المحاضرة الخامسة

عناصرالقطاع (P) (الزمرة III A- VIIA)

اولاً :الزمرة الثالثه: IIIA

التركيب الالكترونى :

إن الدقة الشديدة في البنية الإلكترونية لعناصر هذه الزمرة تظهر بوجود عنصرين خاصين هما البورون (B) والألمنيوم (Al) ينتهيان بالتركيب الإلكتروني ns^2np^1 وجود عائلة ثانوية تنتهي بالتركيب $ns^2\ np^1$ كما يتضح من الجدول التالي :

Element		Electranic Configuration	Oxidn state	Coordn No
Boron	B	{He} $2s^2$ $2p^1$	III	3,4
Aluminum	Al	{Ne} $3s^2$, $3p^1$	(I) III	3,4,6
Gallium	Ga	$3d^{10}$ $4s^2$, $4p^1$	I III	3 ,(4),6
Indium	In	$4d^{10}$ $5s^2$,$5p^1$	I III	3,(4),6
Thallium	Tl	$4f^{14}$ 5 d^{10} $6s^2$,$6p^1$	I III	3 6

الخواص العامة :

وجودها في الطبيعة :

يوجد البورون في القشرة الأرضية على شكل بوراكس $Na_2B_4O_7.10H_2O$ بينما الألمنيوم على شكل البوكسيت $Al_2O_3.H_2O$ وكذلك على شكل صخور سيليكات الألمنيوم بينما يوجد كل من الجاليوم Ga و الانديوم In والثاليوم Tl على شكل آثار قليلة في خامات كبرتيد الخارصين آو الرصاص .

الخواص الفيزيائية والكيميائية :

1- عناصر الزمرة الثالثــة لها عدد التأكسد (+3) وهي جميعها مركبات تساهمية نظرا لصغر حجمها الأيوني ولشحنتها العالية وارتفاع قيم طاقات التأين الثلاثة الأولى .

2- أيونات فلزات هذه الزمرة المائية تحاط بعدد 6 جزيئات من الماء وهي مرتبطة بقوة لتشكل تركيب ثماني السطوح Octahedral

وعند الاماهة hydrolysis يتم تأين بروتون ويعطي محلولا حمضيا :

$$(H_2O)_5MOH_2 \longrightarrow [(H_2O)_5MOH] + H^+$$

تدرج أنصاف الاقطار الذرية التساهمية :

أنصاف الأقطار التساهمية لهذه العناصر لا تزيد بشكل منتظم من البورون B الى الثاليوم Tl وذلك عند النزول داخل الزمرة كما في الزمرة الأولى والثانية وذلك لسبب احتواء التركيب الداخلي لهذه العناصر على عشره الكترونات في d وكما هو معلوم فان قوة الحجب F< d < p< s وهذا يعنى عندما يكون لدينا التركيب d^{10} فان قوة الحجب تتناقص ويتوقع طاقات تأين عالية كما يتوقع وكذلك فان احتواء F على 14 إلكترون وهى ذات قوة حجب ضعيفة يؤثر على الحجم وطاقات التأين للثاليوم .

الفلزات : الالمنيوم والجاليوم والانديوم والثاليوم :

لونها أبيض والالمنيوم يعتبر أكثر استقراراً في الهواء الجوي لأنه يكون طبقه من الأوكسيد والتي تحمي الفلز من أي هجوم . الجاليوم والانديوم مستقرين في الهواء الجوي ولا يتأثران إلا بالأوكسجين الحر و الثاليوم اقل فاعلية أو قابليه للتفاعل ولكن تأكسده ظاهرياً بالهواء الجوي .

البورون . B_5^{11}

للبورون نظيران هما B_5^{10} ونسبته 18.8% و B_5^{11} ونسيته 81.2% لأحد هذين النظيرين فتره كبيره على الاستيلاء على النيترونات الصادرة عن انشطار اليورانيوم فعندما يصل النيترونات الحرارية لانوية البورون نجدها تمتص فوراً ونتيجة لهذا نلاحظ نتيجتين :

1- يعتبر البورون معوقاً للصناعة النوويه

2- يعتبر B_5^{10} مهما جدا لانة يستخدم في حماية الاشخاص الذين يعملون في الصناعة النووية فهو يدخل في الصناعة التى تضع فيها الألبسة الواقية

طرق تحضير البورون :

من الصعوبة ان يحضر البورون بالحالة النقية وذلك بسبب ارتفاع درجة انصهاره(2250C)وبسبب الطبيعة التآكلية لسائله ونحصل علية بسلسلة من التفاعلات علي النحو التالي :

1/ نعالج معادن البورون بمحلول كاربونات الصوديوم المغلي ثم الترشيح

2/ يتفاعل البوراكس مع محلول حامض الكبريتيك ليعطي حامض البوريك H_3BO_3

$$Na_2B_4O_7.H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3 + 5H_2O$$

3/ نحصل علي أوكسيد البورون B_2O_3 بنزع الماء بالحرارة

$$2H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta} B_2O_3 + 3H_2O$$

4/ يختزل أوكسيد البورون بواسطة المغنيسيوم

$$B_2O_3 + 3Mg \longrightarrow 2B + 3MgO$$

5 / يعتبر أيضا كلوريد البورون من الأملاح الممتازة للحصول علي البورون

$$2BCl_3 + 3H_2 \longrightarrow 2B + 6HCl$$

مركبات البورون الهيدروجينية :

البورانات : Boranes:

يمكن الحصول علي هيدريدات البورون (بورانات) من تأثير الماء في وسط حامضي على بروميد الماغنيسيوم Mg_2B_2 فنحصل علي ثنائي بوران B_2H_6 وهي مركبات غازية في السلاسل الخفيفة وسائلة أو صلبة في السلاسل الثقيلة وهي تتفاعل مع O_2وتحترق لتعطي الهيدروجين

$$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 2H_3BO_4 + 6H_2$$

يحضر الدايبورين من تفاعل حامض الكبريتيك مع بوروهايدريد الصوديوم حسب المعادلة

$$2NaBH_4 + H_2SO_4 \longrightarrow B_2H_6 + Na_2SO_4 + 2H_2$$

ويتفاعل الدايبورين مع الماء وهاليدات الهيدروجين والهايلوجينات حسب المعادلات الاتية:-

$$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3 + 6H_2$$

$$B_2H_6 + HCl \longrightarrow B_2H_5Cl + H_2$$

$$B_2H_6 + 6Cl_2 \longrightarrow 2BCl_3 + 6HCl$$

مركبات البورون الفلزية:

مثل بوروهيدريد الليثيوم $Li(BH_4)$

بوروهيدريد الألومنيوم $Al(BH_4)_3$

مركبات البورون الأوكسجينية :

وهي من اهم مركبات البورون وتشكل تقريبا كل اشكال هذا العنصر الموجودة في الطبيعة

1- اوكسيد البورون B_2O_3 ينتج عندما يسخن البورون في الهواء

$$4B + 3O_2 \longrightarrow 2B_2O_3$$

يذوب اوكسيد البورون في الماء ليعطي حامض البوريك وبذلك فانه ذوصفة حامضية

2- حامض أورثوبوريك : H_3BO_3

يحضر من أضافة حامض الهيدروكلوريك الى محلول ملح البوراكس فيتحرر الحامض الضعيف من ملحه على شكل بلورات بيضاء كما في المعادلة الاتية:-

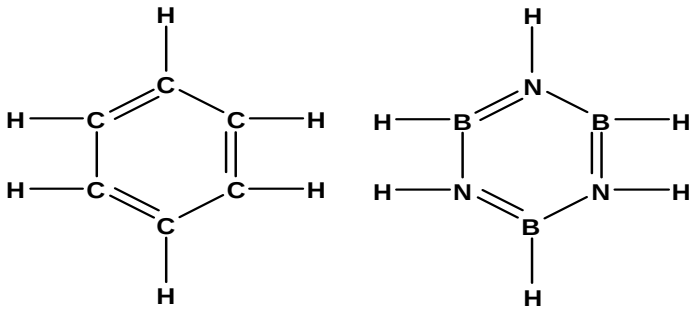
$$Na_2B_4O_7.H_2O + 2HCl \longrightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl + 5H_2O$$

3- حامض ميتابوريك HBO_2

4- حامض البوريك : $H_2B_4O_7$

البورازول $B_3N_3H_6$

يشكل البورازول سائل عديم اللون ذات رائحة عطرية يشبه البنزين العطري من حيث الخواص الفيزيائية او التركيبية



ويحضر حسب المعادلات الاتية:-

$$3BCl_3 + 3NH_4Cl \longrightarrow B_3N_3H_3Cl_3 + 9HCl$$

$$2B_3N_3H_3Cl_3 + 6LiBH_4 \longrightarrow 2B_3N_3H_6$$

الألمنيوم Al

هو من أكثر العناصر الفلزية شيوعا في القشرة الأرضية له بلورات مكعبة ممركزة الأوجه له قابلية لتشكيل محاليل صلبة وهو اصغر قليلا من العناصر الانتقالية .ومركباته متنوعة منها:-

أ/ البوكسايت : وهو خليط من أوكسيد الألومنيوم المائي $Al_2O_3.H_2O$ وأكسيد الحديد المائي $Fe_2O_3.H_2O$ بالإضافة إلى بعض الشوائب كأوكسيد التيتانيوم والفاناديوم والجاليوم

ب/ الكريوليت : ويتكون من فلوروالومينات الصوديوم Na_3AlF_6

ج/ الكولين : الذي يكون علي شكل كاولينت $2SiO_2.Al_2O_3.2H_2O$ ويعد البوكسايت المعدن الرئيسي لعنصر الألمنيوم .

تحضير الالمنيوم تعدينيا :

بالتحليل الكهربائي لمركبات الألمنيوم حيث يوضع فلوريد الكالسيوم CaF_2 مع الكريوليت Na_3AlF_6 لخفض درجة انصهار الكريوليت إلى 977م فتذوب الألومينا Al_2O_3 في وعاء التحليل المحتوي علي أعمدة الكاربون مغموسة في الكريوليت .

$$Al_2O_3 \longrightarrow 2Al^{+3} + 3O^{--}$$
$$2Al^{+3} + 6e \longrightarrow 2Al$$
$$3O^{--} + 6e \longrightarrow 3/2O_2$$

$$Al_2O \longrightarrow 3/2\ O_2 + 2Al$$

يجمع مصهور الألمنيوم من الاسفل أما الأوكسجين فينطلق علي القطب الموجب

خواص الألمنيوم الكيميائية :

1/ إتحاده بالاوكسجين : $2Al + 3/2O_2 \xrightarrow{\text{حرارة}} Al_2O_3$

2/ تفاعله مع الاحماض :

$$2Al + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$
$$2Al + 6H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3\ SO_2$$

3/ تفاعله مع الماء : لايتاثر الألمنيوم بالماء البارد أو الساخن .

4/ تأثير القلويات :

$$Al + NaOH + H_2O \longrightarrow NaAlO_2 + 3/2\ H_2$$
$$Al + KOH + H_2O \longrightarrow KAlO_2 + 3/2\ H_2$$

مركبات الألمنيوم :

1- هيدريدات الألمنيوم والالكيلات :تمتلك هيدريدات الالمنيوم الصيغة AlH_3 حيث توجد عدة طرق لتحضيرها وابسطها هي حسب المعادلات الاتية

$$AlCl_3 + 3LiH \xrightarrow{ether} AlH_3 + 3LiCl$$
$$AlCl_3 + LiH \longrightarrow AlLiH_4 + 3LiCl$$

2- هاليدات الألمنيوم :

$$3Cl_2 + 2Al \longrightarrow 2AlCl_3 + \text{حرارة}$$

3- كبريتيد الألمنيوم :

$$2Al + 3S \longrightarrow Al_2S_3$$
$$Al_2S_3 + 3H_2O \longrightarrow 3H_2S + Al_2O_3$$

4- نتريد الألمنيوم :

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \xrightarrow[1700]{\triangle} 2AlN + 3CO -$$

5- كبريتات الألمنيوم :

وهي مركبات لا لون لها تذوب جيدا بالماء وتتبلور جزئية كبريتات الألمنيوم مع 18 جزيئة ماء .

$$Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O$$

وهناك أملاحا مضاعفة

$$(NH_4)_2 Al_2(SO_4)_4 . 12H_2O$$