

دورية العناصر Periodicity of The Elements

- لوحظ في منتصف القرن التاسع عشر ان هناك مجموعات من العناصر لها صفات مشتركة في خواصها الفيزيائية والكيميائية وكانت مجموعة الهالوجينات والعناصر القلوية نموذج لذلك ، وقد دار البحث من قبل العلماء في ذلك الزمن لايجاد صفة ما يعول عليها لتكون اساسا لهذا التنظيم ، واوجد **مندليف** هذه الصفة عام **١٨٦٩** حيث اشار الى ان الصفات الفيزيائية والكيميائية للعناصر ومركباتها داله دوريه لاوزانها الذرية وبذلك نشأ القانون الدوري **الذي ينص على** امكانية تمثيل خواص العناصر بصورة دوال دوريه لاوزانها الذرية .

التنبؤات التي استطاع مندليف ان يتنبأ بها من هذا الجدول

- كان مندليف مقتدرا ان يفترض وجود بعض العناصر غير المكتشفه في وقته مثل الجرمانيوم
- استطاع ان يخمن بعض صفات تلك العناصر التي ثبت فيما بعد دقتها العاليه
- ومن ضمن تنبؤاته التي لم يتطرق اليها ان جدولته هو في الاساس الجدول الدوري الحديث
- ان اعتماده على صفة الوزن الذري مقربه للتصنيف الحديث الذي يعتمد على العدد الذري

اهم الفرضيات التي فسرت صحة جدول مندليف

- في عام ١٩٢١م العالم بور هو اول من اعطى تفسيراً مقنعاً للجدول الدوري بدلالة النظرية الالكترونية للذرة حيث ادخل ما هو معروف الان **بقاعدة البناء (Auf bau Principle)** التي تنص على ان التركيب الالكتروني لعنصر يبنى من عنصر قبله وذلك باضافة الكترون الى الاوربييتال ذي الطاقة الاوطأ والذي يستطيع ان يتقبل الكترون ، وللحصول على الدوريه افترض بور حد اقصى لعدد الالكترونات التي تشغل الاوربييتال ، ثم بعد ذلك درست بعض الخواص الدوريه لعناصر الجدول الدوري

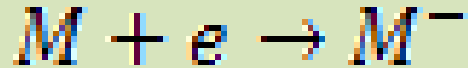
جهد التأين

- هو الطاقة اللازمة لازالة الكترون من ذره وهي في ادنى حالات طاقتها تاركة كلا من الالكترن والايون الموجب بطاقة حركيه تساوي صفر
- (وهو ادنى طاقة لازمه لازالة الالكترن من الذره)
- ويسمى هذا جهد التأين الاول .
- نلاحظ ان ذرات الغازات الخامله (وهي العناصر التي في نهاية كل دوره) تمتلك اعلى قيمه من جهد التأين لعناصر تلك الدوره في حين ان العنصر القلوي التي تبدأ به كل دوره له ادنى قيمه لجهد التأين من بين عناصر دورته والسبب هو ان اضافة شحنة نوويه واحده لها تأثير كبير لجذب الالكترن المضاف في الغلاف الذي يميز تلك الدوره والتي لايتغير ضمن عناصر الدوره الواحده وبمعنى اخر ان الشحنة النوويه المؤثره تزداد زياده ملحوظه بزيادة العدد الذري لافراد الدوره الواحده مع بقاء نصف القطر ثابت (الليثيوم ١.٣ ، النيون ٥.٨٥)
- وهناك جهد التأين الثاني وجهد التأين الثالث



الالفه الالكترونيه

- هي الطاقه المتحرره عندما يضاف الكترون عديم الطاقه الحركيه الى ذرة معزوله



- الذرات التي لاتستطيع تكوين ايون سالب مثل الغازات الخامله ليس لها الفه الكترونيه وحتى لو حسبت لها الف الكترونيه فانها ستاخذ قيم سالبه ، اذا كان الايون السالب الناتج مستقرا فقيم الالفه الالكترونيه موجبه

السالبية الكهربائيه

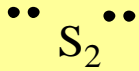
the ability of the positive nuclear charge of an atom to attract its negative valency boundar

قابلية الشحنة النووية الموجبه لذرة ما لجذب البيئه التكافؤيه السالبه حولها .

ان الصغه الايونيه او التساهميه لاي اصره تعتمد على فرق السالبية الكهربائيه بين الذرتين التين تكونها ، ويمكن القول انها مقياس لقابلية تكوين المركبات الايونيه والتساهميه ، وهي صغه نسبيه وليس مطلقه للذره تعتمد على البيئه الالكترونية التي تحيط تلك الذره ، مثلا ذرات الكربون في الاستلين اكثر سالبية كهربائيه من ذرات الكربون في الميثان (فائض الشحنة النوويه المؤثره لذرة الكربون في الاستلين اكبر من فائض الشحنة النوويه المؤثره في الكربون) وبذلك يصبح الفرق كبير في السالبية الكهربائيه بين الكربون والهيدروجين في الاستلين لذلك يصبح التاين اسهل للهيدروجين

اختلاف السالبية الكهربية لنفس العنصر

$$S_1 : (1S^2)(2S^2 2P^6)(3S^{1+1} 3P^{3+3} 3d^{2+2})$$



$$S_{S_1} = (2 \times 1) + (8 \times 0.85) + (10 \times 0.35)$$

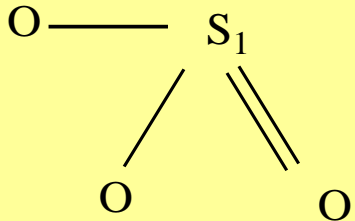
$3d + (3s + 3p) + (1s + 2s + 2p)$the....effective....charge

...on....the....outer..... S_2 $2e$on..... $3d$which.....made...

bonding.....with..... S_1

$$S_{S_1} = 12.3$$

$$Z_{S_1}^* = 16 - 12.3 = +3.7$$



$$S_2 = (1S)^2(2S^2 2P^6)(3S^2 3P^{4+2})$$

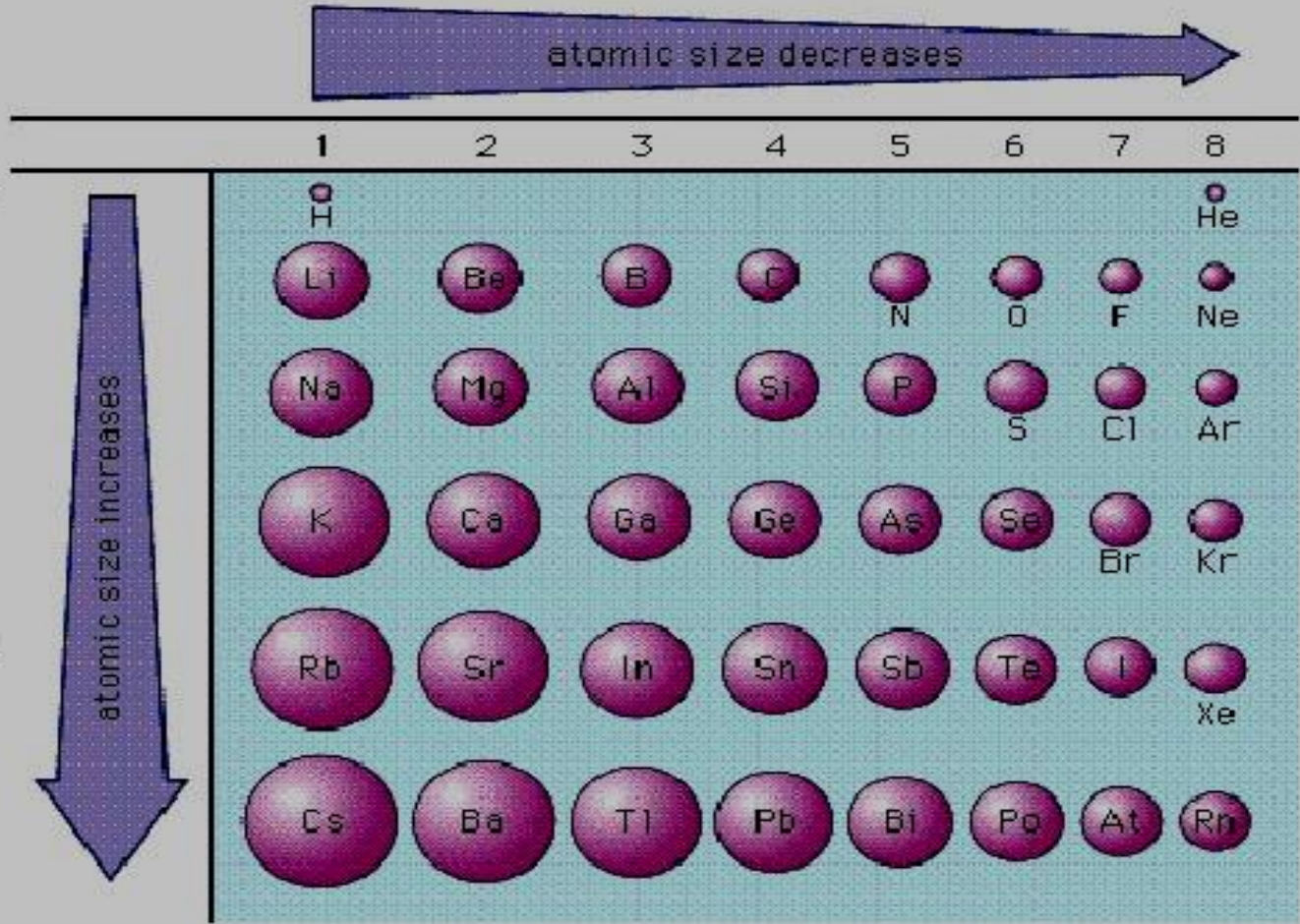
$$S_{S_2} = (2 \times 1) + (8 \times 0.85) + (6 \times 0.35)$$

$$S_{S_2} = +10.9$$

$$Z_{S_2}^* = 16 - 10.9 = +5.1$$

كلما اتجهنا من اليسار الى اليمين نلاحظ زيادة العدد الذري وهذا يعني زيادة عدد الالكترونات السائيه في الذره وايضا زياده في عدد البروتونات الموجبه داخل النواه فتزداد قوه التجاذب بين الالكترونات والبروتونات-اي يزيد جذب النواه للالكترونات-فينتج عن ذلك تقلص حجم الذره وه وصغر نصف قطرها.....تابع معنا التوزيع الالكتروني من الليثيوم الي الفلور ولاحظ التغير في نصف القطر

كلما اتجهنا الي اسفل ائمجموعه نلاحظ ايضا زياده العدد الذري ولكنها مصحوبه بزياده مستوي طاقه كامل ؛ هذا المستوي يعمل على حجب تأثير النواه على الالكترونات الخارجيه ايضا يزداد التناافر بين الالكترونات فيزداد الحجم الذري ونصف القطر



انصاف الاقطار الايونيه

• ان نصف القطر هو داله او مقياس لمدى اقتراب الذرات من بعضها البعض في حالتها التآصر واللاتآصر وهو احد الخواص التي من خلاله تتبين العلاقه بين عناصر الجدول الدوري

• وجد العلماء ان هناك ثلاثة انواع مختلفه من انصاف الاقطار:

• ١ - نصف قطر فاندرفالز : وهو يقيس نصف القطر الفعال لذره في حاله لاتآصريه ، لو ان ذرتين في جزيئه ليست بينهما آصره وضعتا متجاورتين بمسافه اقل من مجموع نصفى فاندرفالز لهما فسننتوقع ان تنافرا فراغيا سيجرهما على الابتعاد عن بعضهما حتى بلوغهما نصف قطر فاندرفالز لكل منهما

• ٢ - نصف القطر التساهمي ونصف القطر الأيوني : وهما يقيسان انصاف الاقطار الفعاله لذره في حاله التآصر الأيوني وحاله التآصر التساهمي

• ٣ - نصف قطر الكثافه الالكترونيه القصوى : وهو المسافه الاكثر احتمالا والتي يتواجد عندها الالكترون حول النواة ، مثلا الهيدروجين نصف القطر الايوني 1.54 ونصف القطر التساهمي 0.28 ونصف قطر فاندرفالز 1.2 ونصف قطر الكثافه الالكترونيه القصوى 0.53 ، وحدة القياس انكستروم

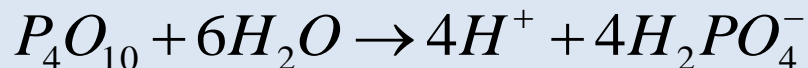
• وبعد استخدام الاشعه السينيه تبين ان تلك القيم لا تتفق مع قياساتها لذلك فان نصف القطر ، لآيون ما ، هو ليس بالكميه الثابته

الأكاسيد

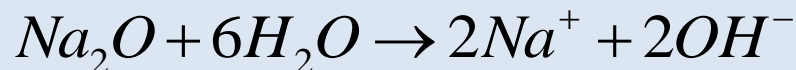
- **الأكسيد :** مركب كيميائي يتكون حصرا من نوعين من الذرات احدهما ذرة الاوكسجين والآخرى اي عنصر من عناصر الجدول الدوري وعدد ذرات الاوكسجين او العنصر الاخر تعتمد على اعداد التاكسد لهما وتختلف الاكاسيد في خواصها اعتمادا على موقع العنصر في الجدول الدوري .
- يكون الاوكسجين اكاسيد مع جميع عناصر الجدول الدوري تقريبا ماعدا الغازات النبيله وياخذ حالة التاكسد - ٢ وهناك العديد من العناصر تكون اكثر من اوكسيد وعموما تتميز تلك الاكاسيد بان طاقة التكوين الحره القياسيه لها سالبه (باستثناء بعض الشواذ مثل اكاسيد الهالوجينات والغازات النبيله) لذلك تكون ثابتة جدا ولايفوقها في الثبات الا الفلوريدات .
- * عناصر المجموعه الواحده يزداد ثبات اكاسيدها كلما قل العدد الذري اي ان اوكسيد الصوديوم اكثر ثباتا من اوكسيد البوتاسيوم لان طاقة التكوين تكون اكثر سالبيه في هذا الاتجاه
- * عناصر الدوره الواحده يزداد ثبات اكاسيدها ضمن الدوره الواحده كلما ابتعد العنصر عن الاوكسجين يمينا ويسارا لذلك فان اكاسيد العناصر الانتقاليه والزمرة الاولى والثانيه هي اكثر الاكاسيد ثباتا .

تصنيف الأكاسيد حسب الحمضية والقاعدية

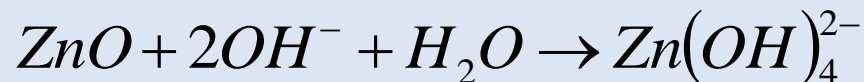
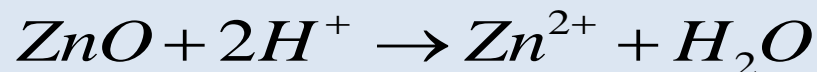
- ١ - الأكاسيد الحمضية : ان اللافلزات في الجدول الدوري تكون اكاسيد حامضيه عند اتحادها بالاكسجين فعند ذوبانها في الماء تعطي أيون الهيدروجين كما يلي :



- ٢ - الأكاسيد القاعدية : ان الفلزات في الجدول الدوري تكون اكاسيد قاعديه عند اتحادها بالاكسجين فعند ذوبانها في الماء تعطي أيون الهيدروكسيل كما يلي :

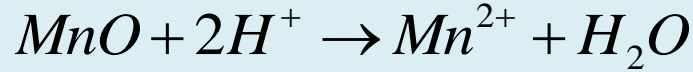


- ٣ - الأكاسيد الأمفوتيرية : هذه الأكاسيد لا تذوب في الماء ولكن تذوب في المحاليل الحمضية القوية او المحاليل القاعدية القوية مثل ZnO كما يلي :

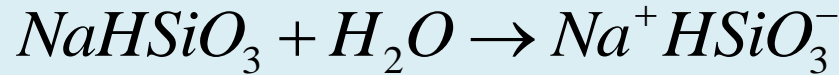


اكاسيد تستثنى من ذلك التصنيف

- ١ - اكاسيد لاتذوب في الماء ولكن تذوب في محلول حامضي فهذه تصنف اكاسيد قاعديه مثل MnO و NiO



- ٢ - اكاسيد لاتذوب في الماء ولكنها تتفاعل مع القواعد القويه وتكون املاحا تذوب في الماء فتعتبر هذه الاكاسيد حامضيه مثل اوكسيد السيليكون



- وبصورة عامه ان اكاسيد الفلزات قاعديه او امفوريثيه واكاسيد اللافلزات حامضيه واكاسيد اشباه الفلزات حامضيه ضعيفه
- بزيادة العدد التاكسدي للعنصر تزداد صفة الحامضيه لاوكسيده مثلا CrO اوكسيد قاعدي بينما CrO_3 اوكسيد حامضي لماذا ؟

تصنيف الاكاسيد اعتمادا على نوع الاواصر

- ١ – الاكاسيد الايونيه : وتشمل اكاسيد الفلزات القلويه واكاسيد عناصر الزمره الثانيه وكثير من العناصر الانتقاليه وغالبا ماتكون قاعديه والبعض القليل امفوتيري
- ٢ – الاكاسيد التساهميه : وتشمل اكاسيد اللافلزات الخفيفه مثل NO و F_2O وتكون او اصرها تساهميه لتقارب السالبيات الكهربائيه للعناصر فيها وتكون معظمها اكاسيد حامضيه وعدد قليل امفوتيري (متعادله)
- ٣ – الاكاسيد ذات التركيب المعقد : وتشمل اكاسيد اللافلزات الثقيله واشباه الفلزات وهي تكون اما حامضيه ضعيفه او قاعديه ضعيفه او امفوتيريه مثل Al_2O_3

المذيبات Solvents

- **المذيب** : هو مادة كيميائية سائلة في ظروف التفاعل المعين ، لها القابلية على المساعدة في اجراء التفاعل دون التدخل في الصيغ الكيميائية الناتجة بحيث يمكن فصله عن مزيج التفاعل عند انتهائه .

تصنيف المذيبات

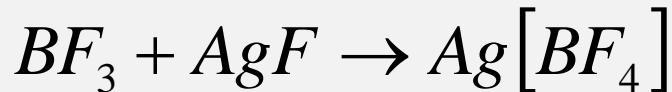
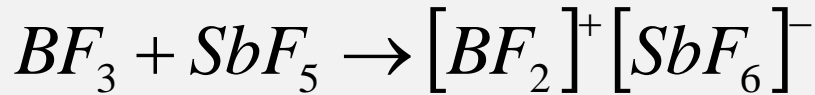
- ان التصنيف الواسع الاستخدام للمذيبات هو التصنيف التي يعتمد على الخاصية البروتوفيليه للمذيب (وهي انتزاع او اكتساب بروتون) وتصنف الى :
 - ١ - مذيبات بروتونيه
 - ٢ - = لابروتونيه

المذيبات البروتونية

- وهي مذيبات فعالة لانتقال البروتون وتقسم الى :
- ١ - المذيبات الحامضية : ولها قابليه كبيره لمنح البروتون مثل الحوامض : الهيدروفلوريك ، الهيدروكلوريك ، الكبريتيك
- ٢ - المذيبات القاعديه : ولها الفه كبيره للبروتون مثل الامونيا والبيريدين والهيدرازين
- ٣ - المذيبات الامفوتيرييه : ولها القابليه على منح البروتون واكتسابه مثل الماء والكحولات

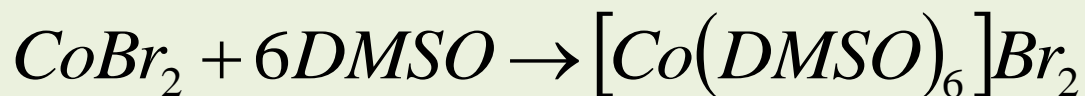
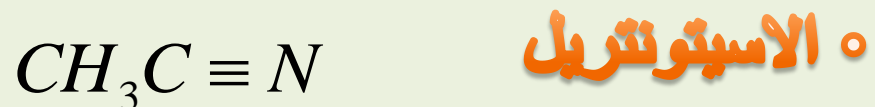
المذيبات اللابروتينية

- وهي المذيبات التي تكون حامله لانتقال البروتون وتقسم الى :
 - ١- مذيبات غير مستقطبه : حيث انها ليس لها القابليه على تمذوب المذاب ولا يحدث لها التأين الذاتي مثل رابع كلوريد الكربون
 - ٢ - مذيبات عالية الاستقطاب وعالية التأين الذاتي : وهي شديدة الفعالية ومن الصعوبه المحافظه عليها بصوره نقيه لانها تتفاعل مع الكميات القليله من الرطوبه او الشوائب ومن اهمها ثالث فلوريد البورون والتي قد يسلك حامض او قاعده عند الاذابه حسب قوة حامضية او قاعدية الذرات المركزيه في كلا المادتين والتي تعتمد على ساليبيتها الكهربائيه ، $Sb > B > Ag$



في المعادله الاولى ثالث فلوريد البورون قاعده وفي المعادله الثانيه حامض لماذا ؟

- ٣ - مذيبات عالية الاستقطاب ولا تتأين بسهولة : وبسبب استقطابيتها العاليه تعتبر ليكاندات جيده حيث تسلك قواعد لويس في تفاعلاتها ومن امثلتها :



الماء

- يعتبر الماء افضل المذيبات للاسباب الاتيه :
 - ١ - سهولة تنقيته
 - ٢ - وفرة وعدم سميته
 - ٣ - تواجده في الحاله السائله في الظروف الطبيعيه
 - ٤ - خواصه الكيمياويه والفيزياويه تسمح له بالاستخدام في ظروف الدراسات الطيفيه والفيزياويه
 - ٥ - له ثابت عزل عالي
 - ٦ - خاصيته الامفوتيريه تجعله يتعامل مع المواد الحامضيه والمواد القاعديه



ثابت العزل الكهربائي للمذيب Dielectric Constant

- وهو احد الخواص الفيزيائية للمذيب ويتغير بتغير درجة حرارة المذيب ويلعب دورا مهما في عملية الاذابة وتزداد قيمته بزيادة درجة الحرارة وكلما كانت قيمته عالية كانت عملية الاذابة جيدة ويمكن ايضا دوره في عملية الاذابة كالآتي :

- يرتبط ثابت العزل الكهربائي للمذيب بالقوة التي تربط ايني الملح بالقانون الآتي :

$$F = \frac{q^+ q^-}{r^2 \epsilon}$$

- فكلما كان ثابت العزل ϵ عال كانت قوة التجاذب بين الايونين F قليلة وامكن فصلهما عن بعضهما بسهولة

- وتعتمد قيمته على كثافة تركز الشحنات المختلفة على طرفي جزيئته اي جزيئة المذيب

وندرج ادناه ثوابت العزل الكهربائيه لبعض المذيبات

ثابت العزل	الماده
118.3	سيانيد الهيدروجين
110	حامض الكبريتيك
109	الفورم أميد
78.5	الماء
31.5	الميثانول
22	الامونيا
24.2	الايثانول
20.4	الاسيتون
12.3	البيريدين
2.2	البنزين
2.2	الداي اوكسان

المذيبات غير المائية : الأملاح المنصهرة Molten Salts

- وهي منصهرات املاح معينه تعتبر كوسط لاجراء تفاعل ما لذلك فهي تصنف كمذيبات وتمتاز بالميزات الاتيه عن المذيب المائي :

- ١ – للمذيب خواص نادره تتميز بالترابط القوي لجزيئاته واستقراريته العاليه
- ٢ – لهذه المذيبات القابليه على اذابة الفلزات
- ٣ – تكوين المركبات التناسقيه فيها كوسط للتفاعل اكفاً من المذيبات المائيه
- ٤ – انعدام فعاليتها اثناءاستخدامها

الخواص النادرة للمذيب (الاملاح المنصهرة)

• يمكن تصنيف الاملاح المنصهرة على اساس بنية السائل المنصهر الى مجموعتين :

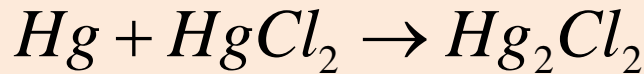
• **الاولى** : هذه الاملاح يكون التآصر فيها **أيوني** وتشمل هاليدات الفلزات مثل NaCl ، حيث انه عند انصهارها لا يحدث تغير ملموس في تركيبها ماعدا انخفاض عدد التناسق البلوري من السداسي الى الرباعي وكذلك يتم عند الانصهار تحطيم الترتيب الواسع للشبكية البلورية مع الحفاظ على الترتيب الموقعي لوحدة الخلية (كل ايون موجب محاط بعدد من الايونات السالبة) ، وتمتاز هذه المذيبات بتوصيليه كهربائيه عاليه بسبب وجود العدد الكبير من الايونات

• **الثانية** : هذه الاملاح يكون التآصر فيها **تساهمي** وعند انصهارها اما تكون جزيئات منفردة او تكون جزيئات ايونيه بالتأين الذاتي للجزيئات



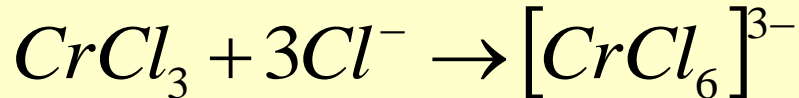
القابليه على اذابة الفلزات

- تذوب بسهولة الفلزات القلويه في المحاليل المنصهره لهاليداتها ، مثلا يذوب السيزيوم بسهولة في هاليد السيزيوم ، من ناحيه اخرى تذوب بصعوبه فلزات الزنك والرصاص والقصدير والزنبق في المحاليل المنصهره لهاليداتها ، وهناك فرضيات عديده ولكنها غير مقتعه الى حد ما لتفسير الذوبانيه بهذه الصوره واحدها هو حصول عمليه Redox اثناء ذلك مثلا ذوبان الزنبق في هاليد



تكوين المركبات التناسقية

- الاملاح المنصهرة تعتبر وسطا جيدا لتكوين العديد من المعقدات التناسقية وامكانياتها اعلى بكثير فيما لو استخدمت المحاليل المائية لذلك وذلك لتوفير الليكاند فيها بتركيز عالي جدا ، مثلا تركيز ايون الكلورايد في محلول HCl هو 12 مولاري تقريبا بينما تركيزه في منصهر كلوريد الليثيوم هو 35 مولاري تقريبا ، كما وانه ليس هناك ليكاندات منافسه عند استخدام الاملاح المنصهرة في حين لو استخدم الماء فانه يعتبر ليكاندا جيدا للتناسق وخاصة للأيونات الحساسه للماء ، لذلك يمكن تحضير معقدات لايمكن تحضيرها في المحاليل المائية



انعدام فعالية الاملاح المنصهرة

يمكن اجراء العديد من التفاعلات باستخدام محاليل الاملاح المنصهرة والتي لايمكن اجرائها في المحاليل المائية (لتفاعل الماء بشده مع المتفاعلات او النواتج فيها) مثلا عملية تحضير غاز الفلور وعملية تحضير غاز الكلور وفلز الصوديوم وفي عمليات انتاج المعادن (التعدين) تستخدم صهيرة اوكسيد الكالسيوم لازالة الشوائب كالسيليكا في عمليات انتاج المغنيسيوم والالمنيوم والحديد

