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

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 عناصـــر الزمرة الرابعة بكهربائية ســـالبة ضـــعيفة 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 المسؤولة عن تشكيل سلاسل أو حلقات متجانسة أو مختلطة .

تدرج الخواص العامة في الزمرة الرابعة :

- إن الكهربائية الســالبة الضــعيفة للكاربون والســيليكون والتي تمتد لتشــمل أيضــا 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 أســـفلها يظهر أن الكاربون والســـيليكون لافلزان في حين نجد أن الجرمانيوم شـــبه فلز والرصاص والقصدير فلزان .
- نظرً لأن الكاربون يتمتع بخواص فريدة عن أقرانه ويتمتع بنصف قطر صغير، لذا سوف ندرس الكاربون دراسة تفصيلية ، وكذلك السيليكون .

الكـاربــون C_6^{12}

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

للكربون عدة نظائر منها:-

- C_6^{12} ونسبة وجوده (98.89%)
- C_6^{13} ونســـبة وجوده (1.10%) وله برم نووي يجعله ذات اهمية في معرفة تركيب وتاصـــر 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 تتشابه في الخواص الكيميائية

الماس:

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 ضـعيف النشـاط الكيميائي لا ينقل التيار الكهربائي وذو معامل انكسار كبير وذو قسـاوة ومتـانـة ويسـتـخـدم في صقل المعادن ويمكن تحويله إلى جرافيت بالتسخين لدرجة 2000C° .

الجـرافيـت:

يتبلور على هيئة بلورات ســداســية منتظمة ولكل ذرة كاربون ثلاثة ذرات متجاورة واقعة في مســتو واحد وهذه الاواصـــر التســـاهمية تكون هجينية من نوع SP^2 وترتبط المســـتويات فيما بينها بروابط فاندرفالز وهذا يفسر ضعف الارتباط بين طبقات الذرات الكربونية في الجـــرافـــيـــت ويعد موصلا للتيار الكهربائي بســـبب تكوين الكترون التكافؤ الرابع لأواصـــر($\prod$) والذي لا يدخل في تكوين الاواصر الهجينة SP^2 مما يؤدي الى نقل التيار الكهربائي ويستـخـدم في صناعة أقلام الرصاص وله قدرة عالية على التوصيل .

الصفات الكيميائية للكاربون:

1- تفاعله مع الهواء: يتأكسد الكاربون بكمية محدودة من الاوكسجين أو الهواء الى أول أوكسيد الكاربون

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

وفي وفرة من الاوكسجين او الهواء ليعطي ثاني اوكسيد الكاربون (الخاصية الاختزالية)

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

2- مع بخار الماء.

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

3- مع الحوامض: - يتفاعل الكاربون مع العوامل المؤكسدة مكوناً ثاني أوكسيد الكاربون وبذلك يختزل حامض النتريك الساخن أو حامض الكبريتيك المركز الساخن

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

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

تحضير CO_2:

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

$$\mathbf{CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2}$$

$$\mathbf{C + O_2 \longrightarrow CO_2}$$

أو من التفكك الحراري للحجر الجيري

$$\mathbf{CO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O}$$

$$\mathbf{K_2CO_3 \xrightarrow{\nabla} CO_2 + K_2O}$$

$$\mathbf{CaCO_3 \longrightarrow CO_2 \uparrow + CaO}$$

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 الكربونCO

غاز عديم اللون والرائحة والاصرة الثلاثية هي اصرة سكما واحدة وآصرتان 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

$$\mathbf{2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 135Kcal}$$

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 .

$$\mathbf{C + H_2O \longrightarrow CO + H_2}$$

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

$$\mathbf{pdCl_2 + CO + H_2O \longrightarrow pd + CO_2 + 2HCl}$$

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

الكاربيدات:

تتكون الكاربيدات من اتحاد عنصر الكاربون مع العناصر الاخرى التي لها سالبيه كهربائية مساوية او اقل من السالبية الكهربائية للكاربون ويمكن تصنيفها الى عدة اصناف منها الكاربيدات الايونية والكاربيدات التساهمية وتحضر بالطرق التالية:

1 - اتحاد العنصر مع الكاربون عند درجات حرارية عالية أعلى من (2000)ْم .

2 – تفاعل اكاسيد العناصر مع الكاربون عند درجات حرارية عالية.

3- -تفاعل الفلز الساخن مع هيدروكاربون مناسب.

مركبات الكاربون مع الكبريت :-

وأهمها ثاني كبريتيد الكاربون CS_2 ويكون سائل عديم اللون متطاير وذو رائحة كريهة جدا ويحضر:

1 - من خلط الكبريت مع الفحم الحجري في وعاء حديدي عند درجة حرارة (900)ْم

2 - امرار خليط من الميثان والكبريت خلال هلام السليكا أو الامونيا بشكل عامل مساعد عند (600) °م .

مركبات الكاربون – نتروجين :-

واهمها سيانيد الهيدروجين HCN وهو غاز سام جدا ويحضر من:

1- يحضر صناعياً من تأكسد الامونيا و الميثان بوجود عامل مساعد مناسب .

2- يمكن مفاعلة الكاربون مع الهيدروجين والنتروجين مباشرة عند درجات حرارية عالية (أعلى من 1800°م) لتكوين سيانيد الهيدروجين .

المركب الثاني هو السيانوجين $(CN)_2$ ويكون غاز سام جدا ايضا وسميته مشابهة لسمية سيانيد الهيدروجين و رائحته تشبه رائحة اللوز المر ويحضر من تفاعل سيانيد النحاسوزمع كلوريد الحديديك :-

$$Cu_2(CN)_2 + 2\,FeCl3 \rightarrow CuCl + (CN)_2 + 2\,FeCl2$$