

# الباب الأول

## صفات العناصر الدورية



# الباب الأول

## " صفات العناصر الدورية "

### أولاً : مقدمة :-

ان الخطوة الأولى في بدء تصنيف العناصر هي التي وضعها ( دوبراينر ) . فقد وجد أن هناك عناصر معينة يمكن أن تدرج في مجموعات **groups** يتألف كل منها من ثلاث عناصر ذات صفات كيميائية متشابهة . كما لاحظ أيضاً أنه عند ترتيب عناصر المجموعة الواحدة وفقاً لزيادة أوزانها الفردية فان الوزن الفردي للعنصر الثاني في المجموعة يساوي الوسط الحسابي تقريباً للوزنين الفرديين للعنصرين الآخرين . وقد عرفت هذه المجموعات بثلاثيات ( دوبراينر ) والتي نجد بعضاً منها فيما يلي :

<b>Cl</b>	35	<b>Ca</b>	40	<b>Li</b>	7	<b>S</b>	32
<b>Br</b>	80	<b>Sr</b>	88	<b>Na</b>	23	<b>Se</b>	79
<b>I</b>	127	<b>Ba</b>	137	<b>K</b>	39	<b>Te</b>	128

والمملول الأساسي لهذه الثلاثيات هي أنها أوجدت فكرة مجموعات العناصر ذات الصفات المتشابهة والتي هي دالة إلى حد ما للوزن الذري .

بعد ذلك لاحظ ( نيولاندز ) أنه عند ترتيب العناصر المعروفة آنذاك حسب تزايد أوزانها الذرية ، لاحظ بأن العنصر الثامن يشابه العنصر الأول في صفاته وهكذا إعادة حصول صفات مشابهة بعد كل سبعة عناصر . وقد أسمى ( نيولاندز ) تكرار هذه الصفات أو هذه العلاقات بقانون الثمانيات . وفيما يلي جدول نيولاندز :

(1) <b>H</b>	(2) <b>Li</b>	(3) <b>Be</b>	(4) <b>B</b>	(5) <b>C</b>	(6) <b>N</b>	(7) <b>O</b>
(8) <b>F</b>	(9) <b>Na</b>	(10) <b>Mg</b>	(11) <b>Al</b>	(12) <b>Si</b>	(13) <b>P</b>	(14) <b>S</b>
(15) <b>Cl</b>	(16) <b>K</b>	(17) <b>Ca</b>				

وقد أختيرت العناصر السبعة عشر الأولى لأن قانون الثمانية ينطبق عليها بصورة جيدة . حيث أن العناصر الموحدة في نفس الخط العمودي من جدول نيولاندز هي ذات صفات متشابهة . وكل عنصر فيها مفصول ومتباعد عن العنصر الذي يليه بسبع عناصر .

وعلى الرغم من تعدد أشكال التصنيف التي قدمت سابقاً فإن أغلب الفضل في تطوير التصنيف الدوري للعناصر يكون للعالم الكيميائي الروسي ( مندليف ) والفيزيائي الألماني ( لوثر ماير ) . لقد أبدى هذان الرجلان كل علي أفراد ، وبنفس الوقت تقريباً ، تصنيفين شاملين مبيين علي مدي واسع من الصفات الكيميائية والفيزيائية .

حيث يبني تصنيف مندليف بدرجة رئيسية علي السلوك الكيميائي للعناصر ، في حين يعتني تصنيف لوثر ماير بالصفات الفيزيائية لها ، لكنهما توصلا تقريباً إلي نفس النتائج التي شكل منها القانون الدوري الذي ينص علي " أن صفات العناصر ومركباتها هي دوال دورية لأوزانها الذرية " .

وبعد ذلك حضر ( مندليف ) جدولاً أدرج فيه العناصر المعروفة لحد ذلك الوقت مرتبة في صفوف عمودية وحسب تزايد أوزانها الذرية ، كان من نتائجها أن العناصر التي تقع في صفوف أفقية تمثل عناصر ذات سلوك كيميائي متشابه وتكون مجموعة من مجاميع الجدول الدوري . ولقد ترك ( مندليف ) في جدولهِ أماكن أو فراغات للعناصر التي لم يتم اكتشافها . وهذه الأماكن أو الفراغات لا تشير إلي نوع العنصر المفقود ( الذي لم يكتشف ) فحسب وإنما تشير أيضاً إلي صفاته الكيميائية التي تشبه صفات عناصر مجموعته . وفي الجدول الآتي قسم من جدول مندليف المبني .

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
H 1															He 4
Li 8.9		Be 9			B 10.8		C 12		N 14		O 16		F 19		Ne 20.2
Na 23		Mg 24.3			Al 27		Si 28.1		P 31		S 32.1		Cl 35.5		Ar 39.9
K 39.1		Ca 40.1					Ti 47.9								

ونجد أن عنصر السكندنيوم Sc الذي يأتي بعد الكلسيوم هو أحد العناصر الذي تتبأ (منديل) بموقعه حيث لم يكن مكتشفاً وهو الذي حدد صفاته وخصه وزنه الذري 44.96 . ونلاحظ في هذا الجدول أيضاً أن مجموعة العناصر VIII B لم تكن معروفة في زمن مندليف وعند اكتشافها بعد حوالي عشرين عاماً أحتلت نفس الموقع . وقد تتبأ أيضاً بموقع كل من عنصري الجاليوم Ga والجرمانيوم Ge . وفيما يلي مقارنة للصفات الكيميائية والفيزيائية التي تتبأ بها مندليف لعنصر الجرمانيوم مثلاً مقارنة بالصفات الكيميائية والفيزيائية المعروفة عن هذا العنصر في الوقت الحاضر . كما بالجدول التالي :-

في الوقت الحاضر	تخمينات مندليف	
رمادي أبيض	رمادي غامق	اللون
72.59	72	الوزن الذري
5.35	5.5	الكثافة ( جم / سم )
13.5	13	الحجم الذري ( سم - نرة )
0.074	0.073	الحرارة النوعية ( سعر / جم / درجة مئوية )
GeO <sub>2</sub>	XO <sub>2</sub>	صيغة الأوكسيد
4.703	4.7	كثافة الأوكسيد ( جم / سم )
GeCl <sub>4</sub>	XCl <sub>4</sub>	صيغة الكلوريد
86	نون 100 مئوية	درجة غليان الكلوريد
1.844	1.9	كثافة الكلوريد ( جم / سم )

وتعد الصفات الدورية للعناصر في الوقت الحاضر دوال دورية لأعدادها الذرية وليس لأوزانها الذرية ، وهذا استنتاج لم يتسن لمندليف التوصل إليه ، حيث لم يكتشف البروتون الا في عام 1902 م ، ولم تحدد الأعداد الذرية الا في عام 1913 م من قبل ( موسلي ) وبمرور السنوات فقد تغيرت أشكال الجدول الدوري التي كان منها الشكل القصير والشكل الطويل والشكل الحلزوني والشكل الحلزوني ثلاثي البعد ، وأشكال أخرى غيرها .

مما تقدم ينص الفاتون الدوري على ما يأتي :-

ان الصفات الكيميائية والفيزيائية للعناصر ومركباتها هي دوال دورية لأعدادها الذرية . وهذا يعني أنه عندما ترتب العناصر حسب نظام ازدياد أعدادها الذرية ، وتدرس الصفات الكيميائية أو الفيزيائية لكل عنصر حسب هذا الترتيب ، يلاحظ حصول تشابهات دورية متكررة بين كل عنصر والعنصر الذي يقع تحته . ومن ترتيب جميع العناصر حسب هذا النظام يتكون الجدول الدوري كما بالشكل التالي ، وهو يتألف من دورات تضم العناصر المرتبة بصورة أفقية ، أما العناصر التي تتشابه في صفاتها الفيزيائية والكيميائية فتسمى بالمجامع وهي توجد بشكل أعمدة كما يلي :

Period	Group Ia	Group IIa	Group IIIa	Group IVa	Group Va	Group VIa	Group VIIa	Group VIII	Group Ib	Group IIb	Group IIIb	Group IVb	Group Vb	Group VIb	Group VIIb	Group O		
1	H														H	He		
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Rh	Ru	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Ra	Os	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	Ac															

*Lanthanide series 4f	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	**Actinide series 5f	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ويتألف الجدول الدوري من سبع دورات وهي . الدورة القصيرة جداً تليها دورتان قصيرتان ثم دورتان طويلتان فدورتان طويلتان جداً . تتألف الدورة الأولى ، وهي الدورة القصيرة جداً ، من عنصرين فقط وهما الهيدروجين والهيليوم . أما الدورات اللاحقة فتتألف من ثمانية عناصر لكل من الدورتين القصيرتين ، وثمانية عشر عنصر لكل من الدورتين الطويلتين . وأثنين وثلاثين عنصراً للدورة الطويلة جداً ، أما الدورة السابعة وهي الدورة الطويلة جداً الثانية فهي لم تكتمل حتي الآن وتحتوي علي سبعة عشر عنصراً ، وبهذا يكون المجموع الكلي لعدد عناصر الجدول الدوري 103 عنصراً . وباستثناء الدورة الأولى فإن كل دورة أخرى تبدأ بعنصر ينتمي إلي مجموعة العناصر القلوية ( المجموعة IA ) وتنتهي بغاز نادر ( مجموعة الصفرة ) ، أي أن الدورة الواحدة تبدأ بعنصر فلزي فعال وتنتهي بعنصر غازي خامل عديم اللون . والعنصر الذي يسبق الغاز النادر في كل دورة ، باستثناء الدورة الأولى ، هو عنصر لافلزي شديد الفاعلية ينتمي إلي مجموعة الهالوجينات ( المجموعة VII A ) . وهناك نمط عام في الدورات التي تلي الدورة الأولى وهو ابتداء الدورة بعنصر قلوي ، وتغيير الخواص من عنصر إلي آخر ، وتلاشي الصفات الفلزية ، وتنامي الصفات اللافلزية ، حتي الوصول إلي عنصر لافلزي من عناصر الهالوجينات ذي الفعالية الشديدة ، وإكمال الدورة بعنصر لغاز نادر . وبما أن الجدول الدوري يصنف العناصر حسب صفاتها الكيميائية ، وبما أن الصفات الكيميائية تتحدد بالتركيب الإلكتروني للعناصر ، فعند ذلك يمكن القول أن الجدول الدوري يصنف العناصر حسب تراكيبها كما هو موضح أثناءه :

العنصر	التركيب الإلكتروني	المجموعة	التركيب الإلكتروني لمدار التفاضل
3Li	$1S^2 2s^1$	I A	$ns^1$
4Be	$1S^2 2s^2$	II A	$ns^2$
5B	$1S^2 2s^2 2P^1$	III B	$ns^2 np^1$
6C	$1S^2 2s^2 2P^2$	IV B	$ns^2 np^2$
7N	$1S^2 2s^2 2P^3$	V B	$ns^2 np^3$
8C	$1S^2 2s^2 2P^4$	VI B	$ns^2 np^4$
9F	$1S^2 2s^2 2P^5$	VII B	$ns^2 np^5$

## ثانياً : مجموعات الجدول الدوري :

### 1- العناصر القلوية ( المجموعة IA : Fr , Cs , Rb , K , Na , Li )

وهي عناصر لينة ذات درجات انصهار منخفضة وكثافة منخفضة ، ولها ميل شديد لتكوين أيونات موجبة أحادية تتفاعل بشدة مع أوكسجين الهواء . وتزداد فاعليتها ابتداءً من الليثيوم إلى السيزيوم بازدياد العدد الذري وتفاعلها مع الماء شديد جداً . والقواعد الناتجة عن هذا التفاعل قواعد قوية وعناصر هذه المجموعة عوامل مختزلة قوية ، وهي تفقد بريقها عند تعريضها للهواء .

### 2- العناصر القلوية الترابية ( المجموعة IIA : Ra,Ba ,Sr ,Ca ,Mg ,Be )

عناصر أكثر صلابة وأكثر كثافة من العناصر القلوية . وهي تكون أيونات ثنائية الشحنة الموجبة بسهولة . غير أن فعاليتها أقل من فعالية العناصر القلوية . هيدروكسيدات قليلة الذوبان بالماء . باستثناء  $Ba(OH)_2$  فهو معتدل الذوبان بالماء وتعد هذه الهيدروكسيدات ذات قوي قاعدية متوسطة .

### 3- مجموعة البورون ( المجموعة IIIB : Tl , In , Ga , Al , B )

لجميع هذه العناصر ميل لتكوين أيونات ثلاثية الشحنة الموجبة بالرغم من كون الأيون  $B^{+3}$  عديم الاستقرار الا انه تعرف له مركبات عديدة بحالة التأكسد هذه الأوكسيدات . ولهذه المجموعة صفات حامضية وأخري قاعدية .

### 4- مجموعة الكربون ( المجموعة IV B : Pb , Sn , Ge , Si , C )

عناصر هذه المجموعة لها ميل لتكوين حالة التأكسد +4 وللكربون ميل أضعف لتكوين حالة التأكسد هذه ، في حين يكون للرصاص ميل شديد لتكوينها . والرصاص في هذه المجموعة هو العنصر الفلزي . وهذا مثال واضح لما سبق نكسره من أن الصفات الفلزية تزداد نزولاً في المجموعة الواحدة ، أي بازدياد العدد الذري والكربون في هذه المجموعة عنصر لافلزي . أما السليكون والجرمانيوم مهما من أشباه الفلزات

والصفات اللافلزية الوحيدة للقصدير هي في احدي صوره المسماه بالقصدير الرمادي وأوكسيدات العناصر الأثقل فهي ذات صفات أمفوتيرية .

#### 5- مجموعة النيتروجين ( المجموعة V B : Bi , Sb , As , P , N )

تحتوي هذه المجموعة علي عنصر فلزي واحد فقط هو عنصر البزموت الذي يعد من أثقل عناصر مجموعته . والنيتروجين والفسفور من العناصر اللافلزية . أما الزرنيخ والأنتيمون من أشباه الفلزات . وتتراوح حالات تأكسد هذه المجموعة بين  $3- : 5+$  لأوكسيدات للنيتروجين والفسفور والزرنيخ صفات حامضية تتناقص حسب ازدياد العدد الذري لهذه العناصر الثلاثة أما أوكسيد الأنتيمون والبزموت فهما متغيران .

#### 6- مجموعة الأوكسجين ( المجموعة VI B : Po , Te , Se , S , O )

تحتوي هذه المجموعة علي ثلاثة عناصر لا فلزية هي الأوكسجين والكبريت والسلينيوم وتحتوي علي عنصرين من أشباه الفلزات هما عنصا التوليريوم والبولونيوم . وحالات التأكسد لهذه العناصر تتراوح بين  $2-$  الي  $6+$  يكون الكبريت والسلينيوم أوكسيدات حامضية . أما أوكسيدات التوليريوم فهي أمفوتيرية .

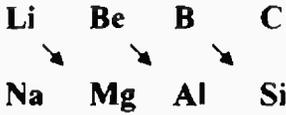
#### 7- مجموعة الهالوجينات ( المجموعة VII B : At , I , Br , Cl , F )

جميع عناصر هذه المجموعة ذات صفات لا فلزية قوية . وجميعها ايضا عناصر فعالة وأكثرها فعالة هو عنصر الفلور ، هايدريداتها ذات صفات حامضية ، وتعتبر الأحماض  $\text{HCl}$  ،  $\text{HBr}$  ،  $\text{HI}$  من الأحماض القوية ، بينما يعتبر  $\text{HF}$  نو صفات حامضية معتدلة . جميع أوكسيدات الكلور والبروم واليود ذات صفات حامضية . وعناصر هذه المجموعة عوامل مؤكسدة جيدة وتتفاعل بشدة مع الفلزات ، وتستطيع إزاحة أغلب اللافلزات الأخرى من مركباتها .

## 8- مجموعة الغازات النادرة ( مجموعة الصفرة Rn , Xe , Kr , Ar , Ne , He )

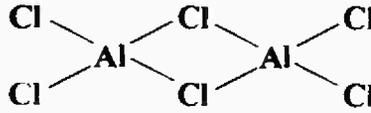
وهي عناصر خاملة كيميائياً تقريباً وفي الأونة الأخيرة فقط أمكن تحضير بعض مركبات العناصر ذات الأعداد الذرية العالية منها . وجزينات هذه العناصر أحادية الذرة بخلاف ما عليه في الغازات الأخرى حيث تكون جزينات ثنائية الذرة . والقوي التي تفصل ذرات هذه العناصر ضعيفة جداً ، ومقارنة فهي بين ذرات الرادون أقوى ما يمكن ، لكنها بين ذرات . الهيليوم أضعف ما يمكن ، ولهذا السبب يصعب تكثيف هذه الغازات ، ويوصف سلوكها عند الظروف العادية من ضغط ودرجة حرارة بالمعادلة العامة للغازات المثالية .

بالإضافة الي تشابه عناصر المجموعة الواحدة في سلوكها الكيميائي والفيزيائي ، فقد وجد ان لعناصر الدورة الثانية وخاصة عناصر  $B, Be, Li$  صفات كيميائية تشابه الصفات الكيميائية للعنصر الثاني في المجموعة التي تلي ، ويعرف مثل هذا التشابه بالتشابه القطري كما يلي :



ويعزي هذا التشابه إلى كون الجهد الأيوني **Ionic potential** للعنصرين المعينين متساوياً تقريباً ، والجهد الأيوني أو ما يسمى بكثافة الشحنة **Charge density** هو عبارة عن نسبة شحنة الأيون الي نصف قطره ، فمثلاً ان نصف قطر أيون البريليوم يساوي 0.31 أنجستروم وان جهده الأيوني يساوي 6.4 وهذا الجهد يساوي تقريباً الجهد الأيوني للألمونيوم  $6.0 = \frac{+3}{0.5}$  ولهذا السبب تتشابه الصفات الكيميائية الي حد ما لهذين العنصرين . كما تشابه الصفات الكيميائية لعنصري البرون والسليكون لهذا السبب . وكذلك لعنصري الليثيوم والمغنسيوم . فمثلاً ينوب كلوريد الليثيوم  $LiCl$  في الكحول الأيثلي كثنويان كلوريد المغنسيوم فيه ، في حين أن بقية كلوريدات عناصر مجموعة الليثيوم لا تنوب في الكحول الأيثلي والمركبان

$AlCl_3$  ,  $BeCl_2$  كلاهما من المركبات الصلبة المتطايرة ، يكونان في طورهما البخاري جزيئات بوليمرية ثنائية **dimers**  $Be_2H_4$  و  $Al_2Cl_6$  ذات تركيب جسري مثل :



في حين لا تكون بقية كلوريدات عناصر المجموعة الثانية هذا التركيب الجسري ، وتنصهر في درجات الحرارة العالية .

### ثالثاً : الصفات الدورية للعناصر في الجدول الدوري :-

#### درجة الانصهار :

تزداد درجة انصهار العناصر خلال الدورة الواحدة ، وتبلغ نهايتها العظمي عند عنصر ينتمي إلي المجموعة الرابعة ثم تأخذ بعدها بالتناقص ، وكذلك الحال بالنسبة لدرجة الغليان كما في المثال الآتي :

العنصر	Ar	Cl	S	P	Si	Al	Mg	Na
درجة الانصهار	189-	101-	119	44	1410	659	651	978°C
درجة الغليان	186-	35-	445	280	2355	2270	1107	883°C

#### اتحاد العناصر مع الأوكسجين :

تزداد قابلية اتحاد عناصر الدورة الواحدة مع الأوكسجين لتكوين الأوكسيدات من حالة التأكسد +1 في عنصر ينتمي للمجموعة الأولى . أنتهاءً بحالة التأكسد +7 لعنصر ينتمي إلي المجموعة السابعة .

الأوكسيد	$\text{Cl}_2\text{O}_7$	$\text{SO}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$
عدد التأكسد	7+	6+	5+	4+	3+	2+	1+

ويلاحظ في هذه الأوكسيدات أنها تبدأ بأكثرها قاعدية وتنتهي بأكثرها حامضية . حيث أن أوكسيد الألومونيوم في هذا المثال ذو سلوكين ، حامضي بتفاعله مع القواعد ، وقاعدي بتفاعله مع الأحماض ، وهو لهذا السبب يصنف مع الأكاسيد الامفوتيرية نقل الصفات الأيونية لهذه الأكاسيد ابتداءً من أوكسيد الصوديوم ، وتتنامى الصفات التساهمية لتبلغ أقصاها في نهاية أكاسيد الدورة .

ويفسر هذا التدرج في تغير صفات الأكاسيد من قاعدية أو أيونية في بداية الدورة إلى حامضية أو تساهمية في نهاية الدورة علي ضوء فرق كهروسالبية **Electronegativity** الأوكسجين والعنصر الذي يرتبط به ، علي اعتبار أن كهروسالبية الأوكسجين تساوي 3.5 ونجد أن فرق الكهروسالبية هي :

$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
2.6	2.3	2.0	1.7	1.4	1.0	0.5

**ويتضح من هذه الفروق ما يأتي :**

كلما كان الفرق كبير بين كهروسالبية الذرتين المرتبطتين ازدادت قطبية المركب الناتج فتزداد بذلك أيضاً صفاته الأيونية . وان تناقص فرق الكهروسالبية من يسار الدورة إلى يمينها يشير بوضوح إلى تنامي الصفات بنفس الإتجاه .

ويبدو واضحاً أن تغير صفات الأكاسيد في الدورة الواحدة من أيونية إلى تساهمية له تأثير مماثل على الصفات الفيزيائية لهذه الأكاسيد . لنأخذ على سبيل المثال درجات انصهارها وهي كما يلي :

$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
920° C	2900	1040	1610	360	17	20-

ويلاحظ أن لأوكسيد الصوديوم  $\text{Na}_2\text{O}$  وأوكسيد المغنسيوم  $\text{MgO}$  درجات انصهار عالية لأنهما مركبان أيونان ذوا طاقة عالية للشبكية البلورية ، وتكون درجة انصهار أوكسيد المغنسيوم أعلى من درجة انصهار أوكسيد الصوديوم وذلك يرجع إلى كون أيون المغنسيوم ثنائي الشحنة الموجبة وان طاقة شبكية البلورية أعلى من طاقة الشبكية البلورية لأوكسيد الصوديوم ( الصوديوم أحادي الشحنة الموجبة ) . كما يلاحظ أيضاً أن درجة انصهار أوكسيد الألومنيوم  $\text{Al}_2\text{O}_3$  أقل من درجة انصهار أوكسيد المغنسيوم على الرغم من كون الألومنيوم بحالة التأكسد  $+3$  ومرجع هذا الاختلاف هو ظهور كمية قليلة من الصفات التساهمية في الرابطة  $\text{Al} - \text{O}$  وتستمر الصفات التساهمية في التنامي إلى إلى ان تبلغ أشدها في سابع أوكسيد ثنائي الكلوريد  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  ، ويقابل هذا التنامي في الصفات التساهمية نقصان مستمر في درجات انصهار أكاسيد الدورة الواحدة .

ان ما نكر عن تغير درجات أكاسيد الدورة الثالثة يصدق على الدورات الأخرى للعناصر غير الانتقالية فمثلاً تلاحظ التغيرات الآتية في الدورات إليها .

$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{BeO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{O}_2$	$\text{OF}_2$	الدورة الثانية
1427	2550	450	56-	32	229-	224-	
$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{GeO}_2$				الدورة الرابعة
350	2600	1725	1116				

ان جميع العناصر ، باستثناء الغازات الفادرة ذات الأوزان الذرية المنخفضة ، تكون الأوكسيدات . وهي لهذا السبب كثيرة جداً ويمكن تصنيفها استناداً الي تفاعلها مع الماء إلي ثلاثة أقسام وهي :

- 1- الأوكسيدات الأيونية .
- 2- الأوكسيدات التساهمية .
- 3- الأوكسيدات ذات الصفات المشتركة .

وكما هو متوقع تتكون الأوكسيدات الأيونية من قبل العناصر القلوية والقلوية الترابية أما الأوكسيدات التساهمية فتتكون من قبل اللافلزات والعناصر الإنتقالية ويكون عدد من العناصر الثقيلة الأخرى أوكسيدات تعد الروابط فيها ذات صفات مشتركة مع روابط الأوكسيدات الأيونية والأوكسيدات التساهمية . ويتفاعل كثير من الأوكسيدات مع الماء مكونة الهيدروكسيدات وهذه تعرف غالباً بالأحماض والقواعد . تتفاعل الأوكسيدات الأيونية مع الماء منتجة القواعد ، أما الأوكسيدات التساهمية فتنتج الأحماض والأوكسيدات ذات الصفات المشتركة بينهما لا تتفاعل مع الماء إلي درجة محسوسة ولهذا يجب أن تحضر هيدروكسيداتنا بطريقة أخرى ، وتظهر هذه الهيدروكسيدات أحياناً صفات مميزة لكلا الأحماض والقواعد . وهي تسمى بالهيدروكسيدات الأمفوتيرية .

وتتكون الأوكسيدات التساهمية من العناصر التي تستطيع أن تعطي حالات تأكسد عالية وموجبة ، وذلك مثل الأوكسيدات  $Cl_2O_7$  ,  $Sb_2O_5$  ,  $SO_2$  ,  $CO_2$  وإذا استطاع عنصر ان يكون أكثر من أوكسيد واحد ، فإن الأوكسيد ذا الصفات التساهمية الأكبر منهما هو الذي يكون العنصر فيه بحالة التأكسد الأعلى . ولهذا فإن خماسي أوكسيد الزرنيخ  $As_2O_5$  ذو صفات تساهمية ( ذو صفات حامضية ) أكثر منها في ثلاثي أوكسيد الزرنيخ  $As_2O_3$  وكذلك في سلسلة أوكسيدات الكروم يلاحظ ان  $CrO_3$  ذو صفات حامضية والأوكسيد  $Cr_2O_3$  ذو صفات ( أمفوتيرية ) أما الأوكسيد

**CrO** فهو ذو صفات قاعدية . ان حالات التأكسد في سلسلة أوكسيدات الكروم المذكور أعلاه هي  $2+$  ,  $3+$  ,  $6+$  علي التوالي .

وتكون الصفات التساهمية أكثر وضوحاً في الأوكسيد عندما يكون الأيون الموجب صغير الحجم نتيجة للاستقطاب . وتبعاً لذلك لو قارنا مثلاً بين الأوكسيد الذي يكونه كل من أيون البريليوم  $Be^{+2}$  وهو صغير الحجم . وأيون الباريوم  $Ba^{+2}$  وهو كبير الحجم نسبياً . ونجد أن أوكسيد البريليوم **BeO** ذو صفات تساهمية أوضح من الصفات التساهمية لأوكسيد الباريوم **BaO** كما نجد أيضاً أن هيدروكسيد البريليوم **Be(OH)<sub>2</sub>** ذو صفات حامضية في حين نجد أن هيدروكسيد الباريوم **Ba(OH)<sub>2</sub>** ذو صفات قاعدية قوية .

ويمكن استعمال هذه القاعدة للحكم علي أي الأوكسيدين اللذين يكونهما العنصر الواحد أكثر حامضية من الآخر . فمن الطبيعي أن نصف قطر الأيون لحالة التأكسد الأعلى هو أقصر من نصف قطر الأيون لحالة التأكسد الأقل لنفس العنصر . وهذا يؤدي بنا إلي الاستنتاج أيضاً بأن الأوكسيد لحالة التأكسد الأعلى هو أكثر حامضية من الأوكسيد لحالة التأكسد الأقل لنفس العنصر . وتزداد قابلية اتحاد عناصر الدورة الواحدة مع الهيدروجين لتبلغ أقصاها عند عنصر ينتمي إلي المجموعة الرابعة ثم تتناقص بعد ذلك إلي نهاية الدورة .



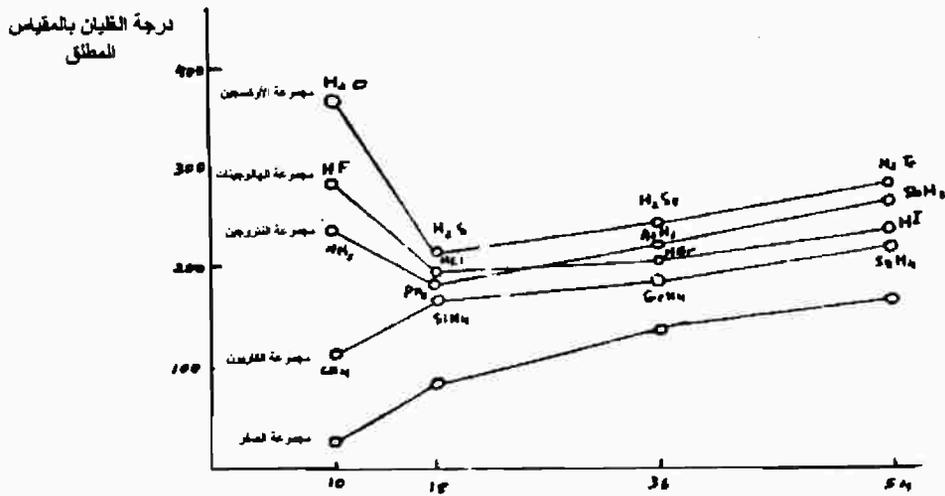
وتبدأ الدورة بالهيدريدات الأيونية . اذ يكون عدد تأكسد الهيدروجين فيها -1 . أي ان الهيدروجين فيها يحمل الشحنة السالبة . وتنتهي الدورة بالهيدريدات التساهمية القطبية حيث تشكل ذرة الهيدروجين فيها القطب الموجب للجزيئة ، وعدد تأكسده فيها يساوي +1 تزداد قطبية الرابطة في الهيدريدات التساهمية بازدياد فرق الكهروسالبية بين الهيدروجين والعنصر الذي يرتبط معه لتبلغ أقصاها في نهاية الدورة . أما عند عنصر السيلكون ففرق الكهروسالبية بينه وبين الهيدروجين ضئيل جداً بحيث تكون رابطةها ضعيفة القطبية .

وتسلك الهاليدرات الأيونية مثل هايدريد الصوديوم أو هايدريد المغنسيوم سلوك قواعد قوية وخاصة عند تفاعلها مع الماء . أما الهاليدرات التساهمية وخاصة في نهاية الدورة فتسلك سلوك أحماض قوية مثل  $\text{HCl}$  في نهاية الدورة الثالثة  $\text{HF}$  في نهاية الدورة الثانية وهايدريد الألمنيوم  $\text{AlH}_3$  أمفوتيري كأوكسيد الألمنيوم ، فهو ذو صفات حامضية عند تفاعله مع القواعد و ذو صفات قاعدية عند تفاعله مع الأحماض .

وتميل درجات انصهار الهاليدرات وكذلك درجات غليانها للإختفاض من يسار الدورة الي يمينها وذلك لأن الهاليدرات الأيونية في بداية الدورة هي مركبات صلبة ذات شبكيات بلورية طاقتها عالية بعكس الهاليدرات التساهمية التي تكون بحالة غازية في نهاية الدورة . فدرجة انصهار هايدريد الليثيوم مثلاً تساوي 688 درجة مئوية ، في حين تكون درجة انصهار فلوريد الهيدروجين في نهاية دورة هايدريد الليثيوم فتساوي 83 درجة مئوية .

يبين الشكل التالي تغير درجات غليان هايدريدات بعض دورات العناصر والتي بدورها تلقي ضوءاً علي تغيرها ضمن مجاميع الجدول الدوري . يلاحظ في هذا الشكل لزيادة درجة غليان المجموعة الواحدة بازدياد الأوزان الجزيئية لهاليدراتها لكنه في مجموعات النيتروجين والهالوجينات والأوكسجين يلاحظ أن لهاليدريد العنصر الأول من كل مجموعة درجة غليان تزيد بمقدار 100 الي 200 درجة مئوية عما يتوقع لها من اعتبار وزنها الجزيئي . وبعبارة أخرى تكون درجات غليان الأمونيا وفلوريد الهيدروجين والماء عالية وتعلل هذه الظاهرة بوجود الترابط الهيدروجيني بين جزيئات هذه المواد مما يزيد في صعوبة فصلها عن بعضها في الحالة السائلة . أما الميثان فلا يوجد مثل هذا الارتباط بين جزيئاته وذلك بسبب عدم وجود زوج منفرد من الإلكترونات علي ذرة الكربون بعكس ما عليه الحال في ذرة نيتروجين الأمونيا ، أو ذرة الفلور في جزيئة فلوريد الهيدروجين ، أو ذرة الأوكسجين في جزيئة الماء ، اذ ان

وجود هذا الزوج المنفرد يسهل للهيدروجين ان يكون جسراً أو رابطة هيدروجينية بين كل جزئيتين من فلوريد الهيدروجين أو بين كل جزئيتين من جزيئات الماء .



تغير درجات غليان هاليدريدات بعض مجموعات العناصر

وبالنسبة لهاليدريدات مجاميع عناصر الجدول الدوري فتصنف إلى أربعة

أقسام وهي :

- أ - الهاليدريدات الشبيهة بالأملاح ( الملحية ) .
- ب - الهاليدريدات الفلزية .
- ج - الهاليدريدات المتبلورة .
- د - الهاليدريدات التساهمية ( الجزيئية ) .

تتكون الهاليدريدات الشبيهة بالأملاح من قبل العناصر ذات الكهروسالبية التي تتراوح بين 0.9 و 1.2 مثل العناصر القلوية والقلوية الترابية واللائثينيدات . ولهذه الهاليدريدات شبكات أيونية ، وهي ذات درجات انصهار عالية ، وعندما تكون في حالة منصهرة فهي مواد كهتروليتية يؤدي امرار تيار كهربائي فيها إلى تحرر الهيدروجين عند القطب الموجب وترسب الفلز عند القطب السالب . يشير هذا السلوك إلى ان الهيدروجين في هذه المركبات هو بهيئة أيون سالب  $H^-$  يسمى بأيون الهيدريد .

وتتكون الهاليدرات الفلزية من قبل بعض العناصر الانتقالية ذات الكهروسالبية التي تتراوح بين 1.2 و 1.4 وهي بمثابة مسباتك ذات تراكيب غير نسبية **Nonstoichiometric** .

وتتكون أغلب الهاليدرات الشبيهة بالأملاح والفلزية بتسخين الفلز بالهيدروجين ، أو بالترسب الكهربائي **Electro deposition** للهيدروجين على قطب من فلز . أما الهاليدرات التساهمية فتتكون من قبل أغلب عناصر المجموعات B وذلك من المجموعة B III إلى المجموعة B VII . وهي مركبات تساهمية غازية في الغالب عند درجات الحرارة الإعتيادية .

أما الهاليدرات المتبلورة فتتكون من قبل بعض العناصر ذات الكهروسالبية التي تتراوح بين 1.4 و 2.0 وهي مركبات صلبة ذات شبكيات ثنائية البعد وثلاثية البعد ترتبط الذرات فيها بروابط هيدروجينية جسرية .

### الهاليدرات الشبيهة بالأملاح ( الملحية ) :-

وهي مركبات متبلورة تحضر بواسطة تسخين الفلز في الهيدروجين فالكالسيوم مثلاً يتفاعل مع الهيدروجين عند درجة حرارة 150 مئوية . ولهاليدرات العناصر القلوية شبكيات شبيهة بشبكة كلوريد الصوديوم ، أما شبكيات هاليدرات العناصر القلوية الترابية فهي أقل انتظاماً . وللهاليدرات الملحية تراكيب نسبية **Stoichiometric** وبلوراتها أيونية ، وهي في الغالب أكثر كثافة الفلز الذي تتكون منه وذلك بسبب شدة قطبية الروابط في الشبكة الأيونية . ومن أكثر هاليدرات هذا النوع استقراراً هي هاليدرات عناصر الليثيوم والكلسيوم والسترونشيوم . أما هاليدرات بقية العناصر فتعاني تجزواً حرارياً فوق درجة حرارة 400 مئوية . وجميع هذه الهاليدرات تتأكسد بواسطة الهواء وبعضها يشتعل فيه بصورة تلقائية في درجات الحرارة الإعتيادية . وجميع هذه الهاليدرات تتفاعل بشدة مع الماء . ويستعمل

هايدريدات الليثيوم والصوديوم في تحضير مادتين مختزلتين مهمتين وهما هايدريد الليثيوم والأمونيوم  $\text{LiAlH}_4$  وبور وهايدريد الصوديوم  $\text{NaBH}_4$  .

### الهايدريدات الفلزية :-

تسمى أيضاً بالهايدريدات الخلالية **Interstitial** وذلك بسبب اختفاء ذرات الهيدروجين بين طبقات الفلز . وهذه الهايدريدات ، علي غرار الهايدريدات الملحية ، تتكون بصورة مباشرة من اتحاد الفلز مع الهيدروجين ، غير ان ظروف التفاعل أكثر اعتدالاً . وتبين ان امصاص الهيدروجين من قبل بعض الفلزات ظاهرة معروفة وخاصة بالنسبة لبعض العناصر الإنتقالية . وعنصر البلاديوم مثال مهم لهذه الظاهرة . اذ خلال عملية التحلل الكهربائي يمتص قطب البلاديوم السالب حوالي 800 مرة بقدر حجمه من الهيدروجين . والهيدروجين المأخوذ بهذه الطريقة يزال بالتسخين الفراغي ، ولكن تبقى آثار منه بين شبكية البلاديوم ، ولهذا فان تراكيب هذه الهايدريدات غير نسبية كما يتضح من الأمثلة الآتية .



### الهايدريدات التساهمية ( الجزيئية ) :-

في كثير من الحالات يستطيع عنصر واحد ان يكون هايدريداً تساهمياً وهايدريداً متبلمراً ولهذا نستطيع ان نسميهما معاً بالهايدريدات التساهمية . وتتكون الهايدريدات التساهمية من قبل عناصر المجموعات الأربع الأخيرة في الجدول الدوري . وتحتوي هذه الهايدريدات علي جزيئات أحادية منفصلة ، وهي لهذا السبب ذات درجات غليان منخفضة باستثناء الهايدريدات  $\text{NH}_3 , \text{H}_2\text{O} , \text{HF}$  .

### اتحاد العناصر مع الكلور :-

تزداد قابلية العناصر في الدورة الواحدة للاتحاد مع الكلور لغرض تكوين الكلوريدات لتبلغ أقصاها عند عنصر ينتمي إلي المجموعة الخامسة ثم تتناقص بعد ذلك

إلى نهاية الدورة وهذا التغير في تكوين الكلوريدات يتماشى مع طبيعة الترابط الكيميائي للمركبات الناتجة كما يلي :-



وتبدأ الدورة بالكلوريدات غير المتطايرة وهي مركبات أيونية صلبة مثل كلوريد الصوديوم وكلوريد المغنسيوم وتنتهي بغاز الكلور . أما رابع كلوريد السيليكون  $\text{SiCl}_4$  وثاني كلوريد الكبريت  $\text{SCl}_2$  فهما من المواد السائلة المتطايرة ويتفاعلان مع الماء بشدة ليكونا محاليل حامضية . وخامس كلوريد الفوسفور  $\text{PCl}_5$  مادة صلبة متطايرة يكون مع الماء محلولاً حامضياً .

وطبقاً لطبيعة الترابط الكيميائي تميل درجات انصهار وكذلك درجات غليان كلوريدات العناصر للإنخفاض من يسار الدورة الي يمينها . وتتغير درجات انصهار كلوريدات عناصر الدورة الثالثة كما يأتي :

كلوريد العنصر	$\text{Cl}_2$	$\text{SCl}_2$	$\text{PCl}_5$	$\text{SiCl}_4$	$\text{AlCl}_3$	$\text{MgCl}_2$	$\text{NaCl}$
درجة الانصهار	101-			70-	180	714	808°C

وطبعاً لا يمكن ان يكون هذا الانخفاض منتظماً علي طول الدورة الواحدة لان عوامل أخرى عدا طبيعة الترابط الكيميائي تلعب دوراً في حدوث هذه التغيرات ، ومن هذه العوامل نذكر الأشكال الهندسية للجزيئات ، ومقدار تناظرها ، وقوي فان درافالز التي هي الأخرى تلعب دوراً ، اذ تزداد أهميتها بازدياد الوزن الجزيئي للكلوريد . وتقل قابلية توصيل هذه الكلوريدات للكهربائية وذلك في محاليلها المائية ابتداءً من يسار الدورة الواحدة إلى يمينها ، وتلك من احدى نتائج طبيعة الترابط الكيميائي . وعمل وجه الاجمال ان ما ذكرناه عن تغير صفات كلوريدات العناصر في الدورة الواحدة يصدق علي الفلوريدات والبروميدات والأبيديتات ، اخذين بنظر الاعتبار فرق الكهروسالبية

وبالتالي الصفة الأيونية للمركب الهاليدوي الناتج وذلك حسب النظام الآتي للصفة الأيونية لهاليدات عنصر معين



#### ميل العناصر لتحرير الهيدروجين من الماء :-

يكون ميل العناصر في بداية الدورة شديداً لتحرير الهيدروجين من الماء ، ويتلاشي هذا الميل في نهاية الدورة . فالصوديوم يحرر الهيدروجين بحصول انفجار عند وضعه في الماء . والمغنسيوم يحرره بسرعة ، لكن الألمنيوم يحرره ببطء أما السيلكون والفوسفور والكبريت والكلور فلا تحرر الهيدروجين من الماء .

#### رابعاً : طبيعة العناصر في الجدول الدوري :-

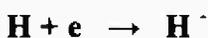
من عناصر الجدول الدوري والتي يبلغ عددها 105 عنصر يوجد عنصران فقط في الحالة السائلة في الظروف العادية وهما عنصر الزئبق من الفلزات وعنصر البروم من اللافلزات . ويوجد 11 عنصر في الحالة الغازية وجميعها من اللافلزات وهي الهيدروجين والنتروجين والأكسجين والفلور والكلور والهيليوم والنيون والأرجون والكريبتون والزينون والراديون . وما تبقى من العناصر فيوجد في الحالة الصلبة .

#### موقع الهيدروجين في الجدول الدوري :-

يستطيع الهيدروجين أن يفقد إلكترونه مكوناً أيوناً موجباً تماماً كما هو الحال في العناصر القلوية .



كما يمكن للهيدروجين في بعض الأحيان أن يكتسب إلكترونات إضافياً مكوناً أيوناً سالباً كما تفعل الهالوجينات ، إذ يستطيع أن يسهم بالإلكترونات مع ذرة أخرى مكوناً رابطة تساهمية كما تفعل الهالوجينات أيضاً كما يتضح من التفاعلات التالية :



ان دراسة كميات الطاقة التي تتضمنها هذه العمليات هي التي تنبئ بالضبط عن مدى تشابه الهيدروجين مع أي من المجموعتين .

### التشابه مع العناصر القلوية :

نعلم أن عنصراً كالصوديوم مثلاً ، عندما يكون أيوناً متميئاً **Hydrated ion** لابد أن يمر بخطوات التفاعل الآتية ، وبالتالي نتمكن من تقدير متطلبات الطاقة اللازمة .

- أ- يتسامى الصوديوم وهو بحالة صلبة إلى ذرات الصوديوم بالحالة الغازية ، وطاقة هذا التحول تسمى بطاقة التسامي **Sublimation energy** .
- ب- تتأين ذرات الصوديوم لتعطي أيونات الصوديوم بنفس الحالة الغازية ، والطاقة اللازمة لهذا التحول تسمى بطاقة التأين **Ionization energy** .
- ج- تتميئاً أيونات الصوديوم عند وضعها في الماء مكونة أيونات متميئة **Hydration ions** والطاقة اللازمة لهذه العملية تسمى بطاقة التميئ **Hydration energy** . ويجب التأكيد هنا أننا فصلنا مجمل عملية التحول المذكورة أعلاه إلى خطوات ليتسنى قياس كميات الطاقة المتضمنة . وبالنسبة لموقف الهيدروجين من خطوات عملية التحول هذه ، فإنه في الأصل

بحالة غازية ، أي لا يمر بالخطوة ( أ ) ولكن يكفي هذه الخطوة كسر الرابطة الموجودة بين جزيئات نرات الهيدروجين . والطاقة اللازمة لإحداث هذا التغيير تسمى طاقة تحلل الرابطة **Bond dissociation energy** .

والجدول التالي يبين مقارنات بين كميات الطاقة المشمولة بالخطوات الثلاث للهيدروجين من جهة ، والليثيوم والصوديوم من جهة أخرى .

مجمّل الطاقة اللازمة	طاقة التميؤ	طاقة التأين	طاقة التماسك أو طاقة تحلل الرابطة	
كيلو جول / وزن نري جرامي	كيلو جول / وزن نري جرامي	كيلو جول / وزن نري جرامي	كيلو جول / وزن نري جرامي	
361.2 +	176.0 -	318.8 +	218.4 +	الهيدروجين
163.8 +	516.6 -	520.8 +	59.6 +	الليثيوم
197.4 +	407.4 -	499.8 +	109.2 +	الصوديوم
	$M^+ + nH_2O \rightarrow M^+_{(g)}$	$H \rightarrow +e$ $M \rightarrow M^+ + e$	$\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H_{(g)}$ $M_{(s)} \rightarrow M_{(g)}$	خطوة التفاعل

ويلاحظ من هذا الجدول أن تكوين أيونات ممتيأة للهيدروجين يحتاج مجملاً من الطاقة بقدر بحوالي ضعف مجمّل الطاقة اللازمة للحصول علي أيونات ممتيأة للصوديوم أو الليثيوم . لكنه من وجهة نظر الطاقة لازالت امكانية تكوين أيونات الهيدروجين الممتيأة قائمة ، فهو لهذا المسبب يظهر بعض الصفات التي تشابه صفات العناصر القلوية وإن الفحص الدقيق للمعلومات الواردة في هذا الجدول يشير إلي وجود اختلاف ملحوظ بين بعض خطوات التفاعل بالنسبة للهيدروجين والعناصر القلوية ، وخاصة بالنسبة لطاقة التأين ، والتي هي للهيدروجين كبيرة بحيث لا تحبذ تكوين أيون موجب له . والهيدروجين ، استناداً إلي طاقة تأينة فقط ، يختلف في صفاته بصورة ملحوظة عن صفات العناصر القلوية . وليس من الصعب أن نفسر هذا الاختلاف ، علي أساس أن قطر أيون الهيدروجين الموجب (  $10^{13}$  سم ) صغير جداً لذا ما قورن

بقطر الأيون الموجب لعنصر قلوي ( $10^8$  سم<sup>-</sup>) ، فهو والحالة هذه ذو ميل شديد لجذب الإلكترونات المجاورة نحوه علي خلاف الأيون الموجب للعنصر القلوي ذي الحجم الأكبر . وبعبارة أخرى فان البروتون ( أيون الهيدروجين الموجب ) ذو قابلية استقطاب أعلى بكثير من قابلية استقطاب الأيون الموجب للعنصر القلوي . ونستطيع ان نقول أيضاً ان الإلكترون في ذرة الهيدروجين منجذب إلي نواته بقوة تعادل أضعاف القوة التي تسلطها نواة ذرة العنصر القلوي علي الإلكترون الخارجي فيها ويؤيد هذا القول ان البروتون اذا ما وجد في المحلول المائي فإنه يجذب النهاية السالبة لجزيئة الماء مكوناً أيون الهيدرونيوم **Hydronium ion** وهو أيون الهيدروجين المتميئ .



وهذا التفاعل مصحوب بتحرير كمية أكبر من الطاقة الحرارية **exothermic** اذا ما قورن مع العناصر القلوية .

### التشابه مع الهالوجينات :

يمكن ان ننظر الي هذا التشابه من ناحيتين :

#### 1- تكوين الأيون السالب :-

وذلك بالتقبل الكامل لألكترون اضافي ينتج عنه تكوين أيون الهيدريد بالنسبة للهيدروجين ، وايون الهاليد بالنسبة للهالوجينات . ولأجل تكوين مثل هذه الأيونات السالبة ينبغي تجزأة مجمل العملية الي الخطوات الآتية :



- أ- كسر الرابطة التي تربط ذرتي العنصر الواحد في جزيئته . والصاقه اللازمة لإحداث هذا التغير تسمى تحلل الرابطة ( **Dissociation energy** ) .
- ب- تقبل الذرة الناتجة بحالتها الغازية للإلكترون اضافي ، والطاقة المتحررة في هذه الخطوة تسمى بالألفة الإلكترونية **Electron affinity** .
- ج- تتما الأيونات السالبة الناتجة وذلك عند وجودها في محلول مائي ، والطاقة المتحررة في هذه الخطوة تسمى بطاقة التميؤ **Hydration energy** .

ويلاحظ أن تكوين أيون الهيدريد في حالته الغازية عملية تتطلب امتصاص كمية من الطاقة ( **Endothermic** ) مقدارها 147 كيلو جول / وزن ذري أيوني . في حين أن تكوين أيون الهاليد عملية تتحرر منها كمية من الطاقة ( **Exothermic** ) وأيون الهيدريد لهذا السبب يكون مركبات قليلة جداً إذا ما قورنت بالمركبات الهاليدية . وأيون الهيدريد أيضاً لا يوجد في المحلول المائي وذلك لميل الهيدروجين الشديد لتكوين مركبات تساهمية أكثر منها أيونية . وأيون الهيدريد قاعدة أقوى من أيون الهيدروكسيل  $\text{OH}^-$  . ولهذا السبب لا يوجد أيون الهيدريد في المحلول المائي ، إذ يحدث التفاعل الآتي مباشرة .



## 2- تكوين الرابطة التساهمي :-

والهيدروجين من هذه الناحية يماثل الهالوجينات في تكوين الروابط التساهمية التي تربط الذرات في جزيئاتها . لكن طاقة تحلل الرابطة في جزيئة الهيدروجين اعلي بكثير من طاقة تحلل الرابطة لأي من جزيئات الهالوجينات كما في الجدول التالي :

$\text{I}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{F}_2$	$\text{H}_2$	طاقة تحلل الرابطة ( كيلو / مول )
151.2	193.2	239.4	159.6	436.8	

وهذه المعلومات تشير أن لجزيئة الهيدروجين ميلاً أقل للاشتراك في التفاعلات الكيميائية من الهالوجينات .

ويمكن القول أنه بالرغم من وجود نقاط تشابه بين الهيدروجين والهالوجينات إلا أن دراسة توقعات الطاقة لتفاعلات الهيدروجين المختلفة لا تبين وجود تشابه ملحوظ معها . والأفضل أن يعد الهيدروجين عنصراً ذا صفات خاصة وأن أفضل موقع له هو في قمة الجدول الدوري .

### الفلزات واللافلزات :-

تقسم العناصر في الجدول الدوري بصورة عامة الي فلزات ولافلزات . تحتل الفلزات يسار ووسط الجدول الدوري ، أما اللافلزات فتحتل يمين الجدول الدوري . ولقد تطرقنا قبل قليل إلي أنماط تغير صفات العناصر وتشابهاها ضمن دورات ومجميع الجدول الدوري ، ولابد في هذا المجال من ذكر أهم الفروق بين الفلزات واللافلزات كما في الجدول التالي :

### الفروق العامة بين الفلزات واللافلزات

اللافلزات	الفلزات
1- قد تكون في حالة صلبة أو سائلة أو غازية .	1- هي مواد صلبة بصورة عامة في الظروف الاعتيادية عدا الزئبق فهو سائل .
2- ليس لها بريق أو لمعان مميز	2- لها بريق أو لمعان مميز .
3- موصلات رديئة للحرارة والكهربائية	3- موصلات جيدة للحرارة والكهربائية
4- غير قابلة للطرق والسحب	4- قابلة للطرق والسحب
5- تكون روابط تساهمية في مركبتها . كما تكون أيونات سالبة .	5- تكون أيونات موجبة بصورة عامة .
6- أكاسيدها ذات تأثير حمضي .	6- أكاسيدها ذات تأثير قاعدي .

ويستعان بالتركيب الإلكتروني للعناصر في تفسير وتعليل الفروق الواردة في الجدول فالفلزات في شبكياتها البلورية عبارة عن أيونات ترتبط مع بعضها ارتباطاً معدنياً بواسطة الكترونات التكافؤ ( تطلق الكترونات التكافؤ بسهولة وذلك لأن جهد

تأين الفلزات منخفض نسبياً ) وهذه الإلكترونات تكون في حالة حركة مستمرة خلال جميع أرجاء الشبكية البلورية مما يمكن وصفها بأنها الكترونيات غير موضعية **Delocalized** .

أما اللافلزات فلا تسمح بفقدان الكترونيات تكافؤها ، غير أنها علي استعداد لأن تساهم بها مكونة جزيئات ذات روابط تساهمية قوية ويساوي عدد الروابط التساهمية في اللافلزات عدد الإلكترونات المنفردة الموجودة في المدار الخارجي ( مدار التكافؤ ) ففي ذرة الكلور مثلا هنالك الكترون منفرد واحد وهذا يؤدي إلي تكوين رابطة تساهمية واحدة بين كل ذرتين من ذراته .



وان الكتروني هذه الرابطة يتوسطان المنطقة بين الذرتين المترابطتين . أي يمكن القول ان الإلكترونات التي تربط ذرات اللافلزات محددة في مواقع معينة بعكس ما عليه في الفلزات . وتعد الفروق الثلاثة الأولى في الجدول السابق نتائج مباشرة لحركة الإلكترونات الدائمة وعدم موضوعيتها في شبكية الفلز مقارنة بموضوعية ( **localization** ) الإلكترونات التي تربط ذرات اللافلز مع بعضها ارتباطاً تساهمياً .

وتعزي ليونة الفلز وقابليته للطرق والسحب والانتواء الي كون لنسبة بين الإلكترونات الرابطة والأيونات ( ضمن الشبكية البلورية ) منخفضة ( كنتيجة لعدم موضعية الكترونيات التكافؤ ) بحيث ان تسليط قوة معينة عليه تستطيع أن تعيد ترتيب ذراته ، واللافلزات ، ان كان بعضها في الحالة الصلبة عند الظروف العادية ، فجزئياتها صغيرة ومتماسكة مع بعضها بقوي ضعيفة وتكون شبكيات بلورية قابلة للكسر أو التحطيم عند تسليط قوة معينة عليها ، أو أنها تكون شبكيات ثلاثية البعد **3-Dimensional** ترتبط ذراتها مع بعضها بترابط تساهمي وثيق مما يعطيها شكلاً صلباً لا يجعلها قابلة للطرق والسحب واللي .

ونجد أن للفلزات بصورة عامة جهود تأين أقل من جهود تأين اللافلزات ، وهي بهذا تكون أيونات موجبة . وإذا كان بإمكان اللافلزات ان تكون أيونات موجبة فهذه الأيونات ستكون صغيرة الحجم وذات شحنة موجبة عالية ، وبالتالي ستكون ذات قابلية استقطاب عالية . لذا فاللافلزات تفضل أن تكون روابط تساهمية من أن تكون أيونات موجبة . وبإمكان ذرات بعض اللافلزات ان تتقبل الكترولونات اضافية مكونة أيونات سالبة ( وتلك عملية مشروطة بتحرر كمية معينة من الطاقة الحرارية ) أو ان تكون أيونات الأوكسي السالبة **Oxyanions** . ومركبات النحاس مثلاً تتألف بصورة رئيسية من أيوني النحاسوز والنحاسيك الموجبين ، لكن في مركبات الكلور قد يكون الكلور مرتبطاً برابطة تساهمية كما في  $H - Cl$  أو قد يكون بهيئة أيون سالب كما في  $NaCl$  أو قد يكون بهيئة أيون الأوكسي السالب كما في  $ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^-$  .

ويعد مفهوم الحجم الأيوني مفهوماً غامضاً لأن الفكرة العامة الحديثة للذرات تصور انتشار الكثافة الإلكترونية لتمتد الي مالا نهاية . وبرغم ذلك فمن المناسب تمثيل الذرات بكرات مختلفة الحجم وقد وجد ان مسافات محددة تفصل بين مراكز الذرات في المركب ، وبهذا نستطيع ان نتصور المسافة بين أيوني الصوديوم  $Na^+$  والكلوريد  $Cl^-$  مثلاً في كلوريد الصوديوم الصلب بانها ناشئة من مجموع مسافتين أحدهما تمثل نصف قطر الأيون السالب والأخرى تمثل نصف قطر الأيون الموجب . يسمى مجموع هاتين المسافتين بالمسافة البينية بين الأيونين **Interionic distance** وهي تمثل المسافة بين الأيونين في حالة الاتزان . ان هذا التصور معقول لا سيما وان الكثافات الإلكترونية تنخفض بازدياد المسافة بحيث ان معظم الكثافة الإلكترونية حول الأيون تحتمي في حيز صغير نسبياً . وثمة عامل آخر يعزز هذا التصور وهو أن التآفر بين السحب الإلكترونية **Electron clouds** يصبح شديداً وتزداد شدته بسرعة وذلك عند تضاول المسافة ، ويكون هذا التآفر في حده الأدنى عند مسافة معينة من نواتي الأيونين ، وهي المسافة البينية . وهذا يعني أيضاً ان الكثافة الإلكترونية تشغل حجماً معيناً قريباً من النواة .

## تأثير العدد التناسقي على نصف القطر الأيوني :-

الأنواع الشائعة للمركبات الأيونية ذات الصيغة العامة **AB** ثلاثة وهي :  
المركبات التي لها بنية كلوريد الصوديوم **NaCl** ، والمركبات التي لها بنية كلوريد  
السيزيوم **CsCl** ، والمركبات التي لها بنية زنك بلند **Zinc blende** .

وتختلف هذه الأنواع الثلاثة من المركبات بعدد الأيونات التي تحيط مباشرة  
بأيون معاكس لها في الشحنة داخل الشكل البلوري . ( ففي بنية كلوريد الصوديوم  
يحاط كل أيون من أيونات الصوديوم مباشرة بستة من أيونات الكلوريد والتي تمثل  
المجاورات الأقرب **Nearest neighbours** له . ويسمى هذا العدد بالعدد  
التناسقي **Coordination number** لأيون الصوديوم . كما يحاط كل أيون من  
أيونات الكلوريد مباشرة بستة من أيونات الصوديوم داخل الشكل البلوري . ويسمى هذا  
العدد أيضاً بالعدد التناسقي لأيون الكلوريد . وفي بنية الكلوريد السيزيوم يحاط كل أيون  
موجب  $Cs^+$  مباشرة بثمانية من أيونات الكلوريد والعدد التناسقي لأيون السيزيوم في  
هذه الحالة يساوي ثمانية . ويوجد نفس الترتيب لأيونات السيزيوم حول كل أيون من  
أيونات الكلوريد .

أما في بنية زنك بلند فيحاط الأيون مباشرة بأربعة أيونات تعاكسية في  
الشحنة ، والعدد التناسقي في هذه البنية يساوي أربعة . تقتصر انصاف الأقطار الأيونية  
التي مر ذكرها على مركبات لها بنية كلوريد الصوديوم وهي تمثل مركبات للعدد  
التناسقي 6 . يتأثر نصف قطر أيون معين بتغير العدد التناسقي في المركب الذي  
يحتويه ، فنصف قطر الأيون  $Cl^-$  في كلوريد الصوديوم أصغر من نصف قطر نفس  
الأيون في كلوريد السيزيوم وذلك بسبب اختلاف العدد التناسقي في المركبين . يعزي  
هذا التأثير إلي قوي الترابط الداخلية المتبادلة بين الأيونات المتجاورة ، اذ كلما لزداد  
عدد الأيونات المجاورة الأقرب قلت قوي الجذب المسلطة علي كل منها من قبل الأيون  
المحاط ، وكنتيجة لذلك تزداد المسافات البينية ( وكذلك انصاف الأقطار الأيونية ) التي  
تفصل الأيونات ذات الشحنات المتعاكسة .

## تغير أنصاف الأقطار الأيونية في الجدول الدوري :-

وإذا اخذت أنصاف الأقطار الأيونية المشتقة لبنية كلوريد الصوديوم كوحدة قياسية ، فإنها تزداد إذا ازداد العدد التناسقي وتنقص إذا قل العدد التناسقي ، ويعد هذا النقصان في نصف القطر الأيوني ملحوظاً رغم انخفاض قيمته المطلقة . يشكل مقدار الزيادة 3% عند التحول من العدد التناسقي 6 ( بنية كلوريد الصوديوم ) إلى العدد التناسقي 8 ( بنية كلوريد السيزيوم ) ، ويشكل مقدار النقصان 5% عند التحول من بنية كلوريد الصوديوم إلى بنية زنك بلند . فلو كان نصف قطر أيون معين يساوي 1.00 أنجستروم في بنية كلوريد الصوديوم فإن مقداره سيكون 1.03 أنجستروم في بنية كلوريد السيزيوم و 0.95 أنجستروم في بنية زنك بلند .

والملاحظات التي نجد أنه من الضروري ذكرها عن تغير أنصاف الأقطار الأيونية في الجدول الدوري تتلخص بما يأتي .

أولاً: تزداد أنصاف أقطار الأيونات ذات الشحنة الموجبة المشابهة نرولاً في المجموعة الواحدة وذلك بإزدياد العدد الذري ، حيث يؤدي ازدياد العدد الذري إلى زيادة المسافة بين النواة والإلكترونات الخارجية وبالتالي يؤدي ذلك إلى ازدياد نصف قطر الأيون بهذا الاتجاه . وذلك بسبب أشغال الإلكترون لمستوي ذي كمي أعلي ، كما ان الكترونات الأوربتالات الداخلية تزيد عن ثابت الحجب ( تؤدي إلى زيادة حجب الكترون التكافؤ عن قوة جذب النواة المؤثرة ) ويؤدي ذلك إلى انخفاض جهد تأين العنصر وبالتالي إلى سرعة تكوين الأيون الموجب . كما في الجدول التالي :

الشحنة المؤثرة فعلاً $Z^* = Z - \sigma$	العدد الذري $Z$	ثابت الحجب	تركيبه الإلكتروني	العنصر
1.30	3	$2 \times 0.85 = 1.70$	$1s^2 2s^1$	Li
2.20	11	$8 \times 0.85 = 6.80$ $2 \times 1.00 = \frac{2.00}{8.80}$	[ Ne ] $3s^1$	Na
2.20	19	$8 \times 0.85 = 6.80$ $10 \times 1.00 = \frac{10.00}{16.80}$	[ Ar ] $4s^1$	K
2.20	37	$8 \times 0.85 = 6.80$ $28 \times 1.00 = \frac{28.00}{34.80}$	[ Kr ] $5s^1$	Rb
2.20	55	$8 \times 0.85 = 6.80$ $46 \times 1.00 = \frac{46.00}{52.80}$	[ Xe ] $6s^1$	Cs

في الجدول السابق اخترنا مجموعة العناصر القلوية ولاحظنا ازدياد انصاف أقطارها الأيونية نزولاً في هذه المجموعة . ويشمل هذا التغير أيضاً ( ولنفس الأسباب ) مجموعات عناصر اللافلزات ، ففي مجموعة الهالوجينات مثلاً يلاحظ للتغير الآتي :-



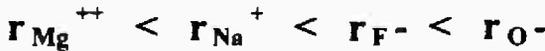
حيث يشير حرف  $r$  إلى نصف قطر الأيون .

**ثانياً :** تقل أنصاف أقطار الأيونات التي تحتوي علي نفس العدد من الإلكترونات ( أي للذرات التي تقع في الدورة الواحدة ) مع ازدياد العدد الذري وازدياد الشحنة الموجبة كما موضح في الجدول التالي :-

الأيون	العدد الذري	شحنة النواة	نصف قطر الأيون انجستروم
Na <sup>+</sup>	10	11	0.95
Mg <sup>++</sup>	10	12	0.65
Al <sup>+++</sup>	10	13	0.50
Si <sup>++++</sup>	10	14	0.41

ويفسر هذا التأثير بنسب ازدياد شحنة النواة المؤثرة علي الإلكترونات التي تشغل أوربتالات نفس عدد الكم الرئيسي ، الأمر الذي يؤدي الي ازدياد قوة جذب النواة لهذه الإلكترونات وبالتالي إلي نقصان أنصاف أقطار الأيونات . وهذا يعني أيضاً ان الحجم الأيوني يقل من يسار الدورة الواحدة إلي يمينها .

ويلاحظ هذا التغير نفسه لأيونات عناصر ( لا يشترط أن تكون في دورة واحدة ) تحتوي علي نفس العدد من الإلكترونات كما في المثال الآتي :



**ثالثاً :** تزداد أنصاف أقطار الأيونات ذات الشحنات السالبة المختلفة التي تحتوي علي نفس العدد من الإلكترونات والتي تقع في نفس الدورة ، وذلك بازدياد الشحنة علي الأيون ، كما يظهر في الجدول التالي لأزواج من هذه الأيونات :

الأيون	عدد الإلكترونات	شحنة النواة	نصف قطر الأيون أنجستروم
$F^-$	10	9	1.34
$O^{=}$	10	8	1.40
$Cl^-$	18	17	1.81
$S^{=}$	18	16	1.84
$Br^-$	36	35	1.95
$Se^{=}$	36	34	1.98

يعزي ازدياد نصف القطر في كل ز ج من الأيونات الي نقصان شحنة النواة .

رابعاً : يعتمد مقدار نصف قطر الأيون علي عدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة في تكوينه . وإذا امكن تميز عدد من حالات التأكسد لعنصر معين فإن الأيون ذا الشحنة الموجبة الأكبر هو الأصغر من حيث الحجم . إن نصف قطر ذرة عنصر الحديد مثلاً يساوي 1.24 أنجستروم ، في حين يكون نصف قطر أيون الحديدوز  $Fe^+$  أصغر ويساوي 0.80 أنجستروماً . بعد فقدان الكتروني من ذرة الحديد لتكوين أيون الحديدوز وتتجذب بقية الإلكترونات إلي الداخل بفعل شحنة النواة . أما نصف قطر أيون الحديدك  $Fe^{+}$  فيكون أصغر لنفس السبب وهو 0.64 أنجستروماً .

### أنصاف الأقطار التساهمية :-

بالرغم من عدم دقة تحديد الحجم الذري وذلك للصعوبات الناجمة عن انتشار شحنة الإلكترونية ، فقد أمكن تقدير المسافات التي تفصل بين نويات بعض الذرات بدقة كافية وذلك من دراسة بلورات بعض المركبات التساهمية بطرق متعددة ، منها الطرق الطيفية وطريقة حيود الأشعة السينية وطريقة الحيود الإلكتروني . والمسافة بين

نواتي ذرتين تمثل الرابطة التساهمية التي تربط بينهما ، وان منتصف هذه المسافة يحدد نصف القطر التساهمي أو نصف القطر الذري . فمثلاً نجد طول الرابطة في جزيئة ايهيدروجين  $H - H$  هو 0.74 انجستروماً وان نصف القطر التساهمي هو نصف هذا المقدار ، أي 0.37 انجستروماً وكذلك ان طول الرابطة بين ذرتي كربون هو 1.54 انجستروماً ، اما نصف القطر التساهمي لذرة الكربون فهو نصف هذا المقدار ، أي 0.77 انجستروماً .

ولقد أظهرت هذه الطرق أن طول الرابطة التساهمية بين زوج معين من الذرات يبقي متشابهاً أو يكاد يكون متشابهاً في عدد من الجزيئات المختلفة . فطول الرابطة  $C - C$  هو نفسه في كثير من مركبات الكربون مثل الماس والكحول الأيثلي والبروبان وغيرها . كما وجد أيضاً أن طول الرابطة التساهمية بين ذرتين مختلفتين هو نفسه تقريباً في جزيئات أخرى تحتوي علي هاتين الذرتين فطول الرابطة  $C - Cl$  مثلاً هو نفسه تقريباً في رابع كلوريد الكربون  $CCl_4$  ، الكلوروفورم  $CHCl_3$  وكلوريد الميثيل  $CH_3Cl$  .

واضافة إلي ذلك فقد وجد أن طول الرابطة  $A - B$  يساوي الوسط الحسابي لطولي الرابطين  $A - A$  و  $B - B$  وان طول الرابطة  $Cl - Cl$  ، مثلاً ، جزيئة الكلور يساوي 1.988 انجستروماً ، وطول الرابطة  $C - C$  في الماس يعادل 1.542 انجستروماً . والوسط الحسابي لطولي هاتين الرابطين 1.765 انجستروم يمثل طول الرابطة  $C - Cl$  وهو علي اتفاق تام تقريباً مع طول الرابطة  $C - Cl$  المقدر تجريبياً وهو  $1.766 \pm 0.003$  انجستروماً في جزيئة رابع كلوريد الكربون .

### أنصاف لأقطار التساهمية في الروابط الفردية :

يمكننا استعمال الطريقة الحسابية التي سبق ذكرها لاشتقاق مجموعة من أنصاف الأقطار التساهمية حيث ان مجموع أي نصفي قطرين منها يعطسي معنل المسافة البينية ( طول الرابطة التساهمية ) لذراتهما المرتبطة ببعضهما في الجزيئات

والبلورات والجدول التالي يعطي مجموعة من أنصاف الأقطار التساهمية لذرات بعض العناصر اللافلزية علي اساس ارتباطها بروابط مفردة .

### أنصاف الأقطار التساهمية في الروابط المفردة

<b>H</b> 0.30	<b>B</b> 0.88	<b>C</b> 0.77	<b>N</b> 0.70	<b>O</b> 0.66-	<b>F</b> 0.64
		<b>Si</b> 1.17	<b>P</b> 1.10	<b>S</b> 1.04	<b>Cl</b> 0.99
		<b>Ge</b> 1.22	<b>As</b> 1.21	<b>Se</b> 1.17	<b>Br</b> 1.14
		<b>Sn</b> 1.40	<b>Sb</b> 1.41	<b>Te</b> 1.37	<b>I</b> 1.33

ويجب أن نؤكد ان هذه الأعداد تطبق فقط عندما تظهر العناصر المعينة تكافؤها الإعتيادي الذي يحدده موقعها في الجدول الدوري ( أي عندما يظهر كل عنصر تكافؤ مجموعته فقط ) . فمثلاً يستعمل الرقم 0.64 لعنصر الفلور عند تكوينه رابطة تساهمية واحدة بحكم موقعه في الجدول الدوري ، ويستعمل الرقم 0.66 لعنصر الأوكسجين عند تكوينه رابطتين تساهميتين مفردتين .

يلاحظ في الجدول السابق أن أنصاف الأقطار التساهمية للعناصر التي تقع في دورة واحدة كعناصر البورون والكربون والنيتروجين والأوكسجين والفلور مثلاً يلاحظ تتناقص أنصاف أقطارها التساهمية وذلك بازدياد أعدادها الذرية . ويعزي هذا التأثير إلي ازدياد شحنة النواة ابتداء من يسار الدورة إلي يمينها في حين أن الإلكترونات الخارجية تشغل مدارات لها نفس العدد الكمي الرئيسي مما يجعل هذه الإلكترونات أكثر انجذاباً نحو النواة بالاتجاه المذكور .

ومن ناحية أخرى يلاحظ في الجدول نفسه ازدياد نصف القطر التساهمي بازدياد العدد الذري وذلك للعناصر التي تقع في مجموعة واحدة في الجدول الدوري .

كما ان ازدياد شحنة النواة بين كل عنصر والذي يليه في المجموعة لا يستطيع أن يلغي تأثير ازدياد قيمة العدد الكمي الرئيسي للإلكترونات الخارجية في هذا الاتجاه . وان حاصل هذين التأثيرين المتعاكسين يجعل الإلكترونات الخارجية أبعد عن النواة ابتداءً من أعلى المجموعة إلي أسفلها .

ويجب ان نذكر أن أنصاف الأقطار التساهمية لذرات الأوكسجين والفلور والنيتروجين كما بينها الجدول السابق قد شكلت قبل توفر النتائج التجريبية للروابط  $F-F$  ,  $O-O$  ,  $N-N$  وقد دلت التجارب اللاحقة ان قيم أنصاف اقطار هذه الذرات تشذ كثيراً عما هو عليه في هذا الجدول . ان المقدار 0.64 يعطي طولاً للرابطة  $F-F$  مقداره 1.28 أنجستروم . غير أن القيمة المستحصل عليها من دراسة  $F_2$  بطريقة الحيود الإلكتروني هي 1.45 انجستروم وبالنسبة لطول الرابطة  $O-O$  فهو 1.47 أنجستروماً في جزيئة بيروكسيد الهيدروجين  $H_2O_2$  كما قدرت تجريبياً في حين أن القيمة المعطاه في الجدول لنصف القطر تعطي لهذه الرابطة طولاً مقداره 1.32 أنجستروماً . أما الرابطة  $N-N$  فطولها في جزيئة الهيدرازين  $N_2H_4$  يساوي 1.47 أنجستروماً ، لكن الجدول يعطي لها طولاً مقداراً 1.40 انجستروماً .

أما القيمة 0.30 أنجستروم لنصف قطر ذرة الهيدروجين فهي محسوبة كمعدل تقريبي لنصف قطر الهيدروجين في هايدرات الفلزات  $M-H$  وليس في جزيئة الهيدروجين  $H-H$  حيث أن نصف القطر فيها يساوي 0.37 أنجستروماً .

### أنصاف الأقطار التساهمية في الروابط المضاعفة :

تمتاز الرابطة الثنائية **Double bond** والرابطة الثلاثية **Triple bond** بأن لهما أطوالاً ثابتة تقريباً في عدد من الجزيئات المختلفة . وعلاقة الوسط الحسابي لاشتقاق أطوال هذه الروابط هو المعمول عليه وبهذا من الممكن تعيين أنصاف الأقطار

التساهمية لذرات في جزيئات تحتوي علي روابط ثنائية أو ثلاثية ، والجدول التالي يعطي بعضاً من هذه القيم .

### أنصاف الأقطار التساهمية لذرات ترتبط برابطة ثنائية أو ثلاثية

<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>
0.76	0.67	0.60	0.57
0.68	0.60	0.55	-
	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>
	1.07	1.00	0.94
	1.00	0.93	
	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>
	1.12	1.11	1.07
	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>
	1.30	1.31	1.27

وبمقارنة الروابط الثنائية والثلاثية مع الروابط المفردة نجد أن الرابطة الثنائية أقصر بمقدار 7 الي 14 % ، والرابطة الثلاثية أقصر بحوالي 15 الي 23 % .

ويتضح من الجدول السابق أن نصف القطر التساهمي يتناقص بازدياد العدد الذري في الدورة الواحدة ويزداد العدد الذري العدد في المجموعة الواحدة . كما يلاحظ أيضاً أن طول الرابطة يقل بزيادة رتبة الرابطة وذلك بصورة تتماشى مع ازدياد طاقة تحلل الرابطة .

### جهد التأين :-

أن عملية انتاج أيون موجب غازي في أدنى مستوي طاقته ، والكترون منفصل من ذرة في أدنى مستوي طاقتها تحتاج إلي استهلاك كمية من الطاقة تسمى بطاقة أو جهد التأين **Ionization potential** الأول . ويمكن تمثيل هذه العملية بالمعادلة العامة الآتية :



وبالنسبة لعنصر الصوديوم مثلاً ، تكون المعادلة .



ومن الممكن ابعاد الكترون آخر بصرف كمية اضافية أخرى من الطاقة تدعى بجهد التأين الثاني والذي يمثل بالمعادلة العامة الآتية :



وهذه المعادلة لعنصر الصوديوم هي



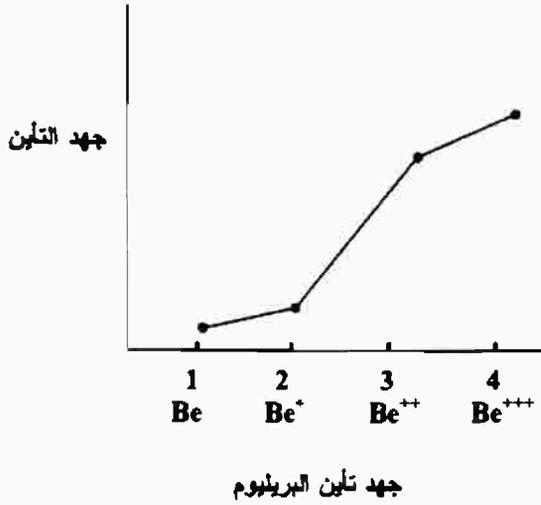
ان استعمال عبارة " جهد التأين " فقط تعني أننا نقصد به جهد التأين الأول . أما اذا كان المقصود هو جهد التأين الثاني أو الثالث أو الرابع فينبغي الإشارة إليه كأن نقول جهد التأين الثاني أو الثالث أو الرابع وهكذا . يوضح الجدول التالي جهود تأين بعض الذرات . يلاحظ في هذا الجدول ان الطاقة المستهلكة لإزالة الإلكترون تزداد بازدياد درجة التأين . وبعبارة أخرى نلاحظ أن جهد التأين الرابع أكبر من جهد التأين الثالث وهذا أكبر من جهد التأين الثاني وبدوره أكبر من جهد التأين الأول . ويعمل ذلك بازدياد الشحنة المؤثرة للنواة على الإلكترون كلما ازدادت درجة التأين .

ويمكن قياس جهد التأين بصورة مباشرة باستعمال طرق مختلفة ومن أهمها طريقة التحليل التفصيلي التدقيق للأطياف الخطية للذرات **Atomic line spectra** .

جهود تأين بعض الذرات وبعض أيوناتها بوحدات كيلو جول / مول

Na	Ne	F	O	N	C	B	Be	Li	He	H	العنصر
494	2080	1680	1310	1400	1090	799	900	519	2370	1310	جهد التأين الأول
4560	3950	3360	3390	2850	2390	2420	1760	7310	5220		جهد التأين الثاني
6900	6150	6070	5310	4560	4600	3660	14900	11800			جهد التأين الثالث
9540	9290	8410	7450	7450	6230	25000	20900				جهد التأين الرابع
13400	12100	11000	11000	9460	37800	32600					جهد التأين الخامس
16700	15100	15100	13300	35100	46900						جهد التأين السادس
20200	20000	17900	71800	64000							جهد التأين السابع
25500	23000	91600	84000								جهد التأين الثامن
28900	115000	106000									جهد التأين التاسع
141000	130000										جهد التأين العاشر
160000											جهد التأين الحادي عشر

ومن الجدول السابق نستنتج أن جهود التأين تزداد باضطراد وذلك بازدياد الإلكترونات المبعدة من نفس الذرة . لاحظ الشكل التالي الذي يمثل جهود التأين لسفرة وأيونات البريليوم :



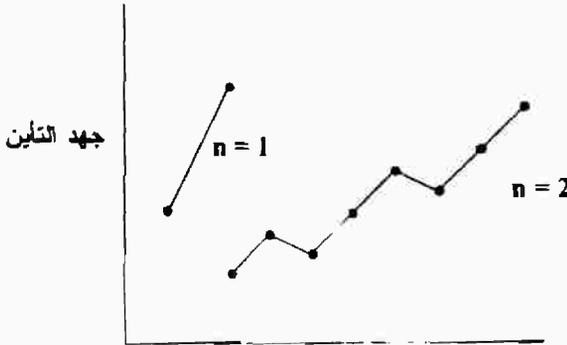
اذ يلاحظ أن الفرق في جهد التأين يزداد بصورة ملحوظة عند ابعاد الإلكترون الثاني من أيون البريليوم أحادي الشحنة الموجبة ، وهذا يدل على أن الإلكترون الثاني أقوى ارتباطاً بالنواة من الإلكترون الأول . وبعبارة أخرى ، ان الإلكترون ذا جهد التأين الأعلى في أيون موجب دائماً أقوى ارتباطاً بالنواة من الإلكترون ذي الطاقة الأعلى في الذرة المتعادلة وذلك بسبب محصلة الشحنة الموجبة .

ان عامل ازدياد الإلكترونات المبعدة هو ليس العامل الوحيد الذي يسبب ازدياد جهود التأين المتعاقبة . يلاحظ من الجدول السابق أو من الشكل السابق حصول قفزات كبيرة في جهود التأين . فالفرق بين جهدي التأين الثاني والثالث هو أكبر بكثير من الفرق بين جهدي التأين الأول والثاني . فان كان سبب ذلك هو مجرد تأثير ازدياد الشحنة ، عند ذلك يتوقع فرق أكبر بين جهدي التأين الثالث والرابع ، غير أن ذلك ليس صحيحاً دائماً ، والشكل السابق يفسر لنا ذلك بعد ابعاد الكترونين من ذرة البريليوم يتحول التركيب الإلكتروني من  $1s^2 2s^2$  الي  $1s^2$  في الأيون  $B^{++}$  ، والتركيب الإلكتروني الأخير يماثل التركيب الإلكتروني لذرة الهيليوم ، وبهذا فابعاد الإلكترون الثالث يجب أن يتم من المدار  $1s$  ذي الطاقة الأقل بدلاً من المدار  $2s$  ، وعليه يزداد جهد التأين ليس بزيادة الشحنة فحسب وإنما أيضاً بسبب ابعاد الإلكترون من مستوي

ذي عدد كمي رئيسي منخفض وجدول جهود التأين يبين بوضوح هذا التأثير لذرات أخرى غير البريليوم ، إذ بمجرد بلوغ التركيب الإلكتروني للغاز النادر بعد ابعاد عدد من الإلكترونات تحصل زيادة مفاجئة في جهد التأين وذلك لأن التركيب الإلكتروني للغاز النادر يمثل تركيباً إلكترونياً مستقراً ينبغي صرف كمية كبيرة من الطاقة لأجل ابعاد أحد إلكتروناته .

### تغير جهد التأين خلال دورات الجدول الدوري :-

إن ثمة تسلسلاً منتظماً آخر في تغير جهد التأين ، وهو ذلك التغير الذي يلاحظ عبر كل دورة من دورات الجدول الدوري . يبين الشكل التالي ازدياد جهد التأين بازدياد العدد الذري لعناصر كل دورة من دورات الجدول الدوري كما يلي :



تغير جهد التأين عبر دورات الجدول الدوري

يعزي هذا التأثير إلي ازدياد شحنة النواة التي تسلط قوة جذب أكبر علي الإلكترون ، وهذا بسبب انخفاض طاقة الإلكترون ، الأمر الذي يجعل ابعاده صعباً مقارنة بابعاد الكترون من ذرة متعادلة .

ويجب ملاحظة كون الكترونات عناصر الدورة الثانية التي تبدأ بعنصر الليثيوم وتنتهي بعنصر النيون تشغل المدارات  $2s$  .  $2p$  أي لها نفس العدد الكمي

الرئيسي (  $n = 2$  ) ، كما أن لذرات عناصر هذه الدورة نفس العدد من الكترونات اللب **Core electrons** والتي تملأ المدار  $1s$  ( وهذا اللب يمثل التركيب الإلكتروني لعنصر الهيليوم  $1s^2$  ) . ان الإلكترونين  $1s^2$  يتنافران مع الإلكترونات الخارجية بمقدار يناد لا يتغير لأن عدد هذه الإلكترونات ثابت وهو الكترونان فقط . والنقصان البسيط بين جهتي البريليوم والبورون سببه ان للبريليوم التركيب الإلكتروني  $2s^2$  وهو أكثر استقراراً من التركيب الإلكتروني  $2p^1$  لعنصر البورون ، ومعني ذلك ان الإلكترون في  $2s$  لعنصر البريليوم أكثر ارتباطاً بنواته من ارتباط الإلكترون  $2p^1$  بنواة ذرة البورون .

وعند مقارنة عنصرَي النيتروجين (  $1s^2 2s^2 2p^3$  ) والأكسجين (  $1s^2 2s^2 2p^4$  ) نجد أن للنيتروجين جهد تأين أعلي من جهد تأين الأكسجين وذلك لأن الإلكترون الذي يراد ابعاده من ذرة النيتروجير أكثر استقراراً ( لأنه يوجد في مدار نصف ممتلئ  $2p^3$  يمثل أقل كمية من التناظر بين الإلكترونات ) من الإلكترون الذي يراد ابعاده من ذرة الاوكسجين ( وهو يوجد في مدار اكثر من نصف ممتلئ  $2p^4$  يمثل وجود تناظر أكبر ) .

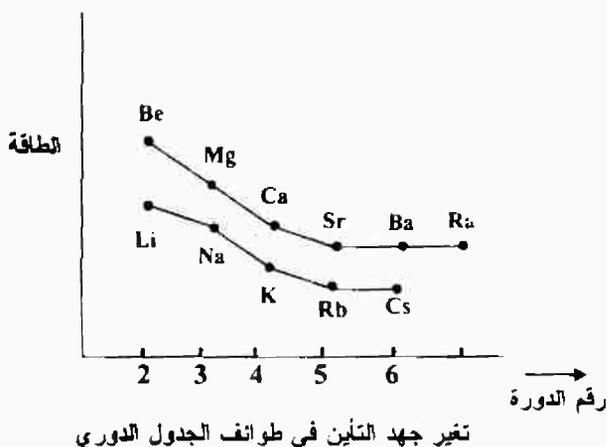
وبلاحظ نفس التغير في جهد التأين الثاني لعناصر الدورة الواحدة ان ثمة اتجاهاً من يسار الدورة إلي يمينها ، ومن نتائج هذا التغير نستخلص ما يأتي :-

أولاً :- تتكون الأيونات الموجبة من قبل العناصر التي تقع في الجهة اليسرى من الجدول الدوري ، وذلك لأن ازدياد جهد التأين ابتداءً من يسار الدورة الواحدة الي يمينها يجعل تكوين الأيونات الموجبة في يمين الجدول الدوري أمراً صعباً لأنه يتطلب صرف كميات كبيره من الطاقة .

**ثانياً:** - تتفاعل العناصر الموجودة في يمين الجدول الدوري أما عن طريق تكوين أيونات سالبة أو عن طريق تكوين روابط تساهمية .

### تغير جهد التأين خلال مجاميع الجدول الدوري :-

من الأنماط المنتظمة الأخرى في جهود التأين في الجدول هو تناقصها ابتداءً من أعلي كل مجموعة إلي أسفلها ، كما هو مبين في الشكل التالي :



يلاحظ ان النقصان في جهد التأين بين عنصر والذي يليه في المجموعة الواحدة صغير بحيث أن مجمل تلبه خلال المجموعة يكاد يكون قليلاً نسبياً ، وهذه الحقيقة تفسر لنا جزئياً تشابه عناصر المجموعة الواحدة في سلوكها الكيميائي .

وهناك عدد من العوامل المتضاربة تحدد القيم النهائية لجهود التأين وتغيراتها . تتزايد شحنة النواة ابتداءً من أعلي المجموعة إلي أسفلها وهذا مما يعمل علي خفض الطاقة الإلكترونية وبالتالي يحاول ان يزيد جهود التأين في نفس الإتجاه ، لكن هذا العامل يعاكسه عاملان آخران وهما .

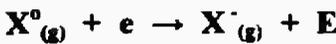
1- ان لـلكترولون الخارجي المبعد عدداً كميّاً رئيسياً يختلف لكل عنصر من

عناصر المجموعة ، فهو يزداد بمقدار واحد بين كل عنصر والذي يليه نزولاً في المجموعة مما يزيد من سهولة ابعاد الإلكترون الخارجي لعناصر المجموعة باستمرار وبالتالي يقلل من جهود تأينها باستمرار .

2- والعامل الثاني هو تغير عدد الكترونات اللب **Core electrons** بين كل عنصر والذي يليه في المجموعة ( والكترونات اللب في المعدن تتمركز بين الكترونات التكافؤ والنواة ) . ان عدد الكترونات اللب في عنصر الليثيوم الكترونان يمثلان المدار الممتلئ  $1s^2$  وعددها في عنصر الصوديوم عشر الكترونات  $1s^2 2s^2 2p^6$  أما في عنصر البوتاسيوم فعدها ثمانية عشر الكترونات وهي  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  . ان الكترونات اللب تتأفر مع الكترونات التكافؤ من ناحية ، وتحجبها من تأثير شحنة النواة من جهة أخرى ، وفي كلتا الحالتين يصبح أبعاد الإلكترون الخارجي نزولاً في المجموعة الواحدة أكثر سهولة وبالتالي يستمر نقصان جهد تأين عناصر المجموعة بهذا الاتجاه .

### الألفة الإلكترونية :-

ان احدي خطوات تكوين جزيئة مثل جزيئة كلوريد الصوديوم تتضمن ارتباط الكترون واحد بذرة من الكلور في حالتها الغازية مكونة أيون الكلوريد في حالته الغازية كما يلي :



وتكوين الأيونات السالبة ظاهرة شائعة في تكوين المركبات الأيونية البسيطة غير أن المعلومات المتوفرة عن تبدلات الطاقة في تكوين الأيونات السالبة بحالتها الغازية قليلة نسبة للمعلومات المتوفرة عن جهود التأين . ويبين الجدول التالي مقادير الطاقة المتحررة نتيجة اكتساب بعض الذرات في حالتها الغازية لاكترون مكونة أيونات سالبة في حالتها الغازية وتسمى الطاقة المتحررة بالألفة الإلكترونية **Electron affinity** للذرة .

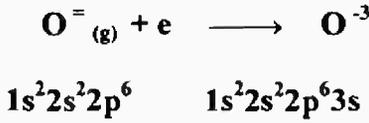
الألفة الإلكترونية لبعض العناصر بوحدات كيلو جول / مول

العنصر	الألفة الإلكترونية	العنصر	الألفة الإلكترونية
H	72.4	Be	54.4-
F	349	Mg	27.2-
Cl	364	B	27.2
Br	343	Al	45.4
I	314	C	100.0
(O <sup>2-</sup> ) O	142	Si	127.0
(S <sup>2-</sup> ) S	207-	N	27.2-
(Se <sup>2-</sup> ) Se	382-	P	72.3
Li	45.4		
Na	72.3		
K	63.5		

يوضح هذا الجدول تحرر كمية من الطاقة عند تكوين أيونات سالبة للهيدروجين وعناصر مجموعة الهالوجينات ونماذج من عناصر لمجموعات أخرى . لجميع الأيونات السالبة للعناصر المدرجة في هذا الجدول تركيب الكتروني يشبه التركيب الإلكتروني للغاز النادر المماثل . وتشير الأرقام الواردة في الجدول ان أيوني  $F^-$  ,  $Cl^-$  يتكونان بسهولة أكثر من تكوين الأيونين  $Br^-$  ,  $I^-$  والأشارة السالبة للألفة الإلكترونية لعناصر الاوكسجين والكبريت والسليزيوم مثلاً تدل علي امتصاص كمية من الطاقة نتيجة تكوين الأيونات السالبة  $O_2^-$  ,  $S^-$  ,  $Se^-$  .

وعند إضافة الكترونات أخرى إلي هذه الأيونات تزداد محصلة الشحنة السالبة عليها ، وان هذه الإلكترونات الأخرى ستضاف إلي مدار ذي عدد كمي رئيسي أعلى ،

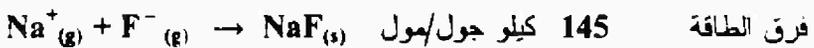
وهذا من دون شك سيتطلب امتصاص كمية أخرى من الطاقة . فمثلاً لإجراء العملية التالية :



وينبغي إضافة كمية هائلة من الطاقة لا يمكن إنجازها أو تجهيزها بتفاعل كيميائي ، وفي الحقيقة لم تنجح محاولات إضافة الكترونات إلى أيونات بحيث يتعدى تركيبها الإلكتروني التركيب الإلكتروني للغاز النادر . وبعبارة أخرى إن أقصى كمية للشحنة السالبة على الأيون هي تلك التي توصله إلى التركيب الإلكتروني للعدس النادر .

وتتخذ الألفة الإلكترونية وجهد التأين مقياساً يمثل الذرات للأشترار في التفاعلات الكيميائية مع ذرات أخرى لتكوين المركبات . فإن كان جهد التأين لذرة معينة منخفضاً ، والألفة الإلكترونية لذرة أخرى عالية ، يتوقع حصول تفاعل بينهما يؤدي إلى تكوين مركب ذي طبيعة أيونية ، كما في الأمثلة الآتية :

ونجد أن للصوديوم جهد تأين مقداره 494 كيلو جول / مول ، وهو جهد تأين منخفض نسبياً . وللفلور ألفة الكترونية مقدارها 349 كيلو جول / مول ، وهي ألفة عالية نسبياً . يتحد أيون الصوديوم مع أيون الفلور لتكوين مركب فلوريد الصوديوم



والنتيجة النتيجة المذكورة أعلاه لا تشجع علي حصول التفاعل بالاتجاه المرسوم له ، لأنه تفاعل يحصل بامتصاص الطاقة ، أي ينبغي ان نجهز له ما لا يقل عن 145 كيلو جول لكي يحدث . ولكن برغم هذه النتيجة فان التفاعل يحصل بتحرير كمية من الطاقة . كيف يبرز حصول مثل هذا التفاعل ؟ في الحسابات المذكورة أعلاه أخذنا بنظر الاعتبار جهد التأين والألفة الإلكترونية فحصلنا علي النتيجة غير المشجعة لكن هناك كمية مهمة من الطاقة تتضمن عملية تكوين المركب  $\text{NaF}$  لا ينبغي اهمالها بل أخذها بنظر الإعتبار ، وهي طاقة التجاذب الإلكترونيستاتيكي بين الأيون  $\text{Na}^+$  والأيون  $\text{F}^-$  في الشبكة البلورية ، وهذه الطاقة كبيرة ( تسمى طاقة الشبكية البلورية تستطيع ان تعوض عن أكثر من 145 كيلو جول .

وتأكيدا علي أهمية طاقة الشبكية البلورية في تكوين المركبات الأيونية رغم النتيجة الناقصة لحسابات الألفة الإلكترونية وجهد التأين ، نذكر عملية تكوين اوكسيد المغنسيوم . ان جهد التأين الثاني للمغنسيوم 1812.5 كيلو جول ، والألفة الإلكترونية للوكسجين  $\text{O}^-$  تساوي 142 كيلو جول وهي هنا تمثل كمية من الطاقة تصرف لتكوين الأيون ( لأنها سالبة ) .



تشير هذه النتيجة إلي وجوب صرف 1954.5 كيلو جول لكي يحصل بالاتجاه المرسوم له لكن بالرغم من ذلك فالتفاعل يحصل بتحرير الطاقة . وذلك لأن طاقة الشبكة البلورية المنحررة ( نتيجة التجاذب الإلكترونيستاتيكي بين الأيونات الموجبة

والسالبة ) تستطيع ان تعوض عن كمية الطاقة المذكورة اعلاه ومقدارها 1954.5 كيلو جول .

والنتائج التي حصلنا عليها في عمليتي تكوين  $\text{NaF}$  و  $\text{MgO}$  مستعينين بمعلومات الألفة الإلكترونية وجهد التأين ، توضح لنا أن عناصر المجموعة I A تكون مركباتها الأيونية وهي في حالة الأكسد + 1 لأنها تكون متعادلة كهربائياً في مركباتها بحالة الأكسد هذه ( للأيونين الموجب والسالب التركيب الإلكتروني لغاز نادر ) مثل المركبات  $\text{NaF}$  ,  $\text{NaCl}$  ,  $\text{NaBr}$  . أما عناصر المجموعة IIA فتكون مركباتها الأيونية المتعادلة كهربائياً فيها وهي بحالة الأكسد +2 ( للأيونين الموجب والسالب التركيب الإلكتروني لغاز نادر ) مثل المركبات  $\text{CaCl}_2$  ,  $\text{MgCl}_2$  ,  $\text{MgO}$  .

والآن ننظر ما هي دلالة معلومات الألفة الإلكترونية وجهد التأين عن جزيئات تساهمية مستقطبة كالجزيئيتين  $\text{HF}$  ,  $\text{HCl}$  ؟ يدل جهدا تأين الهيدروجين والكلور ان الهيدروجين يجتذب الإلكترونات نحوه أكثر من الكلور ، غير أن ألفتهم الإلكترونية تشير الي عكس ذلك . أما في جزيئة  $\text{HF}$  فيدل جهدا تأين الهيدروجين والفلور وكذلك ألفتهم الإلكترونية علي أن الفلور يجتذب الإلكترونات نحوه أكثر من الهيدروجين . ومعني ذلك أنه اذا اريد تقدير قابلية ذرة علي اجتذاب الإلكترونات من ذرة أخري ترتبط معها ينظر الي جهدي تأينهما واليألفتيها الإلكترونية .

### العالمية الكهربائية ( الكهروسالبية ) :-

لكهروسالبية هي تعبير عن قدرة الذرة الموجودة في جزيئة ما علي اجتذاب لكترونات الرابطة نحوها . ويرمز لها بالحرف X . أما قطبية الرابطة  $A - B$  مثلاً ، أو للصفة الأيونية لها فتقدر بدلالة فرق كهروسالبية للذرتين  $A$  ,  $B$  ، أي  $X_A - X_B$  . والكمية  $X_B = X_A$  تصف رابطة تساهمية صرفة ليس للذرتين  $A$  ,  $B$  فيها ميل لإجتذاب الإلكترونات نحوهما ( أي لهما ميل متساوي في

**Parameters** اجتذاب الإلكترونات ) تعري كهروسالبية العناصر إلى نفس الوسائط الذرية ( شحنة النواة ، ثابت الحجب ، العدد الذري ، العدد الكمي الرئيسي للإلكترونات الخارجية ) التي نعزي إليها جهود التأين ، وتتغير تقريبا بنفس طريقة تغيرها في الجدول الدوري .

وبعكس جهد التأين لا يمكن قياس وتحديد الكهروسالبية بطريقة محددة ومباشرة . ولقد أقرحت طرق لقياسها ومنها طريقة موليكن التي تمثل الكهروسالبية المطلقة للذرة بنصف مجموع جهد تأينها  $I$  وألفتها الإلكترونية  $E$  أي  $X = \frac{1}{2} ( I + E )$  وعلي هذا الأساس تلاحظ كهروسالبية عالية للذرة عندما يكون لها جهد تأين عال ( لها ميل قليل جداً للتخلي نهائياً عن أحد الكترونها الخارجية ) .

والألفة الكترونية العالية أي ( لها ميل شديد للاستحواذ علي الكترون إضافي ) . وبالرغم من سهولة الصيغة التي أقرحها موليكن غير أن الصعوبة كانت في قياس الألفة الإلكترونية والتي لم يتسن قياسها إلا لعدد قليل من العناصر ، وحتى ان بعض القيم المستحصل عليها يكتنفها بعض الشك .

وقد أقرحت معايير أخرى للكهروسالبية يبني بعضها علي التركيب الإلكتروني وأنصاف الأقطار الذرية . وبعضها يبني علي قياسات عزم ثنائي القطب **Dipole moment** والنسبة المئوية للصفة الأيونية .

أما المعيار الذي أقرحه بولنك والذي هو الآن الأكثر استعمالاً . فيبني علي المعلومات المشتقة من القياسات التجريبية لطاقة الروابط الكيميائية . فمثلاً ، تقاس طاقة الرابطة  $H - Cl$  بدلالة الرابطين  $H - H$  ،  $Cl - Cl$  كما يأتي :

طاقة الرابطة  $\text{Cl} - \text{Cl}$  هي الطاقة اللازمة لفصل ذرتي الكلور عن بعضهما وتساوي 239 كيلو جول / مول ، وهي تمثل طاقة رابطة تساهمية صرفة تسهم ذرتا الكلور في تكوينها بمقدار متساوي .



وكذلك ، طاقة الرابطة  $\text{H} - \text{H}$  تساوي 437 كيلو جول / مول



والقيمة المتوقعة لطاقة الرابطة  $\text{H} - \text{Cl}$  هي الوسط الحسابي Arithmetic mean لطاقة الرابطين  $\text{H} - \text{H}$  ,  $\text{Cl} - \text{Cl}$  أي :

$$338 = \frac{437 + 239}{2}$$

كيلو جول

غير أن القيمة المقدره تجريبياً لطاقة الرابطة  $\text{H} - \text{Cl}$  هي أكبر من هذه القيمة المحسوبة وتساوي 432 كيلو جول / مول



والفرق بين القيمتين يمثل بالرمز  $\Delta$  ويطلق عليها اسم طاقة الاستقرار الأيونية Ionic stabilization energy أو طاقة الرنين الأيونية Ionic resonance energy .

$$\Delta = 432 - 338 = 94 \text{ كيلو جول / مول}$$

حسبت طاقة الرابطة  $\text{H} - \text{Cl}$  علي أساس كونها رابطة تساهمية ، لكنها في الواقع رابطة تساهمية مستقطبة لا تمثل مساهمة متساوية من الذرتين في

تكوينها ( الكترونا الرابطة أقرب إلى ذرة الكلور منها إلى ذرة الهيدروجين ) ، لذلك فالطاقة اللازمة لفصل الذرتين عن بعضهما أكبر مما لو كانت الرابطة تساهمية صرفة . تزداد قيمة  $\Delta$  بزيادة قطبية الرابطة ، وعليه فإن قيم  $\Delta$  المحسوبة تعزي بصورة تقريبية إلى قيم الكهروسالبية المدرجة في الجدول التالي ويجب الإشارة إلى أن فرق الكهروسالبية بين ذرتين مرتبطتين ببعضهما لا يتناسب مباشرة مع قيمة  $\Delta$  لتلك الرابطة ، وإنما ، كما أوضح بولنك يتناسب مباشرة مع الحذر التربيعي لقيمة طاقة الاستقرار الأيونية وطاقة الرنين الأيونية  $\Delta$  .

تم حساب الرابطة في المثال السابق باخذ الوسط الحسابي للرابطين  $H - H$  و  $Cl - Cl$  الامكان أيضاً استعمال الوسط الهندسي **Geometric mean** لحساب طاقة الرابطة وهذه الطريقة هي الأخرى لا تعطي القيمة الحقيقية لطاقة الرابطة ، فمثلاً ، لإيجاد طاقة الرابطة  $LiH$  ، يؤخذ الوسط الهندسي لطاقتي الرابطين  $H - H$  ،  $Li - Li$  واللذين تساويان علي التوالي 151 ، 437 كيلو سعر / مول كالآتي .

$$\text{طاقة الرابطة } Li - H = \sqrt{151 \times 437} = 256.8 \text{ كيلو جول / مول} .$$

والنتائج الأخير أقل بمقدار 29.4 كيلو جول / مول من الطاقة الحقيقية للرابطة  $Li - H$  ومقدار الفرق بين الطاقة الحقيقية للرابطة والطاقة المحسوبة لها يساوي  $\Delta$  لذلك ، فالعلاقة بين الطاقة الحقيقية للرابطة  $D_{A-B}$  والوسط الهندسي  $\sqrt{D_{A_2} D_{B_2}}$  و  $\Delta$  يعطي بالمعادلة :

$$\Delta = D_{A-B} - \sqrt{D_{B_2} D_{A_2}}$$



تستعمل هذه الطريقة للجزيئات  $A - B$  التي تحتوي علي نسبة مئوية معينة من الصفات الأيونية والعلاقة بين فرق كهروسالبية الذرتين و  $\Delta$  تبينها المعادلة :

$$X_A - X_B = 0.208 \sqrt{\Delta}$$

والمعامل 0.208 هو معامل تحويل وحدات كيلو سعر / مول الي وحدت الكترون فولت ( الكترون واحد يساوي 23 كيلو سعر / مول ) ويلاحظ في المعادلة الأخيرة استعمال الجذر التربيعي لمقدار  $\Delta$  لان هذه يؤدي الي الحصول علي قيم لكهروسالبية الذرات علي درجة لا بأس بها من الدقة .

وبصورة عامة ، تتغير كهروسالبية عناصر الجدول الدوري بنفس طريقة تغير جهد التأين والألفة الإلكترونية تقريباً . تزداد الكهروسالبية عبر الدورة الواحدة من يسارها الي يمينها ، فالعناصر التي تقع في نهاية الدورات ، باستثناء الغازات النادرة ، تمتلك أعلى قيم للكهروسالبية وكذلك أعلى قيم لألفتها الإلكترونية . تتناقص الكهروسالبية من أعلى المجموعة الواحدة الي اسفلها بازدياد العدد الذري . أما اذا اتجهنا قطرياً في الجدول كمثلنا من عنصر البريليوم  $Be$  الي عنصر الامونيوم  $Al$  فلا يوجد تغير ملموس في الكهروسالبية .

تمتلك العناصر التي تقع في الجزء العلوي الأيمن أعلى القيم للكهروسالبية وجهد التأين والألفة الإلكترونية ، فعنصر الفلور هو من أعلى العناصر كهروسالبية ، وقد لختير ليكون وحدة قياس في تقدير كهروسالبية بقية العناصر .

للعناصر الفلزية كهروسالبية منخفضة وجهد تأين منخفض وألفة لكترونية منخفضة ، وهي توجد في الجزء الأيسر السفلي من الجدول الدوري . وتزداد للصفة الفلزية للعنصر بنقصان جهد التأين ، وبعد عنصرا الميزيوم والفرانسيوم من أكثر العناصر صفات فلزية .

واللافلزات ، فيما عدا الغازات النادرة ، لها أعلى قيم للكهروسالبية وجهد التأين والألفة الإلكترونية ، وهي توجد في الجزء الأعلى الأيمن من الجدول الدوري .

ويستفاد من الكهروسالبية في تخمين نوع الترابط الكيميائي في المركب عند ارتباط ذرتين تختلف كهروسالبيتهما كثيراً . نتائج ارتباطهما يمثل مركباً أيونياً . فكلوريد الصوديوم  $\text{NaCl}$  مثلاً يعد مركباً أيونياً وذلك لأن الفرق بين كهروسالبية عنصري الكلور والصوديوم كبير ، ويساوي 2.1 يحصل الارتباط التساهمي عادة بين العناصر اللافلزية لأن فروق الكهروسالبية بينها ليست كبيرة ، وفي هذه الحالة يبدل فرق الكهروسالبية على درجة قطبية الرابطة التساهمية وعلى مقدار صفتها الأيونية . فان كان الفرق في الكهروسالبية صغراً أو قليلاً جداً فالرابطة تكون تساهمية . وكلما ازداد فرق الكهروسالبية ازدادت قطبية الرابطة ويكون مركز قطبيتها أقرب إلى الذرة ذات الكهروسالبية الأعلى وعليه ، فمن ملاحظة قيم الكهروسالبية نستطيع ان نخمن ان فلوريد الهيدروجين  $\text{HF}$  هو أعلى قطبية من جميع هاليدات الهيدروجين . كما في الجدول التالي :

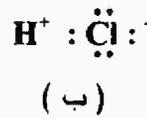
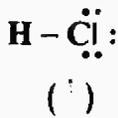
هاليد الهيدروجين	عزم ثنائي القطب بوحدات ديباي	طاقة الرابطة كيلو جول / مول	كهروسالبية الهالوجين	فرق الكهروسالبية بين الهيدروجين والهالوجين
HF	1.91	561	4.0	1.9
HCl	1.03	428	3.0	0.9
HBr	0.78	362	2.8	0.7
HI	0.38	295	2.5	0.4

وبالنظر إلى الجدول السابق نستطيع ان نمثل جزيئة مستقطبة مثل جزيئة  $\text{HF}$  بالشكل  $\text{H}^{\delta+} \text{F}^{\delta-}$  وذلك للدلالة على أن الفلور أكثر قابلية على اجتذاب الإلكترونات نحوه من الهيدروجين ، وكذلك للدلالة على أن الفلور أكثر قابلية على اجتذاب الإلكترونات نحوه من بقية الهالوجينات .

## الكهروسالبية والصفة الأيونية الجزئية للروابط التساهمية :-

يمكن القول بأنه يوجد حد وسط بين أن تكون الرابطة  $A - B$  تساهمية صرفة أو أيونية صرفة كما يوجد حد وسط بين أن يكون ارتباط الذرتين  $A, B$  تساهم الكهروني متساوي وأن يكون ارتباطهما بانتقال كلي للإلكترونات من احدي الذرتين ال الأخرى .

اذ في كثير من الجزيئات تعد الرابطة بين ذرتين مزيجاً من الحالتين القسويتين (أيوني صرف وتساهمي صرف) وقد توصف الرابطة بهجين رنيني **resonance hybrid** يتضمن الصيغتين الأيونية والتساهمية . فمثلاً تمثل جزيئة كلوريد الهيدروجين **HCl** بالصيغتين :



الصيغة ( ب ) صيغة أيونية تامة والصيغة ( أ ) صيغة تساهمية تامة ، وكلتا الصيغتين تحتوي علي نفس العدد من الإلكترونات المنفردة والذي يساوي عادة صفرأ . والهجين الرنيني بين الصيغتين ممكن شرط أن تكون طاقتهم متشابهة .

ولنفرض ان اسهام الصيغة ( ب ) للهجين الرنيني تساوي  $f$  ، وبهذا سيكون اسهام الصيغة ( أ ) لهذا الهجين الرنيني  $(1 - f)$  . وقد وجد بولنك أن  $f$  والتي تسمى بالصفة الأيونية **Ionic character** للرابطة تعتمد علي فرق كهروسالبية الذرتين . ويحتوي الجدول التالي علي تقديرات بولنك للاسهام الأيوني  $f$  للرابطة بين الذرتين  $A, B$  كدالة لفرق الكهروسالبية  $(X_A - X_B)$  ، إذ يصبح الاسهام الأيوني أكبر بازدياد فرق الكهروسالبية .

## الصفات الأيونية للروابط التساهمية

كمية الصفة الأيونية	فرق الكهروسالبية $X_A - X_B$	كمية الصفة الأيونية	فرق الكهروسالبية $X_A - X_B$
55 %	1.8	1 %	0.2
63	2.0	4	0.4
70	2.2	9	0.6
76	2.4	15	0.8
82	2.6	22	1.0
86	2.8	30	1.2
89	3.0	39	1.4
92	3.2	47	1.6

ويبدو حسب تقدير بولنك ان نقطة منتصف المسافة بين الصيغتين الأيونية والتساهمية ، أي 50 % تمثل فرقاً في كهروسالبية الذرتين مقداره 1.7 ، وهذا يعني الصيغتين الأيونية والتساهمية تسهمان بمقدار متساو في تكوين الهجين الرنيني . وفي مثالنا عن جزيئة كلوريد الهيدروجين HCl ان فرق كهروسالبية الذرتين H.Cl يساوي 0.9 وهذا يتفق مع 18 % للصفة الأيونية في الرابطة H - Cl الرابطة في جزيئة LiF هي أيونية أكثر منها تساهمية حيث أن فرق كهروسالبية الذرتين Li , F يساوي 3.0 مما يجعل مقدار الصفة الأيونية 89 % .

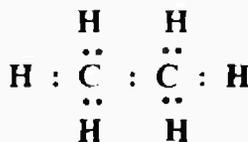
### العوامل المؤثرة في الكهروسالبية :-

تتأثر كهروسالبية ذرة معينة (زيادة قليلة أو نقصان قليلاً عن القيمة المعطاه لها ) بالعوامل المحيطة بها في للجزيئات المختلفة ، وبصورة خاصة ، عند حصول تبدلات أساسية في لرتباطها الكيميائي . والعوامل المؤثرة فيها تشمل الارتباط الكيميائي المضاعف **Bonding multiple** ، وتغير العدد التناسقي ، والشحنات الشكلية **Formal charges** ، وصفات الذرات المجاورة .

فمثلاً تستطيع جزيئة الاسيتيلين  $C_2H_2$  أن تتفاعل بفقدان واحد من  $S_1$  بروتوناتها ، في حين لا تستطيع جزيئة الايثان  $C_2H_6$  ان تتفاعل بنفس الطريقة الا بصعوبة بالغة .

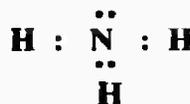
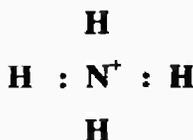


الاسيتيلين



الايثان

ونستطيع تفسير هذه الحقيقة بفرض ان وجود الرابطة الثلاثية في الاسيتيلين يزيد من كهروسالبية ذرة الكربون بصورة فعالة . وكذلك ، ان الشحنة الشكلية الموجبة تزيد كهروسالبية الذرة المرتبطة وذلك لأن الشحنة الاضافية الموجبة علي ذرة يزيد من ميلها في اجتذاب الإلكترونات نحوها . وبهذا فالرابطة  $N - H$  في أيون الاموجوم  $NH_4^+$  هي أكثر استقطاباً من الرابطة  $N - H$  في جزيئة الأمونيا ونلصك بسبب الشحنة الشكلية + اعلي ذرة النيتروجين في أيون الأمونيوم .



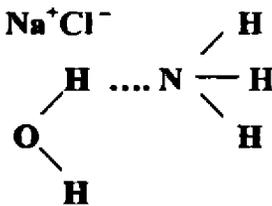
وكنتيجه لذلك تزداد الشحنة الموجبة الجزئية علي ذرات الهيدروجين في أيون الأمونيوم ويوضح تأثير الذرات المجاورة بالفرق الموجود بين المركبين ، الكحول المثلي  $CH_3OH$  وحمض الهيوكلوروز  $ClOH$  يفترض ان تكون الرابطة  $O - H$  في المركبين متشابهة .

لكن التعويض بذرة كلور عن مجموعة المثل  $CH_3$  في الكحول المثلي بسبب ابتعاد الكثافة الإلكترونية عن الأوكسجين نسبياً وذلك لأن كهروسالبية ذرة الكلور أكبر

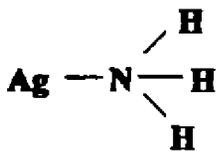
من كهروسالبيه ذرة كربون مجموعه المثل . وهذا بدوره يؤدي الي ازدياد قوة جنب الأوكسجين للأكترونات . أو بمعنى آخر يزيد من كهروسالبيه ذرة الأوكسجين في الجزيئة ClOH أي أن الرابطة O - H في المركب ClOH أصبحت أكثر استقطاباً من نفس الرابطة في الكحول المثلبي ، وإن حامض الهيبوكلوروز يهب البروتون  $H^+$  بسهولة أكثر من الكحول المثلبي .

### الرابطة التساهمية :-

إن فكرة الرابطة الأيونية تبني علي أن الأيون الموجب والأيون السالب يتماسكان بتجانب كهروستاتيكي ، وذلك لأن الشحنات المختلفة تتجانب . وقد أمكن تطوير فكرة لتجانب الكهروستاتيكي لمتشمل أنواعاً أخرى من التجانب في جزيئات قد يكون أحد فصائلها غير مشحون كلياً . فالرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات مثلاً ، تعزي لتجانب كهروستاتيكي بين النهاية الموجبة لأحدي الجزيئين والنهاية السالبة للجزيئة الأخرى . كما إن المركب المعقد للأمونيا مع أيون فلز معين يعد نتيجة لتجانب بين أيون الفلز الموجب والنهاية السالبة لجزيئة الأمونيا ( وهي ذرة النيتروجين ) . تسمى الجزيئة ذات النهايتين الموجبة والسالبة بشائبي القطب . ولقد إعتبرنا التأثيرين المتبادلين شائبي - القطب - شائبي القطب والأيون - شائبي القطب - حالتين خاصستين من التجانب الكهروستاتيكي . وفيما يأتي أمثلة لأنواع التجانب التي ذكرناها الآن .



التجانب الكهروستاتيكي  
أيون - أيون  
تأثير المتبادل  
شائبي القطب - شائبي القطب



تأثير المتبادل  
أيون - شائبي القطب

وواضح من الأمثلة ان ليس من بين أنواع التجاذب الكهروستاتيكي هذه ما يفسر ترابط ذرتين من نوع واحد كما في  $N_2, O_2, H_2$  وهنا يصعب تفسير الترابط في مثل هذه الجزيئات بدلالة التجاذب الكهروستاتيكي ، لأن كل جزيئة من هذه الجزيئات والجزيئات المماثلة تحتوي علي ذرتين بنفس الكهروسالبية . وسنحاول فيما يأتي أن نقدم فكرة الرابطة التساهمية كما أقترحها ( لويس ) Lewis التي أن يحين الوقت في مرحلة دراسية قادمة لتفسير هذه الرابطة وفق نظرية الأوربتال الجزيئي **Molecular - orbital theory** ونظرية رابطة التكافؤ **Valence - Bond theory** وفكرة الرنين **Resonance concept** .

### المزدوج الإلكتروني :-

تقدم لويس في عام 1916 بفكرة رابطة المزدوج الإلكتروني الرابطة التساهمية **Covalent bond** إذ أقترح ان ذرتين بنفس الكهروسالبية تستطيعان أن تسهما بزوج واحد من الإلكترونات أو أكثر ( ويعتمد هذا علي عدد الكترونات التكافؤ ) لتكوين رابطة واحدة بينهما أو أكثر ان مثل هذه المساهمة تكسب الذرتين المساهمتين التركيب الإلكتروني للمدار الخارجي لأحد الغازات النبيلة عادة ثمان الكترونات " قاعدة الثمانية المقترحة من قبل لويس لجميع الغازات النبيلة باستثناء الهيليوم فهي الكترونان ) .

وباستعمال رابطة المزدوج الإلكتروني وقاعدة الثمانية يمكن أن نرسم صيغ لويس التي تدل علي الصفات الكيميائية لعدد كبير جداً من الجزيئات . إذ يمكن مثلاً رسم جميع صيغ مركبات اللافلزات الواقعة في الدورتين الأولى والثانية من الجدول الدوري باستثناءات قليلة ، كما يمكن رسم صيغ بعض الأيونات متعددة الذرات مثل  $NH_4^+, SO_4, BF_4$  وغيرها .

وعند تصور مركبات تحتوي علي الكربون والأكسجين والنيتروجين والكبريت والفسفور ، قد يتبادر الي الذهن أن أكثر من رابطة واحدة تربط بين ذرتين معينتين

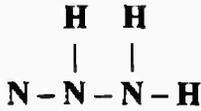
في هذه المركبات . فالرابطة بين ذرتي الكربون في الايثان  $C_2H_6$  تختلف في صفاتها من الرابطة بين ذرتي الكربون في الاثيلين  $C_2H_4$  ( وعلى الأقل بالنسبة لطول الرابطة وقوتها ) ، كما أن الرابطة بين ذرتي النيتروجين في الهيدرازين ( الرابطة واضحة في اختلاف طبيعة الرابطة في المركبين اللذين نقارن بينهما ، وخصوصاً أنهما نوا صفات كيميائية مختلفة . لقد تمكن لويس من رسم أشكال تصويرية للتمييز بين كل زوج من هذه المركبات . ورسم صيغة أي مركب مع تحقيق قاعدة الثمانية المقترحة ، وذلك برسم رابطة مزدوجان الكترونيان بين الذرتين المترابطتين ) أو رابطة ثلاثية ( ثلاثة مزدوجات الكترونية بين الذرتين المترابطتين ) ويستخدم في هذا التمثيل أما رسم خط قصير ( - ) للدلالة على رابطة واحدة كما في الأشكال ( أ ) أعلاه ، أو برسم نقطة ( . ) وعلامة ( × ) للدلالة على مصدر المساهمة بالإلكترونات كما في الأشكال ( ب ) أعلاه .



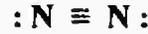
الايثان



الايثيلين ' رابطة مزدوجة '



الهيدرازين  
(ب)



النيتروجين \* رابطة ثلاثية \*  
(أ)



أو



سيتايد الهيدروجين \* رابطة ثلاثية \*



أو



ثنائي أوكسيد الكربون \* رابطة ثنائية \*

بلاحظ في الأشكال المرسومة أعلاه إمكانية الاستعاضة عن كتابة المزدوج الإلكتروني بخط صغير للدلالة عليه وتلك طريقة مفضلة في تمثيل الرابطة التساهمية .