**1- الخواص الفلزية واللافلزية:**

يمكن لنا ان نلخص تلك الخواص بالنقاط الاتية:

**1-** تظهر الخواص الفلزية في الزمرتين الاولى والثانية، العناصر الانتقالية، والعناصر الثقيلة (اسفل عناصر الزمر 13،14،15)، حيث تمتاز تلك العناصر بان لها شكلا بلوريا ذو عدد تناسقي كبير (ان العدد التناسقي الكبير 8 او 12 يحتم على الاواصر الموجودة في هذه الفلزات ان تكون من نوع اخر يدعى بالاواصر المعدنية Metallic bonds) عندما يكون الرص المحكم السداسي Hexagonal close-packed (hcp) او الرص المحكم المكعبي Cubic close-packed (ccp) او الرص المكعبي مركزي الجسم Body-centred cubic (bcc) كما في الجدول (صفحة 22) من الكتاب المقرر والذي يوضح التركيب البلوري لعناصر الجدول الدوري ومن امثلته عنصري الليثيوم والصوديوم لهما شكلين بلوريين: الاول الرص المحكم السداسي والاخر الرص المكعبي مركزي الجسم، ففي حالة التراكيب hcp, ccp وجد ان الذرة الواحدة تختص بست اواصر (لان الذرة الواحدة محاطة باثنتي عشرة ذرة وكل منها تخص بنصف هذا العدد)، اما بقية عناصر الزمرة الاولى فتتخذ شكل الرص المكعبي مركزي الجسم bcc.

**2-** في العناصر الخفيفة من الزمر (13،14،15،16،17 ماعدا العناصر النبيلة للزمرة الاخيرة 18 حسب تصنيف نظام IUPAC) تظهر الخواص اللافلزية حيث تتكون الجزيئات من ذرات قليلة العدد مرتبطة باواصر تساهمية مثل N2, S8, Cl2 مما يفسر تطايرها ببسهولة.

**3-** اما بالنسبة الى خواص اشباه الفلزات فتظهر في العناصر التي لها تركيب معقد في الابعاد الثلاثة كان تكون على شكل سلسلة طويلة او طبقات غير محدودة وتختلف بان لها عدد تناسقي صغير (عكس الفلزات) وتكون جزيئتها حاوية على عدد كبير من الذرات (عكس اللافلزات).

**4-** انثالبي التذرية: Enthalpy of Atomization (ΔHᵒ)

وهي الطاقة الحرارية اللازمة لكسر الاصرة الفلزية او هي مقياس لقوة الربط بين ذرات الفلزات وتصل هذه القوة الى مداها الاعلى في العناصر الانتقالية خاصة عندما يكون الغلاف الثانوي نصف متلئ كما في عناصر الدورتين الثانية والثالثة الانتقالية، مثلا في فلز التنكستن W (837 كيلوجول/مول)، ويمكن ان تعود هذه الطاقة العالية بسبب التركيب البلوري لهذه العناصر والعدد التناسقي لها (فيكون لكل اصرة فلزية تقريبا قوة تساوي 133 كيلو جول للمول الواحد وهذا يساوي نصف قوة الاصرة التساهمية C-C تقريبا) وهذا مايفسر احتياج العناصر الفلزية الى طاقة تذرية عالية؟ (راجع في الشكل الذي يوضح حرارة التذرية للفلزات الانتقالية للدورات الاولى والثانية والثالثة.

**5-** حالات الاكسدة:

هنالك ترابط وثيق بين التركيب الالكتروني الخارجي للعنصر وبين ما يظهره من اعداد تاكسدية فكثير من هذه الاعداد تعود الى فقدان او اكتساب عدد قليل من الالكترونات لكي يكون التوزيع الالكتروني الخارجي ns2 np6 او nd10 حيث تفقد عناصر الزمرتين الاولى والثانية الكترونا واحدا او الكترونين على التوالي وهكذا حيث تظهر عناصر الزمر الثالثة عشر وحتى السابعة عشر حالتي تاكسد او اكثر حيث يكون العدد التاكسدي الاصغر اكثر اهمية كلما ازداد العدد الذري لعناصر الزمرة الواحدة. ان الحالات التاكسدية الموجبة تكون مهمة جدا في حالة الفلزات واشباه الفلزات يقابلها للحالات التاكسدية السالبة في اللافلزات حيث تكون هي المهمة (يتضح ذلك من تتبع عدد التاكسد -3 الشائع في كيمياء النيتروجين والفسفور (لا فلزات) والنادرة الوجود في الزرنيخ والانتيمون (اشباه فلزات) وغير المعروف في البزموث (فلز)) وهكذا فان عدد التاكسد -2 يكون مهما في الزمرة السادسة عشر وخاصة الخفيفة منها وكذلك عدد التاكسد -1 لعناصر الزمرة السابعة عشر. عموما فان ازدياد اهمية الحالات التاكسدية السالبة للعناصر اللافلزية الخفيفة يتفق وازدياد السالبية الكهربائية لهذه العناصر.

تمتلك العناصر الانتقالية عدة حالات تاكسدية الان انه من الممكن تتبع علاقات دورية لهذه الحالات كما صنفها العالم الروسي منديليف في الجدول الدوري، فيلاحظ ان اعلى حالات الاكسدة تظهر في زمر العناصر Sc, Ti, V, Cr, and Mn ويرجع ذلك الى امكانية فقدان او اشتراك جميع الالكترونات الخارجية الزائدة عن التركيب الكتروني لاقرب غاز نادر (الاقل عدد ذري منها) في تكوين الاواصر وهذه الصفة تمتاز بها العناصر الانتقالية التي يكون فيها الغلاف الثانوي d نصف مشبع او اقل.

وعلى العكس هنالك ندرة وجود اعداد تاكسدية اعلى من +2 او +3 بالنسبة للعناصر الانتقالية المحتوى غلافها الثانوي d على اكثر من خمسة الكترونات، فمثلا الحديد له توزيع الكتروني خارجي (n-1) d6 ns2، يلاحظ ان اعداد تاكسده المهمة هي +2 و +3 بينما الحالة +6 فتعد نادرة والحالة +8 فغير معروفة. من الممكن الان مناقشة الخواص الدورية لبعض المركبات المهمة مثل الاكاسيد والهيدريدات.

**2- الخواص الدورية للاكاسيد:**

ان عنصر الاوكسجين قادر على تكوين مركبات ثنائية (عدد تاكسد الاوكسجين فيها مساويا الى -2) مع جميع العناصر تقريبا باستثناء الغازات النادرة، ولن يتم التطرق في هذه المحاضرة الى البيروكسيدات [2-O2] ولا الى السوبراوكسيدات [-O2]، ويمكن الاستناد في المقارنة بين الاكاسيد الى عدة اسس منها:

**1- الطاقة الحرة القياسية**: Standard free energy of formation (ΔGᵒf)

تكون العناصر على الاقل اوكسيدا واحدا لكل منها وتتميز الاكاسيد عموما بان طاقة التكوين الحرة لها سالبة (كما في الجدول المرفق في الكتاب المقرر) باستثناء بعض الشواذ مثل اكاسيد الهالوجينات والغازات النادرة والنيتروجين لذلك تكون جميع الاكاسيد ثابتة جدا ولا يفوقها ثباتا الا الفلوريدات.

**2- انثالبي التكوين القياسية**: Standard enthalpy of formation

تتراوح قيم انثالبي التكوين القياسي من السالب الى الموجب (يجب ان تقارن قيمة الانثالبي بوحدات غرام لكل مكافئ اوكسجين ومثال ذلك للاوكسيد M2Oy تقسم ΔHf على 2y للحصول على قيمة ثابت الاواصر المتصلة بذرة الاوكسجين). ومن خلال رسم هذه القيم لعدد من اكاسيد عناصر الدورتين الثانية والثالثة (كما في الشكل المرفق ص 28) حيث يلاحظ بانها تميل لكي تكون اكثر سالبية لعناصر الزمرة الواحدة كلما قل العدد الذري اما بالنسبة للدورة الواحدة فان اكاسيده تكون اكثر ثباتا كلما ابتعد العنصر المتحد بالاوكسجين عن الاوكسجين في الجدول الدوري لذلك فان اكثر الاكاسيد ثباتا هي اكاسيد عناصر الزمرتين الاولى والثانية والعناصر الانتقالية.

**3- الخواص الحامضية-القاعدية للاكاسيد**:

ان الخواص الحامضية لاكاسيد عناصر الدورة الواحدة تزداد كلما ازداد العدد الذري لهذه العناصر بينما تقل الخواص الحامضية (وتزداد الخواص القاعدية) لاكاسيد عناصر الزمرة الواحدة كلما ازداد العدد الذري. يمكن ان نعرف الاوكسيد الحامضي بانه الاوكسيد الذي يذوب في الماء او يتفاعل معه وينتج زيادة في تركيز ايون الهيدروجين الموجب بينما الاوكسيد القاعدي يقلل من تركيز ايون الهيدروجين، حيث تذوب بعض الاكاسيد في الماء بسهولة:

Na2O(s) + H2O = 2Na+ (aq) + 2OH- (aq) وكذلك المعادلة الاتية: P4O10 (s) + 6H2O = 4H+ (aq) + 4H2PO4 (aq)

حيث يعد Na2O قاعدي بينما اوكسيد الفسفور P4O10 حامضي، ولكن يوجد بعض الاكاسيد التي لا تذوب في الماء ولكن تذوب في محاليل حامضية وبذلك اعتبرت قاعدية فعلى سبيل المثال اكاسيد المنغنيز والنيكل:

MnO (s) + 2H+ = Mn2+ (aq) + H2O

كذلك توجد اكاسيد اخرى لا تذوب في الماء لكنها تتفاعل مع قواعد قوية مكونة املاحا تذوب في الماء فتعتبر مثل هذه الاكاسيد اكاسيد حامضية مثل SiO2:

SiO2 (s) + Na2O (s) = Na2SiO3 (s) وكذلك المعادلة الاتية Na2SiO3 (s) + H2O = 2Na+ (aq) + SiO32-

وهناك اكاسيد اخرى غير الحامضية والقاعدية التي ذكرت في اعلاه، والتي لا تذوب في الماء لكن تذوب في محاليل قوية الحامضية او قوية القاعدية ومن امثلتها ZnO وتعتبر اكاسيدا امفوتيرية:

ZnO(s) + 2H+ (aq) = Zn2+ (aq) + H2O وكذلك المعادلة الاتية ZnO(s) + 2OH- + H2O = Zn (OH)4 (aq)

ان اكاسيد الفلزات تكون قاعدية امفوتيرية اما اكاسيد اللافلزات فتكون حامضية اما اكاسيد اشباه الفلزات فتكون ضعيفة الحامضية، حيث تزداد الصفات الحامضية لاكاسيد العناصر (التي لها اكثر من حالة تاكسد واحدة) كلما ازداد عدده التاكسدي فمثلا: VO قاعدي، V2O3 قاعدي، VO2 امفوتيري، V2O5 حامضي. وكذلك CrO قاعدي، Cr2O3 امفوتيري، CrO3 حامضي.

**4- نوعية الاواصر في الاكاسيد**: يمكن تقسيمها الى ثلاثة اقسام رئيسية وهي:

**1- الاكاسيد الايونية**: يشمل اكاسيد الفلزات القلوية التي لها تركيب بلوري من نوع (مضاد الفلورايت Antifluorite) حيث كل ذرة عنصر محاطة باربع ذرات اوكسجين وكل ذرة اوكسجين محاطة بثمان من ذرات العنصر، ويكون معظمها قاعديا.

**2- الاكاسيد التساهمية**: يشمل اكاسيد اللافلزات الخفيفة والتي لها جزيئات مثل SO2, F2O, NO وتحتوي هذه الاكاسيد على اواصر تساهمية وذلك لقرب السالبية الكهربائية للعنصر المتحد بالاوكسجين من السالبية الكهربائية للاوكسجين ويكون معظمها حامضيا ولكن عددا قليلا منها مثل NO تكون متعادلة.

**3- الاكاسيد ذات التركيب المعقد**: تشمل اكاسيد اللافلزات الثقيلة واكاسيد اشباه الفلزات، وتكون صلبة ذات تركيب معقد فبينما يوجد CO2 على شكل جزيئات منفصلة بعضها عن بعض يلاحظ SiO تركيب في ثلاثة ابعاد يحتوي على اهرامات ثلاثية القاعدة حيث توجد ذرة السليكون في القمة بينما تحتل ذرات الاوكسجين الرؤوس الثلاثة للقاعدة وكذلك الحال بالنسبة لاكاسيد GeO2 و SnO2.

ان عناصر اشباه الفلزات في الجدول الدوري تشمل: **البورون، الكاربون، السليكون، الفسفور، الجيرمانيوم، الزرنيخ، السيلينيوم، الانتيمون، التيليريوم، البزموث، البولونيوم، الاستاتين**.

**3- الخواص الدورية للهيدريدات:**

يمتلك الهيدروجين المقدرة على تكوين مركبات ثابتة مع العناصر على اختلاف سالبيتها الكهربائية في الجدول الدوري من عناصر الزمرتين الاولى والثانية (واطئة جدا) الى عناصر الزمرتين السادسة عشر والسابعة عشر (عالية جدا)، ماعدا هيدريدات العناصر الثقيلة للزمر 13، 14، 15 فتكون غير مستقرة (حسب الجدول صفحة 32 في الكتاب المنهجي).

يمكن تقسيم الهيدريدات حسب خواصها الكيميائية والفيزيائية الى ثلاثة اقسام هي: الايونية، التساهمية، والبينية.

**1- الهيدريدات الايونية**: تسمى احيانا بالهيدريدات الملحية Saline hydrides او الهيدريدات شبيهة الاملاح، حيث تمتلك عناصر الزمرتين الاولى والثانية المقدرة على تكوينها (يكون الهيدروجين على شكل ايون الهيدريد السالب H- والفلز على شكل الايون الموجب) بسبب كونها اعلى العناصر من حيث ايجابية التكهرب Electropositivity، اي التي تفقد الكترون بسهولة (جهد التاين الاول لعناصر الزمرة الاولى يتراوح بين 5,39-3,89 الكترون فولت وللثانية بين 9,32-2 الكترون فولت) او بعبارة اخرى يمكن النظر الى الطبيعة الماصة للحرارة لايون الهيدريد السالب كما في المعادلات بالاسفل.

على الرغم من قدرة الهيدروجين على تكوين ايون الهيدريد السالب عند اكتسابه الكترونا الا ان الفته الالكترونية ضعيفة بالقياس الى الالفة الالكترونية للهالوجينات، هذه الخاصية تجعل ميل الهيدروجين الى تكوين ايون الهيدريد اقل بكثير من ميل الهالوجينات الى تكوين ايون الهاليد كما في قيم انثالبي التكوين لايون الهيدريد والفلوريد في المعادلتين الاتيتين:

½ H2 (g) + e- = H- (g) ΔH= +146,4 KJ/mole وكذلك المعادلة: ½ F2 (g) + e- = F- (g) ΔH= - 259,4 KJ/mole

مما سبق، وبالنظر الى ثبات ايون الهيدريد النسبي تكون الهيدريدات الايونية قواعد قوية وكذلك مواد مختزلة كما يتضح من التفاعلات التالية: CaH2+H2O=Ca(OH)2+2H2 **;** NaH+CO2=HCO2Na **;** 4NaH+Na2SO4=Na2S+4NaOH

**2- الهيدريدات التساهمية**: توجد عدة خواص دورية لهذه الهيدريدات من امثلتها طاقة الاصرة X-H، الصفات الحامضية، درجة الغليان وانثالبي التبخير، حيث تكون عناصر الزمر 13 وحتى 17 هيدريدات متطايرة والاواصر فيها تحتوي على نسبة عالية من الصفات التساهمية (كما في الاشكال الموجودة التي توضح ذلك في الكتاب المقرر صفحة 34 و35).

**أ- طاقة الاصرة:**

1- تزداد طاقة الاصرة بزيادة العدد الذري لعناصر الدورة الواحدة.

2- تقل طاقة الاصرة بزيادة العدد الذري لعناصر الزمرة الواحدة، وهذا الاتجاه في تناقص معدل طاقة الاصرة يجعل هيدريدات العناصر الثقيلة للزمرتين 14 و 15 غير ثابتة اما هيدريدات الرصاص والبزموث فغير ثابتة الى درجة لا يمكن تحضيرها بكميات لغرض دراستها.

**ب- الخواص الحامضية:**

1- تزداد الصفات الحامضية في الهيدريدات التساهمية بزيادة العدد الذري في الدورة الواحدة: NH3< H2O< HF

2- تزداد حامضية الهيدريدات بزيادة العدد الذري في الزمرة الواحدة خصوصا في الزمرتين 16 و 17 من الجدول الدوري.

**ج- درجة الغليان:**

تزداد درجات غليان هيدريدات عناصر الزمر من 14 وحتى 17 بازدياد العدد الذري باستثناء هيدريدات العناصر الاولى في الزمر 15، 16، و17 حيث تمتلك درجات غليان اعلى من المتوقع وقد فسر هذا الشذوذ على اساس وجود الاصرة الهيدروجينية. كما يلاحظ وجود توافق بين زيادة غليان الهيدريدات وزيادة انثالبي التكوين لها، حيث تزداد انثالبي تكوين الهيدريدات بازدياد العدد الذري للعنصر في الزمرة الواحدة، ويظهر نفس الشذوذ لانثالبي تكوين هيدريدات العناصر N, O, F.

**3- الهيدريدات البينية**: ومن امثلتها هيدريدات العناصر الانتقالية اذ ان الهيدروجين يمثل مكانا بين ذرات هذه العناصر بدون ان يغير كثيرا في المسافات بين الذرات لذلك اطلق عليها هذا الاسم، حيث يمكن اعتبارها كمحلول (يمثل الهيدروجين المذاب والعنصر الانتقالي المذيب) حيث يمكن استخدامها كعوامل مساعدة في بعض العمليات الصناعية كما في التفاعل الاتي:

H2 + C2H4 (Pt, Pd, Ni) = C2H6

**4- الاواصر التساهمية:**

تختلف الاواصر التساهمية من حيث العدد وطبيعة التكوين مع ذرات العناصر للدورة الثانية (لا يمكن لها ان تكون اكثر من اربع اواصر كما في جزيئة الميثان CH4) عنه مع ذرات عناصر الدورة الثالثة (يمكن لها ان تكون اكثر من اربع اواصر كما في جزيئة SF6)، للمقارنة بين هاتين الدورتين لغرض تسهيل الموضوع:

أ- ان عدد الاواصر التساهمية لذرات الدورة الثانية والثالثة يساوي او يقل عن عدد الالكترونات الموجودة في الغلاف الخارجي اذا احتوى هذا الغلاف على عدد من الالكترونات تكفي لاشباع نصف الاوربيتالات الموجودة فيه او تقل عن ذلك، حيث انه يوجد في كل من هاتين الدورتين ثلاث ذرات هي البريليوم، البورون، الكاربون في االدورة الثانية والمغنيسيوم، والالمنيوم، السيليكون في الدورة الثالثة تحتوي على الكترونات في حالتها المستقرة اقل من عدد الاواصر التي تكونها عادة لذلك تم شرح هذه على اساس تهيج بعض الالكترونات الى مستويات ثانوية اعلى من نفس الغلاف الخارجي كما في اعطاء طاقة للاكترونات الكاربون فيصبح تركيبه الالكتروني 1s22s12px12py12pz1 عوضا عن 1s22s22pz12py1 فيمكن بذلك تكوين اربعة اواصر تساهمية معه نظرا لوجود اوربيتالات مفردة الالكترونات.

اما اذا احتوى الغلاف الخارجي على اكثر من اربعة الكترونات (العناصر في الزمر 15، 16، 17) فيكون عدد الاواصر لذرات الدورة الثانية مساويا لعدد الالكترونات المنفردة الموجودة في المستوى الثانوي 2p بينما قد يصل عدد الاواصر التساهمية المتصلة بذرات الدورة الثالثة الى مجموع عدد الالكترونات في الغلاف الخارجي الثالث وهذا يعود الى امكانية تهيج الالكترونات من مستويات 3s, 3p الى المستوى الثانوي 3d واستعمال كافة الاوربيتالات (من المستويات s, p, d) مفردة الالكترون في تكوين الاواصر. الامثلة كثيرة على ذلك نجد النيتروجين يمكن له ان يتصل بثلاث اواصر تساهمية فقط كما في الامونيا بينما للفسفور القابلية على تكوين ثلاث اواصر او اكثر، كذلك يتصل الاوكسجين باصرتين تساهميتين بينما للكبريت ان يتصل بست اواصر اما الفلور فيتصل باصرة واحدة فقط بينما الكلور يتصل بخمس اواصر تساهمية كما في الامثلة الاتية:

PH3, PCl3, PCl5, OF2, SF6, ClF5

ب- تحاول الذرات التي لا يسمح عدد الالكترونات في غلافها الخارجي بتكوين اربع اواصر تساهمية (ثمانية الكترونات حسب قاعدة الثماني لاستقرار الذرات والمشابهة لالكترونات الاغلفة الخارجية للغازات النبيلة المقابلة لها) الوصول الى ذلك بواسطة سحب زوج او زوجين من الالكترونات من انظمة اخرى مستعدة لهذا المنح الالكتروني وتكوين اواصر تناسقية فمثلا البورون يستطيع تكوين ثلاث اواصر فقط وبذلك يكون حوله ستة الكترونات لذلك يسلك كحامض لويس لامتلاكه اوربيتالا فارغا يستوعب زوج قاعدة لويس كما في النيتروجين الذ يمنح الزوج الالكتروني الوحيد في غلافه الخارجي اليه كما في المعادلة الاتية: BX3 + NY3 = X3B:NY3

بينما الاوكسجين يوجد زوجين منفردين يكون مستعدا لمنح احدهما فقط (الا في حالات نادرة) ومن ثم تظهر عليه الشحنة الموجبة الجزئية لذلك من الصعوبة منح الزوج الثاني كما يتضح في المركب R2O:BX3

**5- الاواصر المزدوجة:**

يمكن لذرات الدورة الثانية تكوين اواصر مزدوجة من نوع (pπ – pπ) مثل الاواصر (N≡N, C=O, C≡C, C=C)، (من خلال تداخل الالكترون الموجود في اوربيتال pz في الذرة الاولى مع الالكترون المنفرد في pz على ذرة الاخرى)، بينما ذرات الدورة الثالثة تكون الاواصر المزدوجة من نوع (pπ – dπ) في حالة تكوينها (من خلال تداخل الاوربيتال الممتلئ pz على ذرة النيتروجين او الاوكسيجين مع الاوربيتال الفارغ dxy على الذرة الاخرى في الدورة الثالثة)، ومع وجود جزيئات متشابهه مثل CO2 و SiO2 وكذلك (CH3)2SiO2 و (CH3)2COالا ان طبيعة تكون الاواصر تختلف بين الاوكسجين وذرة الدورة الثانية (C) عنه بين الاوكسجين وذرة الدورة الثالثة (Si)، فمثلا جزيئة CO2 حيث توجد هذه الجزيئة على صورة منفردة وتتصل ذرة الكاربون باصرة سكما واخرى باي بكل ذرة اوكسجين بينما يلاحظ انه في جزيئة SiO2 تتصل ذرة السليكون باربع ذرات اوكسجين بشكل هرمي وتتصل كل ذرة اوكسجين بذرتين من ذرات السليكون وهكذا. اما طبيعة الاختلاف في تكوين الاواصر المزدوجة فيمكن توضيحها باشكال المركبين الاتيين: (CH3)2CO, N(SiH3)3 كما في صفحة 39 من الكتاب المنهجي.

**س/ لماذا لا يقارن المركب N(SiH3)3 مع االمركب N(CH3)3 ؟**

**ملاحظة: المعادلات ذات علامة مساواة = تعني انها تفاعلات تامة ليست عكسية اي بسهم واحد**