المحاضرة السادسة

عناصر القطاع P : الزمرة الرابعة IVA

•البنية الإلكترونية لعناصر الزمرة / يلاحظ ما يلي

1. وجود عنصرين خاصين هما الكاربون و السيليكون ينتهيان بالتركيب الالكتروني ns^2 , np^2

C_6 : $1s^2,2s^2.2p^2$

Si_{14} : $1s^2,2s^2,2p^6,3s^2,3p^4$

2. وجود عائلة رئيسية تنتهي ذراتها بالتركيب الإلكتروني : ns^2 , np^2

3.

Ge_{32} : $1s^2 , 2s^2 , 2p^6 , 3s^2 , 3p^6 , 4s^2 , 3d^{10} , 4p^2$

Sn_{50}: $[Kr]_{36}$: $4d^{10} , 5s^2 , 5p^2$

Pb_{82} : $[Xe]_{54}$ $4f^{14},6s^2,5d^{10},6p^2$

الروابط في الزمرة الرابعة:

تتمتع عناصر الزمرة الرابعة بكهربائية سالبة ضعيفة إذ تحتوي في طبقتها الإلكترونية الخارجية أربعة إلكترونات تشترك بأربع اواصر تساهمية هذه الاواصر الأربع التساهمية هي المسؤولة عن وجود مركبات الهاليدات MX_4 ومركبات الاكاسيد MO_2 والهيدروكسيدات $M(OH)_4$ وكذلك تعد المسئولة عن تشكيل سلاسل أو حلقات متجانسة أو مختلطة .

تدرج الخواص العامة في الزمرة الرابعة :

إن الكهربائية السالبة الضعيفة للكاربون والسيليكون والتي تمتد لتشمل أيضا الغازين النادرين تقل تدريجياً كلما كبر نصف القطر الذري للعناصر أي كلما:-

- كبر العدد الذري والكاربون يعطي روابط تساهمية فقط وبهذا يتميز عن باقي عناصر مجموعته .
- يتميز كل من العناصر B , Be , Li عن بقية عناصر مجموعتها وهكذا نجد أن الانتقال من أعلى الزمرة إلى أسفلها يظهر أن الكاربون والسيليكون لافلزان في حين نجد أن الجرمانيوم شبه فلز والرصاص والقصدير فلزان .
- نظرً لأن الكاربون يتمتع بخواص فريدة عن أقرانه ويتمتع بنصف قطر صغير، لذا سوف ندرس الكاربون دراسة تفصيلية ، وكذلك السيليكون .

الكاربـــون C_6^{12}

- **وجوده** : يوجد الكربون في الطبيعة حراً إذ يكون متبلور وغير متبلور ويختلف شكله البلوري باختلاف الفئة التي يتبلور فيها ويكون على أشكال عده منها الماس والجرافيت (الفحم الحجري) والهيدروكربونات الطبيعية (كالبترول) .

للكربون عدة نظائر منها:-

- C_6^{12} ونسبة وجوده (98.89%)
- C_6^{13} ونسبة وجوده (1%) وله برم نووي يجعله ذات اهمية في معرفة تركيب وتاصر الكاربون في مركباته باستخدام الرنين النووي المغناطيسي (NMR)
- C_6^{14} الذي يتكون نتيجة للتفاعل النووي الكائن بين ذرات النتروجين ونيوترونات الأشعة الكونية

$$_7N^{14} + _0n^1 \rightarrow _6C^{14} + _1H^1$$

اشكال الكاربون:

التآصل :- هو وجود العنصر الواحد في اكثر من صورة , بحيث تختلف هذه الصورة عن بعضها في الخواص الفيزيائية ولكنها تتشابهه في الخواص الكيميائية

الـمـاس:

كل ذرة كربون C مرتبطة بأربع ذرات كربون مجاورة بروابط أربعة قصيرة تساهمية محققة بذلك 8 إلكترونات حول ذرة الكربون المركزية وبذلك تكون ذات تهجين Sp^3 وهو مكعب ضعيف النشاط الكيميائي لا ينقل التيار الكهربائي وذو معامل انكسار كبير وذو قساوة ومتانة ويستخدم في صقل المعادن ويمكن تحويله إلى جرافيت بالتسخين لدرجة 2000C° .

الجـرافـيـت:

يتبلور على هيئة بلورات سداسية منتظمة ولكل ذرة كاربون ثلاثة ذرات متجاورة واقعة في مستو واحد وهذه الاواصر التساهمية تكون هجينية من نوع SP^2 وترتبط المستويات فيما بينها بروابط فاندرفالس وهذا يفسر ضعف الارتباط بين طبقات الذرات الكاربونية في الجرافيت ويعد موصلا للتيار الكهربائي بسبب تكوين الكترون التكافؤ الرابع لأواصر(∏) والذي لا يدخل في تكوين الاواصر الهجينة SP^2 مما يؤدي الى نقل التيار الكهربائي ويستخدم في صناعة أقلام الرصاص وله قدرة عالية على التوصيل .

الصفات الكيميائية للكاربون:

تفاعله مع الهواء

$$C + 1/2O_2 \longrightarrow CO$$

الخاصية الاختزالية

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

مع بخار الماء.

$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$

مع حامض الكبريتيك :

$C + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$

مع حامض النيتريك :

$C + 4HNO_3 \longrightarrow CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$

أكاسيد الكربون:

ثاني أوكسيد الكربون CO_2

CO_2 : { o = c – o ⇔ o = c = o ⇔ o - c = o }

يعتبر مهما في عملية البناء الضوئي حيث يدخل في تكوين الكلوكوز وانتاج الاوكسجين ولذلك ينصح بزرع احزمة خضراء حول المدن لكي يقلل من تلوث غاز ثنائي اوكسيد الكاربون

$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$

تحضير CO_2:

يحضر في المختبر من تفاعل حامض الهيدروكلوريك المخفف مع كاربونات الكالسيوم كما في المعادلة الاتية :-

$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$

$C + O_2 \longrightarrow CO_2$

أو من التفكك الحراري للحجر الجيري

$CO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$

$K_2CO_3 \xrightarrow{\triangledown} CO_2 + K_2O$

$CaCO_3 \longrightarrow CO_2 \uparrow + CaO$

حامض الكاربونيك :

يحضر حامض الكاربونيك بأمرار تيار من الماء في غاز CO_2 وذلك حسب المعادلة الاتية :-

$CO_2 + H_2O \longleftrightarrow H_2CO_3$

أول أوكسيد الكربون CO

غاز عديم اللون والرائحة والاصرة الثلاثية هي اصرة سكما واحدة واصرتان باي . وهو يحضر بحرق الكاربون في كمية محدودة من الهواء او بانتزاع الماء من حامض الفورميك باستخدام حامض الكبريتيك المركز. وهو غاز سام جدا بسبب سرعة ارتباطه بالدم تفوق سرعة ارتباط الدم بالاوكسجين بمقدار 120 مرة .

غاز CO يشتعل في الهواء وتنطلق كمية كبيرة من الحرارة وبالتي فانه يعتبر وقودا مهما

$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 135Kcal$

الغاز المائي (Water Gas) وهو خليط من H_2 وCO وغاز الفحم وهو خليط من COوH_2وCH_4 وغازات اخرى تعتبر وقود صناعية مهمة وكذلك تعتبر عوامل مختزلة قوية .

$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$

واول اوكسيد الكاربون يتميز بفعاليته الكيميائية فهو مادة مختزلة يختزل Fe_2O_3و MnO_2 في درجات الحرارة العالية الى الفلز كما يختزل البلاديوم من محاليل املاحه الثنائية

$pdCl_2 + CO + H_2O \longrightarrow pd + CO_2 + 2HCl$

ولهذا التفاعل اهمية كبيرة في الكيمياء التحليلية للكشف عن CO , كما يرتبط CO مع ذرات الفلزات الأنتقالية مشكلا كاربونيلات الفلزات مثل $Ni(CO)_4$و$Fe(CO)_5$ يكون CO من اقوى المواد سمية للانسان ويعزى ذلك الى ارتباطه بالهيموغلوبين والذي هو اكثر ثباتا من اوكسي هيموغلوبين وبذلك يمنع حمل الاوكسجين من الرئتين الى الجسم عن طريق الفم .

السيليكون Si

للسيليكون شبكة ذات روابط تساهمية باتجاهات الفراغ الثلاثة كبنية الماس و لذرة السيليكون أربع ذرات متجاورة من Si كثافته قليلة جداً له بنية إلكترونية :

$$1s^2 ,2s^2 , 2p^6 , 3s^2 ,3p^2$$

وبهذا نحصل على مشتقات ذات درجة أكسدة تبلغ (4+) وتدعى هذه المشتقات بمشتقات رباعية الرابطة التساهمية وأحيانا نحصل على مشتقات ذات درجة أكسدة (2+).
وجوده : السيليكون النقي يوجد على شكل مادة بلورية داكنة لامعة ويتبلور حسب النمط المكعبي ويتشابه تركيبه مع الماس . كما يتميز بضعف نشاطه الكيميائي الا انه يتحد مع كثير من العناصر في درجات الحرارة المرتفعة ينتشر السليكون انتشارا واسعا في الطبيعة حيث تبلغ نسبة 26 % ويوجد كذلك على شكل سليكات أو السيليكا SiO_2 (الرمل).

وللسليكا خواص أهمها

1- غير فعالة، لا تتفاعل عند تعرضها للكلور أو البروم أو الهيدروجين ومعظم الحوامض.
2- تتفاعل مع حامض الهيدروفلوريك والقواعد

$$SiO_2 + 6HF \longrightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$$

سداسي فلوريد السايلان

$$SiO2 + 2NaOH \longrightarrow Na2SiO3 + H2O$$

3- لها القابلية على التفاعل مع الاكاسيد أو الكاربونات الفلزية بالتسخين الشديد، حيث تتكون مركبات تعرف بالسليكات.

4- إضافة الحوامض الى محاليل سليكات الفلزات القلوية يعطي السيليكا المائية، التي يمكن تجفيفها الى مسحوق غير بلوري يسمى جل السليكا (Silica Gel) حيث يستعمل بصورة رئيسية كعامل مجفف وذلك لمساحته السطحية الكبيرة وقابليته العالية لامتصاص الماء.

السليكات Silicates

تنتشر السليكات بصورة واسعة في الطبيعة، وتكون مع الأوكسجين حوالي 74 % من القشرة الأرضية ويظهران كسليكات للعناصر ذات الوفرة على سطح الكرة الأرضية مثل سليكات الكالسيوم ($CaSiO_3$) وسليكات الصوديوم (Na_2SiO_3). اللتان تحضران من تفاعل اوكسيد أو كاربونات الفلز مع السليكا بالتسخين الشديد، كما في المعادلتين:-

$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$

$Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$

إن أكثر أنواع السليكات شيوعا واستعمالا هي سليكات الصوديوم القابلة للذوبان في الماء والتي محلولها المائي المركز يدعى (ماء الزجاج) الذي يستخدم في مجالات صناعية مختلفة مثل حماية بعض الأقمشة والورق من الحرائق، واستعماله كمادة لاصقة رخيصة، وكذلك استعماله في البناء بخلطه مع السمنت لتقوية الأخير .

طرق تحضير السيلكون :

اختزال ثاني اكسيد السيليكون بوسطة كربيد الكالسيوم .

$3SiO_2 + 2CaC_2 \longrightarrow 3Si + 2CaO + 4CO$

اختزال ثاني أكسيد السيلكون بواسطة الألومنيوم.

$3SiO_2 + 4Al \longrightarrow 3Si + 2Ai_2O_3$

او من خلال التفكك الحراري للسيلان SiH_4

$SiH_4 \xrightarrow{500C} Si + 2H_2$

الصفات الكيميائية :

يعتمد تنشيط فعالية السيلكون الكيميائية على مقدار تجزئته وهو يعطي مركبات ثابتة مع العديد من العناصر وعموماً تكون التفاعلات ماصة للحرارة وذلك للتغلب على الروابط التساهمية بين ذرات السيلكون .

1- يتفاعل مع الفلور عند الحرارة العادية ويعطى السيلان SiF_4 :

$Si + 2F_2 \longrightarrow SiF_4$

2- يتفاعل مع الأكسجين والتفاعل طارد للحرارة 3 $Si + O_2 \rightarrow SiO_2 + 196K.Cal$ يتفاعل مع المركبات الاكسجينيه كالماء وغاز ثاني اكسيد الكربون وأكاسيد الفلزات

$Si + 2KOH + H_2O \longrightarrow K_2SiO_3 + 2H \uparrow$

$Si + 2MgO \longrightarrow SiO_2 + 2Mg$

مشتقات السيلكون :

يتفاعل السيليكون مع الهيدروجين مكونا مركبات تدعى بالسيلانات صيغتها العامة $Si_nH_{(2n+2)}$ حيث يكون فيها لكل ذرة سيليكون شكل رباعي السطوح , تكون السيلانات SiH_4 و Si_2H_6 على شكل غازات في حين ان Si_3H_8 و Si_4H_{10} على شكل سوائل وتحضر بتفاعل هاليدات السيليكون مع هيدريد الليثيوم الالمنيوم

$SiCl_4 + LiAlH_4 \longrightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3$

وهي اقل ثباتا من الالكانات C_nH_{2n+2} نظرا لان طاقة الآصرة Si-H اصغر من طاقة الاصرة C-H ولكن السيلانات انشط كيميائيا وتتفاعل مع الهالوجينات محدثة انفجارا ومع هاليدات الهيدروجين (باستثناء فلوريد الهيدروجين) بوجود هاليدات الالمنيوم مشكلة هاليدات السيلانات

$SiH_4 + HCl \longrightarrow Al_2Cl_6 \quad SiH_3Cl + H_2$

مركبات السليكون مع الهيدروجين

(هيدريدات السليكون)

وهي مركبات تتكون من السليكون والهيدروجين، منها SiH_4 ويحضر هذا المركب من تفاعل سليسيد المغنيسيوم Mg_2Si مع الحوامض المعدنية كحامض الهيدروكلوريك وفق المعادلة الاتية:

$$Mg_2Si + 4HCl \longrightarrow SiH_4 + 2MgCl_2$$

والهدريدات مركبات فعالة جدا، فمثلا يشتعل (SiH_4) تلقائيا في الهواء لتكوين ثنائي اوكسيد السليكون والماء وفق المعادلة الكيميائية الاتية:

$$SiH_4 + 2O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2H_2O$$

هاليدات السيليكون : $Si\ X_4$

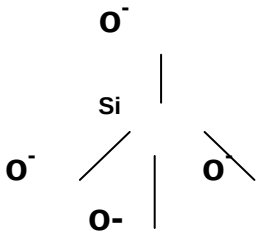
فلوريد السيليكون : SiF_4

$$CaF_2 + 2H_2SO_4 + SiO_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

كلوريد السيليكون :

$$SiCl_4 + CO_2 \xrightarrow{600c^\circ} SiO_2 + CCl_4$$

السيليكات : $(SiO_4)^{-4}$ هرم رباعي تحتل ذرات الأكسجين رؤوسه وذرة السيليكون تحتل مركزه



•استخدامات السيليكون ومركباته :

1- يستخدم السيليكون العنصري في الصناعة الإلكترونية لصناعة الدوائر المتكاملة وفي الخلايا الشمسية وفي صناعة التعدين كصناعة الفولاذ وكذلك في صناعة الألمنيوم للحصول على سبائك.

2- ثاني أكسيد السيليكون (الكريستوباليت) لتغطيه الأفران الصناعية لصعوبة انصهاره وإذا كان في الحالة البلورية يستخدم في صناعة زجاج المختبرات

3- السيلكات : تستخدم في صناعة الاسمنت وفي صناعة الزجاج والسيراميك

4- وفي صناعة المواد السليكونية العضوية ذات الاهمية التجارية الكبيرة ومنها الزيوت والبلاستيكات