المحاضرة الثامنة

عناصر القطاع P– الزمرة السادسة

Element	Electronic Configuration	Oxide State	Coordination No.
Oxygen O	$[He]2s^2 , 2p^4$	-2 (-1)	1 2 (3) (4)
Sulphur S	$[Ne] 3s^2 , 3p^4$	-2 , (2) 4.6	2 . 6 . 4
Selenium Se	$[Ar] 3d^{10}, 4s^2 ,4p^4$	-2 2 . 4.6	2 . 4 6
Tellurium Te	$[Kr] 4d^{10} ,5s^2 ,5p^4$	2.4.6	
Polonium Po	$Xe] 4f^{14},5d^{10},6s^2,6p^4$	2.4	

التركيب الإلكتروني وحالات التأكسد :

إن عناصر الزمرة السادسة تحمل التركيب الإلكتروني: ns^2np^4 تميل للوصول إلى تركيب أقرب غاز خامل بالحصول على إلكترونين مكونة الأيون M^{2-} آو مشاركة إلكترونين مكونة اصرتين تساهميتين .

تتدرج خواص هذه العناصر بازدياد اعدادها الذرية حيث يعد الاوكسجين والكبريت من اللافلزات، بينما يمتلك كل من السلينيوم والتلوريوم صفات اشبه بالفلزات اما البولونيوم فله صفات فلزية تامة.

الأوكسجين O^{16}_{8}

تحضير الأوكسجين:

1- من التحلل الحراري لأوكسيد الزئبق

2- من التحلل الكهربائي للماء

3- من التحلل الحراري لكلورات البوتاسيوم $KClO_3$ بوجود ثاني أوكسيد المنجنيز كعامل مساعد كما في المعادلة الاتية :-

$$2KClO_3 \xrightarrow[200\ C]{MnO_2} 2KCl + 3O_2$$

الأوزون O_3

يتكون الاوزون بصورة طبيعية بتأثير الاشعة الفوق البنفسجية على غاز الاوكسجين الموجود في طبقات الجو العليا .

في البداية يتم كسر الاصرة التساهمية في جزيئة الاوكسجين بفعل طاقة الاشعة الفوق البنفسجية ويصبح الاوكسجين في صورة ذرية :-

$$O_2 \xrightarrow{uv} O^{\cdot} + O^{\cdot}$$

ثم ترتبط ذرة الاوكسجين مع جزيئة الاوكسجين مكونة جزيئة الاوزون :

$$O_2 + O^{\cdot} \xrightarrow{uv} O_3$$

الا ان جزيئة الاوزون تمتص كمية من الاشعة الفوق البنفسجية ويتفكك الى ذرات وجزيئات من الاوكسجين

$$O_3 \xrightarrow{uv} O_2 + O^{\cdot}$$

ويبقى هنالك توازن وتعادل بين عملية تكوين الاوزون وعملية تفككه وبالتالي يظل تركيزه ثابتا في طبقات الجو العليا مالم تتدخل عوامل خارجية .

نتيجة هذا التفكك نحصل على الأوكسجين الذري الفعال الذي له قدره كبيرة على الأكسدة

$$Hg + O_3 \longrightarrow HgO + O_2$$

ويؤكسد حامض الهيدروكلوريك ويحرر الكلور :

$$2HCl + O_3 \longrightarrow Cl_2 + H_2O + O_2$$

ويؤثر في الماء الأكسجيني :

$$H_2O_2 + O_3 \longrightarrow H_2O + 2O_2$$

الكبريت S_{16}^{32}

يوجد الكبريت حراً في الطبيعة في أماكن الإندفاعات البركانية أو على شكل مركبات أو من تفكك بعض الكبريتات . أهم مركبات الكبريت هي البيريت FeS والجالينا PbS والجبس $CaSO_4.2H_2O$ وكبريتيد الزئبق HgS وكبريتيد الأنتيمون Sb_2S_3

استخراج الكبريت

- تأكسد غازات كبريتيد الهيدروجين بأوكسيد الحديديك الثلاثي :

$$Fe_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow 2FeS + S + 3H_2O$$

- اختزال ثاني أوكسيد الكبريت بواسطة الكاربون عند درجة حرارة 1000 م ،ويكون التفاعل ذاتياً وطارد للحرارة .

$$SO_2 + C \longrightarrow S + CO_2$$

تحضير الكبريت مختبرياً

يمكن تحضير الكبريت مختبرياً من إضافة حامض الهيدروكلوريك المركز إلى محلول ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ بدرجة .(10C-) يترسب الكبريت ويجمع بالترشيح حسب معادلة التفاعل

$$2HCl + Na_2S_2O_3 \longrightarrow S\downarrow + SO_2 + 2NaCl + H_2O$$

الخواص الكيميائية للكبريت :

1- التفاعل مع اللافلزات :يحترق الكبريت بسهولة في الهواء بلهب أزرق متحداً مع الأوكسجين الجوي مع توليد كمية كبيرة من الحرارة كما في التفاعل الاتي

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

2- يتفاعل الكبريت مع الكاربون ليعطي سائل ثنائي كبريتيد الكاربونCS_2

$$2S + C \xrightarrow{\Delta} CS_2$$

3- صفته الإختزالية التفاعل مع الحوامض المركزة والمؤكسدة :لا يتأثر الكبريت بالحوامض المخففة في حين يتأكسد بالأحماض المركزة القوية مثل حامض الكبريتيك الساخن محرراً أكاسيد لافلزية:

$$2H_2SO_4 + S \longrightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$

ومع حامض النتريك المركز الساخن محرراً اوكسيد اللافلز

$$6HNO_3 + S \longrightarrow H_2SO_4 + 2H_2O + 6NO_2$$

4- يتفاعل الكبريت المغلي مع بخار الماء

$$3\,S + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2S + SO_2$$

5- يشكل كبريتيد الفلز وثيوكبريتات الفلزعند تفاعله مع الهايدروكسيدات

$$4S + 6KOH \longrightarrow K_2S_2O_3 + 2K_2S + 3H_2O$$

استعمالات الكبريت :

1- يستخدم في الصناعة حيث يدخل في صناعة الثقاب والبارود والألعاب النارية لسهولة اشتعاله
2- يستخدم في الزراعة لمعادلة قلوية التربة وبعض أنواع الأسمدة وفي مبيدات الفطريات والحشرات
3- يدخل في صناعة المتفجرات وفي تحضير حامض الكبريتيك
4- يستخدم لعلاج بعض الأمراض الجلدية كما يستخدم زهر الكبريت في علاج اضطرابات الهضم.

مشتقات الكبريت الهيدروجينية:

كبريتيد الهيدروجين H_2S :

غاز عديم اللون ذو رائحة كريهة نفاذة كرائحة البيض الفاسد و يتكون في الطبيعة بثلاث طرائق هي: 1- تحلل المواد العضوية
2- من المياه الجوفية المحتوية على المواد الكبريتية
3- من النشاط الحيوي للبكتريا التي تستخدم الحديد والمنغنيز كجزء من غذائها.
وهوغاز أثقل من الهواء وهو عامل مختزل

$$H_2S + 1/2\,O_2 \longrightarrow S + H_2O$$

تحضيره :

من تفاعل الحوامض المخففة مثل حامض الكبريتيك مع كبريتيدات الفلزات مثل كبريتيد الحديد (II)وفق المعادلة الآتية:

$$FeS + 2H_2SO_4 \longrightarrow H_2S + FeSO_4$$

عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محاليل الأيونات الفلزية مثل محلول كبريتات النحاس، نلاحظ تكوين راسب اسود هو كبريتيد النحاس وفق المعادلة الآتية:

$$H2S + CuSO4 \longrightarrow H2\,SO4 + CuS\downarrow$$

حامض الكبريتيك H_2SO_4 :

وهو سائل زيتي القوام غير ملون وهو معرض بالهواء وكثافته عالية يتفاعل مع القلويات والفلزات معطيا الكبريتات الحمضية ويعطي مع الفلزات الهيدروجين ويقوم بسلفنة المركبات العضوية

تحضير حامض الكبريتيك صناعياً:

يحضر حامض الكبريتيك بطريقة التلامس والتي يمكن تلخيصها بتفاعل الكبريت مع الاوكسجين لتكوين ثنائي اوكسيد الكبريت

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

وعند إدخال غاز ثنائي أوكسيد الكبريت إلى برج التلامس الذي يحتوي على عامل مساعد للحصول على ثلاثي أوكسيد الكبريت وفقاً للتفاعل الآتي:

$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$$

ثلاثي اوكسيد الكبريت هواء ثنائي اوكسيد الكبريت يتم بعدها اذابة SO_3 في الماء للحصول على الحامض:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

يسلك حامض الكبريتيك كعامل مجفف حيث يمتلك ميلا شديدا لانتزاع الماء من المركبات العضوية ونلاحظ ذلك عند غمر مقدار ملعقة من سكر القصب في وعاء بحامض الكبريتيك المركز، سنلاحظ بروز مادة كاربونية سوداء من الوعاء نتيجة تفحم السكر حسب المعادلة الاتية:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H2SO4} 12C + 11H_2O$$

استعمالات حامض الكبريتيك

ينتج حامض الكبريتيك سنوياً بكميات كبيرة تفوق أي مادة كيميائية أخرى .ويستعمل الحامض لاغراض متعددة اهمها:

1-في تحضير الحوامض الاخرى، كحامض النتريك والهيدروكلوريك بسبب درجة غليانه العالية.
2- في تجفيف المواد، لاسيما الغازات التي لاتتفاعل معه بسبب ميله الشديد للاتحاد بالماء.
3- في تنقية البترول، وازالة الشوائب عنه.
4- في صناعة المتفجرات كنترات الكليسيرين ونترات السيليلوز.
5- في اذابة الصدأ الذي يكسو الادوات الحديدية قبل طلائها بالخارصين.
6- في صناعة البطاريات وفي الطلاء الكهربائي بسبب نقل محاليله للتيار الكهربائي.
7-في صناعة الاسمدة الكيميائية مثل كبريتات الامونيوم والاسمدة الفوسفاتية.