مفاهيم عامة

General Concepts

أفكار رئيسة:

1-علم الكيمياء، هو العلم يدرس تركيب المواد والتغيرات التي تطرأ عليها من تغير في صفاتها الفيزيائية أو الكيميائية

2-تصنيف المواد:

- مواد متجانسة
- مواد غير متجانسة
- معادن أو لامعادن
- عناصر أو مركبات أو خلائط
- مواد عضوية أو لاعضوية

3-خواص المواد:

خواص فيزيائية :صفات قابلة للتغير مع المحافظة على بنية المادة.

خواص كيميائية :صفات قابلة للتغير مع تغير في بنية المادة.

4-يمكن فصل مكونات المزيج بطرق فيزيائية متعددة مثل:

- التقطير
- الترشيح
- البلورة
- يمكن تفكيك المواد الى مكوناتها من عناصر بطرق كيميائية

1-مقدمة Introduction

العالم من حولنا مادي، ومكوناته جميعها ليست إلا أنواعاً مختلفة من المادة المتحركة التي توجد دوماً في حالة مستقرة، وتتعرض للتغيير والتطوير. والحركة بوصفها تغيراً دائماً، لا تخص المادة فحسب، وإنما تخصّ كل دقيقة من دقائقها الصغيرة أيضاً.

لحركة المادة أشكال متنوعة، ويمكن أن تتحول حركة المادة من شكل إلى آخر، ولكن عند كل تحول للحركة من شكل إلى آخر يتحقق القانون الأساسي في الطبيعة، وقانون مصونية المادة وحركتها. ويسري هذا القانون على أنواع المادة وأشكال حركتها.

ويطلق اسم المادة في الكيمياء على كل نوع من المادة يتمتع بخواص فيزيائية وكيميائية ثابتة في شروط معينة.

لا توجد المواد في الطبيعة بحالة نقية، والمواد الطبيعية ليست سوى مزائج (مخاليط)، تضم أحياناً عدداً كبيراً من المواد المختلفة.

وقد سجّل العرب مآثر حضارية لا تمحى في تاريخ الكيمياء لا سبيل لحصرها الآن، ويكفيهم فخراً أنهم غطوا آسيا وأوروبا بنتاجهم العلمي فترة طويلة من الزمن. وقد توقفت عجلة الكيمياء عن السير نتيجة لزوال دولة العرب، وتجزئتهم إلى دويلات، وانشغالهم بالحروب.

فالكيمياء هي علم من علوم الطبيعة التي تدرس مشاكل العالم المحيط بنا وما يحويه هذا العالم من غنى تنوع الأشكال، وما يحدث فيه من ظواهر مختلفة.

ولابد أيضاً من الإشارة إلى أنَّ للكيمياء دوراً مهماً جداً في الحياة الحديثة وخاصة في النشاط الصناعي للإنسان، فليس هناك مجال واحد تقريباً في الصناعة لا يرتبط بالكيمياء وتطبيقاتها، والطبيعة تقدم لنا المواد الأولية فقط كالأخشاب، وخامات الفلزات، والبترول وغيرها. وبإخضاع هذه المواد الطبيعية للمعالجة الكيميائية نحصل على مختلف المواد الضرورية للزراعة، وفي إنتاج السلع الصناعية، والاستعمالات المنزلية، واللدائن (مواد بلاستيكية)، والأصبغة، والعقاقير، والصابون، والصودا... الخ. ويتطلب العمل على المواد الخام الطبيعية الإلمام الجيد بالقوانين العامة لتحول المواد.

وبالنتيجة نستطيع القول: إن علم الكيمياء هو سلاح ذو حدين، يتضح ذلك بأثره **الإيجابي** في مدنيتنا المعاصرة. فمعظم الملابس التي نرتديها، وجزء كبير من السيارات التي نقودها، وغيرها من وسائط النقل الأخرى، والمواد الطبية، والأدوية، والمبيدات الحشرية، ومواد التجميل، والدهانات، والأسمدة الزراعية هي من منتجات الصناعات الكيميائية. ويتضح الحد الآخر لعلم الكيمياء بأثره **السلبي** في البيئة، فلم ندرك إلا حديثاً، وبشعور مؤلم، أننا أسرى للمشاكل الناتجة عن هذا النمو التيكنولوجي، ومن الأمثلة على ذلك مشكلة تهم العامة، وهي مشكلة التخلص من الفضلات الكيميائية الخطرة، وأن إمكانية حل مثل هذه المشاكل يضع تحديات كبيرة أمام علم الكيمياء الآن، وفي المستقبل.

يعتمد في معظم العلوم على مفاهيم علم التصنيف لتسهيل الحصول على المعلومة المطلوبة، وهذا ما يحدث فعلا في علم الكيمياء لتسهيل دراسة المواد كيميائيا وفيزيائيا

تصنيف المواد:

يمكن توضيح التصنيف المعتمد في الكيمياء على الشكل الآتي:

A. تعتبر المواد إما متجانسة أو غير متجانسة
B. تعتبر المواد إما معادن أو لا معادن
C. توجد المواد إما على هيئة عناصر حرة، أو مركبات، أو خلائط
D. وتوجد المواد إما في حالة صلبة أو سائلة أو غازية
E. تصنف المركبات إما كمركبات عضوية أو لاعضوية.

الخواص الكيميائية والفيزيائية Chemical and Physical Properties

بشكل عام تعني خاصة أو خواص لمادة ما على أنها تمثيل لما تتمتع به المادة من مواصفات يمكن الاستفادة منها إما لتحديد هويتها أو للتعامل معها بشكل معين يحقق الغرض المطلوب.

يمكن بالاعتماد على هذه الخواص التمييز بين ما يسمى التغيرات الكيميائية عن التغيرات الفيزيائية.

على سبيل المثال عند احتراق قطعة من الفحم في جو من الاوكسجن(هواء)فإنها تتحول الى مادةجديدة(غاز ثاني أوكسيد الكربون)، يعتبر مثل هذا التغير بالتغير الكيميائي، لأن المادة تغيرت الى مادةأخرى مغايرة للمادة الأولية من حيث البنية .وإذا سخنت كمية من الماء الى درجة الغليان وتحولت إلى بخار، يصنف هذا التغير لمادة الماء ضمن التغير الفيزيائي، لأن المادة الأولية حافظت على بنيتها بعكس التغير الكيميائي.

على كل، ستوضح هذه المفاهيم بشكل أوسع في مراحل لاحقة.

2- المادة Matter.

A. تكون المواد من الناحية الكيميائية **متجانسة** أو **غير متجانسة**، ونعني بالتجانس ثبات خواص المادة في كتلتها. فالمادة النقية تكون متجانسة دوماً، أما إذا تألفت المادة من مركبات عدّة، يمكن إظهارها بالعين المجردة، أو بالمجهر كالبيتون والفولاذ، فتسمى عندئذٍ بالمخاليط. أما الماء المقطر، والنحاس، والفضة، والسكر، وغاز ثنائي أوكسيد الكربون، فهم مواد متجانسة بسبب ثبات تركيبها، إذ لا يمكن تغييره إلا بتغيير المادة نفسها. وعلى ذلك فالكيمياء علم المواد، ويدرس:
B. أ-تعيين **تركيب** المواد.
C. ب-تحديد **بنية** المواد.

D. جـ-دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد.

3-المزيج والمركب Mixture and Compound.

تحتفظ المواد المكونة للمزيج بخواص فيزيائية وكيميائية ثابتة، إذ يؤدي اتحاد مادتين إلى اختفاء خواصهما، وتكوين مواد جديدة ذات خواص تختلف عن خواص المواد الابتدائية. تسمى المواد التي تختفي خلال التحول أو التفاعل الكيميائي المواد الداخلة في التفاعل، وتسمى المواد الجديدة نواتج التفاعل.

4-الذرات، والعناصر، والمركبات، والجزيئات، والخلائط. Atoms, Elements, Compounds, Molecules and Mixtures.

4-1-الذرات Atoms.

الذرة هي أصغر حجر بناءٍ أو أصغر جزء من العنصر الكيميائي يمكن الوصول إليه والذي يحتفظ بالخصائص الكيميائية، لذلك العنصر. يرجع أصل الكلمة الإنجليزية (بالإنجليزيةAtom) إلى الكلمة الإغريقية أتوموس، والتي تعني غير القابل للانقسام؛ إذ كان يعتقد أنه ليس ثمة ما هو أصغر من الذرة.

تتكون الذرة من سحابة من الشحنات السالبة(الإلكترونات)التي تدور حول نواة موجبة الشحنة صغيرة جدًا في المركز، وتتكون النواة من بروتونات موجبة الشحنة، ونيوترونات متعادلة، وتعتبر الذرة هي أصغر جزء من العنصر يمكن أن يتميز به عن بقية العناصر؛ إذ كلما غصنا أكثر في المادة لنلاقي البنى الأصغر لن يعود هناك فرق بين عنصر وآخر. فمثلاً، لا فرق بين بروتون في ذرة حديد وبروتون آخر في ذرة يورانيوم مثلًا، أو ذرة أي عنصرٍ آخر.

الذرة، بما تحمله من خصائص؛ عدد بروتوناتها، كتلتها، توزيعها الإلكتروني...، تصنع الفروقات بين العناصر المختلفة، وبين الصور المختلفة للعنصر نفسه (المسماة بالنظائر)، وحتى بين كَون هذا العنصر قادرًا على خوض تفاعل كيميائي ما أم لا.

الذرات: هي وحدات بنائية صغيرة جداً تكون المادة، ولا يمكن ملاحظتها مباشرة، وتوجد في الطبيعة بشكلين: منفصل، مثل الغازات النبيلة، أو توجد بشكل متصل كما في الأوكسجين O_2، وSO_2، وCO_2، وإلخ. يتراوح قطر الذرة بين $1x10^{-8}$ و $4x10^{-8}$ في معظم الحالات. والذرة ليست نهاية المادة، بل إنها تتألف من نواة تتركب بدورها من بروتونات، ونترونات، ومن إلكترونات تدور حول النواة في مدارات خاصة.

4-2-العناصر Elements.

العنصر الكيميائي هو أي مادة كيميائية خالصة متكونة من ذرة وحيدة فريدة من نوعها، يميزها العدد وهو عدد بروتونات نواة الذرة .يندرج كل عنصر تحت تصنيف :فلز أو شبه فلز أو لافلز .وتنظم العناصر في الجدول الدوري.

العناصر: هي أبسط حالات المادة (أيّ مادّة كيميائيّة خالصة، تتكوّن من ذرة وحيدة فريدة من نوعها)
، وتوجد، في الأغلب، في ظروف المختبر، ولكن بعضها يوجد في الطبيعة بالشكل الحر أيضا. وتتميز بأن لها تركيباً متجانساً.

هناك نوعان من المواد، الأول يتألف من ذرات متماثلة، وتسمى المواد البسيطة أو العناصر، بينما يتألف الثاني من ذرات لعناصر مختلفة ويسمى المركبات الكيميائية.
يتعين كل عنصر بمقدارين رئيسيين، الأول هو العدد الذري Z، ويساوي عدد الشحنات الموجبة في نواة الذرة-بشكل عام- أوعدد الألكترونات التي تدور حول نواة لذرة معتدلة.والثاني الوزن الذري A.

في عام 1813 أدخل برزيليوس أول مرة في العلم **الرموز** الحديثة للعناصر الكيميائية. اقترح أن يرمز للعناصر بالأحرف الأولى من أسمائها اللاتينية، فيرمز مثلاً للأوكسجين (Oxygen) بالحرف O، وإلى الكبريت(Sulfur) بالحرف S، وإلى الهيدروجين (Hydrogen) بالحرف H.وعندما تبدأ أسماء عناصر عدة بالحرف ذاته يضاف إلى الحرف الأول أحد الحروف اللاحقة، فيرمز إلى الكربون (Carbone) بالحرف C، وإلى الكالسيوم (Calcium) بالحرفين Ca، وإلى النحاس (Cuprum) بالحرفين Cu... الخ.

رمزُه	اسمُ العنصرِ		
	باللاتينيّة	بالانجليزيّة	بالعربيّة
Na	Natrium	Sodium	صوديومُ
K	Kalium	Potassium	بوتاسيومُ
Cu	Cuprum	Copper	نحاسٌ
Fe	Ferrum	Iron	حديدٌ
Au	Aurum	Gold	ذهبٌ
Ag	Argentum	Silver	فضّةٌ
Hg	Hydrargyrum	Mercury	زئبقٌ
Pb	Plumbum	Lead	رصاصٌ

تنتشر العناصر في الطبيعة بنسب متفاوتة من عنصر لآخر، وقد تبين أن تركيب القشرة الأرضية ثابت إلى عمق 16 كم تحت سطح البحر، وأن نسب أهم العناصر موضح في الجدول (1).

الجدول (1) نسب أهم العناصر في الطبيعة

العنصر	نسبة % وزناً	العنصر	نسبته % وزناً
الأوكسجين	50	التيتانيوم	**0.58**
السيليكون	25	الكلور	0,19
الألومينيوم	7,5	الفوسفور	0,12
الحديد	4,7	الكربون	0,09
الكالسيوم	3,4	المنغنيز	0,08
الصوديوم	2,6	الكبريت	0,05
البوتاسيوم	2,4	الباريوم	0,05
المغنزيوم	1,9	الكروم	0,04
الهيدروجين	0,9	الآزوت	0,03

وهكذا نستطيع القول: إن الإنسان حاول منذ العصور القديمة أن يقدم لنا تطوراً فكرياً عميقاً عن المادة وخصائصها... الخ. فكانت أولى المحاولات الحقيقية هي في زمن الإغريق منذ حوالي (360 -370) سنة قبل الميلاد قدّمها العالم ديمقراط الذي عدّ بأن الذرات أصغر الدقائق التي تتألف منها المادة، وهي لا تنقسم وغير قابلة للافتراق، وتوجد بحالة حركة دائمة، ولكنها يختلف بعضها عن بعض بالقيمة والمظهر.

ولكن وقبل وضع قوانين الاتحادات الكيميائية تمكن العالم دالتون من وضع مفاهيم جديدة عن الذرات؛ إذ قال: إن الذرات ليست أصغر دقائق المادة، وإنّها قابلة للانقسام.

التفاعل الكيميائي: هو تحول في التركيب الدقيق للجزيئات. وتتضمن التفاعلات الكيميائية غالبًا تكوين أو تكسير روابط كيميائية.

تمثل التفاعلات الكيميائية بطريقة كتابية أو بمجموعة من الرموز ويعرف هذا التمثيل بـ«المعادلة الكيميائية»؛ تبين المعادلة الكيميائية التغيرات التي تطرأ على المواد المتفاعلة وظروف التفاعل كما تبين المعادلة حاجة التفاعل إلى حرارة وضغط وعوامل مساعدة. ويجب أن تكون المعادلة الكيميائية صحيحة الرموز والصيغ وأن تكون موزونة حيث أن مجموع كتل المواد المتفاعلة يساوي مجموع كتل المواد الناتجة من التفاعل. وعند كتابة معادلة يجب مراعاة الشحنة لأنها تلعب دوراً في عدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة

يمكن تسريع التفاعل الكيميائي باستعمال **الحفاز أوالمحفز** وذلك بإضفة كميات قليلة للتفاعل الكيميائي بهدف تسريعه دون أن تتغير خواصها الكيميائية؛ بمعنى أنها قادرة على أن تزيد سرعة التفاعل الكيميائي عن طريق خفض طاقة التفاعل أو تنشيطه دون أن يحدث بها تغيير كيميائي دائم.

لابد من الإشارة، أيضاً، إلى أن التغيرات الكيميائية يرافقها دوماً تغيرات فيزيائية، ولهذا ترتبط الكيمياء ارتباطاً وثيقاً بالفيزياء، وهي على صلة أيضاً بعلم البيولوجيا نظراً لأن العمليات البيولوجية ترافقها تحولات كيميائية مستمرة، بيد أنه لا يجوز حصر الظواهر الكيميائية ضمن العمليات الفيزيائية، كما لا يجوز حصر الظواهر البيولوجية ضمن العمليات الفيزيائية والكيميائية، فلكل شكل من أشكال حركة المادة خصائصه المميزة.

4-3-المركبات Compounds

المُركب الكيميائي هو مادة كيميائية تكونت من اتحاد ذرات عنصرين مختلفين أو أكثر، بنسبة ثابتة تحدد تركيبه، فمثلا الماء (H_2O) مركب يتكون من الهيدروجين والأكسجين بنسبة 1إلى2، وبصفة عامة فإن هذه النسبة يجب أن تكون ثابتة لبعض الاعتبارات الفيزيائية، وليس طبقا للاختيارات البشرية، ولهذا السبب فإن المواد مثل النحاس الأصفر تعتبر سبيكة وليست مركب. ومن الخواص المميزة للمركب أن له بنية كيميائية مميزة يعبر عنها عن طريق صيغة جزيئية، تصف هذه الصيغ نسبة الذرات الموجودة به، وعدد الذرات الموجودة في جزيء واحد من المادة، وعلى هذا فيكون شكل الإيثان(C_2H_6وليس CH_2)، ويمكن عن طريق معرفة تلك الصيغ حساب الكتلة المولية للمركب

ويمكن للمركبات أن يكون لها حالات عديدة. معظم المركبات توجد في هيئة صلبة .كما أن المركبات الجزيئية يمكن أن توجد أيضا في حالة سائلة أو غازية.ويتميز المركب بأنه يحتوي على العناصر نفسها متحدة ببعضها بنسبة ثابتة تحت أية ظروف، وأن له تركيباً متجانساً وثابتاً أيضاً.

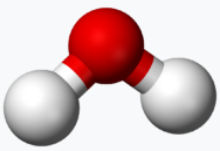
4-4-الجزيئات Molecules.

الجزيء في الكيمياء هو أصغر وحدة من المادة الكيميائية النقية يحتفظ بتركيبها الكيميائي وخواصها.

وعلم دراسة الجزيئات يسمى كيمياء جزيئية أو *فيزياء جزيئية* ، تبعاً لمجال الدراسة. وتهتم الكيمياء الجزيئية بالقوانين التي تحكم التفاعلات بين الجزيئات (التفاعلات الكيميائية واصطدامها ببعضها البعض). وينتج عن تلك التصادمات والتفاعلات تكوّن جزيئات أكبر (مركبات) أو يحدث تكسير للروابط الكيميائية وانفصال جزيء إلى جزيئات أصغر

يمكن للجزيء أن يتكوّن من ذرة واحدة (كما في الغازات النبيلة)أو أكثر من ذرة مرتبطة معاً مثل جزيء الأكسجين الذي يتكون من ذرتين أكسجين أو ثاني أكسيد الكربون الذي يتكون من ذرة كربون مرتبطة كل من ناحيتها بذرة أكسجين

كما يعرف أن المسامات الجزيئية هي الفراغات التي بين جزيئات المادة. ويتناسب حجم المسامات عكسيا مع قوى التجاذب بين الجزيئات. فتكون المسامات كبيرة بين جزيئات المادة الغازية ومتوسطة في المادة السائلة وصغيرة في المواد الصلبة. وتقدم المسامات الجزيئية تفسيرا واضحا لاختراق المواد لبعضها البعض.



جزيء ماء؛ يتكون من ذرة أوكسجين مرتبطة بذرتي هيدروجين

و رغم أن مصطلح الجزيء تم استخدامه لأول مرة في عام 1811عن طريق أفوجادرو، وكان المصطلح مادة مفتوحة للنقاش في مجتمع الكيمياء حتى ظهور نتائج أبحاث بيرن في عام .1911كما أن النظرية الحديثة للجزيئات قد استفادت كثيرا من التقنيات المستخدمة في الكيمياء الحسابية .

الجزيئات: وهي أبسط وحدة بنائية في المركب، ويتكون كل منها من ذرتين أو أكثر لعناصر متماثلة أو مختلفة مرتبطة بعضها ببعض بروابط كيميائية

4-5-الخلائط Mixtures.

الخلائط: وهي تنتج عن خلط عناصر، أو خلط عناصر ومركبات، أو خلط مركبات ومركبات بعضها مع بعض، وبنسب مختلفة.

الفرق بين المركبات والخلائط :

المركبات:

_لا يمكن الفصل بين مكوناتها بالطرق الميكانيكية وإنما فقط بواسطة التفاعلات الكيميائية.

_يتم تكوين المركبات عن طريق إحداث عملية تفاعل كيميائي بين عنصرين أو أكثر.

الخلائط:

_يمكن استخدام الطرق الميكانيكيّة في الفصل بين مكوناتها بكل سهولة؛ كالتبخير، والترسيب، والقوة المغناطيسية.

_استخدام الطرق الميكانيكية في تكوين الخلائط.

ويشار إلى أنّ هناك احتماليّة في إيجاد صعوبة في التمييز بين المركب والخليط في بعض الحالات نظراً لوجود بعض الخصائص المشتركة بينهما، ومن الأمثلة على ذلك السبائك، والتي يتمّ تصنيعها بالطرق الميكانيكية؛

وتكون الخلائط إما **متجانسة**: هو الخليط الذي لا يمكن أن نميز بين مكوناته بالعين المجردة مثل: ماء معدني، ماء البحر، المشروبات الغازية.....إذ تكون نسبة المواد ثابتة في جميع أنحاء الخليط نفسه، ومن أمثلتها المحاليل المختلفة كمحلول ملح الطعام في الماء، ومحلول حمض الخل في الماء، وخلائط الغازات.

وإما **غير متجانسة**؛ هو الخليط الذي نستطيع أن نميز بين مكوناته بالعين المجردة مثل: ماء النهر، ضباب.....إذ تظهر مكونات الخليط الواحد بنسب مختلفة من مكان لآخر فيه، ومن أمثلتها خليط الرمل والملح، والبيتون، والفولاذ، والغرويات، والمعلقات.

الهواء خليط طبيعي متجانس يتكون من عدة غازات أهمها: مثال
ثنائي الأوكسجين الذي يمثل 21%من حجم الهواء (تقريبا الخمس)
ثنائي الآزوت الذي يمثل 78%من حجم الهواء (تقريبا أربعة أخماس).
✓ ملحوظة
يحتوي الهواء على غازات أخرى تمثل أقل من 1%من حجمه أهمها:
الأرغون وثنائي أوكسيد الكربون وبخار الماء

بنية المادة والنظرية الذرية الحديثة

Structure of Materiality and Modern

Atomic Theory

1-مقدمة

مما تتركب المادة؟ شغل هذا التساؤل أذهان المفكرين والفلاسفة منذ قديم الزمان. وقد بذلوا على مر العصور عدة محاولات للوصول إلى إجابة شافية له. ومن هذه المحاولات ما كان يعتمد على جانب الحدس والتخمين والنظرة الفلسفية للأمور، ومنها ما كان يعتمد على الجانب التجريبي والقياسي.

ومن المحاولات التي اعتمدت على الجانب الأول، ظهور فكرة الفلسفة الإغريقية التي تقول إن المادة تتكون من وحدات متناهية الصغر ولا ترى بالعين المجردة. تسمى كل منها "ذرة"، وهذه الكلمة في اللغة الإغريقية تعني(Atom) أي (غير قابلة للانقسام-أو الغير مرئي). وقد ظلت هذه الفكرة سائدة حتى تباشير التقدم العلمي الهائل في القرن السابع عشر الميلادي. وفي هذا الوقت ظهر العلامة الإنجليزي نيوتن الذي أيد تلك الفكرة عن الذرة فظلت هذه الفكرة هي السائدة إلى أن جاء العالم جون دالتون الإنجليزي عام 1804 حيث بلور أول نظرية في تركيب المادة، وأهم فرضياته هي:

1. كل المواد تتكون من دقائق متناهية في الصغر تسمى الذرات.
2. الذرة مصمتة وغير قابلة للانقسام أو التجزئة.
3. ذرات العنصر الواحد متشابهة تماما، وهي تختلف من ذرات أي عنصر آخر.
4. تتكون الذرة المركبة (ما يسمى الآن الجزيء) من نسبة ثابتة من ذرات العناصر التي تدخل في تركيبه.

لقد ظل هذا النموذج هو الأساس الذي قام عليه بناء علم الكيمياء أكثر من قرن من الزمان، ثم ظهر عجز نموذج دالتون وقصوره عن تفسير سلوك المادة، مما حذا بالعلماء إلى البحث عن نظريات بديلة وافتراض نماذج ذرية جديدة.

فظهرت النظرية الذرية الحديثة التي أثبتت أن الذرة ليست نهاية المادة، وإنما هي جملة معقدة تتألف من وحدات بنيوية أصغر كالإلكترون والبروتون والنيترون والبوزيترون وغيرها.

سنبدأ في هذا الفصل بدراسة مكونات الذرة من خلال الاكتشافات الهامة التي قامت على النظرية الذرية الحديثة، وسندرس بنية الذرة من خلال النماذج الذرية المختلفة التي اقترحت قبل الوصول إلى المفهوم الحالي بفضل الميكانيك الموجي.

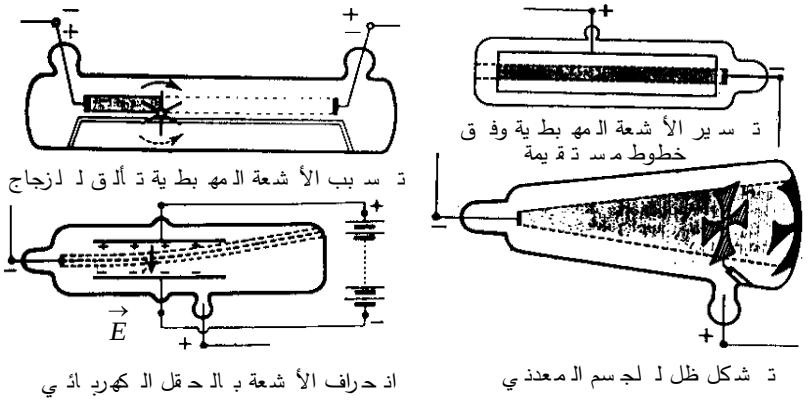
1- اكتشاف الإلكترون والبروتون

تابع العالمان وليام كروكس وجان بيران في عام 1885 دراسة طبيعة الأشعة المتولدة في أنبوب الانفراغ الكهربائي (جهاز مخلخل الغازات) بدقة فائقة، في عام 1885وجد العالمان كروكس وجان بيران أن الأشعة المهبطية (الأشعة المتولدة في أنبوب التفريغ الكهربائي) ما هي إلا تيار من جسيمات عنصرية تنبعث من المهبط إلى المصعد عند تطبيق المجال المغناطيسي مسببة إصدار الضوء (تلألؤ الأشعة داخل الأنبوب) وتتميز هذه الأشعة بشكل خاص بالصفات التالية:

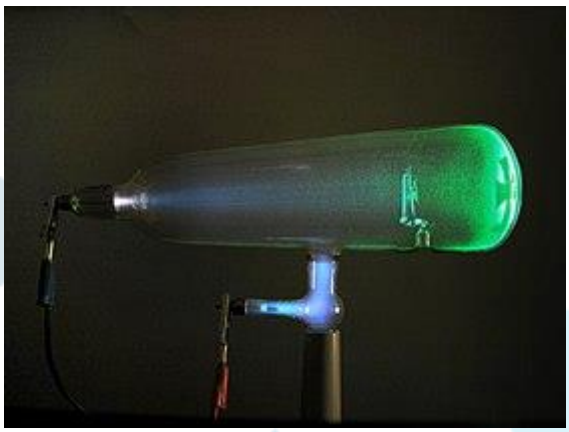
1. تسير وفق خطوط مستقيمة مبتعدة عن المهبط وعمودية عليه، وسرعتها تساوي 10/1 من سرعة الضوء.
2. تسبب تألق بعض المواد مثل الزجاج.

3. يمكن لبعض الأجسام أن تمتصها ولذلك يتشكل ظل للجسم المعدني الذي يعمل كمصعد، كما هو مبين بالشكل (1).
4. تتأثر هذه الأشعة بالحقل الكهربائي وتنحرف نحو اللبوس الموجب لمكثفة مشحونة أي أنها ذات شحنة سالبة، وكذلك تتأثر بالحقل المغناطيسي.

ومن الهام أن نذكر أن صفات هذه الأشعة هي ذاتها مهما يكن نوع الغاز الموجود في أنبوب التفريغ. إذاً هذه الصفات مرتبطة بوجود دقائق مادية مشحونة سلباً تدخل في تركيب كافة المواد. وفي عام 1874 اقترح الفيزيائي الإنكليزي ستوني اسم **الإلكترون** لدقيقة هذه الأشعة.



الشكل (1): صفات الأشعة المهبطية.



تجربة على أنبوب كروكس وهي أول من أظهر طبيعة الجسيم إلكترون. ويبدو بالصورة الشكل الجانبي لهدف مصوب باتجاه واجهة الأنبوب وبواسطة حزمة إلكترونات

وبعدها تمكن العالم ميليكان من قياس شحنة الإلكترون التي تساوي: $1.602x10^{-19}$ = **e** كولون والتي تعادل 1837/1 من كتلة ذرة الهيدروجين.

وعندما فرغ تومسون من دراسة الأشعة المهبطية قام بدراسة طبيعة الأشعة المصعدية، فلاحظ أنها تنحرف تحت تأثير الحقل الكهربائي نحو القطب السالب، أي إنها ذات شحنة موجبة، وإن مقدار انحرافها أقل بكثير من انحراف الأشعة المهبطية مما يدل على أن كتلتها أكبر من كتلة الإلكترونات. وتتعلق كتلتها وشحنتها بنوعية الغاز المستخدم في أنبوب التفريغ وهذا ما دفعه للاعتقاد بأن الأشعة المصعدية عبارة عن دقائق موجبة لذرات الغاز المتواجد في الأنبوب.

وفي عام 1922 أطلق عالم الفيزياء الإنكليزي رزورفورد اسم البروتونات على جسيمات العنصرية التي توجد في نوى الذرات، وتحمل الواحدة منها شحنة موجبة تساوي في مقدارها شحنة الإلكترون ووجد أن كتلة البروتون الواحد تساوي 1836 إلكتروناً.

2-اكتشاف الأشعة السينية

تم اكتشاف الأشعة السينية (أشعة X) على يد العالم الفيزيائي الألماني ويليام رونتجن William Rontgen في عام 1895 عندما وضع صفيحة معدنية، من النحاس مثلا، مقابل المهبط أي في مسار الأشعة المهبطية لم تستطع الأشعة المهبطية أن تتابع سيرها في خطوط مستقيمة بعد أن وصلت إلى الحاجز المعدني. ولاحظ رونتجن أن الأشعة الصادرة مشابهة للأشعة الضوئية، غير أنها ذات طول موجي أقصر (10-0.01 نانومتر) وذات قدرة كبيرة على النفوذ، وهي معتدلة كهربائياً، أي لا تنحرف في المجالين الكهربائي والمغناطيسي، فطبيعتها تشبه طبيعة الأشعة المرئية إلى حد كبير، أطلق عليها رونتجن "الأشعة السينية".

3-اكتشاف ظاهرة النشاط الإشعاعي الطبيعي

قام العالم الفرنسي بيكريل بدراسة تأثير هذه الأشعة على الأجسام البلورية، فوجد أن بلورات بعض الأملاح المعدنية تتألق إذا ما عرضت للأشعة السينية، ويترك تألقها آثاراً واضحة على الصفائح الفوتوغرافية (لوحات التصوير)، تظهر على شكل بقع سوداء.

4-اكتشاف النيترون

توقع العالم روذرفورد عام 1920 وبعد إجراء تجربته الشهيرة " تشتيت جسميات ألفا بواسطة صفائح من الذهب" وجود جسيمات دقيقة معتدلة الشحنة في الذرة وكتلتها تساوي كتلة البروتونات، وهي جسيمات عديمة الشحنة: لا تتأثر بالمجالين الكهربائي والمغناطيسي وذات قدرة عالية على النفوذية، أطلق عليها اسم "نيترون"

5- اكتشاف البوزيترون

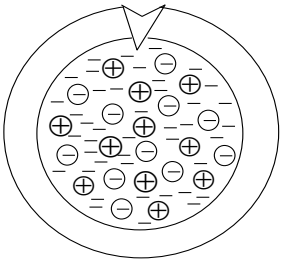
دلت نتائج الأبحاث التي أجراها العالم أندرسون على الأشعة الكونية، الساقطة من الفضاء الخارجي على سطح الأرض، على أن هذه الأشعة تحتوي على جسيمات عنصرية لها كتلة الإلكترونات وشحنة البروتونات (إلكترونات موجبة) أطلق عليها اسم البوزيترونات. يمكن الحصول على البوزيترونات بطرائق عديدة، منها قذف العناصر الخفيفة مثل: Al، Mg، B و Be بدقائق ألفا الموجبة، وكذلك في التفاعلات النووية من تحول البروتون إلى نيترون وبوزيترون.

6- تطور دراسة بنية الذرة

أدى اكتشاف الإلكترون والبروتون وظاهرة النشاط الإشعاعي وغيرها إلى تحطيم الفرضية الكلاسيكية القائلة بأن الذرة جزء أصم غير قابل للتغيير أو الانقسام وإلى التأكيد على التركيب المعقد لبنية الذرة، مما جعل العلماء يولون اهتماما خاصا للتعرف على البنية الداخلية للذرة. ولم يمض إلاّ وقت قليل حتى ظهرت عدة نماذج حول بنية الذرة المعقدة.

6-1- نموذج تومسون للذرة

نصت فرضية تومسون على أن الذرة تتألف من شحنة موجبة متوزعة بشكل منتظم داخل حجمها الكروي تتوضع فيها الإلكترونات ذات الشحنات السالبة مهتزة بطريقة ما محققة للتعادل الكهربائي. معنى هذا أن الذرة جسم ممتلئ، يوضح

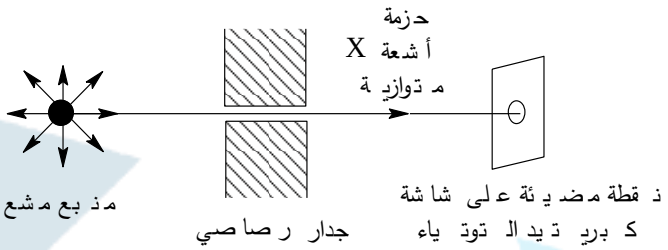


الشكل (2): نموذج تومسون الذري.

2-6- نموذج روذرفورد للذرة

تعتبر تجربة روذرفورد التي قام بها من أهم التجارب لتوضيح بنية الذرة، وذلك لدحض فرضية تومسون النظرية.

اعتمدت تجربة روذرفورد على تشتيت جسيمات ألفا على صفيحة معدنية رقيقة جداً، وأجريت على النحو التالي: وجهت حزمة متوازية من دقائق ألفا صادرة عن عنصر مشع عبر ثقب ضيق في جدار رصاصي، وأعطت ومضات ضوئية على حاجز مطلي بمادة كبريتيد التوتياء ZnS، الشكل (3).



إن النتائج التجريبية دفعت روذرفورد عام 1911 لاقتراح نموذج جديد حول بنية الذرة، يتلخص بالنقاط التالية:

1. تتألف الذرة من نواة مشحونة ايجابيا وإلكترونات مشحونة سلبيا.
2. تتساوى عدد الشحنات الموجبة مع عدد الشحنات السالبة لذلك تعتبر الذرة معتدلة كهربائياً.
3. تتمركز كتلة الذرة مع الشحنة الموجبة في المركز الذري الذي دعي بالنواة، وهو يشغل حيزا صغيرا بالمقارنة مع حجم الذرة، حيث أن قطر الذرة من مرتبة 10^{-8} ، بينما قطر النواة من مرتبة 10^{-13} .
4. تدور الإلكترونات حول النواة بمدارات دائرية على مسافات كبيرة نسبيا، حيث تؤثر عليها قوتان متساويتان هما: قوة جذب النواة لها وقوة نابذة ناتجة عن دورانها.
5. إن الذرة في تركيبها ونظامها تشبه المجموعة الشمسية إلى حد كبير.

3-6- فرضية بور الذرية

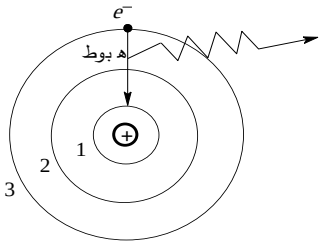
وفي عام 1913 صاغ بور فرضيته الشهيرة حول بنية الذرة والتي تتلخص بالبنود التالية:

1. تتحرك الإلكترونات في الذرة على مدارات دائرية محددة، تدعى بالمدارات المستقرة، ويتميز كل مدار منها بطاقة محددة وثابتة لذا تعرف أيضا بسويات الطاقة.
2. لا يشع الإلكترون أي مقدار من الطاقة أثناء حركته على مداره المستقر.
3. يصدر الإلكترون عند هبوطه من سوية طاقة مرتفعة إلى سوية طاقة منخفضة كم من الإشعاع، طاقته تساوي الفرق بين طاقتي هاتين السويتين، أي إن:

$$E_{n_2 \to n_1} = E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu_{n_2 \to n_1}$$

ولكي يقفز الإلكترون من السوية المنخفضة E_{n1} إلى السوية المرتفعة E_{n2} لا بد أن يمتص نفس كمية الطاقة التي أصدرها عند هبوطه، كما في الشكل(3)

4. إن العزم الزاوي (عزم كمية الحركة) لإلكترون يتحرك على مدار مستقر يساوي عددا صحيحا من وحدات الكم.



الشكل(3)

وبعد ذلك جاءت محاولات العالم سمرفيلد لإنقاذ فرضية بور، فتأكد وجود مدارات اهليليجية إلى جانب المدارات الدائرية للإلكترون. ولكن الفرضية الجديدة (بور – سمرفيلد) لم تكن الجواب النهائي لمسألة البنية الذرية. وكان لا بد من البحث عن نظرية أفضل من سابقتها لوضع نموذج صحيح حول بنية الذرة.

من هنا كانت انطلاقة العالم الفرنسي دي بروغلي عام 1924 لوضع حجر الأساس لعلم جديد في الفيزياء النظرية،وهو ما يعرف اليوم بعلم الميكانيك الكمومي الحديث.

7- المكيانيك الكمومي الحديث

استطاع عالم الفيزياء دي بروغلي أن يثبت، بأن الإلكترونات تتمتع بطبيعة موجية مثل الفوتونات إلى جانب خواصها الجسيمية، وتمكن من قياس الأمواج الناتجة عنها.

7-1- الأعداد الكمومية وحالة الإلكترون في الذرة

سنكتفي باستخدام نتائج الميكانيك الكمومي الحديث في تفسير وشرح البنية الإلكترونية للذرات، ونبدأ بالتعرف على الأعداد الكمومية (أرقام الكم) التي تحدد سويات الطاقة المسموح بها، وتصف حالة الإلكترون في الذرة، وكذلك سنسلط الضوء في هذه الفقرة على أنواع المدارات الذرية وأشكال البعض منها.

- **العدد الكمومي الرئيسي (n):**

يرمز لهذا العدد بالحرف (n) وهو يأخذ قيما صحيحة موجبة غير الصفر ويحدد الطبقة الإلكترونية الرئيسة(سوية الطاقة) التي ينتمي إليها الإلكترون. يرمز للطبقات الإلكترونية الرئيسية بأحرف مقابلة للأعداد الصحيحة مشيرة إلى السوية الطاقية.

العدد الكمومي الرئيسي (n)	1	2	3	4	5	6	7
رمز الطبقة الرئيسية	K	L	M	N	O	P	Q

وبما أن الميكانيك الكمومي لا يسمح بتحديد موضع الإلكترون على المدار بدقة فالعدد الكمومي الرئيسي (n) يسمح فقط بتعيين البعد الأكثر احتمالا للإلكترون عن النواة.

ويعبر عن الكثافة الاحتمالية الممثلة لحركة الإلكترون في مجال النواة، والتي غالبا ما تسمى بكثافة الطبقة الإلكترونية أو بالسحابة الإلكترونية، بمربع التابع الموجي الذي يصف حركة الإلكترون على مداراته.

- **العدد الكمومي الثانوي (ℓ):**

ويعرف أيضا بالعدد الكمومي المداري أو العدد الكمومي للعزم الزاوي. يعين شكل المدار وبالتالي شكل الغمامة الإلكترونية، يرمز له بـ (ℓ)، وهو ما يستدل به على الصفة الميكانيكية لحركة الإلكترون داخل الذرة كونه يعين عزم كمية الحركة للإلكترون في جميع أوضاعه داخل الذرة. تبين الدراسات النظرية أن العدد الكمومي الثانوي (ℓ) يمكن أن يأخذ جميع القيم الصحيحة الموجبة ابتداء من الصفر وحتى (n-1)، وذلك من أجل أية طبقة لإلكترونية رئيسية. والقيم الصحيحة التي يأخذها العدد الكمومي (ℓ) تقابلها مدارات ثانوية يرمز لها بحروف كما يلي:

الجدول(1)

العدد الكمومي الثانوي	0	1	2	3	4	5	.....
الرمز المقابل	*s*	*p*	*d*	*f*	*G*	*h*	.....

ولكل عدد كمومي رئيسي n يأخذ العدد الكمومي الثانوي ℓ قيما محصورة بين الصفر (n-1) وهذا ما يوضحه الجدول التالي: الجدول(2)

العدد الكمومي الرئيسي (*n*)	1	2	3	4
الطبقة الإلكترونية الرئيسية	*K*	*L*	*M*	*N*
العدد الكمومي الثانوي (ℓ)	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3
تمثيل المدار (الغمامة الإلكترونية)	*1s*	*2s2p*	*3s3p3d*	*4s4p4d4f*

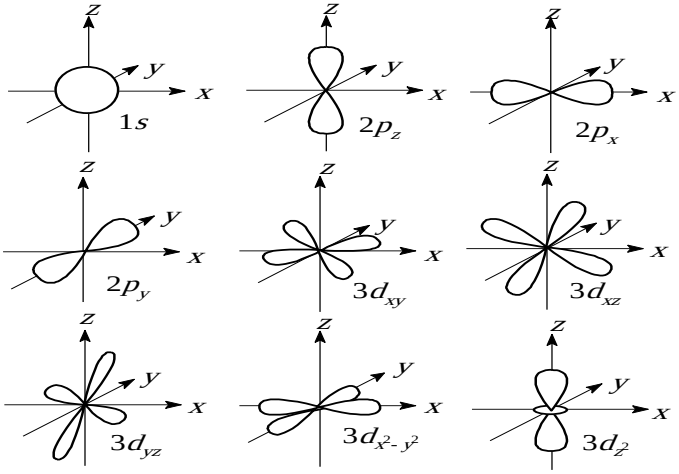
ولتمييز المدارات الثانوية التابعة لطبقة إلكترونية رئيسية ما عن المدارات الثانوية التابعة لطبقة رئيسية أخرى توضع قيمة العدد الكمومي الرئيسي (n) المميز للطبقة الإلكترونية الرئيسية قبل الرمز للمدار الثانوي، كما هو موضح في الجدول السابق.

يتعين عدد أنواع المدارات الثانوية في كل طبقة الكترونية رئيسية بالقيمة التي يأخذها العدد الكمومي الرئيسي (n) أو بعدد القيم التي يأخذها العدد الكمومي الثانوي (ℓ)، حيث إن كل قيمة للعدد (ℓ) يقابلها نوع محدد من المدارات.

وكما نلاحظ من الجدول (2) إن الطبقة الإلكترونية الرئيسية الأولى K (n=1) تحتوي على مدار ثانوي واحد تقابله قيمة واحدة ممكنة للعدد (ℓ) هي الصفر. وتحتوي الطبقة الإلكترونية الثانية L (n=2) على نوعين مختلفين من المدارات الثانوية، أحدهما هو النوع s ويقابل القيمة (ℓ=0) والآخر هو النوع p ويقابل القيمة الممكنة الثانية (ℓ=1)، وهكذا ...

تتميز المدارات الثانوية s، p و d بأشكالها المختلفة المطابقة لأشكال السحابات الإلكترونية العائدة لإلكترونات هذه المدارات، فالسحابة الإلكترونية العائدة لإلكترون المدار s تتمتع بتناظر كروي وتأخذ شكل الكرة، في حين تكون السحابات الإلكترونية العائدة لإلكترونات المدارات p على شكل اهليليجي(مثل الرقم 8 وهو مفلطح)، بينما تكون أشكال المدارات d و f أكثر تعقيدا، كونها غير متناظرة، ويظهر الشكل (4) أنماط السطوح الحدية للمدارات s، p و d.

وأخيرا تجدر الإشارة إلى أن طاقة الإلكترون الموجود في ذرة متعددة الإلكترونات لاتتعلق فقط بقيمة العدد الكمومي الرئيسي (n) كما هو الحال بالنسبة لذرة الهيدروجين،وإنما تتعلق أيضا بقيمة العدد الكمومي الثانوي (ℓ) .ونختلف هذه الطاقة باختلاف المدار الثانوي، وتزداد بازدياد قيمة العدد (ℓ)،أي في الاتجاه $s \rightarrow p \rightarrow d$.



الشكل (4): أوضاع المدارات s، p و d في الفراغ

- **العدد الكمومي المغناطيسي (m)**

إن حركة الإلكترون على مداره أشبه ما تكون بمرور تيار كهربائي في دارة مغلقة، لذا فلا بد أن يتمتع المدار الإلكتروني بخاصة مغناطيسية تنشأ عن حركة الإلكترون وعن عزمه الزاوي. والعدد الكمومي المغناطيسي يعرف بالرمز (m) ويحدد الاتجاهات والأوضاع الممكنة التي يأخذها المدار الإلكتروني في الفراغ عند إخضاع الذرة لحقل مغناطيسي خارجي.

إن الاختلاف في توجيه الغمامات الإلكترونية بالنسبة لبعض بعضا يوضح سبب ظهور أطياف الذرات في الحقل المغناطيسي وعند تأثير الحقل المغناطيسي الخارجي على الذرات تتشتت خطوط أطيافها وتظهر خطوط جديدة مجاورة بسبب تغير وضع الغمامة الإلكترونية بالنسبة إلى بعضها بعضا بانحرافات مختلفة (مسموح بها) لكل غمامة في المجال المغناطيسي.

وبناء على ما تقدم فإن عدد الأوضاع التي يمكن أن تأخذها المدارات الثانوية في الفراغ هي:

فمن أجل إلكترونات s (ℓ= 0) هناك توضع واحد ممكن للسحابة الإلكترونية العائدة للمدار الثانوي s ، كما هو موضح على الشكل (4).

ومن أجل الإلكترونات p (ℓ=1) تكون هناك ثلاث أوضاع مختلفة في الفراغ للسحب الإلكترونية العائدة للمدار الثانوي p يشار إليها بالرموز px، py و pz ، كما هو مبين في الشكل (4).

ومن اجل الإلكترونات d (ℓ=2) هناك خمسة أوضاع مختلفة في الفراغ للسحب الإلكترونية العائدة للمدار الثانوي d يوضحها الشكل (4) ويشار إليها بالرموز: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

وأما عن كيفية توزع الإلكترونات على المدارات الثانوية فقد وجد أنه من المناسب أن يستعان على تمثيل الأوضاع الممكنة التي تأخذها السحب الإلكترونية في الفراغ بحجيرات مربعة □ تعرف بالحجيرات الكمومية: وكل حجيرة تتسع فقط لإلكترونين متعاكسين.

8- البنية الإلكترونية للذرات متعددة الإلكترونات

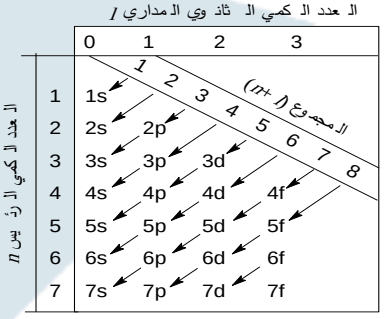
8-1- ترتيب السويات الطاقية

وجدنا حسب فرضية بور أن إلكترون ذرة الهيدروجين يتأثر بالقوة الجاذبة المركزية الناشئة عن النواة ذات الشحنة الموجبة (قوة كولون)، وإن طاقة هذا الإلكترون تتعلق فقط بالعدد الكمومي الرئيسي (n). ولكن الأمر يبدو أكثر تعقيدا في الذرات متعددة الإلكترونات، حيث تتداخل المدارات الإلكترونية فيما بينها ويزداد ذلك بازدياد بعد هذه المدارات عن النواة، فإذا وجد إلكترونان على مدارين مختلفين فإن الإلكترون المتواجد على المدار الأقرب للنواة يكون أقل طاقة من الإلكترون المتواجد على المدار الأبعد عن النواة.

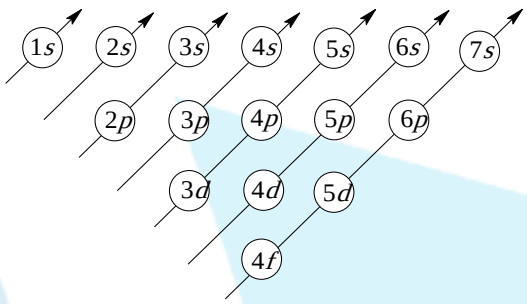
يمكن ترتيب المدارات الإلكترونية وفقا لتزايد طاقاتها على النحو التالي:

تزايد الطاقة ⟶ 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s

ولكي تسهل معرفة هذا الترتيب ترسم المدارات الإلكترونية على شكل دوائر في شكل هرم معكوس ومن ثم تملأ المدارات في اتجاه الأسهم الموضحة في الشكل(5).



أو



الشكل (5): ترتيب امتلاء المدارات الإلكترونية.

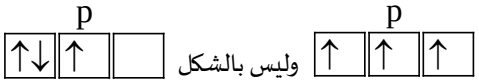
8-3- البنية الإلكترونية للذرات

بعد أن تعرفنا على ترتيب المدارات الإلكترونية المحيطة بنواة الذرة علينا أن نقوم بتوزيع إلكترونات الذرة على مداراتها وذلك بالاعتماد على قواعد البناء الإلكتروني التالية:

1- مبدأ الثبات: وينص على أن الذرة تكون في حالة ثبات أعظمي عندما تشغل الإلكترونات في الحالة الأساسية مستويات الطاقة الأخفض، ووفقا لهذا المبدأ تكون ذرة الهيدروجين في حالة ثبات أعظمي عندما يشغل إلكترونها الوحيد المدار 1s الأخفض طاقة من جميع المدارات الأخرى.

2- مبدأ الاستبعاد: تم وضع هذا المبدأ من قبل العالم باولي عام 1925،وينص هذا المبدأ على أنه لا يمكن لإلكترونين في ذرة واحدة أن يملكا نفس الأعداد الكمومية الأربعة. فلو وجد إلكترونان يملكان نفس الأعداد الكمومية (n, l, m) في الذرة فلا بد أن يختلفا بالعدد الكمومي السبيني (s)، أي إنه يشترط عند تواجد إلكترونين في حجيرة كمومية أن يكونا متعاكسين باللف الذاتي (متزاوجين)، وهذا ما يمثل بسهمين متوازيين ومتعاكسين في الاتجاه ↑↓.

3- قاعدة هوند:صاغ هذه القاعدة عالم الفيزياء الألماني هوند، وهي تنص على أن الإلكترونات التي تمتلك نفس الطاقة، تتوزع على الحجيرات الإلكترونية بشكل يكون معه عدد الإلكترونات المتساوية في قيم لفها الذاتي (العازبة) أعظمي شريطة عدم الإخلال بمبدأ الاستبعاد.



وليس بالشكل

الأمثلة الآتية لتوضيح عملية التوزيع الإلكتروني، وفي أثناء ذلك سنكتفي برمز العنصر مقرونا بعدده الذري Z:

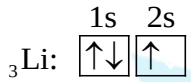
1-ذرة الهيدروجين $_1H$:

تحتوي هذه الذرة إلكتروناً وحيداً، سيحتل المدار الأدنى طاقة 1s؛ وبذلك يأخذ التوزيع الإلكترون للهيدروجين الشكل الآتي: $_1H:1S^1$

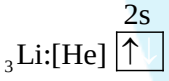
ويمثل هذا التركيب بالشكل الآتي أيضاً:

فيسمى حينئذ المخطط المداري. وسنتبع التمثيلين السابقين في أثناء قيامنا بالتوزيع الإلكتروني لبقية العناصر.

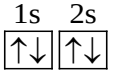
2. ذرة الهليوم $_2He$: $_2He:1s^2$ أو

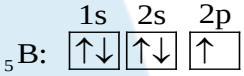
3. ذرة الليثيوم $_3Li$: $_3Li:1s^22s^1$ أو 

وبما أن المدار 1s في Li مماثل في تركيبه الإلكتروني لذرة الهليوم؛ لذا يمكن كتابة التركيب الإلكتروني، والمخطط المداري لذرة الليثيوم أيضا كالآتي:

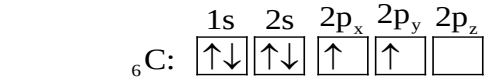
$_3Li:[He]2s^1$ أو 

يسمى كل من التمثيلين السابقين التركيب الإلكتروني المختصر، أو المخطط المداري المختصر.

4. ذرة البيريليوم $_4Be$: $_4Be:1s^22s^2$ أو 

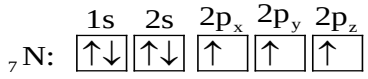
5. ذرة البور $_5B$: $_5B:1s^22s^22p^1$ أو 

6. ذرة الكربون $_6C$: $_6C:1s^22s^22p_x^12p_y^1$ أو $_6C:1s^22s^22p^2$



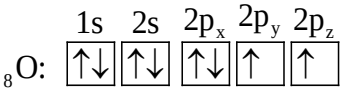
أو

7. ذرة الآزوت $_{7}N$: $_{7}N: 1s^2 2s^2 2p^3$ أو $_{7}N: 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_x^1$



أو

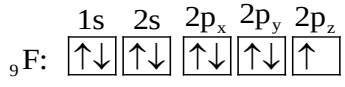
8. ذرة الأوكسجين $_{8}O$: $_{8}O: 1s^2 2s^2 2p^4$ أو $_{8}O: 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$



أو

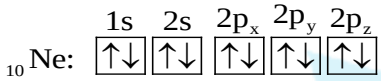
9. ذرة الفلور $_{9}F$:

$_{9}F: 1s^2 2s^2 2p^5$ أو $_{z}^{1}{}_{9}F: 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p$



أو

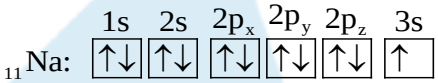
10. ذرة النيون $_{10}Ne$: $_{10}Ne: 1s^2 2s^2 2p^6$ أو $_{10}Ne: 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_x^2$



أو

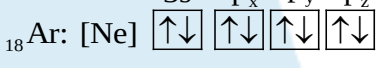
11. ذرة الصوديوم $_{11}Na$:

$_{11}Na: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ أو $_{11}Na: [Ne]3s^1$

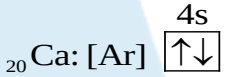


أو

12. ذرة الأرغون $_{18}Ar$: $_{18}Ar: [Ne]3s^2 3p^6$ أو



13. ذرة الكالسيوم $_{20}Ca$: $_{20}Ca: [Ar]4s^2$ أو



14. ذرة الحديد Fe26: $_{26}Fe: [Ar]4s^2 3d^6$

وقد اصطلح على كتابة هذا الترتيب بالصيغة: $_{26}Fe: [Ar]3d^6 4s^2$ وهكذا....

الرو ابط الكيميائية

Chemical Bands

1 – مقدمة Introduction.

تزامن تطور نظرية الرابطة الكيميائية مع تطور بنية الطبقات الإلكترونية للذرة، والذي أدى إلى الفكرة السائدة التالية: تتصل الذرات مع بعضها في الجزيء بواسطة الإلكترونات.

تميل ذرات العناصر إلى الارتباط مع بعضها لتشكيل جزيئات مركبات كيميائية مثل جزيئات متماثلة الذرات، أي لنفس العنصر الواحد، كما في جزيء الأكسجين O_2، أو جزيء الهيدروجين H_2، أو جزيئات مختلفة الذرات من جهة أخرى كما في جزيء الماء H_2O أو جزيء حمض الكبريت H_2SO_4.

تختلف جميع الجزيئات الناتجة في صفاتها عن العناصر المؤلفة لها اختلافا كبيرا واضحا في السلوك الكيميائي.

2– مفهوم الرابطة الكيميائية

ولدت فرضيات كثيرة في أوقات مختلفة حول منشأ الجزيء إلى أن ثبت أخيراً أن ذرات العناصر الكيميائية ترتبط مع بعضها البعض بنسب محددة لتشكل حالة جزيئية أكثر ثباتا. يدل هذا القول على أن الجزيء يملك طاقة أخفض من طاقة ذرات العناصر المؤلفة لها وهي منفصلة، أي عندما ترتبط ذرات العناصر مع بعضها لتشكل الجزيء يجب أن تكون طاقة الجزيء الناتج من الترتيب الجديد للإلكترونات أصغر من مجموع طاقات الذرات منفصلة.

تبين بالاعتماد على الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر وتوزع هذه الإلكترونات في مدارات إنه يوجد ذرات عناصر لا ترتبط مع بعضها ولا مع ذرات عناصر أخرى، أي تبقى بشكل ذرات منفصلة، وهي ذرات عناصر الغازات الخاملة، تتصف هذه العناصر بأن ذراتها متواجدة في حالة ثابتة وتتميز طاقاتها بأن لها قيما منخفضة لدرجة لا يمكن إنقاصها حتى وبعد ارتباطها مع ذرات عناصر أخرى، حيث تتوزع الإلكترونات في طبقاتها الخارجية بعدد ثمان إلكترونات، معبر بذلك أن نظام الترتيب الإلكتروني الثماني هو نظام ثابت. لذلك يلاحظ أنه عندما تتحد ذرات العناصر مع بعضها فهي تميل إلى بلوغ نظام الترتيب الإلكتروني الثابت.

يعزى انخفاض الطاقة أثناء تشكل الروابط بين الذرات إلى تزايد قوى التجاذب بين هذه الذرات المتحدة مع اقتراب المسافة بينها حتى تصل إلى حد معين، يزداد التدافع بين نوى الذرات هذه وبين إلكتروناتها مؤديا إلى تزايد الطاقة الكلية

عندما يتم الاتحاد بين ذرتين فإنه يتشكل جزيء يحتوي على رابطة خطية من الشكل O – O. ولكن عندما يتم الاتحاد في جزيء مؤلف من ثلاث ذرات أو أربع ذرات أو أكثر فإنه تتشكل أشكال جزيئية مختلفة، خطية أو فراغية، وهكذا تنشا بين الروابط في الشكل الجزيئي الفراغي زاوية بين الروابط أو زوايا تعرف بزاوية الرابطة.

تميل ذرات العناصر أثناء تشكيل الروابط للوصول إلى الترتيب الإلكتروني الثابت وذلك بالحصول على ثمانية إلكترونات في طبقاتها الخارجية. ويتحقق ذلك إما بفقدان أو باكتساب أو بمشاركة الإلكترونات. فإذا فقدت الذرة الإلكترونات أصبحت فقيرة بها وكونت عنصرا كهرجابيا حاملا الشحنات الموجبة. بينما إذا اكتسبت الذرة الإلكترونات أصبحت غنية بها وكونت عنصرا كهرسلبيا حاملا للشحنات السالبة. ولكن عند المشاركة بالإلكترونات بين الذرات فإنه تتشكل رابطة بين ذرتين لا تحمل الشحنات الكهربائية.

وهكذا عندما تتشكل رابطة كيميائية بين ذرتين تحمل أولاهما شحنة موجبة وثانيتهما شحنة سالبة فإن الرابطة الناتجة تدعى بالرابطة الشاردية، ولكن عندما تتشكل رابطة كيميائية بين ذرتين تشاركتا بإلكتروناتها بغية الحصول على ترتيب إلكتروني ثابت فإن الرابطة الناتجة تدعى الرابطة المشتركة.

تقسم الروابط الكيميائية إلى نوعين:

_روابط تنشأ بين الذرات، مثل: الرابطة الشاردية – الرابطة المشتركة – الرابطة المعدنية

روابط تنشأ بين **الجزيئات**، مثل: الرابطة الهيدروجينية – قوى فان درفالس.

3- خواص الر ابطة الكيميائية Characters of the chemical Bond

3-1- طاقة الر ابطة Bond Energy

تعرف طاقة الرابطة بأنها الطاقة الناتجة عن تحرر الطاقة الكامنة أثناء اقتراب ذرتين من بعضهما ليشكلا رابطة.

تحدد طاقة الرابطة بواسطة التجارب بالاعتماد على قياس طاقة تفكك الرابطة التي تكافئ الطاقة اللازمة لتفكيك رابطة واحدة متواجدة في الجزيء.

تعبر التفاعلات الآتية عن طاقة التفكك اللازمة لفصل الروابط المتتالية:

$$H—O—H \rightleftharpoons H + O—H \qquad \Delta H = 117.5 \ \text{kcal/mol}$$

$$O—H \rightleftharpoons H + O \qquad \Delta H = 101.5 \ \text{kcal/mol}$$

يتضح من هذين التفاعلين أنه لكي تتفكك أول رابطة في جزيء الماء H – O – H فإنه يتطلب طاقة قيمتها 117.5 Kcal /mol كيلو كالوري لكل مول، بينما لكي تتفكك الرابطة الثانية O – H فإنه يتطلب 101.5K cal/ mol بالرغم من أن كلتا الرابطتين متماثلتان في جزيء واحد فإن قوتهما مختلفة. ولكن إذا تفككت الرابطتان في وقت واحد في جزيء الماء فإنه يتطلب عندها طاقة قيمتها 219 K cal / mol وهنا يمكن القول إن الطاقة الوسطية لتفكك رابطتي جزيء الماء تساوي

$$219 \div 2 = 109.5 \ \text{kcal/mol}.$$

لذلك اعتبرت الفروق بين القيمة الوسطية لطاقة التفكك وقيم طاقات التفكك الحقيقة صغيرة، مما ساهم في اعتبار طاقة التفكك الوسطية مقياسا قريب جدا من قوة الرابطة، ودعيت القيم الوسطية لطاقة التفكك هذه بطاقة الرابطة.

3-2- طول الر ابطة.Bond Length

تعرف طول الرابطة بأنها المسافة بين نواتين تنشأ بين ذرتيهما رابطة لتشكيل جزيء في حالة ثابتة، يكون فيها تعادل لقوى التجاذب مع قوى التنافر معطية طاقة كامنة أصغرية. تؤخذ عادة المسافة الوسطية بين نواتين شكلتا جزيء كدليل على طول الرابطة.

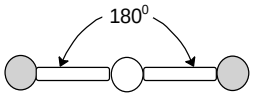
عندما تتشكل الرابطة تقترب المسافة بين الذرتين المتحدتين وتزداد قوى التجاذب بينها ليزداد انخفاض الطاقة. ولكن عندما تصبح المسافة بين الذرتين عند حد معين تزداد قوى التدافع مؤدية إلى ازدياد الطاقة، وتوافق المسافة التي تحدد أخفض قيمة للطاقة الكلية بطول الرابطة المتوازنة.

3 – 3 – الزاويا بين الرو ابط Angle between bonds.

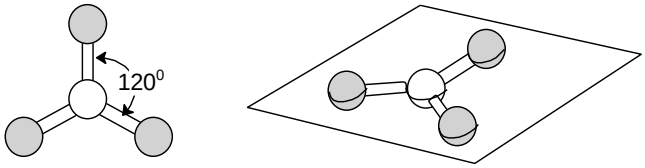
تعرف زاوية الرابطة بأنها الزاوية الناشئة بين رابطتين متصلتين بذرة مركزية. تنشأ زاوية الربط عندما يكون الجزيء مؤلف من ثلاث أو أربع أو أكثر.

كما تتوضع الجزيئات وفق بنية فراغية (بنية هندسية) محددة تحقق لها وضعاً أكثر استقراراً، يأخذ الجزيء المتشكل من اتحاد ذرات متعددة أشكالا هندسية، يمكن تصنيفها بخمس مجموعات، على النحو الآتي:

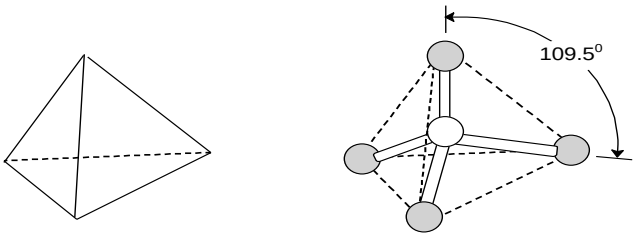
ا-**الخطية Linear**. يتشكل هذا النوع من الجزيئات عندما تكون جميع الذرات الجزيئية في خط واحد، مسببة زاوية ربط قيمتها (180^0) بين رابطتين متصلتين بالذرة المركزية، كما في جزيء كلور البيريليوم ($BeCl_2$) الآتي:



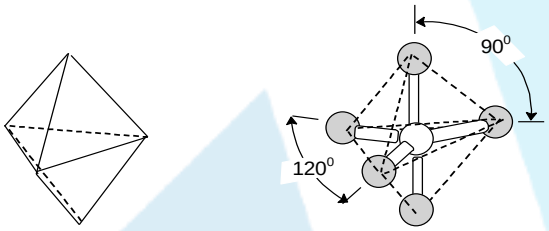
II-المستوي المثلثي Planar Triongular. تتشكل هذه الأشكال عندما يكون الترتيب الجزيئي الفراغي من المستوى المثلثي الحاوي على أربع ذرات في مستوٍ واحد، بحيث تتصل الذرة المركزية بثلاث ذرات أخرى محاطة بها، مؤلفة زوايا ربط قيمة الواحدة منها (120^0) (بين رابطتين متصلتين بالذرة المركزية)، كما في جزيء كلور البور (BCl_3) الآتي:



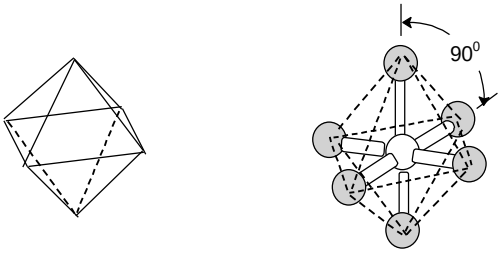
III- رباعي وجوه Tetrahedral. تتشكل هذه الجزيئات عندما يكون الترتيب الجزيئي الفراغي هرماً من أربعة وجوه، كل منها عبارة عن مثلث متساوي الأضلاع، حيث تتوضع الذرة في مركز الرباعي وجوه، محاطة بأربع ذرات أخرى، موجودة في رؤوس سطح الهرم؛ مشكلة زوايا ربط متساوية، قيمة الواحدة منها (109.5^0) (بين رابطتين متصلتين بالذرة المركزية)، كما في جزيء الميتان (CH_4) الآتي:



IV-ثنائي الهرم المثلثي **Trigonal Bipyramidal** يتشكل هذا الجزيء من هرمين، يتألف كل واحد منهما من ثلاثة مثلثات، يشتركان بسطح مثلث، حيث تتوضع الذرة المركزية في مركز سطح المثلث المشترك، محاطة بخمس ذرات أخرى موجودة في رؤوس المثلثات، مشكلة زوايا ربط مختلفة؛ إذ تساوي زوايا الربط بين رابطتين تقعان في المستوي المثلثي المشترك للهرمين (120^0)، بينما تساوي زوايا الربط بين قمة المثلثات العلوية أو السفلية وقمة المثلث المشترك للهرمين (90^0)، كما هو مبين في جزيء خماسي كلور الفوسفور (PCl_5) الآتي:



V-ثماني وجوه Octahedral.يتشكل هذا الجزيء من هرمين، يتألف كل واحد منهما من أربعة مثلثات، تنبع من مربع واحد، يشتركان بسطح هذا المربع، حيث تتوضع الذرة المركزية في مركز سطح المربع المشترك. محاط بست ذرات أخرى، موجودة في رؤوس المثلثات، مشكلة زوايا ربط متجاورة ومتساوية، قيمة الواحدة منها (90^0)، كما هو مبين في جزيء سداسي فلور الكبريت (SF_6) الآتي:



يتمتع الجزيء الناشئ عن اتحاد ذرتين برابطة ذات شكل خطي O – O.

بينما يأخذ الجزيء الناشئ عن اتحاد ثلاث ذرات أشكالا مختلفة مؤلفة من روابط خطية كما في جزيء $BeCl_2$، حيث زاوية الرابطة Cl – Be – Cl > تساوي 180°

ويأخذ الجزيء رباعي الذرات أشكالا مختلفة أيضا في مستويات واحدة كما في BCl_3. حيث زاوية الرابطة Cl-B-Cl > وتساوي 120°،

أو في مستويات فراغية كما في NH3، حيث زاوية الرابطة H-N-H > وتساوي 107.3°

ويكون الجزيء الخماسي الذرات أشكالا فراغية ذات زاوية ربط ثابتة تقريبا وتساوي 109.5° كما في الميتان، وهكذا...

4-الرو ابط التي تنشأ بين الذرات

تعتبر معرفة بنية الذرة مقدمة ضرورية لمعرفة تشكل الرابطة الكيميائية. يتم تشكيل الرابطة الكيميائية بعد معرفة توزيع ترتيب الإلكترونات في الطبقات الخارجية للذرات.

4-1-الر ابطة الشاردية.Ionic Bond

تعتبر الذرة جسما معتدلا كهربائيا لا يحمل أية شحنة كهربائية في الحالة المستقرة. وعند تفاعل ذرتين معتدلتين مع بعضهما لتحقيق الترتيب الإلكتروني الثابت في طبقاتهما الخارجية وحدوث انتقال حقيقي بين الكترونات هاتين الذرتين فإنه ستتشكل شاردتان كهربائيتان.

فالذرة التي أعطت الإلكترونات ستحمل الشحنة الموجبة (وهي الذرة الفقيرة بالإلكترونات)، والذرة التي أخذت الإلكترونات ستحمل الشحنة السالبة (وهي الذرة الغنية بالإلكترونات)، ونتيجة ذلك، وجود شحنتين مختلفتين ستؤثران على بعضهما بقوى تجاذبية لتؤلف رابطة كيميائية بين الذرتين تدعى بالرابطة الشاردية، وتدعى المركبات الناتجة بالمركبات الشاردية.

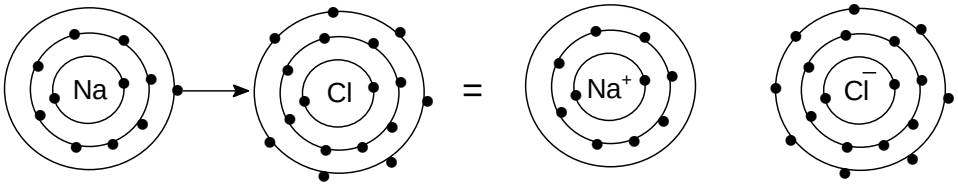
تعرف الرابطة الشاردية بأنها الرابطة التي تم فيها انتقال إلكتروني كامل بين ذرة أحد العناصر إلى ذرة أخرى مولدة بذلك شوارد تخضع فيما بينها لقوى كهربائية ساكنة.

مثال: لنتعرف على عملية تشكل الرابطة الشاردية عن طريق تشكل مركب شاردي مثل كلوريد الصوديوم NaCl.

يعرف الصوديوم أنه من العناصر القلوية المتصفة بكهرجابية عالية وتحتوي ذرته في مداراتها على 11 إلكترونا، بحيث يتوضع في المدار الأخير إلكترون واحد. مركب كلوريد الصوديوم إلى شاردة موجبة Na^+ بعد أن تفقد إلكترونها المتواجد في المدار الأخير. تلتقط ذرة عنصر الكلور Cl هذا الإلكترون من الصوديوم وتتحول إلى شاردة سالبة Cl^-.

تتوضع بعدها الشوارد السالبة والشوارد الموجبة في ترتيب فراغي معين لتعطي المركب الشاردي كلوريد الصوديوم حسب المخطط التالي:

يتصف الكلور بأنه من عناصر فصيلة الهالوجينات المتصفة بكهرسلبية عالية وتحتوي ذرته في مداراتها على 17 إلكترونا، بحيث يتوضع في المدار الأخير سبعة إلكترونات. تتحول ذرة عنصر الصوديوم Na أثناء تشكل



مخطط تشكيل مركب كلوريد الصوديوم.

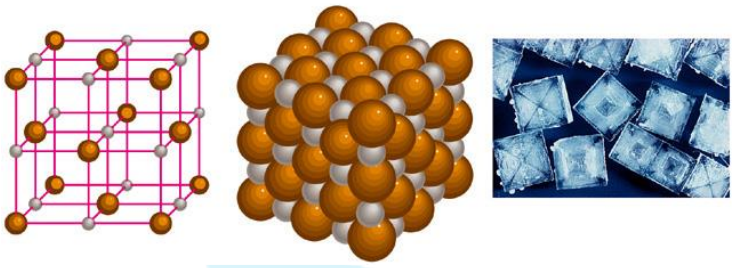
ويتكوّن المركب الشاردي NaCl بحسب المراحل الآتية:

$$Na{:}1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1 \xrightarrow{-e^-} Na^+{:}1s^2\underbrace{\quad 2s^2\,2p^6\quad}_{\text{ثمانية إلكترونات}}$$

$$Cl{:}1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5 \xrightarrow{+e^-} Cl^-{:}1s^2\,2s^2\,2p^6\underbrace{\quad 3s^2\,3p^6\quad}_{\text{ثمانية إلكترونات}}$$

$$Na + Cl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

وهنا يمكن التكلم على المادة الصلبة الأيونية، التي يكون فيها عدد مكافئ، من الأيونات ومرتبة ترتيباً منتظماً .انظر الشكل:



في بلورة ملح الطعام، كل أيون Na^+ محاط بستة أيونات Cl^- مجاورة، والعكس صحيح، ولكن لا نستطيع تحديد أحد الأزواج الأيونية الذي ينتسب إلى الزوج الآخر، في حين نستطيع تحديد ذلك بالنسبة إلى الذرات في الجزيئات التكافؤية (المشتركة).

وهكذا لا نستطيع عزل الجزيء NaCl. بدلا من ذلك، فإن البلورة الموجودة تمثل المادة الصلبة الأيونية.

تتمتع المركبات الشاردية بصفات مميزة نتيجة وجود قوى التجاذب الكهرساكن القوية التي تربط بين الشوارد في البلورة، فهي صلبة، ولكنها هشة في الدرجة العادية من الحرارة، وتزداد صلابتها بتناقص أنصاف أقطار الشوارد، كما تتميز بدرجات انصهار وغليان عالية. وهي ناقلة للتيار الكهربائي في الحالة المصهورة التي تكون فيها الشوارد حرة الحركة تحت تأثير المجال الكهربائي المطبق عليها. وتفسر عدم ناقليتها للتيار الكهربائي في الحالة الصلبة، وكذلك درجات انصهارها وغلياناها المرتفعة بأنّ قوى التجاذب هذه تثبت كل شاردة في مكانها. ومن خواص هذه المركبات أيضاً أنها لا تذوب في أغلب المذيبات العضوية، ولكنها تذوب في المذيبات القطبية، مثل الماء، وبعض المذيبات الأخرى العضوية وغير العضوية ذات القطبية العالية. ويفسر هذا الذوبان بنشوء نوع من الارتباط بين الشوارد وجزيئات المذيب القطبي. وبناء عليه، وفي حالة المحاليل المائية، تنتج شوارد مميهة؛ إذ تحيط الأقطاب الموجبة لعدد من جزيئات الماء بالشاردة السالبة، بينما تحيط الأقطاب السالبة لهذه الجزيئات بالشاردة الموجبة.

4– 2– الرابطة المشتركة Covalent bond

يمكن نموذج الرابطة الشاردية من تفسير الاتحادات الناتجة في المركبات غير العضوية والمتميزة بعدم التناظر الكهربائي، ولكنه لم يتمكن من تفسير الروابط القوية المتشكلة في جزيئات ذرات العناصر المتماثلة مثل H_2 , Cl_2،N_2 ... الخ، وفي معظم جزيئات المركبات العضوية.

أدت المعلومات المتواجدة حول بنية الذرة وحول الترتيب الإلكتروني الثابت إلى صياغة مفهوم نشوء الرابطة المشتركة التي وضعها العالم لويس Lewis عام 1916 التي تعتمد على النص التالي:

"ترتبط ذرتان مع بعضهما البعض بعد أن تشتركا بعدد من الإلكترونات وتصبح هذه الإلكترونات المشتركة تابعة لكلا الذرتين في آن واحد فتغدو كل ذرة محاطة في طبقتها الخارجية ثمانية إلكترونات، ويكون الجزيء فيها في وضع طاقي أصغري مستقر".

تسمح هذه المشاركة بالإلكترونات للوصول بالذرات إلى ترتيب إلكتروني ثابت ناتج عن وجود ثمانية إلكترونات على الطبقة الخارجية للذرة، أي بوضع مماثل للغازات الخاملة. لذلك يلاحظ أنه أثناء تشكل الرابطة المشتركة يتم توزيع الإلكترونات بشكل متناظر ومتساو بين الذرتين مؤديا بذلك إلى ثبات الجزيء.

وعندما تتفاعل ذرة ما لتشكيل رابطة كيميائية، فإن الالكترونات المشاركة بتشكيل الرابطة، هي من الإلكترونات الموجودة في الطبقة ألأخيرة المشغولة بالكترونات تعرف بإسم الكترونات التكافؤ(Valence Electrons)

Valence electrons are the outer shell electrons of an atom. The valence electrons are the electrons that particpate in chemical bonding.

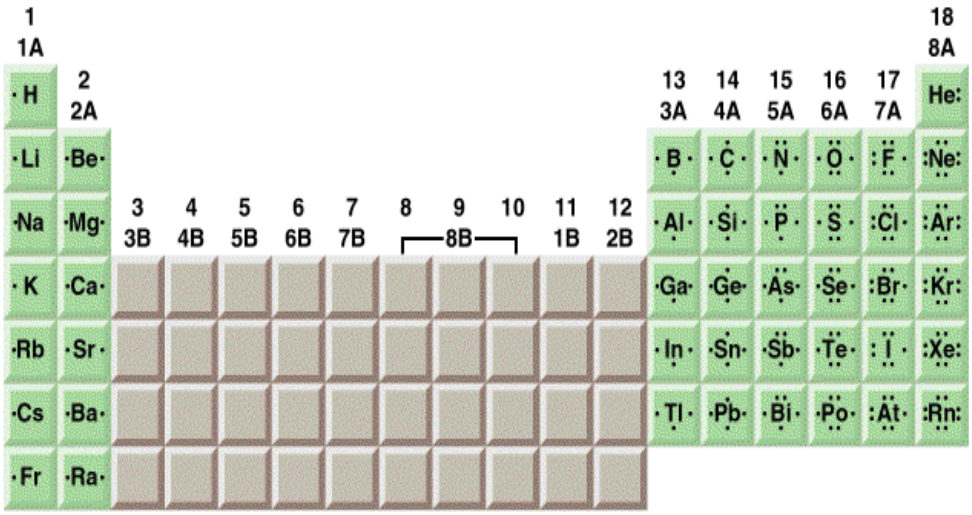
Group	e- configuration	# of valence e-
1A	ns^1	1
2A	ns^2	2
3A	ns^2np^1	3
4A	ns^2np^2	4
5A	ns^2np^3	5
6A	ns^2np^4	6
7A	ns^2np^5	7

يوضح هذا المفهوم لنموذج الرابطة المشتركة، إن الذرة لا تفقد الإلكترونات أو تكتسبها، أي لن يحصل انتقال إلكتروني بين الذرتين، إنما تقدم كل ذرة إلكترونا أو عددا مساويا من الإلكترونات لتشكل زوجا إلكترونيا مشتركا بين الذرتين، تحتفظ به نواتا الذرتين في آن واحد، مشكلا بذلك رابطة مشتركة.

ولمتابعة الكترونات التكافؤ بعد التفاعل الكيميائي، وللتأكد من أن العدد الكلي للالكترونات لم يتغير، اقترح الكيميائي لويس نظاما يعرف باسمه (رموز النقاط للويس lewis dot symbols) حيث يرمز للعنصر وحوله نقاط، وكل نقطة تمثل الكتروناً واحداً .سوف نعتمد هذا النظام عندما تدعو الحاجة لمتابعة لتغير الالكتروني للعنصر.

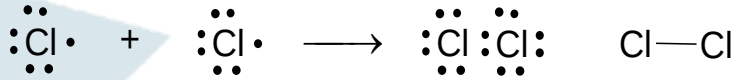
يبين الجدول الدوري التالي الترتيب الالكتروني حسب نظام لويس ويلحظ في هذا النظام الكترونات الطبقة الأخيرة للعنصر فقط.

Lewis Dot Symbols



تمثل الرابطة المشتركة بين ذرتين والناتجة عن زوج إلكتروني بنقطتين (:) دليل تقديم إلكترون واحد من قبل كل ذرة منها، أو بخط من الشكل بين (-) هاتين الذرتين.

مثال: تتألف ذرة عنصر الكلور من 17 إلكترونا، حيث توجد في الطبقة الخارجية منه 7 إلكترونات. فإذا قدمت كل ذرة لعنصر الكلور إلكترونا واحدا إلى الذرة الأخرى فإنه تتشكل رابطة مشتركة، ويصبح الزوج الإلكتروني لهذه الرابطة المشتركة تابعا للذرتين في آن واحد، وتصبح كل ذرة محاطة بثمانية إلكترونات وهو الترتيب الثابت والمعبر عنه كما يلي:



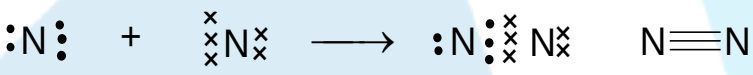
وتدعى هذه الرابطة بالرابطة المشتركة البسيطة.

يوجد أيضا ذرات يمكن أن تقدم أكثر من إلكترون لتشكل عدة روابط مشتركة، يمكن توضيحها كما يلي:

- عندما تقدم ذرة عنصر ما إلكترونين إلى الذرة الأخرى فإنه تتشكل رابطتان مشتركتان مؤلفتان من أربعة إلكترونات تابعتان للذرتين في آن واحد والمعبر عنها كما يلي:

وتدعى هذه الرابطة بالرابطة المزدوجة (الثنائية) أو المضاعفة.

- عندما تقدم ذرة عنصر ما ثلاثة إلكترونات إلى الذرة الأخرى فإنه تتشكل ثلاثة روابط مشتركة مؤلفة من ستة إلكترونات تابعة للذرتين في آن واحد والمعبر عنها كما يلي:



تقسم الرابطة المشتركة إلى نوعين أساسيين هما:

I- الرابطة المشتركة المتجانسة الأقطاب:

تتشكل الرابطة المشتركة بين ذرتين لعنصر واحد(متماثلتين) لهما نفس الكهرسلبية،مثل Cl–Cl، الهيدروجين H–H، فإن الغمامة الإلكترونية المشكلة للمدار الجزيئي الناتج عن الزوج الإلكتروني للرابطة المشتركة تتوزع في الفراغ بشكل متناظر بالنسبة لنواتي الذرتين في آن واحد مشكلة بذلك تناظرا كهربائيا، تكون فيه مراكز الشحنات متطابقة. وتدعى الرابطة الناتجة رابطة مشتركة غير قطبية، أو متجانسة الأقطاب.

II- الرابطة المشتركة غير المتجانسة القطبية:

تنشأ هذه الرابطة بين ذرتين مختلفتين لهما كهرسلبية متفاوتة. لنوضح ذلك بالاعتماد على الرابطة المتشكلة بين الهيدروجين والكلور في الجزيء HCl. يلاحظ أن الغمامة الإلكترونية المشكلة للمدار الجزيئي الناتج عن الزوج الإلكتروني للرابطة المشتركة لا يملك صفة التوزع المتناظر الفراغي بالنسبة لنواتي الذرتين، ذلك لأن ذرة الكلور تحتوي على صفة كهرسلبية أكبر من ذرة الهيدروجين، ولذلك ينشا عدم التناظر الكهربائي بين نواتي الذرتين وتكون مراكز ثقل الشحنات غير متطابقة فيه مؤدية إلى تواجد أقطاب مختلفة الشحنات الكهربائية. وتدعى الرابطة الناتجة بالرابطة المشتركة القطبية. وتمثل بواسطة وضع إشارة تواجد الشحنات الموجبة والسالبة بالشكل التالي: δ^-و $\delta+$ على الذرات الموافقة ليصبح شكل جزيء كلور الهيدروجين كالتالي

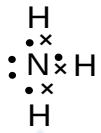
$$\overset{+\delta}{H}\!\!-\!\!\overset{-\delta}{Cl}$$

يتصف الجزيء المختلف الأقطاب بعزم كهربائي يدعى عزم ثنائي القطب.

4– 3– الرابطة التساندية The coordinate Bond.

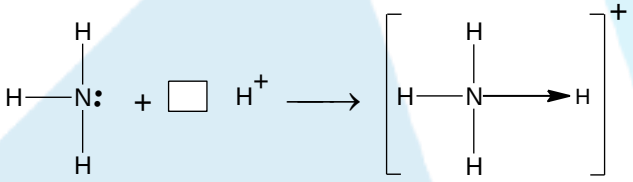
تتميز الرابطة التساندية بكونها رابطة مشتركة ناتجة عن تقديم الزوج الإلكتروني الرابط بين الذرتين من قبل إحدى الذرتين فقط. تدعى الذرة التي قدمت الزوج الإلكتروني لتشكيل الرابطة المشتركة التساندية بالذرة المانحة، بينما تدعى الذرة التي استقبلت هذا الزوج الإلكتروني بالذرة الآخذة.

مثال: تشكل شاردة الأمونيوم NH^{+4}: تتشكل هذه الشاردة نتيجة لاتحاد شاردة الهيدروجين H^+ مع جزيء النشادر NH_3. نلاحظ أن شاردة الهيدروجين تحتوي على مدار ذري فارغ، بينما يحتوي جزيء النشادر على زوج إلكتروني حر ناتج عن ترتيب الإلكترونات والذي يعبر عنه بالشكل:



حيث تعبر (×)عن إلكترونات ذرة الهيدروجين، بينما تعبر النقطة (.) عن إلكترونات ذرة الآزوت المتواجدة في المدار الخارجي.

وقد تبين أن جزيء النشادر يمنح هذا الزوج الإلكتروني الحر إلى شاردة الهيدروجين لتؤلف رابطة مشتركة تساندية، وبالتالي لتشكيل شاردة الامونيوم على النحو التالي:



إذاً، قدم جزيء النشادر الزوج الإلكتروني الحر، إذاً فهو جسيم مانح، بينما قدمت شاردة الهيدروجين مدارا فارغا واستقبلت هذا الزوج الإلكتروني فهي إذاً جسيم آخذ. وعبر عن الرابطة المشتركة التساندية بسهم يتجه من الذرة المانحة إلى الذرة الآخذة.

4-4-الرابطة المعدنية Metallic Bond

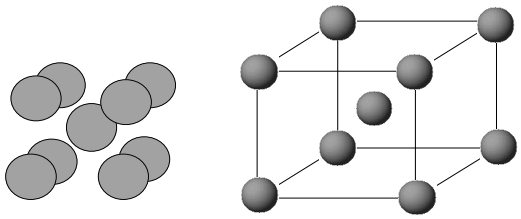
يطلق اسم الروابط المعدنية، للتعريف، على أن الرابطة الكيميائية المتشكلة ناتجة عن ارتباط ذرات المعادن في الحالة الصلبة

تتصف المعادن بأنها:

أ. تختلف عن غيرها من المركبات بناقلية عالية للكهرباء والحرارة.

ب. تعتبر في الشروط العادية مركبات بلورية (باستثناء الزئبق)، كما تمتاز بنيتها بتناسق كبير. وينتج من الشرط الأول أن جزء من الإلكترونات يتحرك في جميع حجم المعدن. وينتج من البنية البلورية للمعدن أن الذرات لا ترتبط ببعضها بزوج إلكتروني، لأن عدد الإلكترونات التكافؤية في الذرة لا يكفي لتشكيل روابط متشابهة مع الذرات المجاورة جميعها.

مثال: في بلورة الليتيوم كل ذرة ترتبط بثمانية ذرات متجاورة كما في الشكل الآتي، ويبين هذا الارتباط أنه لو كانت الرابطة مؤلفة من زوج إلكتروني لكان يلزم ثمانية إلكترونات، وبهذا الشكل نرى أن الرابطة المعدنية تختلف عن الرابطة الشاردية أو المشتركة، حيث نجد في الرابطة المعدنية عددا غير كبير من الإلكترونات، والتي تربط في الوقت نفسه عددا كبيرا من النوى المركزية كما يمكنها(الإلكترونات) أن تتحرك في جميع أجزاء المعدن. إذا يمكن تصور البلورة كمجموعة شوارد موجبة منسقة ترتبط ببعضها بالإلكترونات اللامنتمية (غاز إلكتروني).



بنية الشبكة المعدنية لعنصر الليتيوم

أفكار رئيسة:

1-تعبّر رموز لويس النقطي عن عدد الكترونات التكافؤ الموجودة في ذرة عنصر ما.

2-في حالة الرابطة المشتركة يتشارك زوج من الالكترونات بالذرتين المرتبطين بالرابطة .وفي حالة الروابط المتعددة المشتركة ، يتشارك زوجان أو ثلاثة أزواج من الالكترونات وبالتالي يمكن أن توجد بين ذرتات رابطتان أو ثلاثة روابط .تسمى الإلكترونات المساهمة بتشكيل روابط كيميائية بإلكترونات التكافؤ.

3-تقيس الكهرسلبية قابلية ذرة ما لجذب الالكترونات في الرابطة الكيميائية

4-تسطيع قاعدة الثمانية أن تتنبأ بتشكيل عدد كاف من الروابط المشتركة في ذرة ما ، أي تحاط الذررةبثمانية الكترونات في طبقتها الخارجية (هذا بالنسبة لكل من الذرتين المرتطبتين برابطة مشتركة.)

5-قوة الرابطة هي مقياس لطاقة الرباطة.

6-الرابطة الشاردية (الايونية) التي تتشغل من فقدان الكترون في الطبقة الخارجية لعنصر معدني ويتحول الى شاردة سالبة والتجاذب بين هاتين الشاردتين يؤدي الى تشكيل مركب شاردي

7-الرابطة التساندية المشتركة يمكن اعتبارها رابطة مشتركة لأنها ناتجة عن زوج الكتروني تقدمة ذرة الى ذرة أخرى تحوي مداراً شاغراً في الطبقة الخارجية

8-والرابطة المعدنية تختلف عن الروابط الاخرى حيث ينظر الى الذرات المعدن وكأنها شوارد موجبة تختلف عن الكتروناتها التكافؤية تتحرك بحرية بين شوارد والمعدن الموجبة بحيث تبدو وكأنها تسبح في بحر من الالكترونات

5-الروابط التي تنشأ بين الجزيئات

5-1- الرابطة الهيدروجينية Hydrogen Bond.

يعزى نشوء الرابطة الهيدروجينية إلى صغر ذرة الهيدروجين وقدرتها على التغلغل عميقاً في الغلاف الإلكتروني للذرة المجاورة الأكثر كهرسلبية (X) بشرط أن تكون ذرة الهيدروجين مرتبطة بالأصل برابطة مشتركة مع ذرة عالية الكهرسلبية (Z) في الجزيء الذي يحويها، مثل ذرة الفلور، والأوكسجين، والآزوت، وتمثل الرابطة الهيدروجينية عموماً بخط منقط كما يأتي:

$$X^{-\delta}.....H^{+\delta}-Z^{-\delta}$$

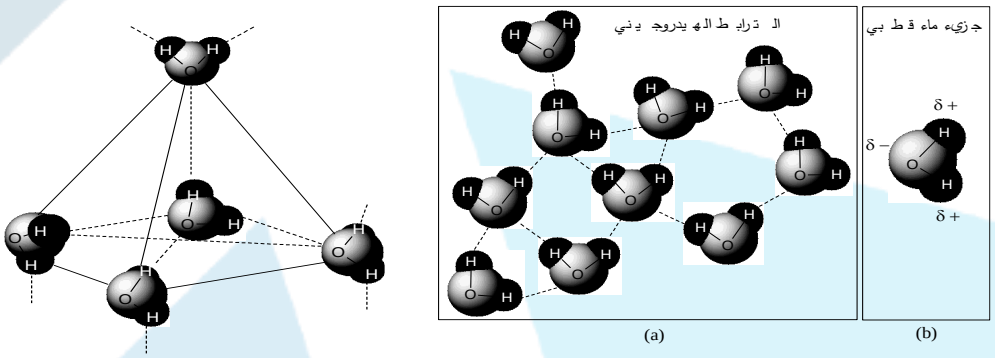
وترمز كل من Z وX إلى ذرات عناصر لا معدنية عالية الكهرسلبية، وصغيرة الحجم، وتمتلك الذرة X زوجاً واحداً على الأقل من الإلكترونات الحرة غير المشتركة.

ويفسر نشوء هذه الرابطة بأنه عندما ترتبط ذرة الهيدروجين برابطة مشتركة مع الذرة Z فإن الغمامة الإلكترونية لذرة الهيدروجين تنزاح نحو الذرة Z ذات الكهرسلبية العالية، وينتج عن ذلك ثنائي قطب؛ قطبه السالب هو الذرة Z، وقطبه الموجب هو ذرة الهيدروجين H، التي ينشأ بينها وبين الذرة العالية الكهرسلبية X في الجزيء المجاور تجاذب كهرساكن يؤدي إلى تكوين رابطة هيدروجينية.

تكون هذه الرابطة أقوى بكثير من قوى التجاذب بين الجزيئات القطبية، نتيجة لذلك تمتلك الجزيئات التي تنشأ بينها روابط هيدروجينية قوى تجاذب أكبر بكثير من قوى التجاذب الأخرى التي تنشأ بين الجزيئات الأخرى المشابهة لها في الحجم والكتلة. فدرجة غليان الماء H_2O مثلاً تساوي 100C°، وهي أعلى من درجة غليان كبريتيد الهيدروجين H_2S وتساوي -61 C°

الترابط الهيدروجيني يكون مهماً في حالة H_2O، وغير مهم في حالة H_2S؛ لأن ذرة الأوكسجين ذات حجم صغير جداً، أو ذات كهرسلبية عالية. كما أن هذا الترابط هو الذي يجعل الماء سائلاً في الظروف العادية.

يبين الشكل التالي الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء في الحالة السائلة.



الترابط الهيدروجيني في الماء الشكل المفتوح للجليد، ويُظهر الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء.

(b) جزيء الماء قطبي جداً، (a) ينتج الترابط الهيدروجيني تجاذبات قوية بين جزيئات الماء.

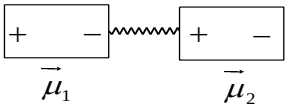
إضافة إلى ما سبق تعدّ الروابط الهيدروجينية مسؤولة أيضاً عن التحكم في توجيه جزيئات الماء في الجليد كما هو مبين في الشكل السابق

فذرة الأوكسجين في جزيء الماء تمتلك أربعة أزواج إلكترونية؛ اثنان منهما مشتركان مع ذرتي هيدروجين، والاثنان الآخران غير مشتركين. وهذه الأزواج الأربعة مرتبة بشكل رباعي وجوه؛ لذلك تترتب جزيئات الماء في الحالة الصلبة بشكل يكون فيه أحدها في مركز رباعي الوجوه، وتحيط به أربعة جزيئات أخرى تقع على رؤوسه. وبسبب هذا

الترتيب امتلاك الجليد البنية المفتوحة للغاية، ويؤدي إلى زيادة حجم الفراغات قليلا بين جزيئات الماء في حالة الجليد (بنية ضعيفة التراص) عن حجم جزيء الماء نفسه، مما يجعل الجليد أكبر حجماً من الماء السائل، وكثافة الجليد أقلّ من كثافة الماء السائل. ولهذا السبب تطفو الجبال الجليدية على سطح الماء في المحيطات

2-5- قوى فاندرفالس Van- der Woals forces

درس العالم الهولندي فاندرفالس هذه القوى عام 1873، فتبين أنها تختلف بطبيعتها عن القوى الشاردية والقوى التكافؤية وهي قوى ضعيفة غير موجهة ذات طبيعة كهربائية متعددة المنشأ، وناتجة عن قوى التجاذب بين الجزيئات القطبية، فعندما تمتلك المادة جزيئات ذات صفة قطبية، مثل الماء، والنشارد، وكلوريد الهيدروجين، فإن هذه الجزيئات تشكل ثنائيات أقطاب يقترب بعضها من بعض بسبب تجاذب الأقطاب المتعاكسة في الإشارة. وإن هذا التجاذب بين الجزيئات القطبية في الحالتين السائلة والصلبة يكون أضعف بكثير من الروابط الشاردية أو المشتركة، وتساوي طاقتها حوالي 1% فقط من طاقة الرابطة المشتركة، وتتناقص شدتها بسرعة كلما ازدادت المسافات بين ثنائيات الأقطاب؛ لذلك فهي تنعدم في الحالة الغازية، ويمثل هذا النمط من التجاذب بالشكل الآتي:



المحاليل

The Solutions

1- مقدمة

من النادر أن توجد المواد في الطبيعة بشكل نقي وإنما معظمها يوجد على شكل مزيج متجانسة أو غير متجانسة. وبذلك يمكن تعريف المحلول على أنه مزيج متجانس يمكن تغيير تركيبه ضمن حدود معينة، كما يمكن تعريفه بأنه جملة متجانسة صلبة أو سائلة أو غازية مؤلفة من مكونين أو أكثر من المواد الكيميائية. يمكن لهذه المواد أن تكون ذات طبيعة شاردية أو جزيئية.

يمكن تقسيم المحاليل إلى عدة أقسام حسب طبيعة المواد الداخلة في تركيبها:

- محلول غاز – غاز: يكون الطور الناتج غازيا، مثال: الهواء مؤلف من الآزوت والأكسجين والأرغون.
- محلول غاز – سائل: يكون الطور الناتج سائلا، مثال: محلول الهواء وغازات أخرى في الماء.
- محلول غاز – صلب: ويكون الطور الناتج صلبا، مثال: ذوبان الغازات مثل الهيدروجين والأكسجين في المعادن.
- محلول سائل – سائل: ويكون الطور الناتج سائلا، مثال: محلول كحول في الماء.
- محلول صلب –سائل: ويكون الطور الناتج سائلا، مثال: محلول السكر في الماء.
- محلول صلب – صلب: ويكون الطور الناتج صلبا، مثال: محاليل المعادن مع بعضها لإعطاء السبائك.

تتميز المحاليل السائلة بأنها الأكثر انتشارا في الطبيعة، كما أنها أكثر أهمية من المحاليل الأخرى. ففي الواقع إن أغلب التفاعلات الكيميائية تجري في محاليل مائية وكذلك التفاعلات الحيوية، ولذلك سنركز الاهتمام على دراسة بنية وخواص هذه المحاليل.

يتألف المحلول من مذيب ومذاب أو مذابات. يعرف المذيب بأنه المادة التي توجد في المحلول بكمية أكبر والتي تتوزع ضمنها المواد المذابة بانتظام على شكل شوارد أو جزيئات، ويعتبر المذيب عادة المادة التي لها نفس الحالة الفيزيائية للمحلول الناتج. ويعرف المذاب بأنه المادة أو المواد الموجودة بكمية أقل في المحلول.

1-أساليب التعبير عن تركيز المادة المذابة في المحلول

1- التركيز الجزيئي الحجمي: (المولارية Molarity): وهو عدد المولات (الجزيئات الغرامية) من المادة المذابة في ليتر من المحلول ويرمز لها بالرمز M أو C وواحدتها mol / l، وتحضر هذه المحاليل بإذابة العدد اللازم من مولات المادة المذابة في المذيب بحيث نحصل على حجم نهائي واحد ليتر.

2- التركيز الجزيئي الوزني: (المولالية Molality): هو عدد المولات (الجزيئات الغرامية) من المادة المذابة في واحد كيلو غرام من المذيب (1000 g)، ويرمز لها بالرمز m وتحضر هذه المحاليل بإضافة العدد اللازم من مولات المادة المذابة إلى واحد كيلو غرام من المذيب.

3- النظامية (Normality): وهي عدد المكافئات الغرامية من المادة المذابة في ليتر من المحلول، ويرمز لها بالرمز N، وتحضر هذه المحاليل بإذابة المكافئات الغرامية اللازمة من المادة المذابة في حجم من المذيب بحيث يكون الحجم النهائي للمحلول ككل واحد ليتر، وتحسب النظامية على الشكل التالي:

$$\text{النظامية} = \frac{\text{وزن المادة المذابة في ليتر من المحلول}}{\text{وزن المكافئ الغرامي من المادة المذابة}}$$

علما أن:

$$\text{وزن المكافئ الغرامي من المادة المذابة} = \frac{\text{الوزن الجزيئي الغرامي}}{\text{تكافؤ المادة}}$$

يختلف تكافؤ المادة الذي يرمز له بالرمز e من مادة إلى أخرى، فهو في الحموض يساوي عدد الشوارد الحمضية التي يستبدلها الحمض في التفاعل، وفي الأسس يساوي عدد شوارد الهيدروكسيل التي يستبدلها الأساس في التفاعل. أما في الأملاح فهو يساوي جداء عدد الشوارد الموجبة بشحنتها أو عدد الشوارد السالبة بشحنتها. أما في تفاعلات الأكسدة والإرجاع، فتكافؤ مادة ما يساوي عدد الالكترونات المتبادل في التفاعل النصفي الذي تدخله هذه المادة. وعلى هذا الأساس تحسب النظامية حسب العلاقة التالية:

$$N = \frac{m}{M_a} \times e$$

حيث m – وزن المادة اللازم إذابته في ليتر من المحلول؛

M_a – الوزن الجزيئي للمادة المذابة؛

e – تكافؤ المادة المذابة.

كما يمكن الإشارة إلى أن العلاقة التي تربط النظامية بالمولارية هي:

$$N = M \times e$$

4-النسبة المئوية الوزنية: وهي عدد غرامات المادة المذابة مقدرة بالغرام في 100 g من المحلول، وتستخدم هذه الواحدة في المحاليل التجارية للمواد الكيميائية.

5-النسبة المئوية الحجمية: وهي كمية المادة المذابة مقدرة بالغرام في 100 ml من المحلول.

6-التركيز الوزني (غرام / ليتر أو g / l): وهي كمية المادة المذابة مقدرة بالغرام في ليتر من المحلول.

7-**الكسر المولي**(الكسر الجزيئي) : وهو نسبة عدد مولات أحد مكونات المحلول على العدد الكلي لمولات جميع مكونات المحلول ويرمز له بالرمز X، ويعطى بالعلاقة:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

حيث n_i - عدد مولات المكون i ، $\sum n_i$ - العدد الكلي لمولات مكونات المحلول.

كما يمكن تعريف **انحلالية** المواد الصلبة بالماء بأنها عدد غرامات المادة المذابة الصلبة الممكن حلها في 100 g من الماء لإعطاء محلول مشبع في درجة حرارة معينة. يدعى المحلول الذي أذيبت فيه كفاية من المذاب ولم يعد قادرا على إذابة أية كمية إضافية منه محلولا مشبعا. أما المحلول الذي يحوي كمية قلية من المادة المذابة بالمقارنة مع الكمية اللازمة للإشباع فهو محلول ممدد، أما المحلول الذي يحوي كمية كبيرة من المادة المذابة نسبيا فهو محلول مركز.

من الجدير ذكره أنه بالنسبة لمحلول مادة معينة لا يمكن معرفة جميع الأعداد المعبرة عن التراكيز والمذكورة آنفا إلا إذا عرفت كثافة المحلول والتي تعين إما تجريبيا في المخبر وإما بالرجوع إلى بعض المراجع النظرية.

كما تجدر الإشارة إلى أن عند مزج حجم معين من مادة سائلة مع حجم معين آخر من مادة سائلة أخرى فإن الحجم الناتج لا يساوي بالضرورة مجموع الحجمين الممزوجين، ومثال على ذلك، إن مزج 1 ليتر من الماء مع 1 ليتر من الكحول يعطي حجما قدره 1.931 ليترا، حيث يحصل تقلص في الحجم أثناء عملية الذوبان ومع ذلك فإن التغير في الحجم في عمليات مزج المحاليل المائية مع بعضها ضئيل بالمقارنة مع ما سبق ويمكن إهماله.

3-أنواع المحاليل Types of Solutions

تقسم المحاليل إلى ثلاثة أنواع:

1- المحلول غير المشبع: هو المحلول الذي بإمكانه حل كميات إضافية من المادة المذابة فيه.

2- المحلول المشبع: هو المحلول المتجانس الذي يحتوي على الحد الأعلى الممكن إذابته من المادة المذابة في الشرطين النظاميين، وإن إضافة أية كمية أخرى من هذه الأخيرة تؤدي إلى ترسيبها في أسفل الوعاء ويكون المحلول عندها في حالة توازن.

3- المحلول فوق المشبع: هو المحلول الذي ترسبت فيه كمية من المادة المذابة ضمن الشروط النظامية.

4-العوامل المؤثرة على الانحلالية Factors Affecting Solubility

1-تأثير درجة الحرارة على الانحلالية: Influence Temperature on Solubility

تزداد انحلالية أكثر المواد الصلبة في المذيبات السائلة بازدياد درجة الحرارة، مثل KNO_3 في الماء، ولكن ذلك لا يمنع من وجود بعض المواد لتي ينقص انحلالها بازدياد درجة الحرارة، مثل Na_2SO_4، أو لا يتغير كثيرا بتغيرات الحرارة مثل انحلال NaCl.

وقد وجد أن تغيرات الذوبان بتغير درجة الحرارة ذات علاقة وثيقة بالحرارة المنتشرة أو الممتصة المرافقة لعملية الذوبان، وبناء على ذلك فإن الذوبان يزداد بازدياد درجة الحرارة في العمليات التي يرافقها امتصاص حرارة وينقص بازدياد درجة الحرارة في العمليات التي يرافقها انتشار حرارة.

2-تأثير الضغط على الانحلالية:Influence Pressure On Solubility

لا تؤدي زيادة الضغط عمليا، إلى زيادة محسوسة في ذوبان الأجسام الصلبة أو السائلة في السوائل. بينما يزداد ذوبان الغازات في السوائل بصورة ملموسة بزيادة الضغط.

5-آليات الانحلال Solution Mechanism

يوجد نوعان من الذوبان،

1) **انحلال كيميائي**: وهو الذي يرافقه تغير في طبيعة المواد (تفاعل كيميائي بين المادة المذابة والمذيب)، مثل ذوبان معدن في حمض،

2) **انحلال فيزيائي**: وهو الذي لا يترافق بتغير في طبيعة المادة المذابة عند ذوبانها في المذيب ويمكن استردادها بتبخير المذيب، مثل ذوبان ملح الطعام NaCl في الماء.

سنهتم في هذا الفصل بالذوبان الفيزيائي وفي هذه الحالة توجد آليات للذوبان تتعلق بطبيعة المواد المذابة والمذيبة:

1-التبعثر Distribution

عبارة عن دخول جزيئات المادة المذابة في الفراغات الموجودة بين جزيئات المذيب، وترتبط جزيئات المذاب بجزيئات المذيب **بقوى فانديرفالس** وتتم هذه الآلية عندما تكون جزيئات المذاب **لا قطبية**(ذوبان الغازات في الماء، ذوبان سائل لا قطبي في الماء ...).

2-الاماهة:

تتم هذه الآلية عند ذوبان **مواد قطبية أو شاردية** في الماء، فيحصل **تجاذب كهربائي ساكن** بين جزيئات المذيب القطبي(الماء) وجزيئات أو شوارد المذاب، مثل ذوبان NaCl في الماء، حيث تحيط ستة جزيئات ماء متوجهة بقطبها السالب بكل شاردة صوديوم تترك سطح البلورة الصلبة NaCl، وكذلك تحيط ست جزيئات ماء متوجهة بقطبها الموجب بكل شاردة كلور تغادر سطح البلورة.

تتشكل ضمن المحلول مجموعات من الشوارد الممهة نتيجة ذوبان الأملاح الشاردية في الماء، مثل $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ و $[Cu(H_2O)_4]^{+2}$.

يسمى عدد جزيئات الماء التي تحيط بالشاردة المركزية بالعدد التساندي ويتعلق هذا العدد بحجم وشحنة الشاردة المركزية وكذلك بدرجة حرارة المحلول.

إذا تركت هذه المحاليل فترة من الزمن فإن جزيئات بعض الأملاح تتبلور مع عدد من جزيئات الماء، تسمى هذه الأملاح المتبلورة بالهيدريدات، أما الماء فيدعى بماء التبلور، مثال على ذلك: كبريتات النحاس المائية $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ وكبريتات الحديدي المائية $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

الخواص التجميعية للمحاليل Collective Properties of Solution

عندما يحتوي مذيب على مادة مذابة يحدث تغير في خواصه الفيزيائية، ويتعلق هذا التغير فقط بتركيز المذيب بغض النظر عن طبيعة المذاب. تدعى هذه الخواص بالخواص التجميعية للمحاليل.

1-انخفاض ضغط بخار المذيب (قانون راؤول)

إن لكل سائل (مذيب) قدرته على التبخر (انتقال جزيئاته من الحالة السائلة على الغازية) وذلك حسب درجة الحرارة والضغط، وعندما يحوي المذيب كمية من مادة صلبة مذابة فيه فإن قدرة جزيئاته على مغادرة الطور السائل (المذيب) إلى الطور الغازي داخل السائل تصبح أقل، وذلك بسبب حصول ارتباطات إضافية داخل السائل نتيجة ذوبان المادة الصلبة في المذيب النقي، كما أن جزيئات السائل أصبحت عرضة للاصطدام بجزيئات المادة المذابة أثناء التبخر، وبمعنى آخر فإن ضغط بخار المذيب سينقص ويزداد هذا التناقص بازدياد تركيز المادة المذابة في المذيب،

2-ارتفاع نقطة الغليان

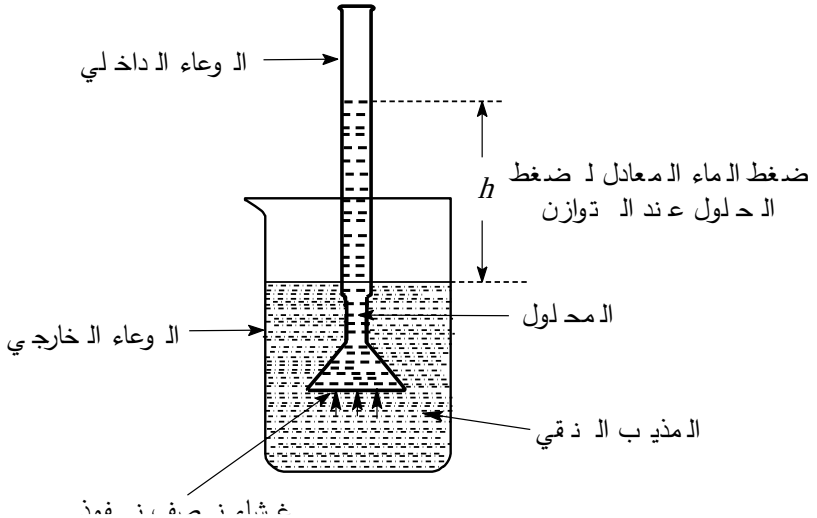
لكل مذيب درجة غليان ثابتة، حتى يتحول بشكل كامل إلى بخار (تحت ضغط ثابت)، إلا أن ذوبان كمية من مادة مذابة فيه يؤدي إلى ارتفاع في درجة غليان هذا المذيب ويتناسب هذا الارتفاع مع تركيز المادة المذابة في المذيب ولا يتعلق بطبيعتها.

3-انخفاض نقطة التجمد

تنخفض نقطة تجمد المذيب النقي عند انحلال مادة،

6 – 4-الضغط الحلولي (الأسموزي)

يمكن ملاحظة عملية الحلول تجريبيا حسب الشكل (1). حيث يفصل حاجز مسامي نصف نفوذ (ثقوبه الصغيرة تسمح بمرور جزيئات المذيب ولا تسمح بمرور جزيئات المادة المذابة) بين مذيب نقي موجود في الوعاء الخارجي ومحلول موجود في الوعاء الداخلي (الموجود ضمن الوعاء الحاوي على المذيب) .



الشكل (1): الضغط الحلولي.

يمر المذيب عبر الحاجز المسامي من المذيب النقي إلى وعاء المحلول لجعل التركيزين في طرفي الحاجز متساويين. يعلل ذلك بأن ضغط بخار الماء في الوعاء الخارجي أكبر من ضغط بخار الماء داخل الخلية (قانون راؤول) ولذلك فإن الماء يدخل من الوعاء الخارجي إلى وعاء المحلول بهدف تحقيق التوازن بين الضغطين، يسمى هذا الانتقال التلقائي للمذيب عبر الغشاء نصف نفوذي بالحلول، والضغط الذي يؤثر على واحدة السطح والذي يجبر المذيب على المرور نحو المحلول عبر المسام يدعى بالضغط الحلولي أو الأسموزي. فيرتفع السائل في وعاء المحلول فيتشكل ضمن هذا الوعاء ضغط إضافي ناتج عن ارتفاع السائل، هذا الضغط يعاكس ضغط الحلول ليمنع مرور المذيب إلى المحلول، وعندما يتساوى الضغطان يتوقف الحلول ويحصل التوازن بين المحلول والمذيب. وقد وجد أن الضغط الحلولي يتناسب طردا مع تركيز المحلول عند درجة حرارة ثابتة، ويتناسب طردا مع درجة الحرارة المطلقة عند تركيز ثابت، لذلك فهو يعطى بالعلاقة:

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

حيث π - الضغط الحلولي وله نفس واحدة الضغط، R – ثابت الغازات العام 0.082، n – عدد الجزيئات الغرامية من المادة المذابة، V – حجم المحلول.

7-التوازن الشاردي Ionic Equilibrium

7-1- الحموض والأسس Acids and Bases

اعتمدت المفاهيم الأولى للحموض والأسس على الملاحظات التجريبية لمحاليلها المائية، فعرفت الحموض على أنها مواد ذات طعم حامضي تتفاعل مع المعادن وبعض الخامات الطبيعية المعدنية وتحول لون عباد الشمس إلى اللون الأحمر وتعدل الأسس. أما الأسس فهي مواد لها مذاق صابوني وتكوي الجلد وتلون عباد الشمس باللون الأزرق وتعدل الحموض.

ثم تسلسلت هذه المفاهيم مع تطور العلوم وتطور بنية المادة ثم الذرة.

مفهوم أرينيوس: اعتمد أرينيوس في مفهومه للحموض والأسس على تشرد هذه المواد في محاليلها المائية.

فالحمض هو كل مادة تحرر البروتون H^+ عند ذوبانه في الماء:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

والأساس هو كل مادة تحرر الشاردة OH^- عند ذوبانها في الماء:

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

وقد سمح هذا المفهوم بتفسير خواص الحموض والأسس في المحاليل المائية ولكنه لم يكن كافيا للأسباب التالية:

1- محدد في مذيب واحد هو الماء.

2- لا يأخذ بعين الاعتبار تأثير الماء على الشاردة H^+ التي لها ميول للارتباط بجزيء ماء.

3- يوجد العديد من المركبات في المحاليل المائية لها خواص أساسية ولا تحتوي على شاردة الهيدروكسيل OH^-.

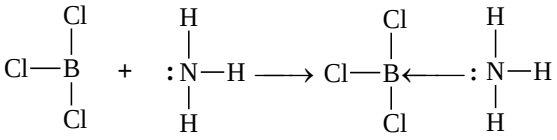
لذلك أجري تعديل على هذا المفهوم بحيث يأخذ بعين الاعتبار تأثير الماء على الشوارد في المحاليل المائية، وهكذا أصبح الحمض هو كل مادة تعطي عند ذوبانها في الماء شوارد الهيدروجين الممهة H^+_{eq}، وأبسط صيغة لها H_3O^+ (شاردة الهيدرونيوم)، والأساس هو كل مادة تعطي عند ذوبانها في الماء الشاردة OH^-_{eq} الممهة.

مفهوم برونستد – لوري 1923: يعرف الحمض وفق هذا المفهوم بأنه المادة المانحة للبروتونات، أما الأساس فهو المادة الآخذة للبروتونات. ويطبق هذا المفهوم بشكل عام على المحاليل المائية وغير المائية، أي أنه لا يتعلق بطبيعة المذيب، أما تفاعل تعديل حمض مع أساس فما هو إلا عملية نقل بروتون من الحمض إلى الأساس.

مفهوم لويس 1938: عرف لويس الحمض على أنه آخذ للإلكترونات، وعلى هذا فكل جزيء أو شاردة تقبل زوج إلكتروني من جزيء أو شاردة أخرى، وتسمى هذه الحموض بحموض لويس، على حين فإن كل جزيء أو شاردة تستطيع منح زوج إلكتروني إلى جزيء أو شاردة أخرى تسمى: أساس لويس. وتفاعل تعديل حمض مع أساس حسب هذا المفهوم هو تقبل الحمض لزوج إلكتروني مقدم من الأساس، وبالتالي تشكل رابطة مشتركة تساندية:

$$H_2O: + H^+ \longrightarrow H_3O^+$$

$$H^+ + :NH_3^+ \longrightarrow NH_4^+$$



يمكن اعتبار كل الشوارد الموجبة حموض لويس، وتفاعلات تشكل الشوارد الممهة أو المعقدة هي تفاعل حمض مع أساس.

$$Co^{2+} + 6H_2O \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+}$$

$$Ni^{2+} + 6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+}$$

$$Fe^{2+} + 6CN^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

يجب أن يحتوي حمض لويس (مستقبل الإلكترونات) على مدار أو مدارات فارغة لاستقبال الأزواج الإلكترونية الممنوحة من الأساس الحاوي بدوره في طبقته الأخيرة على زوجا أو أزواجا إلكترونية يقدمها للحمض.

خواص الماء الحمضية – الأساسية

كما نعلم، يعتبر الماء محلا مثاليا، وإحدى صفاته الخاصة تتمثل في قدرته على القيام بدور الحمض أو الأساس..

يقوم الماء بدور الأساس عند تفاعله مع الحموض مثل حمض كلور الماء أو حمض الخل، وبدور الحمض عند تفاعله مع الأسس مثل الأمونيا.

بما أن الماء الكتروليت ضعيف جدا، لذلك فهو موصل رديء للتيار الكهربائي، ومع ذلك يتشرد بمقدار قليل جدا.

8-درجة الحموضة ومفهوم الـpH

يتشرد الماء وفق المعادلة التالية:

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

وبشكل مبسط يمكن أن تكتب بالشكل:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

ومنه فإن ثابت تشرد الماء (ثابت توازن) يعطى بالعلاقة:

$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.8\times10^{-16}$$

وقيمته هذه قيمة تجريبية عند الدرجة 25 °C.

وبما أن تشرد الماء ضعيف كما هو ملاحظ من قيمة الثابت فإن تركيز الماء المتبقي $[H_2O]$ كبير جدا لذلك يمكن اعتباره ثابتا، ومنه فإن:

$$K_c[H_2O] = [H^+]\cdot[OH^-]$$

فعند أخذ ليتر من الماء وجد أن $[H_2O]$ = 55.56 M، وبالتعويض نجد أن:

$$[H^+]\cdot[OH^-] = 55.56\times1.8\times10^{-16}$$
$$K_w = [H^+]\cdot[OH^-] = 1\times10^{-14}$$

يدعى K_w بالجداء الشاردي للماء وقيمته ثابتة عند درجة حرارة محددة.

في المحلول المعتدل تتساوى تراكيز H^+ و OH^- عند الدرجة 25 °C، ويكون:

$$[H^+] = [OH^-] = 1\times10^{-7} \quad ion\cdot g/l$$

وبما أن قيمة K_w ثابتة وتساوي 1×10^{-14} فإنه عندما يكون تركيز $[H^+]$ أكبر من 1×10^{-7} في محلول فإن التركيز $[OH^-]$ لا بد أن يكون أصغر من 1×10^{-7} والعكس صحيح أيضا، وذلك بحيث يبقى الجداء $[H^+]\cdot[OH^-]$ ثابتا ومساويا 1×10^{-14}. ولتسهيل التعامل مع هذه القيم الصغيرة (الأس السالب للعشرة) تم اقتراح أخذ اللوغاريتم العشري لهذه القيم مضروبا بإشارة السالب. ورمز لهذه القيمة بالرمز p، أي $p = -\log$، وبأخذ اللوغاريتم السالب لقيمة K_w نجد:

$$pK_w = -\log K_w = 14$$

أي أن:

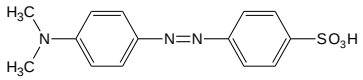
$$pK_w = pH + pOH = 14$$

حيث

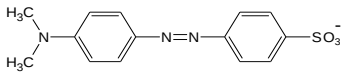
$$pH = -\lg[H^+] \;;\; pOH = -\lg[OH^-]$$

وهكذا يمكن التعبير عن درجة الحموضة بأرقام موجبة محصورة بين الصفر و14.

يمكن قياس pH المحلول بدقة باستخدام مقياس يدعى $pH-$Meter مزود بمسريين (مسرى الزجاج ومسرى مقارنة) ، كما يمكن قياسه اعتمادا على المشعرات الملونة indicators وهي عبارة عن حموض أو أسس عضوية ضعيفة ويختلف لونها باختلاف الوسط، فمثلا مشعر الهليانتين يكون لونه أحمرا في الوسط الحمضي ويوجد بشكل غير متشرد وصيغته هي:



ويكون لونه اصفرا في الوسط القلوي ويوجد بالشكل المتشرد:



وهذه الطريقة في قياس الـpH غير دقيقة تماما.

يبين الجدول التالي بعض المشعرات ودرجة الـpH التي يتغير عندها لون هذه المشعرات.

بعض المشعرات ودرجة الـ*pH* التي يتغير عندها لون هذه المشعرات.

المشعر	مجال تغير الـpH مع الألوان		
أصفر الميتيل	أصفر	2.9 – 4.0	أحمر
الهليانتين	أصفر	3.1 – 4.4	أحمر
أزرق البرومو فينول	أزرق	3.0 – 4.6	أصفر
أخضر البرومو كريزول	أزرق	3.8 – 5.4	أصفر
أحمر الميتيل	أصفر	4.2 – 6.2	أحمر
أحمر البرومو فينول	أحمر	5.2 – 6.8	أصفر
أزرق البرومو تيمول	أزرق	6.0 – 7.6	أصفر
أحمر الفينول	أحمر	6.4 – 8.0	أصفر
عباد الشمس	أزرق	5.0 – 8.0	أحمر
أحمر الكريزول	أحمر	7.2 – 8.8	أصفر
$\alpha-$ نفتول فتالين	أخضر	7.3 – 8.7	وردي
أزرق التيمول	أزرق	8.0 – 9.6	أصفر

فينول فتاليئين	وردي	8.0 – 9.9	عديم اللون
تيمول فتاليئين	أزرق	9.3 – 10.5	عديم اللون
أزرق الأليزارين	أحمر	10.1 – 12.0	أصفر

مثال: احسب تركيز كل من $[H^+]$ و $[OH^-]$ في محلول قيمة الـ*pH* فيه 3.2.

الحل:

$$pH = 3.2 = -\lg[H^+]$$
$$[H^+] = 10^{-3.2} = 6.3\times10^{-4}\ \ ion\cdot g/l$$
$$[H^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$$
$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{6.3\times10^{-4}} = 1.6\times10^{-11}\ ion\cdot g/l$$

أو بشكل آخر:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 3.2 = 10.8$$
$$pOH = 10.8 = -\lg[OH^-]$$
$$[OH^-] = 10^{-10.8} = 1.6\times10^{-11}\ ion\cdot g/l$$

9-المحاليل الموقية The Buffer

هي المحاليل التي تحد من تغيرات قيمة الـ*pH* في مزيج ما لدى إضافة كميات محددة من حمض أو أساس. ولهذه المحاليل أهمية كبيرة في كثير من التفاعلات الكيميائية والأوساط الحيوية التي تتطلب قيمة محددة وثابتة لدرجة حموضة الوسط.

المحاليل الواقية عبارة عن مزيج لحمض ضعيف مع أحد أملاحه أو مزيج لأساس ضعيف مع أحد أملاحه. نوضح فيما يلي ماهية هذين النوعين من المحاليل الموقية والعلاقات التي تحدد قيمة الـ*pH* في كل منها.

10 – 1-المحلول الواقي الناتج عن حمض ضعيف مع أحد أملاحه

وهي عبارة عن محاليل ناتجة عن مزج محلول حمض ضعيف مع أحد أملاحه الناتجة من أساس قوي: مثل: حمض الخل CH_3COOH، وملحه خلات الصوديوم CH_3COONa، التي تحافظ على ثبات قيم pH الوسط الموجودة فيه. يفسر سلوك المحاليل الموقية الحمضية على النحو التالي:

$$CH_3COOH \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} CH_3COO^- + H^+$$

$$CH_3COONa \xrightarrow{3} CH_3COO^- + Na^+$$

- إذا أضيف إلى هذا المحلول الموقي الحمضي حمض كلور الماء HCl (حمض قوي تام التأين)، والذي يتشرد ويعطي شوارد جديدة هيدروجينية H^+ حمضية في الوسط:

$$HCl \xrightarrow{4} H^+ + Cl^-$$

يقاوم المحلول الموقي هذه الشوارد H^+ الجديدة الناتجة من التفاعل (4)، بحيث تتفاعل مع شوارد الخلات الناتجة من التفاعل (3)، وسينزاح التوازن في تشرد الحمض الضعيف بالاتجاه (2)، إلى أن تنتهي شوارد H^+ من التفاعل (4)، وبهذا يكون المحلول قد حافظ تقريباً على تركيزالشوارد الهيدروجينية الأولية من التفاعل (1).

- أما عندما يضاف إلى هذا المحلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH الأساس القوي، الذي يتشرد، ويعطي شوارد هيدروكسيلية OH^-قلوية جديدة في الوسط:

$$NaOH \xrightarrow{5} Na^+ + OH^-$$

يقاوم المحلول الموقي هذه الشوارد OH^-الناتجة من التفاعل (5)، بحيث تتفاعل مع شوارد الهيدروجين H^+ الناتجة من التفاعل (1)، وينتج جزيئات الماء، إلى أن تنتهي شوارد الهيدروكسيل الجديدة، وسينزاح التوازن في تشرد الحمض الضعيف بالاتجاه (1). وبهذا يكون المحلول حافظ تقريباً على تركيزشوارده الهيدروجينية الأولية.

10-2-المحلول الواقي الناتج عن أساس ضعيف مع أحد أملاحه

وهي عبارة عن محاليل ناتجةعن مزج محلول أساس ضعيف من أحد أملاحه الناتجة من حمض قوي، مثل: هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH، وملحه كلوريد الأمونيوم NH_4Cl، التي تحافظ على ثبات قيم *pOH* الو سط الموجودة فيه. يفسر سلوك المحاليل الموقية الأساسية على النحو الآتي:

$$NH_4OH \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \xrightarrow{3} NH_4^+ + Cl^-$$

يضاف إلى هذا المحلول الموقي القلوي حمض كلور الماء (HCl) (الحمض القوي)، الذي يتشرد ويعطي شوارد جديدة هيدروجينية H^+ حمضية في الوسط:

$$HCl \xrightarrow{4} H^+ + Cl^-$$

يقاوم المحلول الموقي هذه الشوارد H^+ الجديدة الناتجة من التفاعل (4)، بحيث تتفاعل شوارد OH^- من التفاعل (1) مع هذه الشوارد الجديدة ، وتشكل جزيئات الماء، وسينزاح التوازن بالاتجاه (1)، إلى أن تنتهي شوارد H^+ من التفاعل (4)، وبهذا يكون المحلول قد حافظ على الشوارد الهيدروكسيل OH^- الأولية. يضاف إلى هذا المحلول الموقي القلوي هيدروكسيد الصوديوم NaOH الأساس القوي، الذي يتشرد، ويعطي شوارد هيدروكسيلية OH^- جديدة في الوسط:

$$NaOH \xrightarrow{5} Na^+ + OH^-$$

يقاوم المحلول الموقي هذه الشوارد OH^- الناتجة من التفاعل (5)، بحيث تتفاعل مع شوارد الأمونيوم NH_4^+ الناتجة من التفاعل (3)، وتؤدي إلى انزياح التوازن في الاتجاه (2)، إلى أن تنتهي هذه الشوارد الجديدة، وبهذا يكون المحلول الموقي قد حافظ على شوارد الهيدروكسيل OH^- الأولية

- يفضل عادة استخدام محاليل الواقية بتراكيز عالية من أجل زيادة سعتها الواقية، وذلك لأن مقاومة المحلول الواقي لتغيرات الـ*pH* تزداد بزيادة تركيز مكوناته.
- كما تجدر الإشارة إلى أن مجال السعة الواقية يكون أعظمية عندما يحتوي المحلول الواقي على تراكيز متساوية من الحمض الضعيف مع أحد أملاحه، أو الأساس الضعيف مع أحد أملاحه.

10- حلمهة الأملاح Salts hydration

الحلمهة هي التفاعلات المتبادلة بين شوارد الملح (شوارد موجبة غير شوارد الهيدروجين وشوارد سالبة غير شوارد الهيدروكسيل) وبين شوارد الماء H^+ و OH^- ، حيث تتغير درجة الحموضة *pH* نتيجة لذلك، وتلعب عملية الحلمهة دورا هاما في الكيمياء أثناء عمليات التحليل كما أن معرفة قيمة الـ*pH* لكثير من الأملاح تعتمد على حلمهتها. إن ذوبان الأملاح يؤدي إلى حدوث توازن في المحلول وذلك حسب طبيعة الملح، وتقسم الأملاح إلى:

1- ملح ناتج عن حمض قوي مع أساس قوي مثل NaCl و KNO_3.

2- ملح ناتج عن حمض قوي مع أساس ضعيف مثل NH_4Cl.

3- ملح ناتج عن حمض ضعيف مع أساس قوي مثل CH_3COONa.

4- ملح ناتج عن حمض ضعيف مع أساس ضعيف مثل CH_3COONH_4.

11- معايرة حمض – أساس

تعتبر معايرة حمض – أساس من أهم طرائق التحليل الكيميائي، وبواسطتها نستطيع تعيين كمية حمض ما مثلا بإضافة كمية مكافئة من أساس أو العكس. تقوم هذه المعايرة في مبدئها على معرفة النقطة التي تصبح عندها كمية الحمض مكافئة لكمية الأساس أو العكس. في نقطة التكافؤ هذه قد لا نحصل على محلول معتدل، وذلك تبعا لطبيعة الملح المتشكل، ولذا نميز في المعايرة الحالات الأربع التالية: معايرة (حمض قوي – أساس قوي)، معايرة (حمض ضعيف – أساس قوي)، معايرة (حمض قوي – أساس ضعيف) ومعايرة (حمض ضعيف – أساس ضعيف).

تفاعلات الأكسدة والإرجاع

Oxidation and Reduction

1- مقدمة Introduction.

التفاعل الكيميائي عبارة عن فصم روابط وتشكيل روابط جديدة، بحيث يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية بشكل عام إلى مجموعتين:

1- تفاعلات التبادل الشاردي: وهي التفاعلات التي لا يرافقها تبادل في الإلكترونات بين أطراف التفاعل الكيميائي بشكل كلي أو جزئي، مثال ذلك تفاعلات الترسيب، والحلمهة الشاردية، وتفاعلات التعديل، وتشكل المعقدات، والمعادلات الآتية توضح ذلك:

I- تفاعلات الترسيب مثل:

$$AgNO_3 + HCl \longrightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$$

II- تفاعلات الحلمهة مثل:

$$CH_3COONa + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

III- تفاعلات التعديل:

$$H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$$

IV- تفاعلات تشكل المعقدات:

$$[Fe(SCN)_6]^{3-}\ Fe^{3+} + 6SCN^- \longrightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

V.تفاعلات انطلاق غاز :

$$CaCO_3 + HC\ell \longrightarrow CaC\ell + CO_2 + H_2O$$

2- تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

إن تفاعل الأكسدة والإرجاع، هو تحول كيميائي، يتم فيه انتقال الإلكترونات بين العناصر بشكل كامل، أو جزئي، ويترافق بتغير رقم الأكسدة لهذه العناصر.

تعرف الأكسدة بأنه التفاعل الذي ينتج عنه ضياع إلكترون، أو خسارته أو أكثر، ويترافق بإرتفاع رقم الأكسدة.

أما الإرجاع فهو التفاعل الذي ينتج عنه اكتساب الإلكترونات، ويترافق بانخفاض رقم الأكسدة.

لا يمكن أن يحدث في التحول الكيميائي تفاعل أكسدة دون حدوث تفاعل إرجاع، أي أن حدوث أحدهما مرتبط بحدوث الآخر؛ ولذلك سمي هذا النوع من التفاعلات تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

2-1- المفهوم القديم للأكسدة والإرجاع:

يعتمد هذا المفهوم على فكرة الأكسدة بالأوكسجين.فتكون

الأكسدة: عبارة عن التفاعل مع الأوكسجين، والإرجاع :عبارة عن فقدان الأوكسجين.

ولقد تم توسيع هذا المفهوم على الهيدروجين باعتباره العنصر المضاد للأوكسجين بحيث يصبح المفهوم على الشكل الآتي:

الأكسدة :عبارة عن إضافة الأوكسجين أو نزع الهيدروجين

الإرجاع :عبارة عن نزع الأوكسجين أو إضافة الهيدروجين.

مثال:

أكسدة: $C + O_2 \longrightarrow CO_2$

إرجاع: $H_2O \longrightarrow H_2 + ½\ O_2$

والمؤكسد هو المركب الذي يعطي الأكسجين والمرجع هو المركب الذي يأخذ الأكسجين من المركبات الأخرى:

أكسدة وإرجاع : $Cu0 + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$

مرجع مؤكسد

- ثم عمم على بقية العناصر بحيث أصبح:

الأكسدة: عبارة عن إضافة عنصر ذي كهرسلبية عالية أو نزع عنصر ذي كهرسلبية منخفضة.

الإرجاع: عبارة عن نزع عنصر ذي كهرسلبية عالية، أو إضافة عنصر ذي كهرسلبية منخفضة

أمثلة:

$Zn + Cl_2 \longrightarrow ZnCl_2$	أكسدة الزنك
$Cu_2O \longrightarrow CuO + Cu$	أكسدة أكسيد النحاسي
$S + Cu \longrightarrow CuS$	إرجاع الكبريت
$PCl_5 \longrightarrow PCl_3 + Cl_2$	إرجاع الفوسفور

يمكن القول إن العناصر التي تملك كهرسلبية عالية تعتبر مؤكسدات مثل الهالوجينات، والعناصر التي تملك كهرسلبية منخفضة تعتبر مرجعات مثل العناصر القلوية، ويمكن الأخذ بعين الاعتبار القوة النسبية للكهرسلبية، فعنصر من الهالوجينات يمكن أن يكون مؤكسدا وآخر مرجعا عندما يكون الأول أكثر كهرسلبية.

مثل: $Cl_2 + 2HBr \longrightarrow 2HCl + Br_2$

في هذه الحالة يجب تجنب إعطاء صفة المؤكسد، أو المرجع لعنصر؛ لأنه يمكن أن يؤدي الدورين معاً.

أما تعريف تفاعلات الأكسدة والإرجاع حسب المفهوم الحديث تم بعد معرفة بنية الذرة بشكل جيد وربط مفهوم الأكسدة والإرجاع بالحركات الإلكترونية بين الذرات.

فعرفت الأكسدة بأنها فقدان الإلكترونات (ارتفاع في الشحنة)، أما الإرجاع فهو كسب الإلكترونات (انخفاض في الشحنة).

وعلى هذا الأساس فالجسم الذي يكتسب إلكترونات هو مؤكسد لأنه يؤكسد الجسم الذي يتفاعل معه (يأخذ منه إلكترونات). أما الجسم الذي يفقد إلكترونات فهو مرجع لأنه يرجع الجسم الذي يتفاعل معه (يعطيه إلكترونات)، فمثلا:

$$2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$$

$$\text{مرجع} \quad Na \xrightarrow{\text{أكسدة}} Na^+$$

$$\text{مؤكسد} \quad Cl_2 \xrightarrow{\text{إرجاع}} 2Cl^-$$

وكذلك التفاعل:

$$2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

إن Cl2 مؤكسد قادر على سحب إلكترونات من الشاردة Fe^{+2}، أما الشاردة Fe^{+2} فهي قادرة على إعطاء إلكترون للكلور فهي مرجعة:

$$\text{مرجع} \quad 2Fe^{2+} \xrightarrow{\text{أكسدة}} 2Fe^{3+} + 2e^-$$

$$\text{مؤكسد} \quad 2e^- + Cl_2 \xrightarrow{\text{إرجاع}} 2Cl^-$$

$$2Fe^{2+} + Cl_2 \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-$$

يمثل التفاعل الأخير التفاعل الكلي بشكله الشاردي. وكذلك تفاعل غاز الكلور أو غاز الأكسجين مع معدن التوتياء:

$$\underset{\text{مرجع}}{Zn} + \underset{\text{مؤكسد}}{Cl_2} \longrightarrow ZnCl_2 \ (Zn^{2+}, 2Cl^-)$$

$$\underset{\text{مرجع}}{Zn} + \underset{\text{مؤكسد}}{\tfrac{1}{2}O_2} \longrightarrow ZnO \quad (Zn^{2+}, O^{2-})$$

2-2-رقم الأكسدة أو حالات الأكسدة: Oxidation Number

إن رقم الأكسدة أو عدد الأكسدة لذرة أو جزيء هو الشحنة الظاهرية لكل منهما، يأخذ هذا العدد رقماً صحيحاً أو كسرياً، موجباً أو سالباً، أو يكون صفراً.

فعندما يكون رقم الأكسدة سالباً، فهذا يعني أن الذرة أو الشاردة تمتلك عدداً من الإلكترونات، يزيد على العدد الإلكتروني للذرة الحرة.

وعندما يكون موجباً فإن الذرة تحتوي عدداً إلكترونياً أقل مما لو كانت الذرة في الحالة الحرة المعتدلة، وهذا ينطبق بشكل واضح على الذرات في مركباتها الشاردية، أما في حالة المركبات المشتركة، حيث تتم المشاركة الإلكترونية بين الذرات، فإن رقم الأكسدة لهذه الذرات يحدد بالاعتماد على كهرسلبية العناصر. فعندما تتشارك ذرتان على زوج إلكتروني رابط، فإن الذرة الأكثر كهرسلبية تجذب الإلكترونات نحوها بشكل أكبر، وهذا يعني أنّ الزوج الإلكتروني ينسب إلى الذرة الأكثر كهرسلبية. ولحساب رقم أكسدة عنصر ما في مركب معين تتبع القواعد العامة الآتية:

1.عدد أكسدة أي عنصر في حالته العنصرية الحرة (ذرات أوجزيئات أو معقدة) يساوي الصفر, كما هو الحال في H_2, P_4, S_8, Fe, Cl_2 ...

2-في الشوارد البسيطة (ترجع إلى ذرة واحدة فقط) يكون رقم الأكسدة مساويا لشحنة الشاردة. فرقم أكسدة الشاردة $C\ell^-$ يساوي -1, ورقم أكسدة الشاردة S^{2-} يساوي +2, ولـ Zn^{2+} يساوي +2, ولـ Al^{3+} يساوي+3.

وإذا تذكرنا أن عناصر المعادن القلوية تشكل فقط شوارد أحادية الشحنة الموجبة، فإن رقم أكسدة كل منها في أي مركب من مركباتها يساوي +1 مثل Na^+ . وكذلك فإن شوارد المعادن القلوية الترابية هي شوارد ثنائية الشحنة الموجبة، لذلك فإن أرقام أكسدتها في جميع مركباتها تساوي +2 مثل Mg^{2+}.

3-رقم أكسدة الهيدروجين يساوي +1 في جميع مركباته ما عدا في الهيدريدات المعدنية فيكون رقم أكسدته -1، حيث يكون المعدن في هذه الهيدريدات أكثر كهرجابية من الهيدروجين فتبدو كل ذرة هيدروجين وقد شحنت بشحنة ظاهرية سالبة -1 بسبب الإلكترونات المقدمة لها من ذرات المعدن.

4-رقم أكسدة الأكسجين يساوي -2 في جميع مركباته ما عدا فوق الأكاسيد peroxides مثل H_2O_2 و Na_2O_2 حيث يكون رقم الأكسدة في هذه المركبات -1 . أما في مركباته مع الفلور مثل OF_2 فيأخذ رقم الأكسدة +2 لأن الفلور أكثر كهرسلبية من الأكسجين.

5-يكون مجموع أرقام الأكسدة لجميع الذرات مساويا للصفر في الجزيئات المعتدلة.

6-يكون مجموع أرقام الأكسدة لجميع الذرات مساويا لشحنة الشاردة في الشوارد المؤلفة من أكثر من ذرة واحدة.كما في SO_4^{2-}، و NO_3^- ، و $C0_3^{2-}$، إلخ ، يكون عدد الأكسدة مساوياً لشحنة الشاردة.

أمثلة على حساب الأكسدة:

رقم أكسدة الكربون في CH_4: $X + 4 = 0 \Rightarrow X = -4$

رقم أكسدة الكربون في C_2H_4: $2X + 4 = 0 \Rightarrow X = +2$

رقم أكسدة الكلور في $HClO_4$: $1 + X + (-2 \times 4) = 0 \Rightarrow X = +7$

رقم أكسدة الكبريت في SO_4^{2-} : $X + (-2 \times 4) = -2 \Rightarrow X = +6$

رقم أكسدة المنغنيز في MnO_4^-: $X + (-2 \times 4) = -1 \Rightarrow X = +7$

مثال: احسب رقم أكسدة المنغنيز في برمنغنات البوتاسيوم KMnO4.

الحل:

$$K^{+} + Mn^{?+} + 4O^{2-} \Rightarrow (+1) + Mn^{?+} + 4(-2) = 0 \Rightarrow$$
$$Mn^{?+} - 7 = 0 \Rightarrow Mn^{?+} = +7$$

مما سبق يمكن القول: إنّ رقم الأكسدة هو عدد الإلكترونات التي يضعها العنصر في الارتباط مع العناصر الأخرى فقط وإنَّ تغير رقم الأكسدة للعناصر في التفاعلات الكيميائية يدلُّ على حدوث تفاعل أكسدة وإرجاع، وإن:

- الارتفاع في رقم الأكسدة دليل على حدوث أكسدة.

- الانخفاض في رقم الأكسدة دليل على حدوث إرجاع.

2-3-الفرق بين عدد الأكسدة والتكافؤ Difference Between Oxidation Number and Valance

1-يدل التكافؤ الكيميائي على إمكانية ارتباط ذرة بغيرها وهو إما أن يقاس بعدد الروابط الفردية التي تستطيع الذرة تشكيلها، أو بعدد ذرات الهيدروجين التي يمكن أن تتحد مع هذه الذرة. ولا يسبق هذا العدد بأية إشارة، ولكن رقم الأكسدة يأخذ إشارة موجبة أو سالبة، فمثلا في الماء يكون تكافؤ الأكسجين 2 ورقم أكسدته -2 في حين يكون تكافؤ الأكسجين 2 وعدد أكسدته -1في الماء الأكسجيني H_2O $(H-O-O-H)$. وفي الشاردة H_3O^{+}يكون رقم أكسدة الأكسجين -2 بينما تكافؤه 3 .

2- لا يعطي عدد الأكسدة أية فكرة عن التوزع الحقيقي للإلكترونات بين الذرات، وإنما يدل على الشحنة الظاهرية.

3- إن التكافؤ يأخذ دوماً أعداداً صحيحة، بينما رقم الأكسدة قد يأخذ أعداداً كسرية، وهو يحمل دائماً إشارة سالبة أو موجبة، أو أن يكون صفراً كما أشرنا سابقاً.

2-4-موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع: Polancing Oxidation – Reduction Reaction

تعني الموازنة تطبيق قانون حفظ الكتلة وقانون حفظ الشحنة على طرفي المعادلة الممثلة للتفاعل المدروس، وذلك بعد كتابة صيغ المواد الداخلة والمواد الناتجة عنه بشكل صحيح. ولموازنة تفاعل أكسدة – إرجاع نتبع الخطوات التالية:

1) تحديد العناصر التي تأكسدت والعناصر التي أرجعت.

2) كتابة تفاعلين نصفيين منفصلين لكل من عمليتي الأكسدة والإرجاع.

3) موازنة عدد جميع الذرات في طرفي كل من التفاعلين النصفيين (موازنة الكتلة).

4) موازنة الشحنة في طرفي كل من التفاعلين النصفيين.

5) جمع التفاعلين النصفيين بعد ضربهما بعدد مناسب بحيث يتساوى عدد الإلكترونات فيهما فلا تظهر في التفاعل النهائي، ولدي ظهور مواد متماثلة في طرفي المعادلة النهائية تختزل مع بعضها.

6) تكتب معادلة التفاعل النهائية بشكلها الجزيئي وتكون حتما موزونة وإلا كان هناك خطأ مرتكب في إحدى المراحل المتبعة أثناء الموازنة.

تقسم معادلات الأكسدة والإرجاع إلى أربعة أقسام وذلك تبعا لطريقة موازنتها:

2-5- موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع التي تتم على شوارد بسيطة(غير معقدة)

في هذه الحالة لا علاقة لطبيعة الوسط (حمضيا أو قلويا) في موازنة هذا النوع من المعادلات، حيث تعدل المعادلة بتطبيق مبدأ حفظ الكتلة والشحنة على المعادلتين الممثلتين للتفاعلين النصفيين للأكسدة والإرجاع، ثم جمع هالتين المعادلتين للحصول على المعادلة النهائية الموزونة.

مثال: $FeCl_2 + SnCl_4 \longrightarrow FeCl_3 + SnCl_2$

نكتب معادلتي التفاعلين النصفيين:

$$Fe^{2+} \xrightarrow{\text{أكسدة}} Fe^{3+}$$
$$Sn^{4+} \xrightarrow{\text{إرجاع}} Sn^{2+}$$

نوازن الشحنة لأن الذرات موزونة:

$$Fe^{2+} \xrightarrow{\text{أكسدة}} Fe^{3+} + e^- \quad |\times 2$$
$$2e^- + Sn^{4+} \xrightarrow{\text{إرجاع}} Sn^{2+} \quad |\times 1$$
$$2Fe^{2+} + Sn^{4+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + Sn^{2+}$$

المعادلة الشاردية

تكتب المعادلة الجزيئية بإضافة الشوارد التي لم تخضع لتغيرات في أرقام أكسدتها:

$$2FeCl_2 + SnCl_4 \longrightarrow 2FeCl_3 + SnCl_2$$

أما في تفاعلات الأكسدة والإرجاع التي تتم على شوارد معقدة(SO_4^{2-} , MnO_4^- ,....) فإن طريقة الموازنة تختلف باختلاف طبيعة الوسط (حمضيا أو قلويا).

2-6- قواعد موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع في وسط حمضي.

حالة الشوارد المعقدة في الوسط الحمضي مثل: $Cr_2O_7^{-2}, MnO^{4-}, SO_4^{-2}$ نتبع الخطوات الاتية :

1. نحدد الجسم المؤكسد، والجسم المرجع، وعدد أكسدة كل منهما.

2. نكتب المعادلتين النصفيتين للشوارد أو الجزيئات بالشكل الموجودة فيه في وسط التفاعل، فمثلا تكتب صيغة شاردة البرمنغنات كما هي في تفاعلها النصفي بالشكل MnO_4^-وليس بالشكل Mn^{+7} وكذلك صيغة الماء الأكسجيني بالشكل H_2O_2 وليس بالشكل O^{2-}.

3-توازن جميع الذرات في طرفي كل تفاعل نصفي ما عدا الأوكسجين والهيدروجين.

4-لموازنة الأكسجين: يضاف إلى الطرف الفقير بالأكسجين عدد من جزيئات الماء يساوي عدد ذرات الأوكسجين الناقصة.

5-لموازنة الهيدروجين: يضاف إلى الطرف الفقير بالهيدروجين عدد من الشوارد H^+ يساوي إلى عدد ذرات الهيدروجين الناقصة.

6-لموازنة الشحنة: يطبق قانون حفظ الشحنة، حيث يضاف إلى الطرف الفقير بالشحنة السالبة عدد من الإلكترونات يعادل شحنة (بالقيمة الجبرية) الطرف الأخر، كي تتساوى شحنتا طرفي التفاعل.

7-للمساواة بين عدد الإلكترونات في معادلتي الأكسدة والإرجاع يضرب التفاعلان النصفيان بالأعداد المتعاكسة للإلكترونات.

8-للحصول على المعادلة الشاردية الكلية الموزونة للأكسدة والإرجاع يجمع التفاعلان النصفيان جمعا جبريا.

9-تكتب المعادلة الشاردية بالشكل الجزيئي وذلك بإضافة الجذور والشوارد الناقصة (التي لم تخضع لتغيرات في أرقام أكسدتها).

مثال -1موازنة تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع كبريتات الحديدي بوسط حمضي:

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

1- نكتب المعادلة النصفية للأكسدة ونوازنها حسب قواعد الموازنة:

- موازنة الشحنة: $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$

2-نكتب المعادلة النصفية للإرجاع ونوازنها أيضا حسب المراحل التالية:

- المعادلة النصفية $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$

- موازنة الأكسجين لأن ذرة المنغنيز موزونة

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

- موازنة الهيدروجين $MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

- موازنة الشحنة $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

3-نجمع التفاعلين النصفيين بعد ضرب تفاعل الأكسدة بـ(5)، وذلك لتحقيق التساوي بين عدد الإلكترونات في التفاعلين النصفيين واختصارها من التفاعل الكلي.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \quad |\times 5$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad |\times 1$$
$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$ المعادلة الشاردية

المعادلة الجزيئية:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

مثال-2 موازنة تفاعل ثاني كرومات البوتاسيوم مع كلور الصوديوم في وسط حمضي:

$$K_2Cr_2O_7 + NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Cl_2 + Na_2SO_4 + \\ + K_2SO_4 + H_2O$$

1-نكتب المعادلة النصفية للأكسدة ونوازنها حسب قواعد الموازنة المشروحة سابقا:

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

2-نكتب المعادلة النصفية للإرجاع ونوازنها:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

3-نجمع التفاعلين بعد ضرب المعادلة النصفية للأكسدة بـ(6) و المعادلة النصفية للإرجاع بـ(2) من أجل المساواة بين أعداد الإلكترونات في المعادلتين النصفيتين واختصارها(ضربنا الأولى بـ(3) والثانية بـ(1) لأن النسبة 3/1 هي نفس النسبة 6/2):

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \quad |\times 3$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad |\times 1$$

- المعادلة الشاردية $6C\ell + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 3C\ell_2 + 2\,Cr^{3+} + 7H_2O$

المعادلة الجزيئية:

$$6NaCl + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \longrightarrow 3Cl_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + \\ + K_2SO_4 + 7H_2O$$

2-7-موازنةتفاعلات الأكسدة والإرجاع في وسط قلوي

تتم الموازنة في هذه الحالة بنفس الطريقة التي اتبعناها في الموازنة في وسط حمضي باختلاف موازنة الأكسجين والهيدروجين، بحيث نضيف إلى الطرف الغني بالأكسجين عددا من جزيئات الماء يساوي الفرق بين عدد الأوكسجين في طرفي المعادلة وإلى الطرف الآخر ضعف العدد من شوارد OH^- ونضيف إلى الطرف الفقير بالهيدروجين عددا من جزيئات الماء يساوي الفرق في عدد ذرات الهيدروجين بين طرفي المعادلة وإلى الطرف الآخر نفس العدد من شوارد OH^-.

مثال (1): موازنة التفاعل بين معدن الألمنيوم ونترات الصوديوم في وسط قلوي:

$$A\ell + NaNO_3 + NaOH + H_2O \longrightarrow NaA\ell O_2 + NH_3$$

1- نكتب التفاعل النصفي للأكسدة ونوازنه حسب الخطوات التالية:

$$Al \longrightarrow AlO_2^-$$

-نوازن الأكسجين باعتبار أن ذرات الألمنيوم موزونة لذلك نضيف إلى الطرف الغني بالأكسجين (اليميني)$2H_2O$ وإلى الطرف الأخر (اليساري) $4OH^-$:

$$Al + 4OH^- \longrightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

-الهيدروجين موزونة في هذه المعادلة النصفية.

-نوازن الشحنة:

$$Al + 4OH^- \longrightarrow AlO_2^- + 2H_2O + 3e^-$$

2- نكتب المعادلة النصفية لتفاعل الإرجاع:

$$NO_3^- \longrightarrow NH_3$$

نوازن الأكسجين باعتبار أن ذرات الآزوت موزونة لذلك نضيف إلى الطرف الغني بالأكسجين (اليساري)$3H_2O$ (يمثل عدد من جزيئات الماء الفرق بين عدد ذرات الأكسجين بين طرفي المعادلة) ونضيف إلى الطرف المقابل (اليميني) ضعف العدد من شوارد OH^- ، أي $6\,OH^-$:

$$NO_3^- + 3H_2O \longrightarrow NH_3 + 6OH^-$$

لموازنة الهيدروجين نضيف إلى الطرف الفقير بالهيدروجين (اليساري) $3H_2O$ (يساوي عدد جزيئات من الماء الفرق في عدد ذرات الهيدروجين بين طرفي المعادلة) وإلى الطرف الآخر (اليميني) نفس العدد من شوارد OH^- ، أي $3\,OH^-$:

$$NO_3^- + 3H_2O + 3H_2O \longrightarrow NH_3 + 6OH^- + 3OH^-$$
$$NO_3^- + 6H_2O \longrightarrow NH_3 + 9OH^-$$

نوازن الشحنة:

$$NO_3^- + 6H_2O + 8e^- \longrightarrow NH_3 + 9OH^-$$

نجمع التفاعلين النصفيين للأكسدة والإرجاع بعد ضرب تفاعل الأكسدة (الأول) بـ(8) وتفاعل الإرجاع الثاني بـ(3):

$$Al + 4OH^- \longrightarrow AlO_2^- + 2H_2O + 3e^- \quad |\times 8$$
$$NO_3^- + 6H_2O + 8e^- \longrightarrow NH_3 + 9OH^- \quad |\times 3$$
$$8Al + 3NO_3^- + 18H_2O + 32OH^- \longrightarrow 8AlO_2^- + 3NH_3 + 16H_2O + 27OH^-$$

نختصر الحدود المشتركة من طرفي المعادلة فتصبح المعادلة الشاردية بالشكل:

$$8Al + 3NO_3^- + 2H_2O + 5OH^- \longrightarrow 8AlO_2^- + 3NH_3$$

المعادلة الجزيئية:

$$8Al + 3NaNO_3 + 2H_2O + 5NaOH \longrightarrow 8NaAlO_2 + 3NH_3$$

مثال-2 موازنة تفاعل ثنائي أكسيد المنغنيز MnO_2 مع كلورات البوتاسيوم $KClO_3$ في وسط قلوي:

$$MnO_2 + KC\ell O_3 + KOH \longrightarrow KMnO_4 + KC\ell + H_2O$$

نكتب المعادلة النصفية لعملية الأكسدة:

$$MnO_2 \longrightarrow MnO_4^-$$

نوازن هذه المعادلة (موازنة كتلة وموازنة شحنة) باتباع القواعد المذكورة سابقا:

$$MnO_2 + 4OH^- \longrightarrow MnO_4^- + 2H_2O + 3e^-$$

نكتب المعادلة النصفية للإرجاع:

$$ClO_3^- \longrightarrow Cl^-$$

نوازن كتلة وشحنة حسب القواعد المتبعة سابقا:

$$ClO_3^- + 6e^- + 3H_2O \longrightarrow Cl^- + 6OH^-$$

نضرب التفاعل النصفي الأول(الأكسدة) بـ (3) ونضرب التفاعل النصفي الثاني(الإرجاع) بـ (1) ونجمع المعادلتين:

$$MnO_2 + 4OH^- \longrightarrow MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \quad |\times 3$$

$$ClO_3^- + 6e^- + 3H_2O \longrightarrow Cl^- + 6OH^- \quad |\times 1$$

$$3MnO_2 + 12OH^- + C\ell O_3^- + 3H_2O \longrightarrow 3MnO_4^- + C\ell^- + 6H_2O + 6HO^-$$

باختصار الحدود المشتركة في طرفي المعادلة نحصل على المعادلة الشاردية النهائية:

$$3MnO_2 + 6OH^- + C\ell O_3^- \longrightarrow 3MnO_4^- + C\ell^- + 3H_2O +$$

بإضافة الشوارد التي لم تدخل في المعادلة الشاردية للأكسدة والإرجاع نحصل على المعادلة الجزيئية:

$$MnO_2 + KC\ell O_3 + 6KOH \longrightarrow 3KMnO_4 + KC\ell + 3\,H_2O$$

2-7- تفاعلات تتم فيها الأكسدة والإرجاع في أوساط غير المحاليل (صلبة– غازية) .

في هذه الحالة تتم عملية فصم روابط ، وتشكل روابط جديدة بآلية التفكك، وخاصة في المركبات الأوكسجينية.

مثال : $KClO_3 \longrightarrow KClO_4 + KCl$

معادلة الأكسدة $ClO_3^- \longrightarrow ClO_4^-$

نطبق مبدأ انحفاظ الكتلة: بإضافة شوارد O^{2-} إلى الطرف الفقير بالأوكسجين:

$$O^{-2} + ClO_3^- \rightarrow ClO_4^-$$

نطبق مبدأ حفظ الشحنة: $O^{-2} + ClO_3^- \rightarrow ClO_4^- + 2e^-$

نطبق على معادلة الإرجاع مبدأ حفظ الكتلة والشحنة بالطريقة نفسها، فنحصل على:

$$6e^- + ClO_3^- \rightarrow Cl^- + 3O^{2-}$$

نضرب الآن كل تفاعل بعدد الإلكترونات المتبادلة في التفاعل الآخر، ثم نجمع التفاعلين جمعاً جبرياً فيكون لدينا:

$$3x \quad / \quad O^{-2} + ClO_3^- \rightarrow ClO_4^- + 2e^-$$

$$6e^- + ClO_3^- \rightarrow Cl^- + 3O^{2-}$$

$$1x \quad / \quad 6e^- + ClO_3^- \rightarrow Cl^- + 3O^{2-}$$

بالجمع نجد $3O^{2-} + 3ClO_3^- + ClO_3^- \rightarrow 3ClO_4^- + Cl^- + 3O^{2-}$

بالاختصار نحصل على المعادلة الشاردية لتفاعل الأكسدة والإرجاع كما يأتي:

$$4ClO_3^- \rightarrow 3ClO_4^- + Cl$$

بإضافة الجزيئات والجذور والشوارد غير الداخلة في المعادلة الشاردية، نحصل على المعادلة الجزيئية لتفاعل الأكسدة والإرجاع المطلوبة:

$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$$

تمارين محلولة.

مثال-1 وازن التفاعل الآتي بوسط (حمضي) مستنتجاً المعادلة الشاردية (الإيونية).

$$IO_3^- + SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + I_2$$

المعادلات النصفية

معادلة الأكسدة-1 $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$

معادلة الإرجاع-2 $2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow I_2 + 6H_2O$

حتى تتساوى الإلكترونات بالمعادلتين نضرب المعادلة الأولى بـ (5) والثانية بـ (1) فنحصل على ما يأتي .

معادلة (3) $5SO_3^{2-} + 5H_2O \rightarrow 5SO_4^{2-} + 10H^+ + 10e^-$

معادلة (4) $2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow I_2 + 6H_2O$

بجمع المعادلتين وبعد الاختصار نحصل على المعادلة الإيونية، وهي

$$5IO_3^- + 5SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow 5SO_4^{2-} + I_2 + H_2O$$

مثال-2: وازن التفاعل الآتي بوسط (حمضي) مستنتجاً المعادلة الشاردية (الأيونية).

$$Zn + NO_3^- \rightarrow Zn^{2+} + NH_4^+$$

المعادلات النصفية

معادلة الاكسدة(1) $Zn + \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

معادلة الارجاع(2) $NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$

حتى تتساوى الإلكترونات بالمعادلتين نضرب المعادلة الأولى بـ(4) والثانية بـ(1) فنحصل على ما يأتي

معادلة (3) $4Zn + \rightarrow 4Zn^{2+} + 8e^-$

معادلة (4) $NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$

بجمع المعادلتين وبعد الاختصار نحصل على المعادلة الايونية وهي

$$4Zn + NO_3^- + 10H^+ \rightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$$

مثال-3

وازن التفاعل الآتي بوسط أساسي(قلوي) مستنتجاً المعادلة الشاردية (الأيونية). $Cl_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2+} + Cl^-$

المعادلات النصفية:

1- معادلة الأكسدة $S_2O_3^{2-} + 10OH^- \rightarrow 2SO_4^{2+} + 5H_2O + 8e^-$

2- معادلة الإرجاع $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

حتى تتساوى الإلكترونات بالمعادلتين نضرب المعادلة الأولى بـ(1) والثانية بـ(4) فنحصل على ما يلي

3-معادلة الأكسدة $S_2O_3^{2-} + 10OH^- \rightarrow 2SO_4^{2+} + 5H_2O + 8e^-$

4-معادلة الارجاع $4Cl_2 + 8e^- \rightarrow 8Cl^-$

بجمع المعادلتين وبعد الاختصار نحصل على المعادلة الايونية، وهي:

$$4Cl_2 + S_2O_3^{2-} 10OH^- \rightarrow 2SO_4^{2+} + 8Cl^- + 5H_2O$$

مثال (4) وازن التفاعل الآتي بوسط أساسي(قلوي) مستنتجاً المعادلة الشاردية (الأيونية).

$$MnO_4^- + N_2H_4 \rightarrow MnO_2 + N_2$$

المعادلات النصفية :

1- معادلة الأكسدة $N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 4e^-$

2- معادلة الإرجاع $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$

حتى تتساوى الإلكترونات بالمعادلتين نضرب المعادلة الأولى بـ(3)، والثانية بـ(4)، فنحصل على ما يأتي

$$3N_2H_4 + 12OH^- \rightarrow 3N_2 + 12H_2O + 12e^-$$

$$4MnO_4^- + 8H_2O + 12e^- \rightarrow 4MnO_2 + 16OH^-$$

بجمع المعادلتين وبعد الاختصار نحصل على المعادلة الأيونية، وهي

$$4MnO_4^- + 3N_2H_4 \rightarrow 4MnO_2 + 3N_2 + 4OH^- + 4H_2O$$

مثال-5

وازن التفاعل الآتي بوسط أساسي(قلوي) مستنتجاً المعادلة الشاردية (الأيونية). $MnO_4^- + Fe^{2+} \rightarrow MnO_2 + Fe^{3+}$

المعادلات النصفية:

1-معادلة الأكسدة $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$

حتى تتساوى الإلكترونات بالمعادلتين نضرب المعادلة الأولى بـ(3)، والثانية بـ(1) ، فنحصل على ما يأتي

3-معادلة الأكسدة $3Fe^{2+} \rightarrow 3Fe^{3+} + 3e^-$

4-معادلة الإرجاع $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$

بجمع المعادلتين وبعد الاختصار نحصل على المعادلة الشاردية:

$$MnO_4^- + 3Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 3Fe^{3+} + 4OH^-$$

الجدول الدوري والخواص الدورية للعناصر

The Periodic table and periodic properties

1-المحاولات الأولية للتصنيف First Classifications of elements.

يبلغ مجموع العناصر التي اكتشفت في الطبيعة والتي تم اصطناعها حتى اليوم أكثر من مائة وثمان عشرة عنصر، ابتداء بالهيدروجين H وانتهاء أونونوكتيوم Uuo، وتشكل هذه العناصر على اختلاف خواصها الفيزيائية والكيميائية وحدات البناء الأساسية لكافة المركبات الكيميائية المتميزة بتجانسها وثبات تركيبها. ولكي تسهل دراسة العناصر والمقارنة بين خواصها المتعددة ومعرفة مركباتها كان لا بد من تصنيفها في فصائل أو مجموعات تحتوي الواحدة منها على العناصر المتشابهة في خواصها.

لقد قامت في الكيمياء محاولات عدة لتصنيف العناصر الكيميائية أعمدة وأدوار وكان من أبرزها أعمال لافوازييه وبرزيليوس ودوبراينر، ونيولندز ، ومايرـثم انتهت هذه المحاولات باكتشاف الجدول الدوري على يد مندلييف في عام 1869. الذي لاحظ وجود الدورية في الخواص الكيميائية للعناصر المرتبة بحسب تزايد أوزانها الذرية:

تزايد الوزن الذري ⟶ H He Li Be B C N O F Ne Na Mg وتصبح هذه الدورية أكثر وضوحاً بترتيب العناصر المتشابهة الخواص في أعمدة ، ويسمى الخط الأفقي في هذا الترتيب الدور:

العمود

الدور H He

Li Be B C N O F Ne

Na Mg

وقد دعي جدول العناصر الذي يضم هذا التصنيف الجدول الدوري. وعلى هذا، فالجدول الدوري ليس مجرّد صورة مبسطة ومصنّفة للعناصر بحسب خواصها فقط، بل هو تعبير عن قانون طبيعي ذي قيمة أساسية.

وقد نص القانون الدوري الذي وضعه مندلييف على أن خواص العناصر تابع دوري لأوزانها الذرية؛ ثم تبين فيما بعد أن خواص العناصر تتغير بشكل دوري بحسب العدد الذري؛ لذا، فقد صيغ القانون الدوري على الشكل التالي:

"إن خواص العناصر تابع دوري لأعدادها الذرية".

قسم مندلييف الجدول الدوري إلى اثني عشر صفا، وثماني مجموعات، وضع في الأخيرة العناصر المتشابهة في الخواص، على الرغم من ترك بعض الفراغات في أعمدة المجموعات التي تنَّبأ بملئها بعناصر لم يتم اكتشافها في ذلك الحين كما في الجدول التالي:

	Group I	Group II	Group III	Group IV	Group V	Group VI	Group VII	Group VIII
1	H 1	-	-	-	-	-	-	
2	Li 7	Be 9.4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3	Na 23	Mg 24	Al 27.3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35.5	
4	K 39	Ca 40	- 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56, Co 59 Ni 59, Cu 63
5	(Cu 63)	Zn 65	- 68	- 72	As 75	Se 78	Br 80	
6	Rb 85	Sr 87	Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	- 100	Ru 104, Rh 104 Pd 105, Ag 100
7	(Ag 108)	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 128	I 127	
8	Cs 133	Ba 137	Di 138	Ce 140	-	-	-	- - - -
9	-	-	-	-	-	-	-	
10	-	-	Er 178	La 180	T 182	W 184	-	Os 195, Ir 517 Pt 198, Au199
11	(Au 199)	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	-		
12	-	-	-	Th 231	-	U 240	-	- - - -

الرموز (الأرقام الظاهرة) الأوزان الذرية

فوائد جدول مندلييف:

1-إمكانية التنبؤ بصفات عناصر مفقودة؛ لأن العناصر في عمود ما (مجموعة) يجب أن يكون لها صفات متشابهة، مثل عنصر الجرمانيوم الواقع تحت السيليكون، وفوق القصدير في المجموعة الرابعة الذي أسماه مندلييف إكاسيليكون؛ أي شبيه السيليكون، فقد ظهر مكان خال في هذا الموقع من الجدول، وتنبأ مندلييف أن صفاته يجب أن تكون متوسطة بين صفات السيليكون والقصدير، وقد اكتشاف 1886م.

2-ترتيب العناصربحسب الأوزان الذرية وبناء على الخواص الفيزيائية والكيميائية المتشابهة لعناصر المجموعة الواحدة. وعلى الرغم من اكتشاف مندلييف للقانون الدوري، فإن طبيعة الدورية وسببها العميق بقيا غامضين إلى حين اكتشاف بنية الذرات.

وفي عام 1912 قام العالم موربي بدراسة أطياف الأشعة السينية للعناصر المختلفة، فوجد أن العناصر تتالى في الجدول الدوري تبعا لازدياد أعدادها الذرية، وليس أوزانها الذرية، ويقصد بالعدد الذري لعنصر ما عدد البروتونات الموجودة في نواة هذا العنصر، وهو يساوي عدد الإلكترونات الموجودة في ذرته المعتدلة كهربائيا. وهكذا تتالت اكتشافات العناصر، وعدل جدول مندلييف ليصبح حاويا على جميع العناصر المعروفة اليوم، والبالغ عددها مائة وخمسة عناصر، تتالى فيه وفق أعدادها الذرية المتزايدة.

2-الجدول الدوري الحديث The Modern Periodic table

لقد تم الحصول على الترتيب الصحيح للعناصر عند وضعها في الجدول الدوري بموجب تزايد العدد الذري بدلا من تزايد الوزن الذري بحسب مندلييف، وهذا يقودنا إلى النص الحديث للقانون الدوري:

عند ترتيب العناصر بحسب ازدياد العدد الذري يحصل نتيجة ذلك تكرار دوري للصفات الفيزيائية والكيميائية.

جدول مندلييف الحديث يتألف من سبع أدوار , يبدأ كل دور (عدا الدور الأول) بعنصر قلوي وينتهي (عدا الدور السابع) بعنصر خامل.

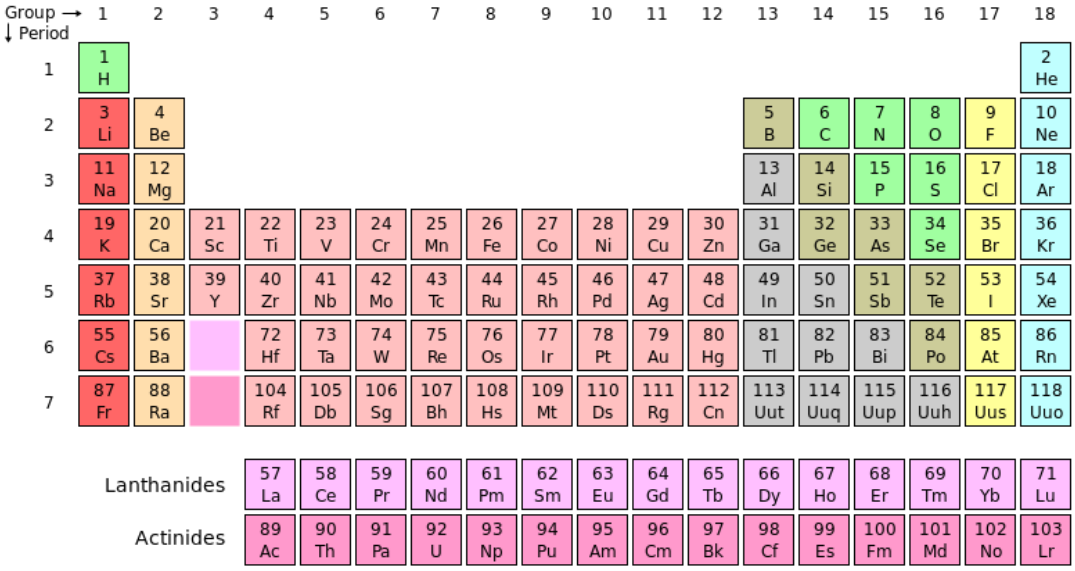
فالدور الأول قصير جدا ويشمل عنصرين الهيدروجين والهيليوم فقط.

وأما الدوران الثاني والثالث فهما دوران قصيران يشمل كل منهما على ثمانية عناصر.

والدور الرابع والخامس هما دوران طويلان يحوي كل منهما ثمانية عشر عنصرا.

ويحوي الدور السادس اثنين وثلاثين عنصرا، ويمتاز عن الدور الرابع والخامس باحتوائه على زمرة اللانتانيوم La، المؤلفة من أربعة عشر عنصرا والتي يفرد لها مكان خاص في أسفل الجدول.

وأما الدور السابع والأخير فيشمل على ثمان عشر عنصرا، وتشكل أربعة عشرة منها زمرة الأكتينيوم Ac التي تتوضع تحت زمرة اللانتانيوم



2-1- المجموعات Groups

المجموعة هي العمود الرأسي في الجدول الدوري للعناصر.

يوجد في الجدول 18 مجموعة في الجدول الدوري القياسي. العناصر الموجودة في كل مجموعة لها نفس تركيب غلاف التكافؤ من حيث عدد الإلكترونات، وهذا يعطي لهذه العناصر تشابها في الخواص.

كما أن الجدول يمتاز بدقة ترتيب العناصر الكيميائية إذ إننا كلما انتقلنا من سطر إلى آخر يزيد عدد الالكترونات في الطبقة الخارجية.

أرقام المجموعات

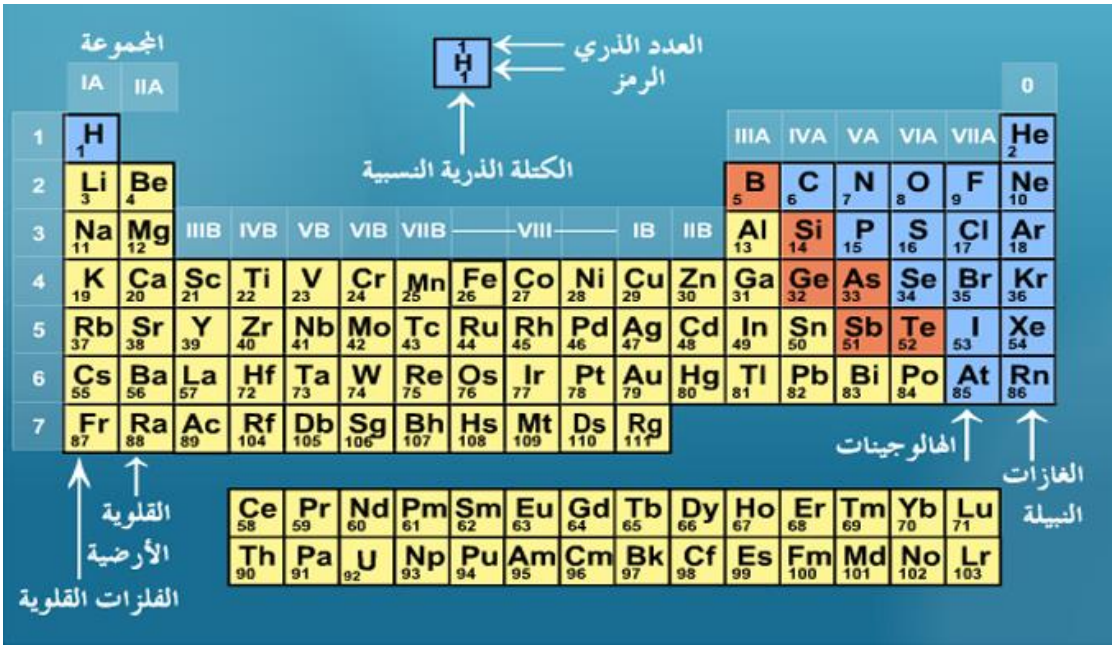
هناك ثلاثة أنظمة لترقيم المجموعات:

الأول باستخدام الأرقام العربية

الثاني باستخدام الأرقام الرومانية

الثالث عبارة عن مزج بين الأرقام الرومانية والأحرف اللاتينية.

وقد تم اختيار الترقيم العربي من قبل الاتحاد الدولي للكيمياء والكيمياء التطبيقية (IUPAC). وقد تم تطوير هذا النظام المقترح من IUPAC ليحل محل الارقام الرومانية, حيث أنها قد تسبب الالتباس نظرا لأنها تستخدم نفس الأسماء لمعادن مختلفة.



وتحتوي المجموعات العناصر المتشابهة بالخواص:

1-تسمى المجموعات من (IA) حتى (VIIIA) المجموعات الرئيسة؛ لأن ملء الإلكترونات الأخيرة يتم في المدارات s و p لعناصر هذه المجموعة.

2- تسمى المجموعات من (BI) حتى (VIIB) ، والمجموعة (VIIIB) بالمجموعات الانتقالية ؛ لأن ملء الإلكترونات الأخيرة يتم في المدارات d لعناصر هذه المجموعات.

ويوجد بعض أوجه الشبه بين صفات عناصر المجموعات A وB، إلا أن ذلك في الأغلب ما يكون ضعيفاً، كما وتتميز المجموعات بأسماء معينة:

I- يطلق على عناصر المجموعة (IA) المعادن (فلزات) القلوية؛ لأن بعض مركباتها كاوية.

2-يطلق على عناصر المجموعة (IIA) معادن القلوية الترابية؛ لأنها توجد في الخامات المعدنية، كما أن بعض مركباتها كاوية أيضاً.

3-يطلق على عناصر المجموعة (VIIA) اسم الهالوجينات (مكونات الأملاح).

4- يطلق على عناصر المجموعة (VIIIA أو 0) اسم الغازات النبيلة ، وذلك لقدرتها المحدودة جداً على التفاعل الكيميائي؛ لأن طبقتها الخارجية مكتملة، وتحوي ثمانية إلكترونات، وتركيبها الإلكتروني متماثل $nS^2\ nP^6$.

2-1-العناصر الانتقالية الداخلية.

وضعت بصفين طويلين تحت الجزء الرئيس من الجدول الدوري بهدف الاقتصاد من الحيز الذي يحتله الجدول، وأطلق عليها اسم العناصر الانتقالية الداخلية؛ لأن الإلكترونات تشغل مدارات 4f في الصف الأول، ومدارات 5f في الصف الثاني.

الأدوار

يحتوي الجدول الدوري الحديث على سبعة أدوار، وكل دور يبدأ بعنصر قلوي (عدا الدور الأول)، الذي ينتهي بعنصر نادر. تترتب هذه العناصر وفق تزايد عددها الذري Z، الذي يتناسب مع التركيب الإلكتروني لها، فيزداد Z رقماً واحداً أو إلكتروناً واحداً عند الانتقال في الدور الواحد من عنصر إلى عنصر يليه.

الدور الأول: يحتوي على عنصري الهيدروجين والهليوم فقط.

يحتوي الهيدروجين إلكتروناً واحداً في المدار 1S، أما الهليوم فيضم إلكترونين في المدار نفسه، ويشبع بذلك المدار الأول 1S، وهذا يوافق الدور الأول، وهو لا يستطيع أن يضم أكثر من عنصرين؛ لأن الطبقة الرئيسة الأولى لا تستطيع احتواء أكثر من إلكترونين.

الدور الثاني: يبدأ هذا الدور بملء الطبقة الرئيسة الثانية لأول عنصر فيه الليثيوم الذي يمتلك ثلاثة إلكترونات، ويقع أحد هذه الإلكترونات في المدار 2S، ثم يليه عنصر البيريليوم الذي يمتلك أربعة إلكترونات، اثنان منها في المدار 2S. ثم تبدأ مدارات 2P بالامتلاء، فنحصل بناء عليها على العناصر من البور حتى النيون، الذي يضم عشرة إلكترونات موزعة كما يأتي: $1S^2\ 2S^2 2P^6$ (النيون)، فيكون الدور قد انتهى بامتلاء الطبقة الرئيسة الثانية، فالدور الثاني إذاً يحتوي على ثمانية عناصر.

الدور الثالث: يبدأ هذا الدور بعنصر الصوديوم (Z = 11)، وبملء الطبقة الرئيسة الثالثة، وذلك بملء مدار 3S أولا، ثم مدار 3P إلى أن ينتهي الدور الثالث بعنصر الأرغون ذي التركيب الإلكتروني Ne [$3S^2\ 3P^6$]؛ إذ يحتوي أيضاً على ثمانية عناصر.

الدور الرابع: يبدأ هذا الدور بعنصر البوتاسيوم (Z = 19) وبملء ال مدار4 S الذي يكتمل بإلكترونين في عنصر الكالسيوم

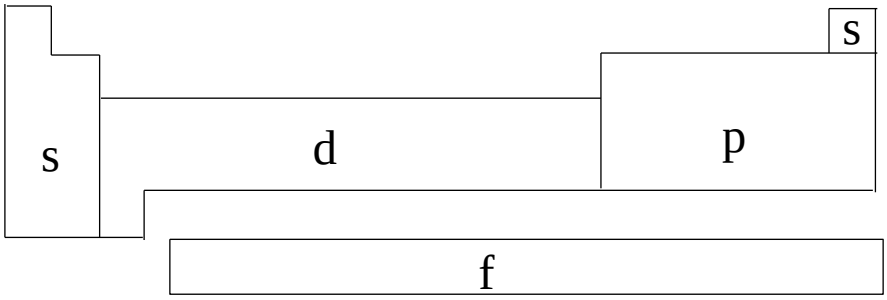
(Z= 20)، ثم تبدأ مدارات 3d بالامتلاء بدءاً من عنصر السكانديوم (Z = 21) حتى عنصر التوتياء (Z = 30) ويلي ذلك ملء المدارات 4P بالإلكترونات بدءاً من عنصر الغاليوم (Z = 31)، وانتهاء بعنصر الكريبتون (Z = 36) ذي التركيب الإلكتروني $Kr= [Ar]3d^{10}4S^2 4P^6$؛ أي أن الدور الرابع يحتوي ثمانية عشر عنصراً.

الدور الخامس: توزع الإلكترونات على عناصر هذا الدور بشكل مشابه لعناصر الدور الرابع، فتملأ أولاً مدارات 5S ، تليها 4d، ومن ثم مدارات 5P. يبدأ هذا الدور بعنصر الروبيديوم

(Z=37)، وينتهي بعنصر الكزينون (Z = 54) ذي التركيب الإلكتروني $[Kr]4d^{10}5S^2 5P^6$، وبذلك يكون مؤلفاً من ثمانية عشر عنصراً أيضاً.

الدور السادس: يبدأ هذا الدور بعنصر السيزيوم (Z = 55)، وبملء المدار 6S الذي يكتمل بإلكترونين في عنصر الباريوم (Z = 56)، ثم يبدأ امتلاء المدار 5d بإلكترون واحد كما في عنصر اللانتانيوم (Z = 57)، وبعد ذلك تبدأ الإلكترونات بالدخول في المدارات 4f التي تتسع لأربعة عشر إلكتروناً توافق أربعة عشر عنصراً تشكل سلسلة اللانتانيدات،ومن ثم تعود الإلكترونات لتملأ المدارات 5d اعتباراً من عنصر الهافينيوم (Z = 72) حتى عنصر الزئبق (Z = 80)؛ إذ تبدأ بعده مدارات 6P بالامتلاء اعتباراً من عنصر التاليوم (Z = 81)، وانتهاء بعنصر الرادون (Z=86) ذي التركيب الإلكتروني $[Xe]4f^{14}5d^{10}6S^2 6P^6$.

الدور السابع: توزع الإلكترونات على عناصر هذا الدور بشكل مشابه لعناصر الدور السادس، فتملأ أولاً مدارات **7S** كما في عنصر الراديوم (Z = 88)، ثم يبدأ امتلاء المدار**6d** بإلكترون واحد كما في عنصر الأكتينيوم (Z = 89)، وبعد ذلك تبدأ الإلكترونات بالدخول في المدارات **5f** التي تتسع لأربعة عشر إلكتروناً توافق أربعة عشر عنصراً تشكل سلسلة الأكتينيدات، ومن ثم تعود الإلكترونات لتملأ المدارات **6d** اعتباراً من عنصر روزرفوديوم (Z = 104) الشبيه بعنصر الهافينيوم والمحضر صناعياً كعنصر المنديليفيوم (Z = 101) الذي يسمي بهذا الاسم تخليدا للعالم مندلييف. ويستمر امتلاء المدارات **6d** في العنصر (Z = 105) ذي التركيب الإلكتروني $[Rn]5f^{14}6d^3 7S^2$، والمحضر صناعياً أيضاً.



مواقع المدارات الإلكترونية في الجدول الدوري الطويل

3-تصنيف العناصر:

3-1- **المعادن (الفلزات) Metals:** تنتشر بشكل واسع، وتملك

الخواص الفيزيائية: موصلة جيدة للحرارة والكهرباء,درجة انصهارها عالية, يمكن سحبها لأسلاك,يمكن طرقها لألواح, تملك بريق ،جميعها صلبة ماعدا الزئبق سائل.

الخواص الكيميائية: تفقد الالكترونات بسهولة، تتآكل بسرعة (الحديد يصدأ).

تقع العناصرعلى يسار وأسفله الجدول الدوري.

3-2-اللامعادن(اللافلزات) Nonmetals:

الخواص الفيزيائية(الطبيعية): صفاتها عكس المعادن,لاتلمع وبدون بري, رديئة التوصيل للحرارة والكهرباء, هشة في الحالة الصلبة تهشم بسهولة, لا تسحب لأسلاك, لاتطرق لألواح, كثافتها قليلة, درجة انصهارها منخفضة.

الخواص الكيماوية :- تميل لاكتساب إلكترونات.

وحيث أن المعادن تميل لفقدان الكترونات واللامعادن تميل لاكتساب الكترونات. لهذا المعادن واللا معادن يميلان لتكوين مركبات منهما. وهذه المركبات يطلق عليها مركبات أيونية (متأينة) ionic compounds. وعندما يتحد اثنان أو أكثر من اللامعادن تكون مركبات متحدة الذرات a covalent compound.

تقع اللامعادن يمين وأعلاهُ الجدول الدوري.

3-3-أشباه المعادن Metalloids:

لها صفات متوسطة بين المعادن واللامعادن، ويستفاد منها بوصفها شبه موصلة للكهرباء، وتقع على الحدود الفاصلة بين المعادن واللامعادن، ومن أمثالها: الجرمانيوم، والزرنيخ .

خواصها الفيزيائية (الطبيعية): - صلبة - لامعة أو غير لامعة, يمكن سحبها لأسلاك, يمكن طرقها لألواح.

- توصل الحرارة والكهرباء لكن ليس بكفاءة المعادن.

حالة خاصة: إن الهيدروجين هو العنصر الوحيد الذي لا يتوافق وهذا التصنيف، فهو يمتلك صفات لامعدنية فقط تحت الظروف العادية، ولكن تحت ضغوط مرتفعة يكون للهيدروجين صفات معدنية مشابهة للعناصر الأخرى في مجموعته (المجموعة IA).

4-الخواص الدورية للعناصر في الجدول الدوري Periodic Properties of elements

لقد وجدنا فيما سبق أن الخواص الفيزيائية والكيميائية للعناصر هي تابع دوري لأعدادها الذرية، ويمكن تفسير بعض هذه الخواص بالاعتماد على البنية الإلكترونية لذرات هذه العناصر. لذا فإننا سندرس فيما يلي هذه الخواص وكيفية تغيرها في الجدول الدوري، مع إجراء مقارنة بين عناصر الجدول من معادن ولا معادن(فلزات و لا فلزات)

4-1-الحجوم الذرية The atomically Volume.

يعرف الحجم الذري الغرامي لعنصر ما بأنه الحجم الذي تشغله ذرة غرامية واحدة من هذا العنصر وهو في حالته الصلبة، وهو يساوي حاصل قسمة الوزن الذري على الكثافة؛ ولذلك تكون تغيرات الحجوم الذرية معاكسة لتغيرات الكثافة.

ومن الطرائق المتبعة لقياس الحجوم الذرية للعناصر تلك التي تعتمد على تحديد:

1- نصف القطر الذري: ويقصد به نصف أصغر مسافة تفصل بين نواتين ذريتين متجاورتين من ذرات العنصر في حالتها البلورية.

2--نصف القطر الذري المشترك: ويقصد به نصف المسافة الفاصلة بين نواتي ذرتين متماثلتين من ذرات العنصر داخل الجزيء، شريطة أن تكون الروابط بين الذرات أحادية، وبمعنى آخر فإن نصف القطر الذري المشترك هو عبارة عن نصف طول الرابطة الأحادية المشتركة التي تربط بين ذرتين متماثلتين من ذرات العنصر.

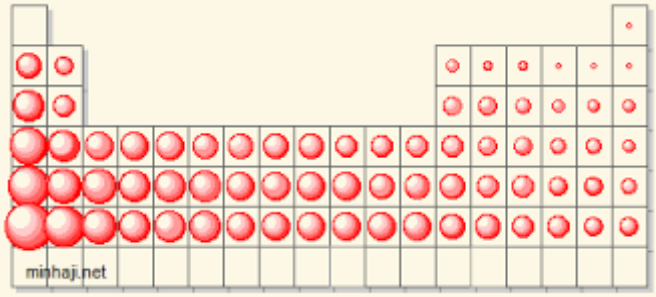
3- نصف القطر الشاردي: ويقصد به نصف البعد بين نواتي شاردتين متعاكستي الشحنة الكهربائية للعنصر داخل مركباته الشاردية الصلبة.

وبما أن السحابة الالكترونية المحيطة بنواة الذرة ليس لها حدود واضحة، فإن مفهوم حجم الذرة لا يعتبر دقيقا. ولكن باستعمال الأشعة السينية وجد أن ذرات العناصر تكون في حالتها البلورية على شكل كرات متراصة، وأنه يمكن تحديد المسافة الفاصلة بين مراكز الذرات داخل بلورات المادة البسيطة، وبالتالي أنصاف أقطار هذه الذرات وحجومها، وفي الشكل الآتي تظهر ذرات بعض العناصر على شكل كرات مختلفة الحجوم.

وتعطى قيم أنصاف الأقطار الذرية و الشاردية لهذه العناصر بواحدة تدعى:

البيكومتر Pm ($1Pm=10^{-12}$ m).

بيكو متر Picometre هي وحدة لقياس الطول في النظام المتري وتعادل واحد من ترليون من المتر.يطلق اسم الميكرومتر على مليون ضعف البيكو متر، لذلك كان يسمى البيكو متر سابقاً ميكرميكرون.



يظهر من الشكل أن الأدوار الأفقية في الجدول الدوري تبدأ دوما بالعناصر الأكبر حجما، ويتناقص هذا الحجم عند الانتقال في الدور من اليسار إلى اليمين حتى يصبح أصغريا في العناصر الكائنة في وسط الدور، ثم يتزايد في الاتجاه نفسه حتى نهاية الدور. وهذا ينطبق أيضا على أنصاف الأقطار الذرية والشاردية.

ويعزى تراجع أنصاف الأقطار الذرية عند الانتقال في الدور الواحد من اليسار إلى اليمين إلى تزايد الشحنة النووية الفعالة لذرات العناصر في هذا الاتجاه، حيث تزداد شحنة النواة ويزداد جذبها لإلكترونات الطبقة السطحية، مما يؤدي إلى تقلص هذه الطبقة وتناقص نصف قطرها.

ويظهر أيضا من الشكل أن أنصاف الأقطار الذرية والشاردية تزداد في المجموعة الواحدة من الأعلى إلى الأسفل بشكل واضح، رغم تزايد شحنة النواة في الاتجاه ذاته.

ويمكن تفسير ذلك بأن ازدياد عدد الطبقات الإلكتروني، وهو العامل المؤدي إلى ازدياد أنصاف الأقطار الذرية، عند الانتقال من أعلى الفصيلة إلى أسفلها، من حيث تأثيره على العامل المعاكس المتمثل بزيادة شحنة النواة. والجدير بالذكر أن نصف القطر الشاردي يتناقص في سلسلة من الشوارد المتماثلة في تركيبها الإلكتروني (لها نفس العدد من الإلكترونات) بازدياد العدد الذري للعنصر الموافق للشاردة.

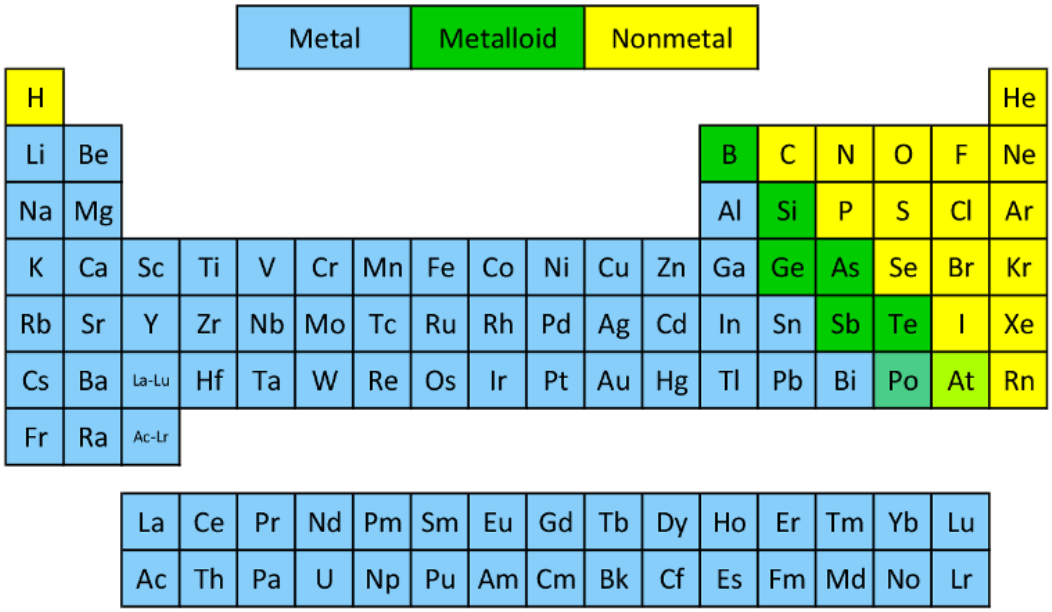
4-1-الناقلية الكهربائية

تقسم العناصر وفقا لخواصها الكهربائية إلى معادن وأشباه معادن ولا معادن.

تمتاز المعادن بأنها نواقل جيدة للكهرباء، وهي تتناقص ببطء مع ارتفاع درجة الحرارة.

وأما أشباه المعادن فتعتبر رديئة النقل للكهرباء،وتعد اللامعادن عوازل كهربائية، لأنها ناقليتها الكهربائية صغيرة جدا، ولا يمكن كشفها أو قياسها.

تحتل المعادن القسم الأيسر من الجدول الدوري واللامعادن القسم الأيمن وتفصل بينهما أشباه المعادن، مشكلة صفا قطريا, كما في الجدول التالي:



4-2-دورية نقاط الانصهاروالغليان Periodicity of melting and boiling points

الذرات المرتبطة مع بعضها ارتباطا ضعيفا تقع نقاطها في الحدود الدنيا. وتتمثل هذه العناصر بالغازات، والقوى ما بين الغازات الخاملة، بخاصة، ضعيفة جدا. لذا يتوقع ان تكون هذه الغازات تملك نقاط انصهار وغليان دنيا. ومن جهة ثانية، فالعناصر ذات بنى المشتركة العملاقة مثل الكربون، أو البنى المعدنية الانتقالية فتملك درجات انصهار وغليان مرتفعة

تربط ذرات المعادن القلوية بعضها مع بعض بقوى ضعيفة جدا. وهذا يتفق مع ليونتها إذ يمكن قطع عينات من البوتاسيوم أو الصوديوم(المجموعةI) بالسكين. وللمعادن الانتقالية نقاط انصهار وغليان مرتفعة ويستفاد من متانتها في صناعة مواد البناء.

4-3-طاقة التأين (كمون التشرد) Ionization Potential (I).

التأين لذرة هي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون منها. وطاقة التأين ذات أهمية كبيرة في الكيمياء الفيزيائية نظرا لأنها مقياس لقوة ترابط إلكترون بالذرة.

إذا كان الترابط بين الإلكترون ونواة الذرة كبيرا زادت الطاقة التي يجب أن نمد بها الإلكترون لمغادرة الذرة والانفصال عنها.

ويمكننا القول ان **طاقة التأين** هي الطاقة الازمة لنزع إلكترون واحد من ذرة عنصر ليصبح أيون. وقيمة هذه الطاقة تدلنا على صعوبة نزع الإلكترون من الذرة، فكلما كانت كبيرة كان تأين العنصر صعبًا. وفي أغلب الأحيان يحدث النزع على عدة خطوات متتالية وتسمى الطاقة لنزع الإلكترون الأول "طاقة التأين الأولى I_1"، وعندما ننتزع إلكترونا ثانيا من الذرة فيلزم لذلك "طاقة التأين الثانية I_2"، وهكذا بالنسبة إلى الإلكترونات التالية لها. وغالبًا ما تحدث هذه العملية بتسليط أشعة ضوئية ذات تردد معين على العنصر في حالته الغازية فيمتصها الإلكترون ويُنتزع من الذرة.

ومن الطبيعي أنه كلما كان حجم العنصر صغيرًا كانت جاذبية النواة للإلكترون الخارجي قوية ويصعب بذلك نزعه.

ولهذا السبب نجد أن طاقة التأين تزداد للعناصر من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة في الجدول الدوري وتتناقص من أعلى إلى أسفل في المجموعة. وذلك بسبب زيادة العدد الذري وزيادة عدد البروتونات في النواة يؤدي إلى زيادة جذب الإلكترونات في الذرة ومن ضمنها المستويات الخارجية. لذلك فتزداد الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من الذرة، أي تزداد طاقة التأين.

كما أن طاقة التأين تتناسب عكسيا مع نصف القطر الذري فكلما ازداد نصف القطر الذري زاد بُعد إلكترونات المستويات الخارجية عن النواة وقل جذب النواة لها ، فيسهل نزعها من الذرة ، أي تقل طاقة التأين .

4-4-الإلفة الإلكترونية Electronic affinity

تميل ذرات بعض العناصر، وبشكل خاص اللا معدنية منها، إلى اكتساب إلكترونات إضافية، وتشكل شوارد سالبة، وهذا ما يعبر عنه بالإلفة الإلكترونية.

تعرف الإلفة الإلكترونية بأنها الطاقة المتحررة عن انضمام إلكترون واحد إلى ذرة غازية معتدلة لتشكيل شاردة غازية سالبة ويرمز لها بـEA،

إن قيم الإلفة الإلكترونية صعبة القياس بدقة تامة، وهي معروفة فقط من أجل عدد محدد من العناصر وتقدر بواحدات طاقات التشرد نفسها، بالكيلو جول/مول أو بالالكترون فولط/ذرة،

فإن الإلفة الإلكترونية تزداد في الأدوار الأفقية، بدون استثناء، من اليسار إلى اليمين بازدياد الأعداد الذرية، وتكون قيمها أعظم ما يمكن في الهالوجينات، حيث إن كل ذرة من ذرات هذه العناصر (الهالوجينات) تحوي سبعة إلكترونات في مدارها السطحي، وتميل بشدة لاكتساب إلكترون إضافي للوصول إلى البنية الثماني الثابت (بنية الغاز الخامل).

أن الألفة الإلكترونية تتناقص في المجموعة الواحدة من الأعلى إلى الأسفل، وتأخذ قيم سالبة من أجل العناصر التي تتميز ذراتها بالثبات والاستقرار،

ويرجع تناقص الألفة الإلكترونية في المجموعة الواحدة بازدياد العدد الذري إلى ازدياد حجم الذرة، واحتجاب إلكترونات الطبقة السطحية عن النواة بحجب متتالية من الطبقات الإلكترونية الأمر الذي يسبب زيادة التنافر بين الإلكترونات السطحية والإلكترون المضاف.

5-4-دورية الكهرسلبية Periodicity of electronegativity

الكهرسلبية أو السالبية الكهربائية هي مقياس لمقدرة الذرة في الجزيء التساهمي على جذب الإلكترونات في الروابط الكيميائية. وتعتمد نوعية الرابطة المتكونة اعتمادا كبيرا على الفرق في الكهرسلبية بين الذرات الداخلة فيها.

وتقوم الذرات المتشابهة في الكهرسلبية " بسرقة " الإلكترونات من بعضها البعض والذي يرجع لما يسمى " مشاركة " وتكون رابطة تساهمية. ولكن لو كان هذا الفرق كبير سينتقل الإلكترون إلى أحد الذرات وتتكون رابطة أيونية(شاردية). إضافة إلى ذلك في حالة أن أحد الذرات تقوم بسحب الإلكترونات بقوة أكبر قليلا من الأخرى فإنه تتكون رابطة تساهمية قطبية.

كل عنصر يميل لسحب الإلكترونات أكثر من ميله لفقدها في تفاعلاته الكيميائية يقال عنه (العنصر الكهرسلبي)؛ على عكس العنصر الذي يميل لفقد الإلكترونات؛ إذ يطلق عليه اسم (العنصر الكهرجابي)؛ أي أن الكهرجابية هي عكس الكهرسلبية.

أجريت دراسات عديدة لقياس كهرسلبية العناصر، وكان من أهمها مقياس موليكن، وبولينغ، ومقياس العالمين آلرد، ورشو.

مقياس باولينغ:

تم اقتراح مقياس باولنغ بواسطة العالم لينوس باولينج عام 1932. وفي هذا المقياس يكون عنصر الفلور هو أعلى العناصر في السالبية الكهربية حيث تبلغ 3.98، بينما أقل العناصر سالبية كهربية هو السيزيوم لان الفرنسيوم مشع وله قيمة تبلغ 0.7 ، والعناصر الباقية تتراوح قيمها بين هاتين القيمتين. ويكون الهيدروجين له قيمة كهرسلبية تساوى 2.1 أو 2.2.

وكقاعدة عامة يكون نوع الرابطة بين ذرتين رابطة أيونية(شاردية) في حالة أن يكون الفرق في الكهرسلبية بينهما أكبر من أو مساويا 1.7.

وعندما يكون الفرق في الكهرسلبية بين 0.4 -1.7 فتعتبر رابطة تساهمية قطبية، وعندما يكون الفرق أقل من 0.4 تعتبر الرابطة تساهمية غير قطبية، وعندما يكون الفرق مساويا للصفر فإن الرابطة تكون رابطة تساهمية نقية، كما في الجزيئات مثل O_2، F_2، Cl_2.

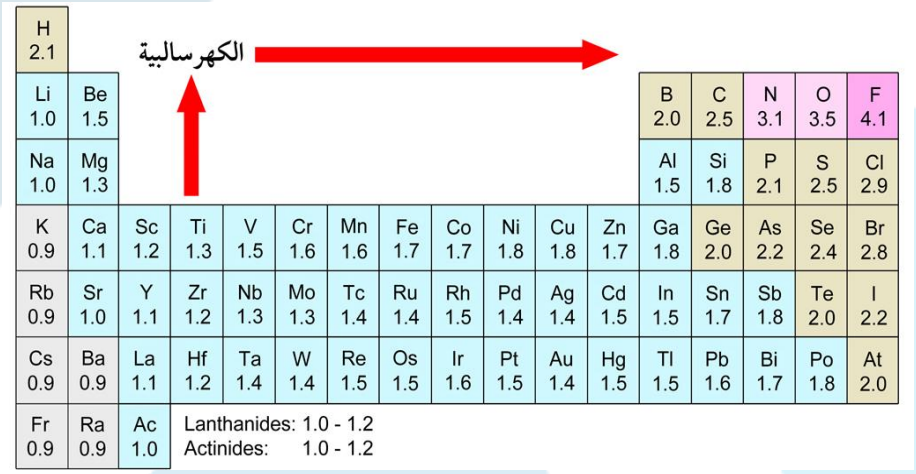
مقياس مولكين

يتم حساب الأرقام في مقياس مولكين بعمل متوسط لجهد التأين والألفة الإلكترونية. وعلى هذا يتم التعبير عن الكهرسلبية مباشرة بوحدات الطاقة، وعادة ما تكون بالإلكترون فولت حيث أنها وحدة صغيرة مناسبة للتعامل مع الذرات. وتم اقتراحها في عام 1934 عن طريق روبرت إس مولكين.

اتجاه الكهرسلبية

1-في المجموعة: كلما اتجهنا من أعلى إلى اسفل قلت الكهرسلبية وزاد الحجم الذري؛ لذلك تتنافر الكترونات مستوى الطاقة الأخير لضعف النواة على جذبها نحوها. وعلى هذا فإن أكثر العناصر كهرسلبية هي العناصر الموجودة في أعلى الجدول, وأقلها كهرسلبية أسفل الجدول.

2-في الدورة: كلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين زادت الكهرسلبية وقل الحجم الذري ؛ لذلك تقدر النواة على جذب الكترونات غلاف التكافؤ نحوها. وعلى هذا فان أكثر العناصر كهرسلبية هي العناصر الموجودة في يمين الجدول، واقلها كهرسلبية أيسر الجدول:



مقياس آلرد ورشو.

لقد نجح العالمان آلرد ورشو مؤخراً في بناء مقياس شامل لعناصر الجدول الدوري، وذلك باعتمادهم تعريفاً جديداً للكهرسلبية ينص على ما يأتي:

الكهرسلبية هي القوة الجاذبة بين ذرة وإلكترون، يقدر البعد بينهما بنصف قطر هذه الذرة.

التكافؤ

يعرف تكافؤ عنصر ما بأنه عدد ذرات الهيدروجين التي تتحد بذرة واحدة من هذا العنصر، أو عدد ذرات الأكسجين التي تتحد مع ذرتين من العنصر.

ونلاحظ أن تكافؤات عناصر الفصائل الرئيسية في الجدول الدوري تتطابق تماما مع رقم الفصيلة (*n*) بالنسبة للأكسجين، وأما تكافؤاتها بالنسبة للهيدروجين فتتطابق مع رقم الفصيلة من الفصيلة الأولى وحتى الرابعة، ثم تتناقص وحدة من واحدات التكافؤ كلما انتقلنا من فصيلة إلى الفصيلة التي تليها حتى يصبح صفرا في الفصيلة الأخيرة (فصيلة الغازات الخاملة)، أي أن تكافؤ عناصر الفصائل الثلاث الرئيسية VA، VIA و VIIA بالنسبة للهيدروجين يساوي $n - 8$ حيث n رقم الفصيلة.

الهيدروجين

1- مقدمة

يعتبر الهيدروجين أكثر العناصر خفة وأبسطها بنية إذ تحتوي ذرته على بروتون واحد يدور حوله إلكترون واحد وبذلك تكون البنية الإلكترونية للهيدروجين $1S^1$.

يشبه الهيدروجين عناصر الفصيلة الأولى لاحتوائه على إلكترون على الطبقة الأخيرة، يمكن أن تفقده الذرة عند تفاعل الهيدروجين مع العناصر شديدة الكهرسلبية ويتحول إلى بروتون أو شاردة H^+. ومن ناحية أخرى فهو يشابه عناصر الفصيلة السابعة (الهالوجينات) كونه بحاجة إلى إلكترون واحد للوصول إلى البينة الإلكترونية الخاملة لغاز الهليوم ونحصل على الشاردة الهيدريد وهي H^- $(1S^2)$

كما يمكن اعتبار ذرة الهيدروجين ذات مدار إلكتروني نصف ممتلئ لأنها تحتوي على إلكترون في مدار امتلاؤه إلكترون ، فتشبه بذلك التركيب الإلكتروني لعناصر الفصيلة الرابعة(فصيلة الكربون). لذلك يدرس الهيدروجين بشكل منفرد ولا يصنف مع فصيلة معينة.

نادرا ما يوجد الهيدروجين حرا في الطبيعة، وقد دلت الدراسات على وجوده بكميات كبيرة في جو الشمس والنجوم، ويوجد متحدا مع الكربون مثلا في الفحوم الهيدروجينية المشكلة للبترول وينطلق مع غازات البترول والبراكين، ويعتبر الماء المخزن الكبير للهيدروجين إذ يشكل هذا الأخير ما يعادل 9/1 وزن الماء. كما يدخل الهيدروجين في تركيب الكائنات الحية، النبات وفي تركيب الحجارة والفحم الحجري.

2–نظائر الهيدروجين

للهيدروجين ثلاثة نظائر:

الأول $_1^1H$ الهيدروجين العادي،

الثاني $_1^2H$ وكتلته تقارب ضعف النظير الأول ويسمى بالديتريوم ويرمز له بـ D وتحتوي نواته على نترون وبروتون،

الثالث $_1^3H$ وكتلته تقارب ثلاثة أضعاف النظير الأول ويدعى بالتريتيوم ويرمز له بـ T وتحتوي نواته على بروتون ونترونين

3- تحضير الهيدروجين

3 – 1 تحضير الهيدروجين مخبريا

يحضر الهيدروجين مخبريا اعتمادا على إزاحته من مركباته بواسطة العناصر التي تقع فوق السلسلة الكهركيميائية أو بتحليل الماء كهربائيا.

1-تأثير معدن على الماء:

يمكن استخدام المعادن القلوية أو القلوية الترابية وذلك بإرجاع H^+ (H_3O^+) إلى الهيدروجين:

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$
$$Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

2-تأثير معدن على الحموض الممدة:

مثل حمض كلور الماء وحمض الكبريت مع التوتياء:

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$
$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

ولا يستعمل حمض الآزوت حتى الممدد جدا لأنه لا يعطي الهيدروجين بل يعطي أحد أكاسيد الآزوت.

3- تأثير المعادن المذبذبة على القلويات:

يتفاعل الألمنيوم والتوتياء مع القلويات مثل تفاعلها مع الحموض لتطلق الهيدروجين لأنها عناصر مذبذبة حسب المعادلات:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

زنكات الصوديوم

$$Al + 2NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$

$$Aℓ + 2NaOH + 6H2O \longrightarrow 2Na[$$

ألومينات الصوديوم

- تحضير الهيدروجين

3 – 1 تحضير الهيدروجين مخبريا

يحضر الهيدروجين مخبريا اعتمادا على إزاحته من مركباته بواسطة العناصر التي تقع فوق السلسلة الكهركيميائية أو بتحليل الماء كهربائيا.

1-تأثير معدن على الماء:

يمكن استخدام المعادن القلوية أو القلوية الترابية وذلك بإرجاع H^+ (H_3O^+) إلى الهيدروجين:

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$
$$Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

2-تأثير معدن على الحموض الممدة:

مثل حمض كلور الماء وحمض الكبريت مع التوتياء:

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$
$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

ولا يستعمل حمض الآزوت حتى الممدد جدا لأنه لا يعطي الهيدروجين بل يعطي أحد أكاسيد الآزوت.

3- تأثير المعادن المذبذبة على القلويات:

يتفاعل الألمنيوم والتوتياء مع القلويات مثل تفاعلها مع الحموض لتطلق الهيدروجين لأنها عناصر مذبذبة حسب المعادلات:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

زنكات الصوديوم

$$A\ell + 2Na\,OH + 6H_2O \longrightarrow 2Na[A\ell(OH)_4] + 3H_2$$

ألومينات الصوديوم

مع العلم أن زنكات الصوديوم يمكن أن تكتب بشكل آخر Na_2ZnO_2 وكذلك الومينات الصوديوم تكتب بالشكل $NaAlO_2$.

4- التحليل الكهربائي للماء

يحضر الهيدروجين مخبريا وصناعيا من التحليل الكهربائي للمحاليل المائية الممدة (الحموض: مثل محلول حمض الكبريت، الأسس: مثل محلول ماءات الصوديوم والبوتاسيوم، الأملاح: مثل كلوريد الصوديوم) وذلك بسبب صعوبة تحضير الهيدروجين من الماء النقي حيث تكون طاقة تحطيم الروابط بين الأكسجين والهيدروجين 70 K.Cal.

والتحليل الكهربائي للمحاليل المائية الممدة يعطي الهيدروجين على المهبط والأكسجين على المصعد كما لو أن الماء هو الذي تحلل حسب المعادلة:

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

عندما نستخدم محلول حمض الكبريت الممدد يحصل ما يلي:

يتشرد حمض الكبريت حسب المعادلة:

$$2H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2H^+(aq) + SO_4^{-2}(aq)$$

تتجه الشوارد الموجبة H^+ نحو المهبط وتأخذ إلكترونا لترجع إلى الهيدروجين الذري الذي يتحد مع نفسه مطقا غاز الهيدروجين H_2:

$$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2$$

ومن ناحية أخرى يكون انفراغ الماء على المصعد أسهل من انفراغ شاردة الكبريتات لأن أكسدة الماء تتم عند كمون أخفض من كمون أكسدة الكبريتات:

$$H_2O \longrightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

3 – 2- تحضير الهيدروجين صناعيا

يحضر الهيدروجين بشكل عام من تأثير بخار الماء على الفحم الكوك أو على فحوم هيدروجينية، ويتم ذلك بامرار بخار الماء على الفحم الكوك المسخن حتى الدرجة 1200°C فيتم التفاعل:

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

أما في حالة الفحم الهيدروجيني فيمزج بخار الماء مع الفحم الهيدروجيني، غاز الميتان CH_4 مثلا- ويمرر المزيج على الحفاز مثل النيكل عند الدرجة 900°C فيتم التفاعل:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{Ni,\ 900\ ^oC} CO + 3H_2$$

يسمى المزيج الغازي الناتج $(CO + H_2)$ بغاز الماء.

4– خواص الهيدروجين الفيزيائية

الهيدروجين غاز لا لون له ولا رائحة , لا يذوب في الماء,وهو أخف الجزيئات الغازية,

يتميع بالضغط وبدرجات حرارة أقل من (-240°C)، يغلي الهيدروجين السائل بالدرجة (-253°C) تحت الضغط الجوي ويتجمد بالدرجة -259°C

يذوب الهيدروجين بشكل جيد في بعض المعادن الانتقالية مثل Pt، Ni و Ti حيث يشكل معها محاليلا صلبة بحيث تدخل ذرات الهيدروجين في الفراغات الموجودة في البنية البلورية لهذه المعادن.

وتعتبر سرعة انتشار الهيدروجين في الأوساط أكبر من سرعة انتشار بقية الغازات وتزداد بزيادة الضغط.

5- الخواص الكيميائية للهيدروجين

يعتبر الهيدروجين خاملا نسبيا في درجات الحرارة العادية ويرتبط في معظم مركباته برابطة مشتركة مع العناصر الأخرى.

1-تفاعله مع الهالوجينات: يتفاعل الهيدروجين بشكل متباين مع الهالوجينات، حسب شدة التفاعل وكمية الحرارة المنتشرة.

فمع الفلور يكون تفاعله انفجاريا حتى في الظلام:

$$F_2 + H_2 \longrightarrow 2HF \quad +128kcal/mol$$

أما مع الكلور فلا يتم إلا بالتسخين أو بفعل أشعة ضوئية ويكون التفاعل سلسليا حيث يجري بحسب التفاعلات التالية:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^*$$
$$Cl^* + H_2 \longrightarrow HCl + H^*$$
$$H^* + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl^*$$

بينما تفاعله مع البروم أكثر تعقيدا ويحتاج إلى تسخين:

$$H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2HBr \quad +17.3\ kcal/mol$$

في حين لا يكون التفاعل مع اليود تاما:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI \quad +3.7\ kcal/mol$$

2-احتراقه بالأكسجين: يحتاج تفاعل الاحتراق إلى طاقة تنشيط كحصول شرارة أو اشتعال عود ثقاب، حيث يحترق الهيدروجين مع الهواء بلهب ازرق بتفاعل ناشر للحرارة ومشكلا الماء، تبلغ درجة حرارة اللهب 2800 °C:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O \quad \Delta H = -572\ kJ/mol$$

3-تفاعله مع الكبريت: يتفاعل الهيدروجين مع مصهور الكبريت أو بخاره لإعطاء غاز كبريت الهيدروجين:

$$H_2(g) + S \xrightarrow{\Delta} H_2S(g)$$

4-تفاعله مع الآزوت: يتفاعل الهيدروجين مع الآزوت بشروط مناسبة من الضغط والحرارة ووجود حفاز مناسب لإعطاء النشادر:

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

5-تفاعله مع المعادن: يتفاعل الهيدروجين مع المعادن العالية الكهرجابية مثل المعادن القلوية والقلوية الترابية ويشكل مركبات تدعى **الهيدريدات** وهي مركبات بلورية ذات بنية شاردية تحتوي على شاردة الهيدروجين السالبة H^-

$$H_2 + 2Na \longrightarrow 2NaH$$
$$H_2 + Ca \longrightarrow CaH_2$$

ويكون الهيدروجين في هذه الحالة جسيما مؤكسدا.

6-تفاعله مع الكربون: يحتاج حدوث التفاعل بين الهيدروجين والكربون إلى درجات حرارة مرتفعة ووجود حفاز مناسب حيث يتشكل غاز الميتان:

$$2H_2(g) + C(s) \rightleftarrows 2CH_4(g)$$

7-الخاصة المرجعة للهيدروجين: من أهم خواص الهيدروجين الخاصة الإرجاعية، فهو يرجع أكاسيد المعادن إلى المعادن

مثلا إرجاع أكسيد النحاس إلى النحاس وأكسيد الحديد إلى حديد:

$$H_2 + CuO \longrightarrow Cu + H_2O$$
$$4H_2 + Fe_3O_4 \longrightarrow 3Fe + 4H_2O$$

8-تفاعله مع أول أكسيد الكربون حسب الشروط لإعطاء مركبات عديدة أهمها الميتانول:

$$2H_2 + CO \xrightarrow{ZnO, Cr_2O_3} CH_3OH$$

9-يتفاعل الهيدروجين مع الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة لإعطاء فحوم هيدروجينية مشبعة وتسمى العملية بالهدرجة، مثال:

$$\text{زيت مهدرج (سمنة)} + H_2 \longrightarrow \text{زيت}$$

6- الهيدروجين الذري

ينفصم جزيء H_2 إلى ذرات بالحرارة أو بواسطة أشعة ذات أطوال موجة محددة أو بالانفراغ الكهربائي في ضغط منخفض:

$$2H_2 \rightleftharpoons 2H \qquad \Delta H = -104.5 \text{ kcal}$$

وعمر هذه الذرات قصير (نصف حياته 0.3 sec) بسبب إعادة تشكل الجزيء حتى في الضغوط المنخفضة. والهيدروجين الذري عامل مرجع أقوى من الهيدروجين الجزيئي وأكثر فعالية حيث يرتبط مع معظم عناصر الجدول الدوري دون الحاجة إلى طاقة تنشيط.

يتفاعل الهيدروجين الذري مع الأكسجين لإعطاء الماء الأكسجيني:

$$2H + O_2 \longrightarrow H_2O_2$$

كما يرجع الهيدروجين الذري محلول برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في حين أن الهيدروجين الجزيئي لا يقوم بهذا العمل:

$$2KMnO_4 + 2[H] + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

نحصل على الهيدروجين الذري لحظة تحضيره ثم يتحول إلى الشكل الجزيئي H_2 لذلك يمكن استخدامه في نفس وعاء تحضيره بحيث يتفاعل (بتفاعل إرجاع) قبل ارتباطه مع ذرة أخرى لتشكيل الشكل الجزيئي.

7- مركبات الهيدروجين

يمكن تصنيف المركبات الهيدروجينية في قسمين بحسب درجة الأكسدة للهيدروجين وهي: (+1) لـ H^+ و (-1) لـ H^- لكن من الأفضل تصنيفها بحسب طبيعة الروابط التي تتشكل بين الهيدروجين والعناصر، وبحسب هذا التصنيف تقسم المركبات الهيدروجينية إلى أربعة أنواع هي:

1-النوع الأول: مركبات ملحية (شاردية):

وهي مركبات شبيهة بالأملاح، الروابط فيها بشكل عام شاردية وتكون مع العناصر الكهرجابية (فصيلة أولى وثانية رئيسة) وتسمى بالهيدريدات وتحتوي على الشاردة H^- مثل KH، NaH و CaH_2، وهي مركبات بلورية صلبة تحتفظ بمعزل عن الهواء حتى لا تتأكسد. وتتحلمه هذه الهيدريدات بالماء مشكلة أساسا:

$$NaH + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$$

2-النوع الثاني: مركبات معدنية أو شبه معدنية:

وهي مركبات شبيه بالمعادن، ناقلة للكهرباء أو نصف ناقلة، الروابط فيها بشكل عام معدنية أو شاردية وتتشكل مع العناصر الانتقالية بدخول ذرات الهيدروجين في الفراغات الموجودة في بنية المعدن البلورية فتسمى بالهيدريدات البينية (دخول ذرات الهيدروجين بين ذرات المعدن). في أكثر الأحيان لا تخضع هذه المركبات لقوانين التكافؤ الكيميائي.

3-النوع الثالث: المتماثرات أو ثنائية الجزيء أو على شكل سلاسل:

وهي مواد صلبة أو سائلة أو غازية، غير ناقلة للتيار الكهربائي، تتشكل مع العناصر المذبذبة والعناصر المحيطة بالعناصر المذبذبة، أي الموجود بشكل قطري من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري، الروابط بشكل عام مشتركة.

4-النوع الرابع: مركبات جزيئية غازية أو سائلة سريعة التطاير على شكل جزيء واحد روابطها مشتركة مثل: NH_3، H_2O، H_2S و HX حيث X هالوجين.

8-استعمالات الهيدروجين

يستخدم الهيدروجين في صناعة الميتانول والنشادر المستخدم في صناعة الآزوت ونترات الأمونيوم وكذلك يستخدم في صناعة اليوريا المستخدم كسماد. بالإضافة إلى استخدامه في صناعة HCL. من ناحية أخرى يستخدم الهيدروجين في هدرجة المواد الدسمة.

أما في تفاعلات الأكسدة والإرجاع فيمكن استخدام الهيدروجين لإرجاع الأكاسيد بهدف الحصول على المعادن النقية.

ويعتبر الهيدروجين السائل ذو أهمية خاصة حيث يستخدم كوقود للصواريخ وكذلك تستعمل نظائر الهيدروجين D و T في التفاعلات النووية لإنتاج الطاقة الهيدروجينية:

$$T + D \longrightarrow {}^{4}_{2}He + n \qquad +17.5\ keV$$