

الكيمياء اللاعضوية المرحلة الثانية / الفصل الاول

د. محمد حامد سعيد

٢٠١٩ / ٢٠١٨

المحاضرة التاسعة

Covalent Bonding

التاصر التساهمي

ينبغي ان يكون ممكنا من الناحية النظرية لذرات البريليوم تكوين بنيات رباعي السطوح ، مثلث مستوي ، خطية باستعمال الاوربتالات مهجنة sp^3 , sp^2 , sp على التوالي وهكذا نجد انه ليس غريبا ان مركبات البريليوم مركبات الكربون هندسيا لامتلاك هذه الذرات اوربتالات تكافؤية لها نفس المميزات لكن سوف يكون هناك اختلاف واضح في الترتيب وذلك بسبب امتلاك البريليوم الكترولين تكافؤيين فقط .

يفضل البريليوم التكافؤ الرباعي وذلك على الرغم من ان كل من التكافؤ الثنائي والثلاثي معروف في مركبات البريليوم. ولهذا تكون المركبات مثل $BeCl_2$, BeF_2 , $Be(CH_3)_2$ نوعيات بوليميرية حيث أظهرت دراسات حيود الاشعة السينية لمركب $BeCl_2$ الصلب وجود سلسلة من ذرات البريليوم مع جسور من الكلور في الحالة المنصهرة يكون هذا المركب موصل للكهربائية اذا يتبلور في بنية β -Cristobalite المشابهة للكوارتز وتتشابه خواصه كثيرة مع مركب ثنائي مثيل البريليوم . مما ينبغي ملاحظة في هذه المركبات هو ان المسافة $Be-Be$ كذلك المسافة بين ذرة البريليوم والذرة الجسرية أطول مما هو متوقع للاواصر التساهمية وللكتير من الكيلات البريليوم بنية مشابهة .

يكون المركب $Be[C(CH_3)_3]$ أحادية في كل من الحالة السائلة والحالة البخارية . حيث تحتوي البنية في الحالة البخارية على ترتيب خطي $C-Be-C$

مع طول اصرة $Be-C$ تساوي 1.70 انكستروم. تمتلك ذرات البريليوم في البنيات البوليميرية التناسق الرباعي مثلا في مركب BeF_2 يكون تهجين ذرة البريليوم من نوع sp^3 وترتبط ذرتا فلور باواصر المزدوج الالكتروني المشترك وترتبط الذرتان الاخرتان بأواصر تناسقية تساهمية وتكون البنية المتسلسلة للتناسق الرباعي على شكل رباعي السطوح منحرف لكن وجود المزدوجات الالكترونية غير المشاركة على ذرة الكلور يسمح بالبنية الجسرية المشتملة على تكوين اصرة تناسقية تساهمية ويمكن وضع الكثير من الفرضيات التي تفسر البنية البوليميرية لهذه المركبات منها ان تهجين البريليوم لا يكون من نوع sp^3 مع وجود كثافة الكترونية للأصرة على طول المسافة الفاصلة بين نواتي البريليوم او يظهر البريليوم تهجين sp^3 لكن الكثافة الالكترونية لا تقع على الخط الواصل بين مركز ذرتي البريليوم .

بعكس السلوك التناسقي للبريليوم تكون فلزات الاتربة القلوية الاثقل مركبات سداسية التناسق إضافة الى المركبات رباعية التناسق ويظهر المغنسيوم فقط ثبات غير مباشر لتكوين مركبات ثلاثية التناسق مثل $Li[Mg(C_6H_5)_3]$ التفسير النظري للتاصر في هذه المركبات يشمل على تهجين من نوع sp^2 لاوربتالات لذرة الفلز. تعد المركبات رباعية التناسق لذرة الفلزات (المغنسيوم ، الكالسيوم ، السترونتيوم ، الباريوم) شائعة مثل مركبات البريليوم يمكن ان ترتبط المركبات من نوع MX_2 مع جزيئين من قواعد لويس المتعادلة مثل الايثر والماء والامونيا او القواعد الايونية السالبة مثل ايون الهاليدات (مثل K_2MgCl_4 , K_2MgF_4) وتعطي الايونات السالبة التي يمكن ان تكون بنيات مخرلية. تظهر الكيلات المغنسيوم الكثير من الخواص التي يظهرها $Be(CH_3)_2$ اذا يؤدي ذلك الى الاستنتاج ان مركبات المغنسيوم بوليميرية أيضا يمكن ان تفسر بنية المركبات الرباعية التناسق للفلزات الترابية القلوية الثقيلة بطريقة مشابهة لمركبات البريليوم .

تشمل مركبات السداسية التناسق على وجود ذرات فلزات الاتربة القلوية محاطة بذرات أخرى في ترتيب ثماني السطوح . تكون قواعد لويس جزيئات متعادلة H_2O , NH_3 ويكون الايون الفلزي المتناسق موجب الشحنة فاذا اشتمل التاصر في هذه المركبات في هذه المركبات على اوربتالات فارغة للذرة الفلزية وجب ان تكون هذه الاوربتالات من نوع d^2sp^3 التي تملك تماثل ثماني السطوح مما يعني ان مركبات ثمانية التناسق لا تتكون للبريليوم لعدم امتلاكه اوربتالات من نوع d ذات طاقة واطئة بدرجة كافية لتسهم في هذا النوع من التهجين .

الاختلاف بين الفلزات الترابية القلوية والفلزات القلوية :-

Difference between alkaline earth metals and alkali metals:-

كل من الفلزات الترابية القلوية والفلزات القلوية هي عناصر تنتمي الى الركن (s) (S-block) في الجدول الدوري لكنها تختلف في عدد الالكترونات الموجودة في اوربتال ns. لذلك فهناك تشابه بينها في العديد من الخواص لكن يبقى هناك بعض الاختلاف في خواصها ناتج عن اختلاف عدد الالكترونات في غلاف التكافؤ العائد لكل منها. على سبيل المثال القطر الذري طاقة التأين العالية السالبة الكهربائية.... الخ الجدول التالي يتضمن بعض النقاط الاساسية في الاختلاف بين الفلزات الترابية القلوية والفلزات القلوية

الفلزات القلوية	فلزات الاتربة القلوية	الخاصية
وجود الكترون واحد في غلاف التكافؤ ، الترتيب الالكتروني ns ¹	وجود الكترونين في غلاف التكافؤ ، الترتيب الالكتروني ns ²	الترتيب الالكتروني
احادي التكافؤ	ثاني التكافؤ	التكافؤ
اعلى موجبية كهربائية	اقل موجبية كهربائية	الموجبية الكهربائية
قواعد قوية ، عالية الذوبان ، لا تتفكك عند رفع درجة الحرارة	قواعد ضعيفة ، قلية الذوبان ، تتفكك بالحرارة	الهيدروكسيدات
توجد في الحالة الصلبة	لا توجد بشكل حر ، توجد فقط في المحاليل	البيكاربونات
تذوب في الماء ، لا تتفكك في الحرارة (فقط Li ₂ CO ₃ وهو حالة استثنائية)	غير ذائبة في الماء ، تتفكك في الحرارة	الكاربونات
لا تتفاعل مباشرة مع النتروجين	تتفاعل مباشرة مع النتروجين وتنتج النتريدات	التفاعل مع النتروجين
لا تتفاعل بشكل مباشر مع الكربون	تتفاعل مباشر مع الكربون وتنتج الكاربيدات	التفاعل مع الكربون
تتفكك بالحرارة وتحرر الاوكسجين فقط	تتفكك بالحرارة وتنتج مزيج من NO ₃ , O ₂	النترات
السلفات ، الفوسفات ، الفلوريدات ، الكرومات ، الوكزالات ... الخ ذائبة في الماء	السلفات ، الفوسفات ، الفلوريدات ، الكرومات ، الوكزالات ... الخ غير ذائبة في الماء	ذوبانية الاملاح
معادن هشة ، اقل نقطة انصهار ، بارامغناطيسية	هي اقل تفاعلية ، معادن صلبة نسبيا ، نقطة انصهارها عالية ، دايامغناطيسية	الخواص الفيزيائية
اقل تميؤ مثلا NaCl , KCl and RbCl تنتج (كلوريدات غير مائية)	مركباتها تحتوي على ماء تبلور MgCl ₂ .6H ₂ O, CaCl ₂ .6H ₂ O, and BaCl ₂ .2H ₂ O (كلوريدات مائية)	تميؤ مركباتها
اكثر قوة اختزال ، طاقة تأين عالية ، وطاقة تأكسد واطنة	اقل قوة اختزال، طاقة تأين عالية ، وطاقة تأكسد واطنة	قوة الاختزال

السلوك الشاذ للبريليوم Abnormal Behavior of Beryllium

البريليوم هو من اقل عناصر مجموعة الفلزات الترابية القلوية وفرة في الطبيعة ، على الرغم من ذلك فان ملح البيرل beryl (Be Al₂SiO₁₈) موجود بكميات كبيرة ، يختلف البريليوم عن باقي عناصر مجموعته بسبب حجمة الذري الصغير و موجبية الكهربائية العالية والاختلاف الطفيف في الترتيب الالكتروني. ايون Be²⁺ صغير جدا ولذلك تكون قوة الاستقطابية عالية لاي ايون سالب يكون قريب منه . تظهر مركبات البريليوم صفات تساهمية . حيث تمتلك مركباته درجات غليان واطنة وتذوب في المذيبات العضوية وتنمي بوجود الماء. يمكن ان ندرج اهم نقاط الاختلاف بين البريليوم وباقي عناصر مجموعته بما يلي

١- هو اصلب من كل عناصر المجموعة

- ٢- يمتلك درجات غليان وانصهار اعلى من باقي عناصر المجموعة
- ٣- غير فعال في الهواء ، وذلك بسبب كبر قيمة طاقة التأين
- ٤- لا يتفكك في الماء ، وهذا بسبب القيمة الواطئة الاكسدة
- ٥- ميالة العالي لتكوين مركبات تساهمية
- ٦- لا يتفاعل بشكل مباشر مع الهيدروجين
- ٧- يذوب في القواعد ويحرر الهيدروجين



- ٨- لا يحرر الهيدروجين من تفاعله مع الحوامض بسهولة
- ٩- اوكسيد البريليوم ذو طبيعة امفوتريية
- ١٠- هيدروكسيد البريليوم ايضا ذو طبيعة امفوتريية
- ١١- يتحلل كربيد البريليوم (Be_2C) مائيا ويحرر الميثان



- ١٢- كاربونات البريليوم (BeCO_3) غير مستقرة حراريا
- ١٣- تكون نترات البريليوم (Be_3N_2) متطايرة
- ١٤- سلفات البريليوم تذوب في الماء
- ١٥- كلوريد البريليوم BeCl_2 مركب تساهمي
- ١٦- يتم الحصول على البريليوم الخامل بواسطة تفاعل سطحه مع حامض النتريك المركز
- ١٧- لا يعطي البريليوم اي لون في اللهب
- ١٨- لديه ميل كبير لتكوين المركبات المعقدة
- ١٩- يمتلك ميل لتكوين السبائك

الكالسيوم Calcium

الكالسيوم عنصر شائع ومركباته منتشرة بشكل واسع في الطبيعة ، فمثلا كاربونات الكالسيوم CaCO_3 من اكثر مركباته انتشارا في الطبيعة ويوجد بأشكال مختلفة منها (الحجر الجيري ، الرخام او خام الكالسايت او الاوغونيت) وذلك باختلاف الظروف الجيولوجية . والكالسيوم هو عنصر غذائي مهم للكائنات الحية يوجد في مياه البحر وكذلك في اصداغ الكائنات البحرية الشعب المرجانية وهي كائنات بحرية تنمو في مستعمرات. كما تشكل هياكل الحيوانات في نهاية المطاف الشعاب المرجانية في المياه الدافئة والتي توجد على شكل

- ١- الكاربونات – الحجر الجيري والرخام والطباشير والكالسايت مثل CaCO_3 والدلومايت $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
- ٢- السلفات – الجبس $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ وانهيدريد الكبريت
- ٣- الفلوريد – الفلورسبار CaF_2 الفلورباتيت $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$
- ٤- الفسفور – الفوسفوريت $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

كما انه موجود في المياه الطبيعية وهو مكون اساسي للعظام والاسنان وتحتوي القشور على الكالسيوم

خواص الكالسيوم Properties

- معدن ابيض فضي قابل للطرق والسحب وهو موصل جيد للحرارة والكهربائية كثافته النوعية هي 1.5
- عند تعرضه للجو يتم تغطيته بمسحوق ابيض مكون من Ca_3N_2 ، $\text{Ca}(\text{OH})_2$ وهو يحترق في الهواء مكون اوكسيد الكالسيوم (CaO) ونترات الكالسيوم (Ca_3N_2) و يتحلل في الماء محررة الهيدروجين





يتفاعل الكالسيوم مع الماء بدرجة حرارة الغرفة لينتج الهيدروجين وهيدروكسيد الكالسيوم



- لدية الفة عالية للافلزات



- يتفاعل بشدة مع الحامض ويحرر الهيدروجين

- يختزل العديد من الاكاسيد



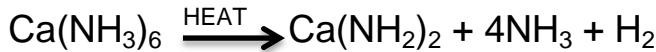
- عند تسخينها في جو من CO_2 ينتج كربيد الكالسيوم واوكسيد الكالسيوم



- يذوب في الامونيا السائلة ، بالتصعيد يحدث التفاعل التالي



بتسخين $\text{Ca(NH}_3)_6$ ينتج اولا الاميد اولا ثم يتحول الى النتريد



Compounds of calcium

مركبات الكالسيوم

اوكسيد الكالسيوم CaO (Quick Lime) Calcium Oxide

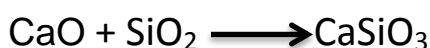
الحجر الجيري (CaCO_3) موجود في الطبيعة وهو المادة الاولية لكل مركبات الكالسيوم تقريبا ، يسمى اوكسيد الكالسيوم (CaO) بالجير او الجير المحترق يتم الحصول عليه من تسخين الحجر الجيري (CaCO_3) كما في التفاعل



يتم توجيه التفاعل بتجاة اليمين (النواتج) من خلال سحب كمية CO_2 المتكون يجب ان تكون درجة الحرارة قريبة من 1000°C فاذا ارتفعت درجة الحرارة عن ذلك تنتج السليكات، اوكسيد الكالسيوم مادة صلبة بيضاء غير متبلورة درجة انصهارها 2870 K عندما يتعرض الى الهواء فانه يمتص الرطوبة وثاني اوكسيد الكربون

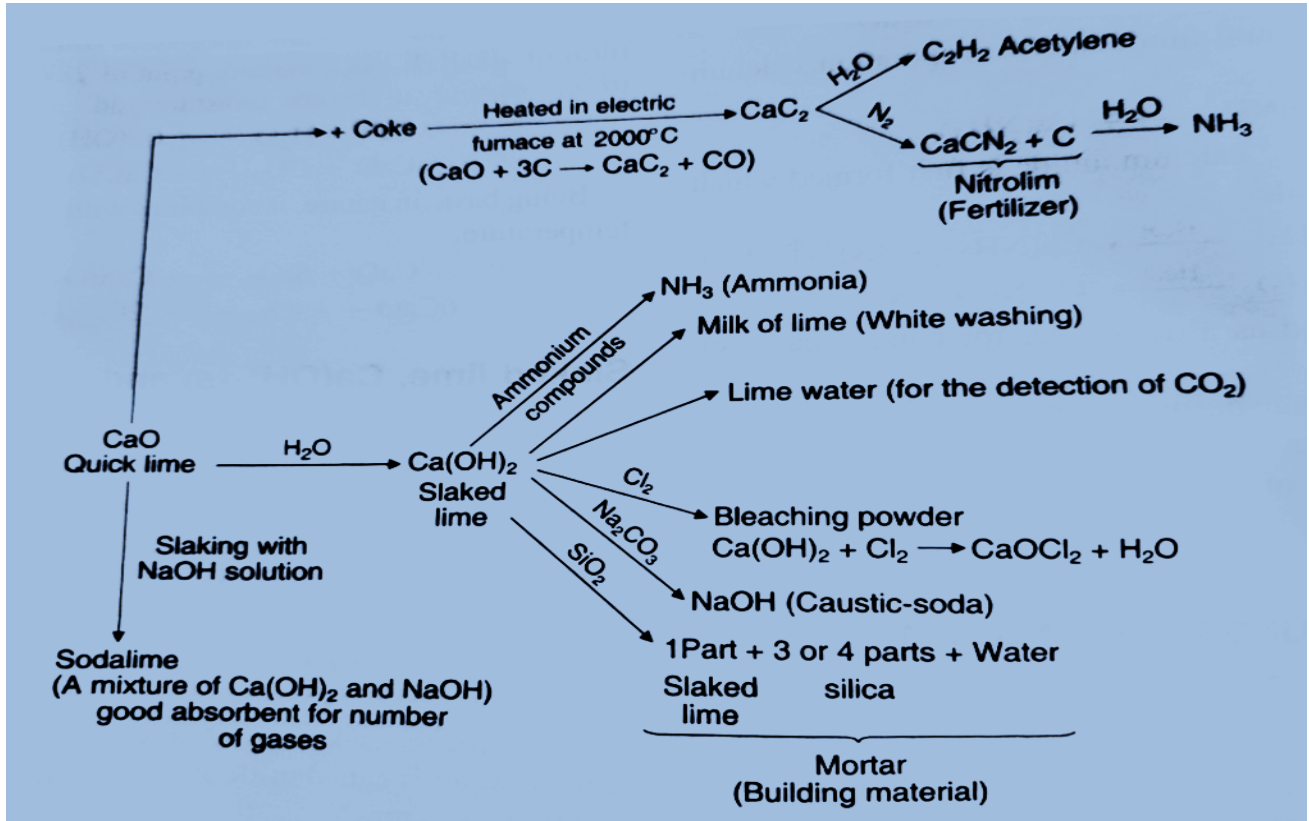


يتفاعل اوكسيد الكالسيوم مع الاكاسيد الحامضية كما يلي





المخطط التالي يوضح اهم تفاعلات اوكسيد وهيدروكسيد الكالسيوم

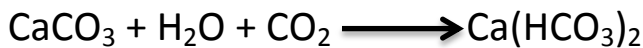


هيدروكسيد الكالسيوم Calcium Hydroxide

Slaked Lime $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$, Lime Water $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$.

الجير قليل الذوبان في الماء ، وعند اضافة الماء الى الجير يتحرر البخار مع صدور اصوات . في هذه الطريقة تتحرر كمية كبيرة من الطاقة على شكل حرارة ، يتشقق الجير ويتشكل مسحوق يسمى سليكايد الجير هو $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ، تعرف هذه العملية بنقع الجير .

هيدروكسيد الكالسيوم مسحوق ابيض غير متبلور وقابل للذوبان في الماء ، عند امراره على ثاني اوكسيد الكربون في وسط حامضي يتحول الى لون حليبي بسبب تكون كربونات الكالسيوم وبوجود زيادة من ثاني اوكسيد يتحول الى بيكاربونات الكالسيوم



هيدروكسيد الكالسيوم مركب تجاري يستخدم في العديد من الصناعات الكيميائية ، يتفاعل مع Cl_2 لينتج مسحوق التبييض ، يستخدم في صناعة هيدروكسيد الصوديوم وفي تنقية السكر .

كاربونات الكالسيوم Calcium Carbonate CaCO_3

الحجر الجيري هو واحد من اهم المواد الكيميائية الخام ومن اهم مواد البناء يوجد في الطبيعة بكميات كبيرة واشكال مختلفة مثل الحجر الجيري والرخام والطباشير ... الخ ان كاربونات الكالسيوم هي ثاني اكثر المواد وفرة في الطبيعة بعد السليكات .

لكاربونات الكالسيوم العديد من الاستخدامات منها

١- تستخدم في تبطين الافران بسبب امتلاكها نقطة انصهار عالية (2600°C)

٢- يستخدم منقي للمعادن بسبب قدرة للتفاعل مع الشوائب



٣- يستخدم كمطهر ومبيد للجراثيم ، وكعامل مجفف للأمونيا والكحول

٤- يستخدم في صناعة المشروبات الغازية

٥- يستخدم في البناء وذلك بعد خلطة مع السلكيات فيكون معجون قوي يستخدم في البناء حيث يتحول ببطء الى

مادة صلبة من خلال فقد الماء وتفاعله مع ثاني اوكسيد الكربون من الهواء وتستخدم اليوم العديد من الخلطات يستبدل فيها السلكيات بمواد اخرى في عمليات البناء .

كبريتات الكالسيوم $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum) Calcium Sulphate

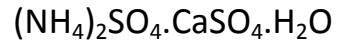
توجد في الطبيعة على صورتين الانهايديريد (CaSO_4) والجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، يمكن تحضيره عن طريق تفاعل اي من املاح الكالسيوم مع حامض الكبريتيك او اي كبريتات قابلة للذوبان في الماء.



اهم خواص كبريتات الكالسيوم Properties

١- مادة صلبة بلورية بيضاء قابلة للذوبان في الماء وتقل قابلية الذوبان مع زيادة درجة الحرارة

٢- تذوب في الاحماض المخففة كما انه يذوب في كبريتات الامونيوم ليكون كبريتات مزدوجة



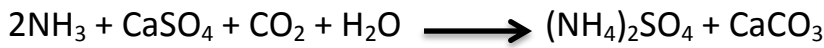
٣- عند تسخين الجبس فانه يتحول اولا من الشكل احادي الى الشكل المعيني دون فقدان الماء . بدرجة 120°C يفقد

ثلاث ارباع ماء تبلورة ويتحول الى هيدريدات مائية ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) والذي يعرف باسم جص باريس . عند درجة

200°C يتحول الى الشكل غير المائي . يعرف الجص اللامائي بالجص المحترق او الجص الميت . وبدرجات

الحرارة العالية جدا يتفكك ليعطي اوكسيد الكالسيوم

٤- عند تشبع الجبس بالأمونيا وثاني اوكسيد الكربون ينتج محلول عالق من كبريتات الامونيا وهو سماد نيتروجيني



٥- عند تسخينه بشدة مع الكربون ينتج كبريتيد الكالسيوم

استخدامات (Uses) كبريتات الكالسيوم

١- يستخدم في تصنيع جص باريس والاسمنت وكبريتات الامونيوم وحامض الكبريتيك..... الخ

٢- صناعة الطباشير

٣- يستخدم كعامل مجفف (صورته الإمائية)