل التركيب الثنائي له بالتالي : -

NO_2 يتحول الى N_2O_4 لان طاقة الرنين (Resonance energy) غير كافية لمنع تحوله

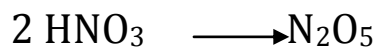
جزيئين (N_2O_4) ويعتبر NO_2 له خواص بارامغناطيسية اما N_2O_4 فله خواص ديامغناطيسية .

(٥) الاكسيد ثنائي النيتروجين خماسي الاكسجين (N_2O_5)

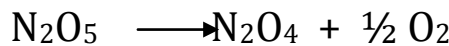
يحضر هذا الاكسيد بواسطة خماسي اكسيد الفوسفور (P_2O_5) عن طريق انتزاع الماء من حمض البتريك

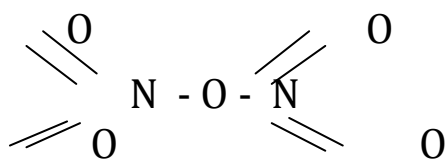


وهذا الاكسيد يعتبر اندريد لحمض البتريك .



وتفكك N_2O_5 الى ثاني الاكسيد والاكسجين

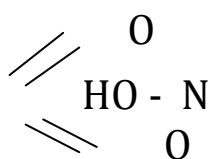
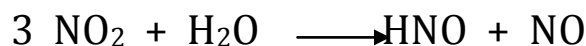




ويمكن تمثيل التركيب الثنائي له بالتالي : -

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

حمض البترييك (HNO_3) يحضر بتفاعل NO_2 مع H_2O :



ويمكن تمثيل التركيب الثنائي له بالتالي : -

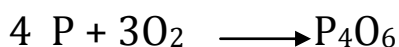
ويتميز ايون NO_3^- فى وجود ايون H^+ بانه عامل مؤكسد قوى حيث يوجد فى اعلى حالات التأكسد ($+5$) ونوع التهجين فى ايون NO_3^- هو sp^3 مثل حمض اليوتيك وكذلك فى ايون NO_2^- ايضا sp^3 .

أكاسيد الفوسفور :

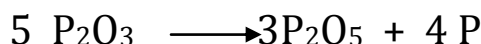
يكون الفوسفور ثلاثة انواع من الاكاسيد هى (١) P_2O_3 الذى يوجد متجمع على هيئة P_4O_6 هو ٣ . (٢) PO_2 ويوجد متجمع على هيئة (PO_2) ورقم التأكسد ٤ . (٣) P_2O_5 يوجد متجمع على هيئة P_2O_{10} ورقم التاكسد فيه ٥ .

أولا : ثالث أكسيد الفوسفور P_4O_6

يحضر هذا الاكسيد بامرار الاكسجين تحت ضغط منخفض على فوسفور ابيض



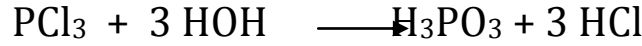
ويتكك ثالث الاكسيد بالحرارة ويعطى خامس الاكسيد والفوسفور



ويذوب P_2O_3 في الماء البارد مكونا حمض الفوسفور H_3PO_3



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

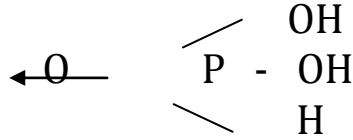


حمض الفوسفورز : H_3PO_3

حمض الفوسفورز يتحلل بالحرارة الى الفوسفين وحمض الفسفوريك .



يوضح الرسم الاتي التركيب البنائي للحمض .



ومنه يتضح أن جزئ H_3PO_3 لا يحتوي سوى على مجموعتين OH

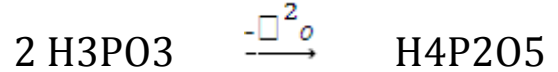
ويمكن استبدال الهيدروجين في مجموعتين OH لا قابل للاحلال وبالتالي لا يكون سوى ملحين هما

M_2HPO_3, MH_2PO_3 ويوضح هذا ان الحمض ثنائي القاعدية . والرابطة P - H توضح ان للحمض

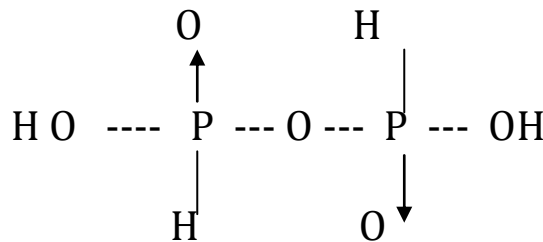
خاصية الاختزال .

حمض البيروفسفورز : $H_4P_2O_5$

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

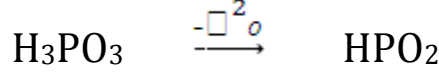


ويمكن تمثيل التركيب البنائي له بالتالي :

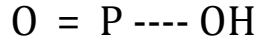


حمض الميتا فوسفور: HPO_3

يحضر هذا الحمض بانتزاع جزئ ماء من حمض الفوسفورز .



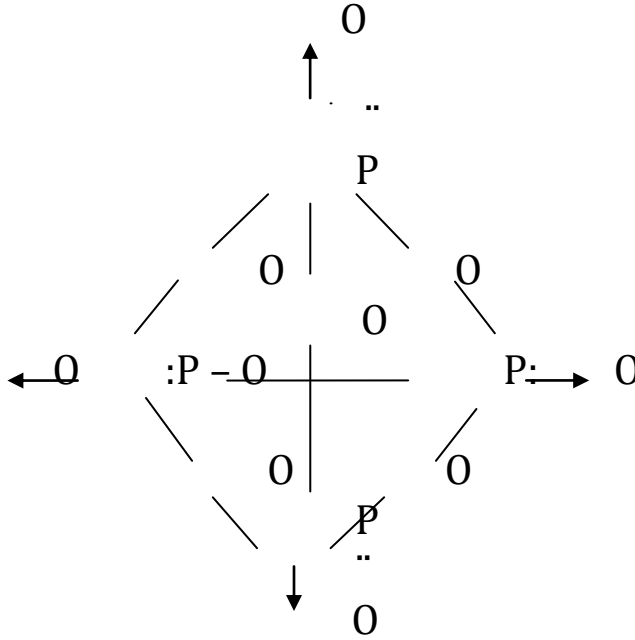
ويمكن تمثيله بالشكل الاتي : -

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 :

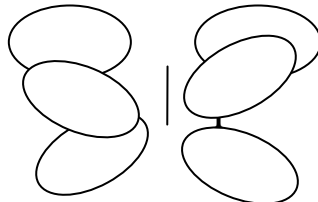
ونلاحظ في هذا التركيب ان كل جزئ ذرة فوسفور (P) تكون رابطة تناسيقية بأعطاء زوج من الالكترونات الى ذرو الاكسجين



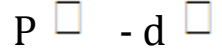
وبقياس طول الرابطة $\text{P} - \text{O}$ يتضح ان هذه الرابطة التناسيقية اقل من الرابطة الاحادية وتفسر هذه الظاهرة P

(اربطة الراجعة) بسبب التداخل بين مدار P المليئ بالالكترونات في الاكسجين ومدار d - d

d الفارغ لذرة الفوسفور . وهذه الرابطة الراجعة تشبه الرابطة الموجودة في الكربونيلات .

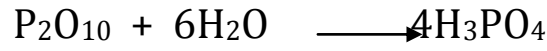


المدارات المتداخلة في الرابطة الراجعة

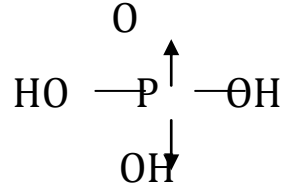


حمض الفوسفوريك : H_3PO_3

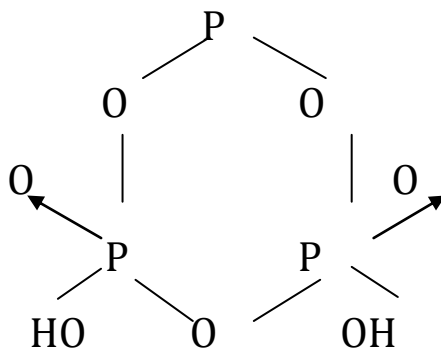
يحضر هذا الحمض باضافة كمية كبيرة من الماء الى خامس اكسيد الفوسفور



ويمكن تمثيل حمض الفوسفوريك بالصيغة الاتيه : -

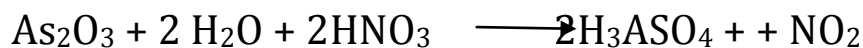


ونوضح تكوين الفوسفوريك من خامس اكسيد الفوسفور بالمعادلات الاتيه :



أكاسيد الزرنيخ والانتيمون والبزموت :

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

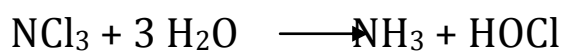


أكاسيد الانتيمون اقل حموضة من اكاسيد الزرنيخ فأكسيد الانتيمون الثلاثي Sb_2O_3 لا NO يذوب في الماء . ولكنه يذوب في القواعد مكونا انتيمونيت $NaSbO_2$.

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

(٣) الهاليدات : -

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



والنتروجين لا يستطيع ان يكون خماسي الهاليد نظراً لعدم وجود مدار d ويكون ثلاثي الهاليد فقط .

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



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

P in G.S

P in E.S

P in PCl_5

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

المجموعة السادسة

Group VI

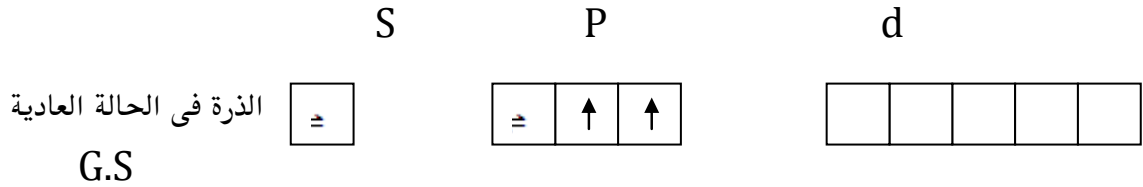
العنصر	الرمز	العدد الذرى	التوزيع الالكترونى	حالات التأكسد
الاكسجين	O	8	$[\text{He}]2\text{S}^22\text{p}^4$	2
الكبريت	S	16	$[\text{Ne}] 3\text{S}^23\text{p}^4$	2,4,6
اسيليوم	Se	34	$[\text{Ar}]3\text{d}^{10} 4\text{S}^2 4\text{p}^4$	2,4,6
النيلزيوم	Te	52	$[\text{Kr}] 4\text{d}^{10} 5\text{S}^2 5\text{p}^4$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

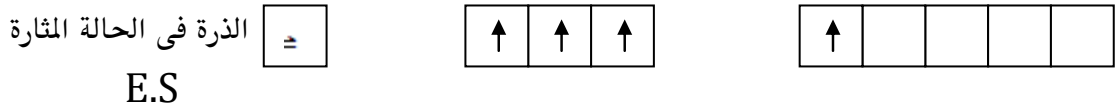
(١) الاكسجين والكبريت لا فلزان تبدأ الصفات الفلزية بعدها في الظهور ابتداءً من العنصر السيليونيوم والتيليريوم وعنصر البولونيوم فلز حقيقي .

(٢) تقل السالبية الكهربائية للعناصر في الاتجاه الى التيليريوم وعموماً فهي أقل من تلك للهالوجينات وتزداد بطبيعة الحال الخاصة الكهروموجبة في نفس الاتجاه .

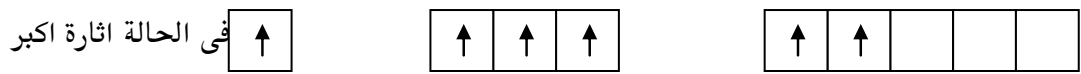
(٣) تحتوى عناصر المجموعة على مدار خارجي يحتوى على ستة الكترونات . ونلاحظ ان تكافؤ الاكسجين لا يزيد عن (٢) ويرجع ذلك الى ان الغلاف الثاني محدد بثمانية الكترونات ويلزم طاقة عالية لاثارة الالكترونات لغلاف اعلى ن اما العناصر الاخرى تحتوى على مدار d وبالتالي تستطيع تكوين روابط أربعة أو ستة وذلك عن طريق الالكترونات المقررة وتقل ثبات حالة التأكسد القصى بزيادة العدد الذرى وتظهر حالات التأكسد (+٤) خواص مؤكسدة واخرى مختزلة ولكن في حالة التأكسد +٦ تكون المركبات عوامل مؤكسدة فقط .



(١) في هذه الحالة يوجد الكترونات مفرداته يكونان رابطتين (تهجين Sp^3)



(٢) في هذه الحالة اربعة الكترونات مفردة تستطيع تكوين أربع روابط (تهجين $Sp^3 d$)



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

(٤) تشبه عناصر الكبريت والسيليونيوم والتيليريوم بعضها البعض في 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 .

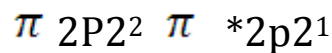
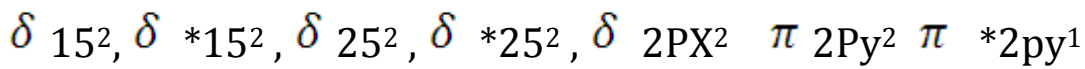
(ج) الاحماض الاكسجينية : -

تكون عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيلوريوم احماض اكسجينية متشابهة وكذلك املاح فلزية متشابهة (٥) يزداد ميل العناصر لتكوين مترابطات ايونية بزيادة العدد الذرى .

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

الصيغة الالكترونية لجزئ الاكسجين : -

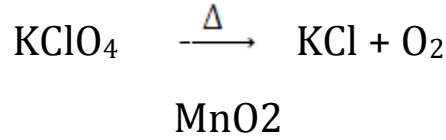
دلت الدراسات على ان جزئ الاكسجين يحتوى على رابطة مزدوجة وله خواص بارامغناطيسية مما يؤكد وجود الكترون منفرد على كل ذرة من الذرتين وتطبيق نظرية المدارات الجزيئية على جزئ الاكسجين ويتضح الاتى : -



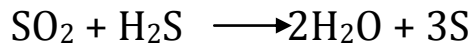
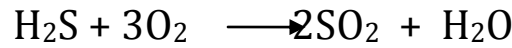
جزئ الاكسجين به ١٦ الكترون والمدارات الغير رابطة كلا منها يحتوى على الكترون مفرد فى اتجاه مغزلى واحد ولهذا السبب يعتبر الاكسجين له خاصية بارا مغناطيسية وليست ديامغناطيسية .

تحضير الاكسجين والكبريت :

يحضر الاكسجين بالتكسير الحرارى لكلورات البوتاسيوم او بالتحليل الكهربى للماء .

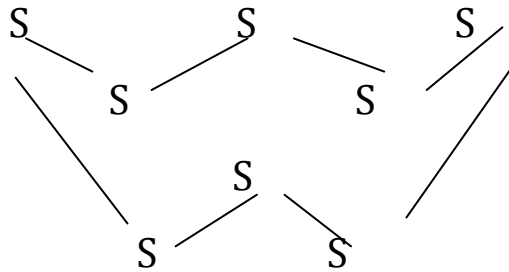


ويحضر الكبريت بالطريقة الاتيه :

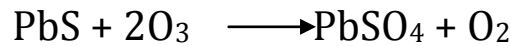


يشبه الكبريت الاكسجين فى احتواءه غلافه الخارجى على ستة الكترونات تكافؤ وهو لا فلز يلى الهالوجينات والاكسجين والنيتروجين فى السالبية الكهربائية . ويختلف عن الاكسجين فى انه اعلى رقم تناسق هو (٦) وترجع اقصى حالة ثبات له الى التهجين sp^3 .

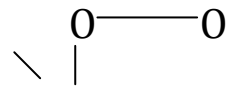
ويختلف الكبريت عن الاكسجين فى قدرته على تكوين سلاسل وحلقات يصل عدد ذرات الكبريت فيه الى (٨) ويكون شكل الذرات فيها على هيئة زج - زج كالتالى :



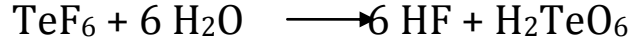
يوجد الاكسجين ايضا فى حالة **على** هيئة جزئى الاوزون (O_3) وهو غاز يشبه فى رائحته رائحة السمك وتبلغ كثافته مره ونصف كثافة الاكسجين ويذوب فى الماء ويتحلل ببطئ فى درجات الحرارة العادية مكونا الاكسجين O_2 وهو يتفاعل مع المواد الاخرى كعامل مؤكسد قوى كالاتى : -



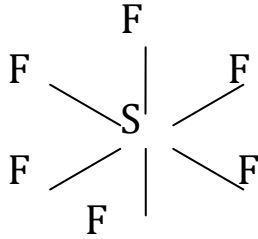
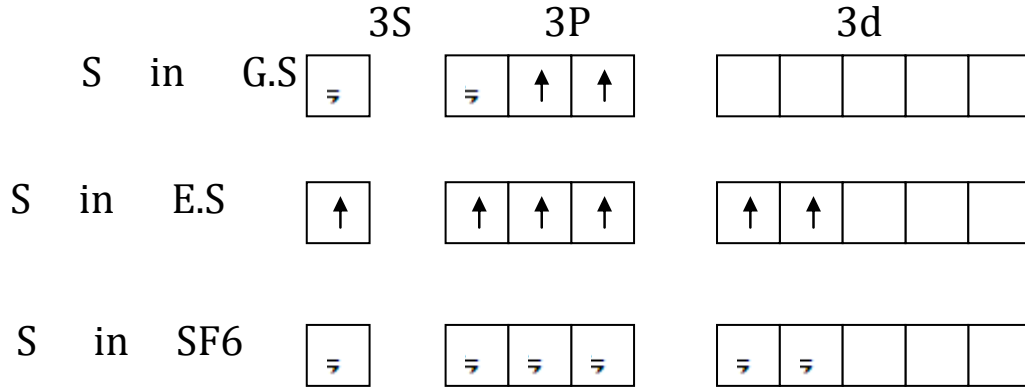
ويتفاعل مع المواد العضوية الغير مشبعة (الاولييفينات) ويكون مركبات تسمى الاوزنيدات



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

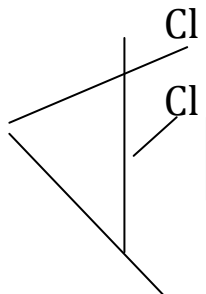
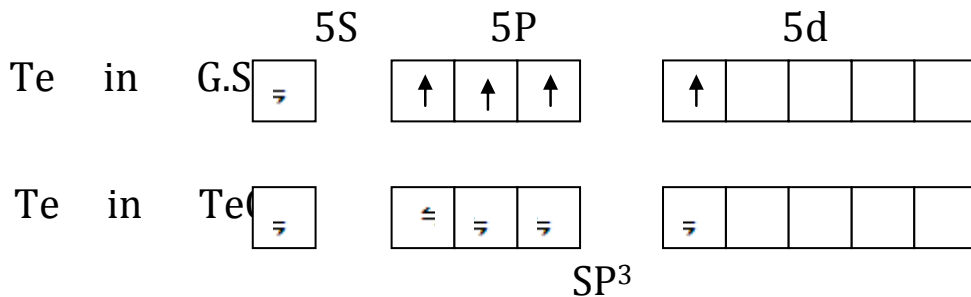


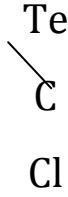
يكون نوع التهجين فى الهالوجينات السداسية SP^3d^2 ويكون الشكل ثمانى الوجه كالتى :-



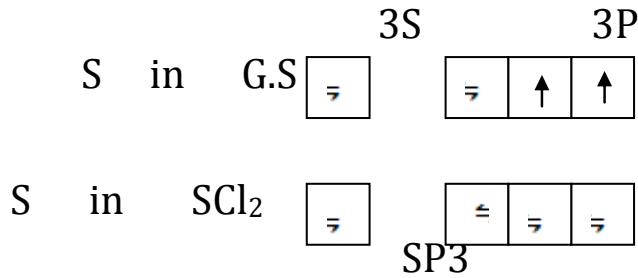
نوع التهجين SP^3d^2 ويكون الوجه ثمانى الوجه .

عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيليريوم والبولونيوم تكون كلوريدات رباعية بالاتحاد المباشر بالكلور . رباعى كلوريد الكبريت (SCl_4) مركب غير ثابت اما باقى المركبات فهى مركبات صلبه 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 كالتى :-

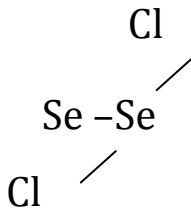
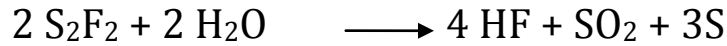




يعتبر المركب SCl_2 اكثر الهاليدات انتشاراً ويحضر بتشبع S_2Cl_2 بغاز الكلور ويوضح التهجين التالى ذرة الكبريت فى حالتها العادية حيث يحتوى على الكترونان مفردين فى استطاعتها تكوين رابطتين مع ذرتان كلور ويكون نوع التهجين Sp^3 .



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 .

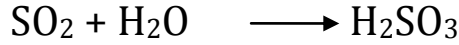


يشبه Se_2Cl_2 فى تركيبه H_2O_2

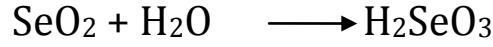
(٣) الاكاسيد : -

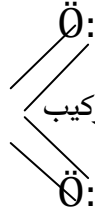
(أ) الاكاسيد الثنائية تحضر بحرق العنصر فى الهواء وتختلف فى خواصها فبينما نجد SO_2 غاز نجد ان SeO_2 صلبه متطايرة , TeO_2 مادة صلبه غير متطايرة . ولدى SeO_2 القدرة على تكوين سلاسل طويلة .

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



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



SO_2 له التركيب :  : $\text{S} = \text{O}$ هي رابطة راجعة $\text{d} - \text{p}$ وتنتج من

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

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

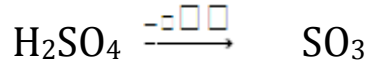
SP^2

تكون رابطة $\text{d} - \text{p}$ وتهمل في التهجين

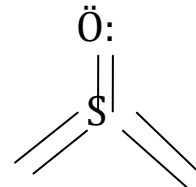
وبالتالي يكون نوع التهجين هو SP^2 .

(ب) الاكاسيد الثلاثية :-

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

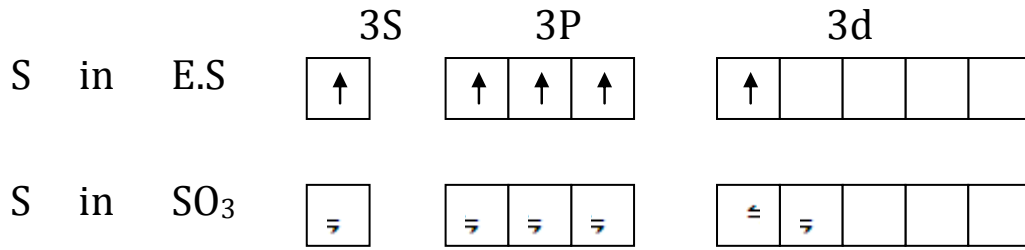


يمكن تمثيل الصيغة الالكترونية SO_3 كالتالي :



ويكون نوع التهجين SP^2 :

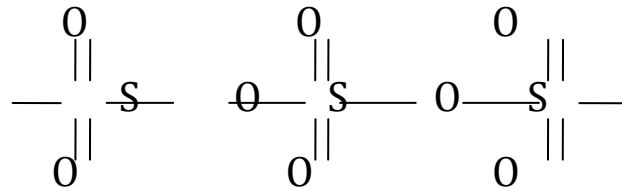
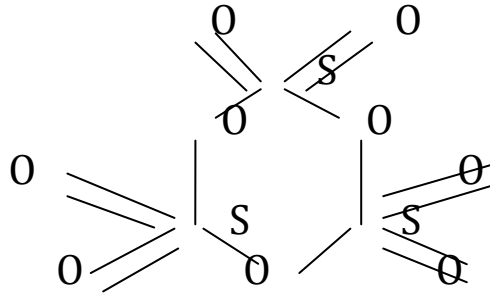
\ddot{O} : \ddot{O} :



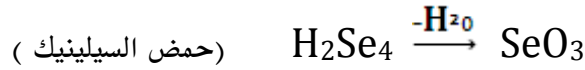
SP^2

تكون رابطة \square وتهمل في التهجين

عند درجة حرارة الغرفة يوجد SO_3 على هيئة 3 (SO_3) :-



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



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 :

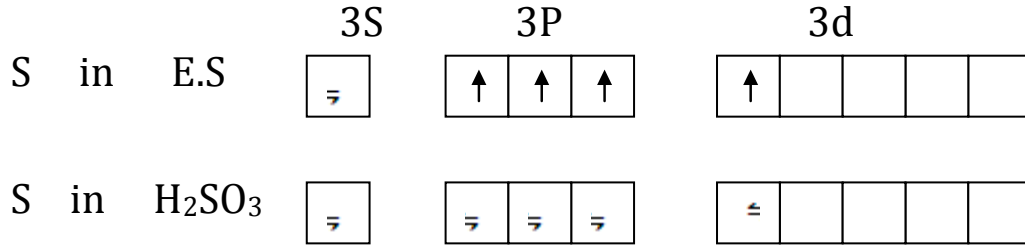
(١) مجموعة حمض السلفواكسيليك (H_2SO_2) :

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



ثنائي ثيونيت الصوديوم

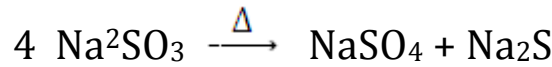
(٢) مجموعة حمض الكبريتوز (HSO_3^-) والكبريتيت (SO_3^{2-}) ويوجد حمض الكبريتوز على هذه الصورة



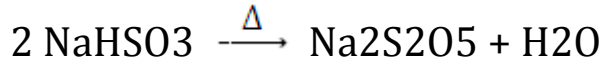
تكون رابطة □ وتهمل في التهجين SP^2 زوج من الالكترونات

الحررة

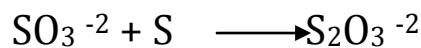
عند تسخين الكبريت تحدث عملية اكسدة اختزال ذاتية .



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

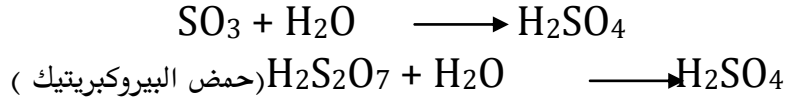


ويتفاعل الكبريت مع الكبريتيت يعطى الثيوكبريتات .

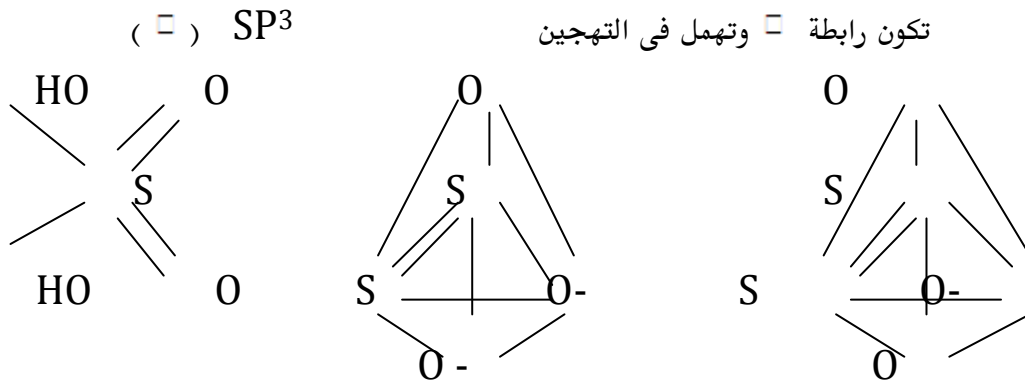
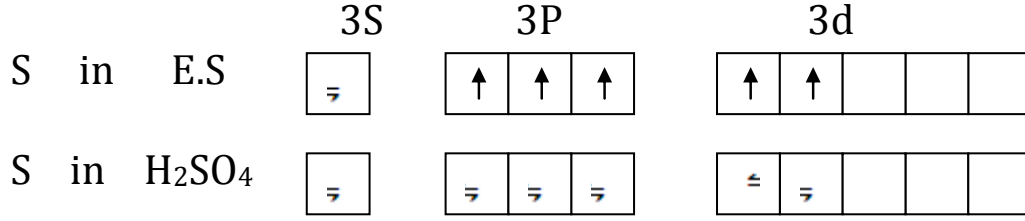


مجموعة حمض الكبريتيك (H_2SO_4) :-

يحضر حمض الكبريتيك بالطريقة الاتية :

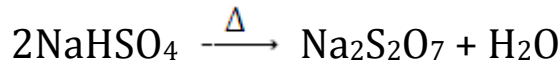


يكون نوع التهجين لحمض الكبريتيك SP^3 كما يلي :-



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

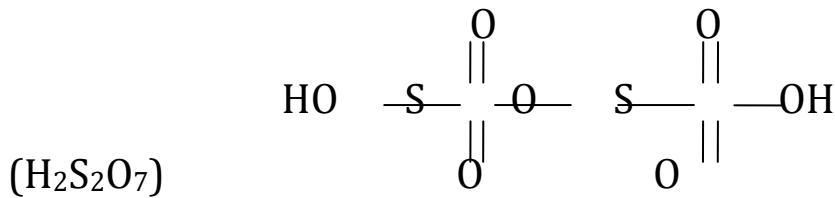
ويحضر البيروكبريتات بتسخين الكبريتات الهيدروجينية .



ويحضر حمض البيروكبريتيك باذابة SO_3 في حمض الكبريتيك .

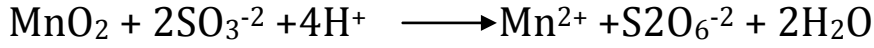


ويتميز حمض البيروكبريتيك بالتركيب الاتي :-



(٣) حمض الثيونيك والدايثيونيك :-

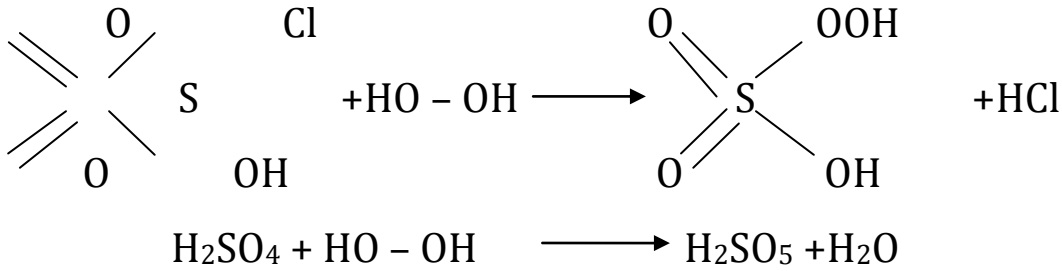
هو حمض ثنائي القاعدية وتحضر الدايثيونات بأكسدة حمض الكبريتوز بثاني اكسيد المنجنيز .



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

(٤) الاحماض الفوقية للكبريت : -

يوجد حمضان فوقيان للكبريت هما حمض احادى فوق الكبريت (H_2SO_5) وحمض ثنائى فوق الكبريتيك $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ويحضر الاول بتفاعل H_2O_2 مع حمض الكلوروسلفونيك او حمض الكبريتيك .



ويتحلل الحمض الثنائى مائياً مكوناً حمض احادى فوق الكبريتيك .

الاحماض الاكسجينية للسيلينيوم والتيليريوم : -

يكون السيلينيوم حمضين هما حمض السيليبوز 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 .

لايذوب التيليريك 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

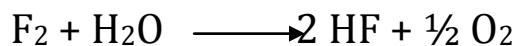
تشمّل هذه المجموعة العناصر الآتية : -

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 : -

- (١) 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 .
- (٢) الفلور دائما احدى التكافؤ اذ انه اعلى العناصر كهروسالبية وداثما له رقم التأكسد ١ ، وتتميز باقى العناصر بامكانيه 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 4, 6 فتوجد فى الاكاسيد والاحماض الاكسجينية .
- (٣) درجة الانصهار والغليان للعناصر تزداد تدريجيا بزيادة العدد الذرى وتكون جميع العناصر فى جزيئات ثنائية الذرة وطاقة الترابط لجزئى الفلور ضعيفة جدا ويرجع ذلك للتنافر بين الكترونات 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 الالكترون بالنواة وذلك لصغر حجم الذرة بينما هو لليود اصغر مما يرجع الى كبر حجم الذرة .
- (٤) جميع جزيئات الهالوجينات ملونة ويرجع ذلك لامتصاص الضوء المرئى الذى يؤدى بدوره الى اثاره الالكترونات فى الغلاف الخارجى .

(٥) 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 :-

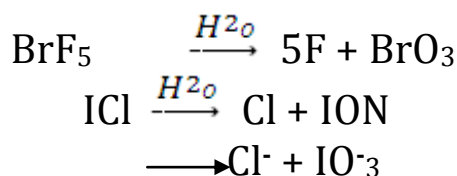


(٦) نشاط العناصر : تتفاعل الهالوجينات مع الفلزات وايضا مع الكثير من اللافلزات ويقل النشاط الكيميائى لها بزيادة العدد الذرى للفلور كثر هذه العناصر نشاطاً وهو عامل مؤكسد قوى ويرجع ذلك الى صغر حجم ذراته والى ضعف الرابطة بين F-F وكذلك الى طاقة التأكسد الكبيرة والسلبية الكهربائية المرتفعة له .

الخواص الكيميائية :

(١) 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 . وتتمياً هذه المركبات مكونة هاليدات واوكسى هاليدات .

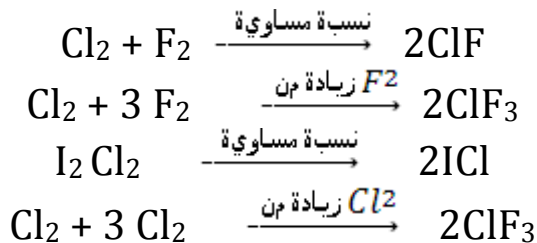


تنقسم هذه المركبات الى أربعة أنواع :-

(4) <u>AX₇</u>	(3) <u>AX₅</u>	(2) <u>AX₃</u>	(1) <u>AX</u> <u>ClF</u> <u>BrF</u>
	BrF ₅	ClF ₃	BrCl
	IF ₅	BrF ₃	ICl

IF ₇		TCl ₃	IBr
-----------------	--	------------------	-----

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

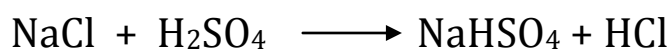


الروابط بين الهالوجينات في الجزئ تساهمية ويرجع ذلك إلى الصغر في الفرق في السالبية الكهربائية العناصر المختلفة للمركبات في المجموعة الاولى والثانية (بالجدول السابق) ترجع الى الفرق البسيط في السالبية الكهربائية (AX₃ , AX₅ , AX₇) يكون الفرق كبير في السالبية الكهربائية بين الذرات وايضا تتفاعل الذرات ذات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

الهاليدريدات:

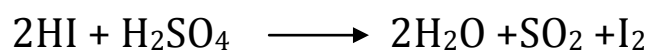
تتفاعل الهالوجينات مع **الهيدروجين** مكونة **هاليدريدات HX** ويقل التفاعل في الاتجاه الى اليود ويحضر **فلوريد الهيدروجين** و**كلوريد الهيدروجين** بمعاملة **أملاحها** بحمض كبريتيك

المركز

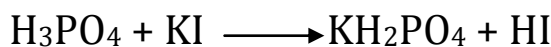
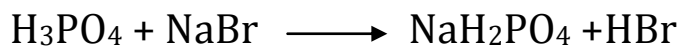


كما يحضر **بروميد الهيدروجين** و**يوديد الهيدروجين** بنفس الطريقة السابقة

حيث يتأكسدان بواسطة حمض الكبريتيك الى **البروم** و**اليود**.

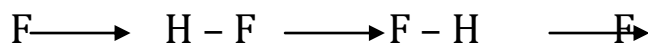


وكذلك يستخدم حمض الفوسفوريك H_3PO_4 بدلا من حمض الكبريتيك .



جميع هاليدريدات الهالوجينات غازات ماعدا HF سائل ويرجع الاختلاف في هذه الحالة الى الترابط

الهيدروجيني بين جزيئات HF بواسطة الهيدروجين .



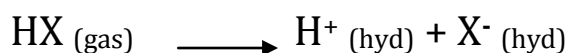
تتميز هذه الهاليدريدات في الحالة الغازية بانها تساهمية ولكنها تتأين في المحاليل المائية ويعمل HI , HCl , HBr احماض قوية وتزداد قوة الحمضية في الاتجاه الى HI ورجع ذلم لزيادة درجة التأين في

نفس الاتجاه كما تزداد درجة تفكك الهاليدريدات الى عناصرها في الاتجاه HI (يوديد الهيدروجين) .

قد ابدو غريباً ان حنض الهيدروفلوريد (فلوريد الهيدروجين) HF اضعف هذه الاحماض بالرغم من ان

الفلور اعلى العناصر كهروسالبية ولكن لو عرفنا ان قوة الحمض في المحاليل هي تعبير عن الميل للتأين

كالاتى : -



* قوة الحمض ما هي الا عبارة عن مجموعة الطاقات السابقة المختلفة . ويختلف HF عن بقية HX في

انه يحتوى على الرابطة $H-F$ وانها اقوى من الروابط HCl , HBr , HI ولذلك تلزم طاقة اكبر في

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 في القابلية الالكترونية لذرة الفلور .

(٢) المركبات الاكسجينية للهالوجينات : -

تكون الهالوجينات مركبات مع الاكسجين يختلف تكافؤ الهالوجين فيها من (١) الى (٦) 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 .

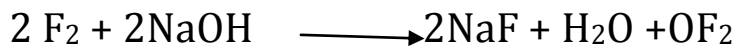
يبين الجدول الاتي المركبات الاكسجينية للهالوجينات : -

المركب	رقم التأكسد	المركب	رقم التأكسد
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		

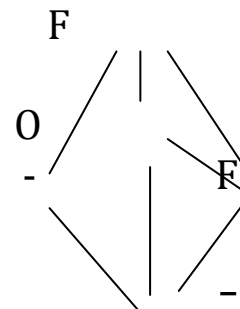
(١) فلوريدات الاكسجين : -

يكون الفلور مع الاكسجين مركبين هامين هما ثنائي فلوريد الاكسجين (OF₂) وثنائي فلوريد ثنائي 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 في محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم .

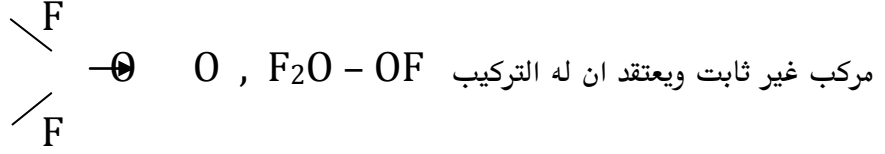


وله الصيغة البنائية ونوع التهجين SP³ كالتالي : -



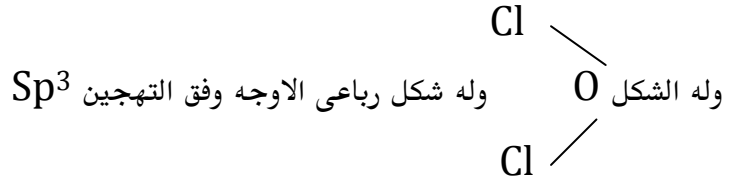
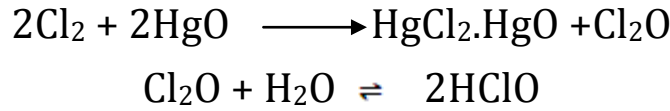
ويكون الشكل الفراغى (OF_2) رباعى الاوجه مع وجود مكانين مشغولين بزوجين من الالكترونات الحرة لذرة الاكسجين . وليس OF_2 اندريد لأى حمض .

يحضر المركب الثانى O_2, F_2 بامرار شرارة كهربية على خليط من O_2, F_2 تحت ضغط منخفض

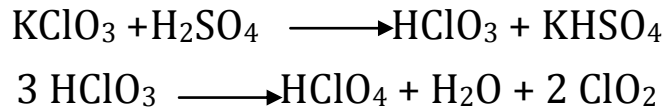


(٢) مركبات الكلور الاكسجينية :-

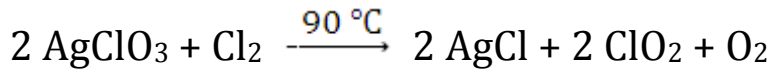
جميع أكاسيد الكلور متفجرة ، وأول أكسيد الكلور غاز غير مستقر ينحل بسهولة الى عنصرية مكوناً حمض الهيدروكلوروز ويحضر بتسخين اكسيد الزئبق حديد التحضير مع غاز الكلور



ثانى اكسيد الكلور (ClO_2) غاز اصفر مخضر يتحلل بانفجار الى عنصرين ويحضر بتفاعل حمض الكبريتيك المركز مع فلورات البوتاسيوم وينتج أولاً حمض الكلوريك الذى 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 الرنينى الاتى :-



Ö:

Ö:

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



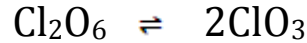
كلوريت كلورات

الاكسيد ثنائي الكلور سداسى الاكسجين (Cl_2O_6) : -

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

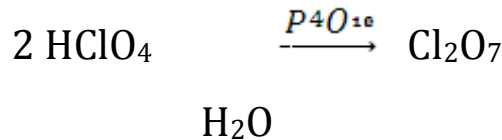


وهذا الاكسيد له خواص ديامغناطيسية لانه يحتوى على الكترولونات مفردة ويعتقد انه يوجد فى حالة اتزان مع ClO_3 الذى يتميز بانه بارا مغناطيسي .



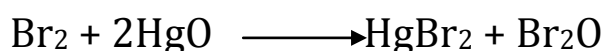
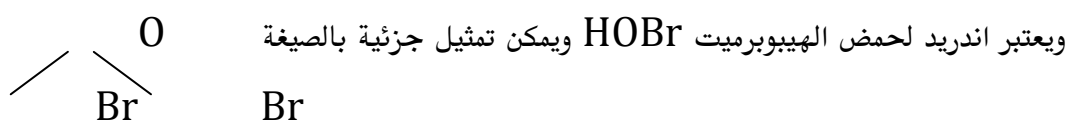
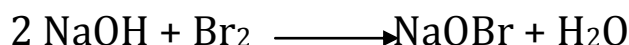
الاكسيد ثنائي الكلور سباعى الاكسجين (Cl_2O_7) : -

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



الأحماض الاكسجينية

(١) المركبات الاكسجينية للبروم : -

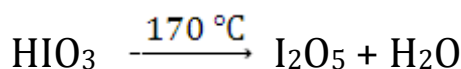
أول اكسيد البروم (Br₂O) سائل يحضر بامرار البروم على اكسيد زئبقيك المحضر حديثاًBr₂ مركب غير ثابت فى وجود عامل مختزل ويتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً الهيبوبروماتونوع التهجين هو Sp³ كما هو فى Cl₂O .

ثانى اكسيد البروم (BrO₂) مركب غير ثابت يتحلل بسهولة فى درجة الصفر ويحضر بامرار شرارة كهربية على خليط من البروم والاكسجين .

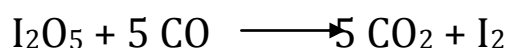
ثالث اكسيد البروم (BrO₃) مركب صلب ابيض يحضر بتفاعل البروم مع الاوزون او بامرار شرارة كهربية على خليط من الاكسجين والبروم وهو عامل مؤكسد يعطى محاليل حمضية مع الماء وغير ثابت حتى 70 °C درجة مئوية .

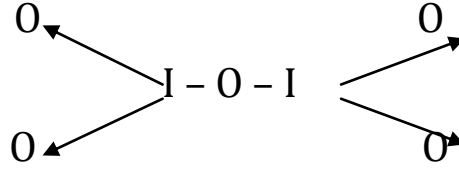
(٢) المركبات الاكسجينية لليود : -

الاكسيد ثنائى اليود خماسى الاكسجين (I₂O₅) 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 (CO₂) .

ويمكن تمثيل التركيب البنائى لجزئ I₂O₅ بالصيغة التاليه : -



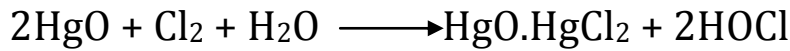
(٣) الاحماض الاكسجينية للهالوجينات : -

يكون كل من الكلور والبروم واليود أربع مجموعات من الاحماض الاكسجينية لها الصيغة (HXO_4 , HXO_3 , HXO_2 , HXO) ويكون التكافؤ الهالوجين فيها على الترتيب 1 , 3 , 5 , 7 ونوع التهجين فيهم جميعا Sp^3 كالتالي : -

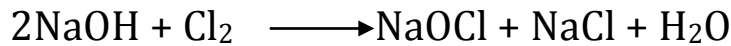
ثبات هذه الايونات يرجع الى ترابط $p - d$ (الرابطه الراجعة) بين مدار $2p$ للاكسجين الملى بالالكترونات ومدار d الفارغ من الالكترونات لذرة الهالوجين (ولهذا السبب لا يكون الفلور الاحماض الاكسجينية لانه يحتوى على مدار d .

(١) احماض الهيبوهالوز (HOX) : (**Hypohalous**)

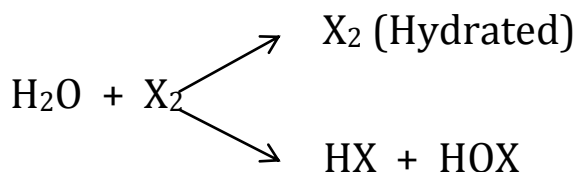
تشمل احماض HOI , HOBr , HOCl وجميعها احماض ضعيفة توجد فقط في المحاليل المائية وتحضر جميعا من **اكسيد الزئبقيك** الحديث التحضير مع **الهالوجين** المناسب في الماء



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

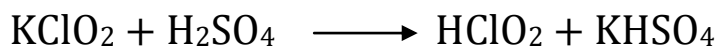


الهالوجينات (Cl_2 , Br_2 , I_2) جميعها يذوب في الماء وتكون جزيئات X_2 المهدرجة بالاضافة الى ايونات OX^- , X^- .

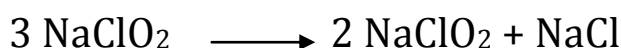
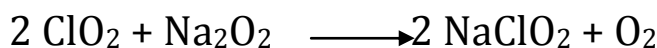


(٢) احماض الهالوز (HXO_2) : (Halous acids)

حمض الفلور هو الحمض الوحيد المعروف في هذه المجموعة ويوجد فقط في المحاليل وهو أقوى 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 .



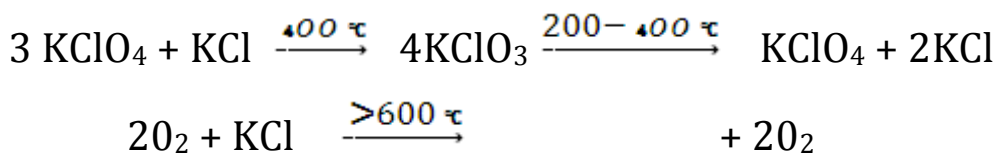
(٣) احماض الهاليك : (HClO_3) (Halic acids) -

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 الذرى ، وتتميز هذه الاحماض بانها عوامل مؤكسدة قوية .

تحضر الكلورات بتأثير الكلور على الهيدروكسيدات : -



تستخدم الكلورات كمادة مؤكسدة علاوة على استخدامها كمادة مطهرة وتنفك الكلورات بالحرارة ولازال تنفكها غير واضح فمثلا تنفك بطريقتين مختلفتين معتمدة على درجة الحرارة

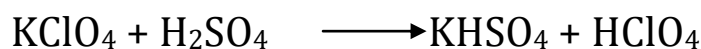
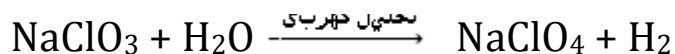


وقد يحدد ان تتأكسد وتختزل (KClO_3) مكونة كلوريد وبيركلورات .



(٤) احماض الهاليك الفوقية : (HXO_4)

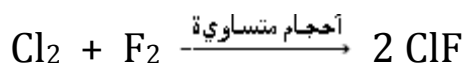
حمض البيركلوريك (الكلوريك النثى) من اقوى الاحماض المعروفة وهو عامل مؤكسد قوى ينفجر فى وجود المواد العضوية وتحضر بير كلورات الصوديوم من التحليل الكهربى للمحلول المائى لكلورات الصوديوم باستخدام اقطاب بلاتين .



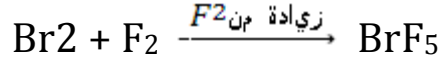
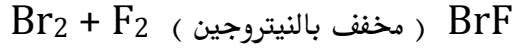
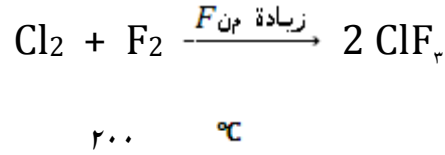
وغالبية الكلورات الفوقية (البير كلورات) تذوب فى الماء ويميل بير كلورات المغنسيوم لاكتساب الماء ولذلك فهو عامل مخفف قوى يعرف بايهم الانهيدرون (Unhydron)

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

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



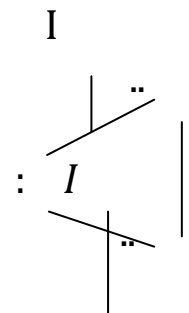
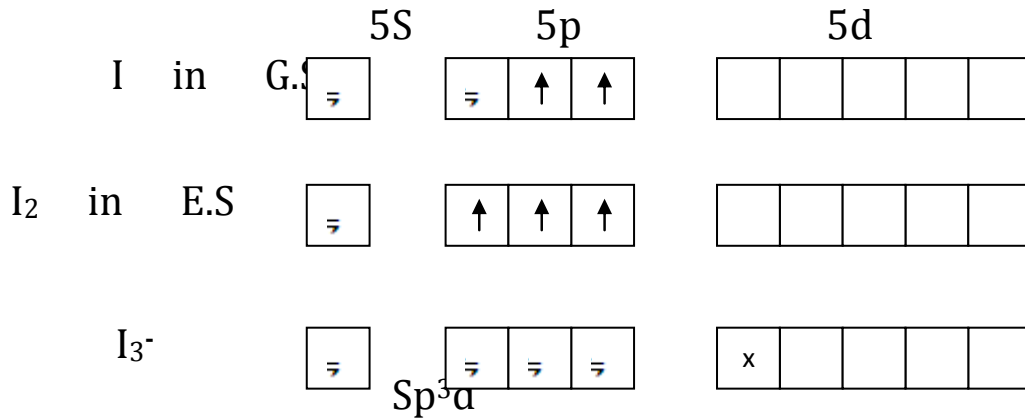
٢٠٠°C



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 ماعدا 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

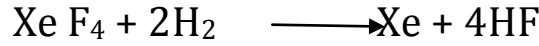
تشمل هذه المجموعة العناصر الآتية : -

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
الكريون	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 :

١- 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 .

٢- جميع الغازات ماعد الهيليوم لها ثمان الكترونات فى مدارها الخارجى والهيليوم له الكترونان فقط فى المدار (IS^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 تستطع ان تثبت وجودها وذلك فيما عدا انها تكون هيدريدات فى درجات الحرارة المنخفضة والضغط العلالى 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 .

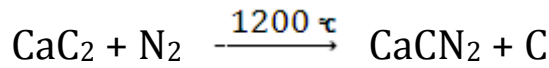


ويمكن القول بأن النشاط الكيميائى لهذه المجموعة يتبع النظام التالى



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 يفصل اولا غازى الهيليوم والنيون مع اثار من النيتروجين الذى يتخلص منه تفاعل كبريد الكالسيوم .



ثم يفصل الهيليوم من النيون بتبريد الخليط فى الهيدروجين السائل 250°C درجة مئوية ، حيث يتجمد النيون (درجة الانصهار 249°C) ويظل الهيليوم غاز وغالبا ما يحتوى على النيون التجارى على ٢ % هيليوم .

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