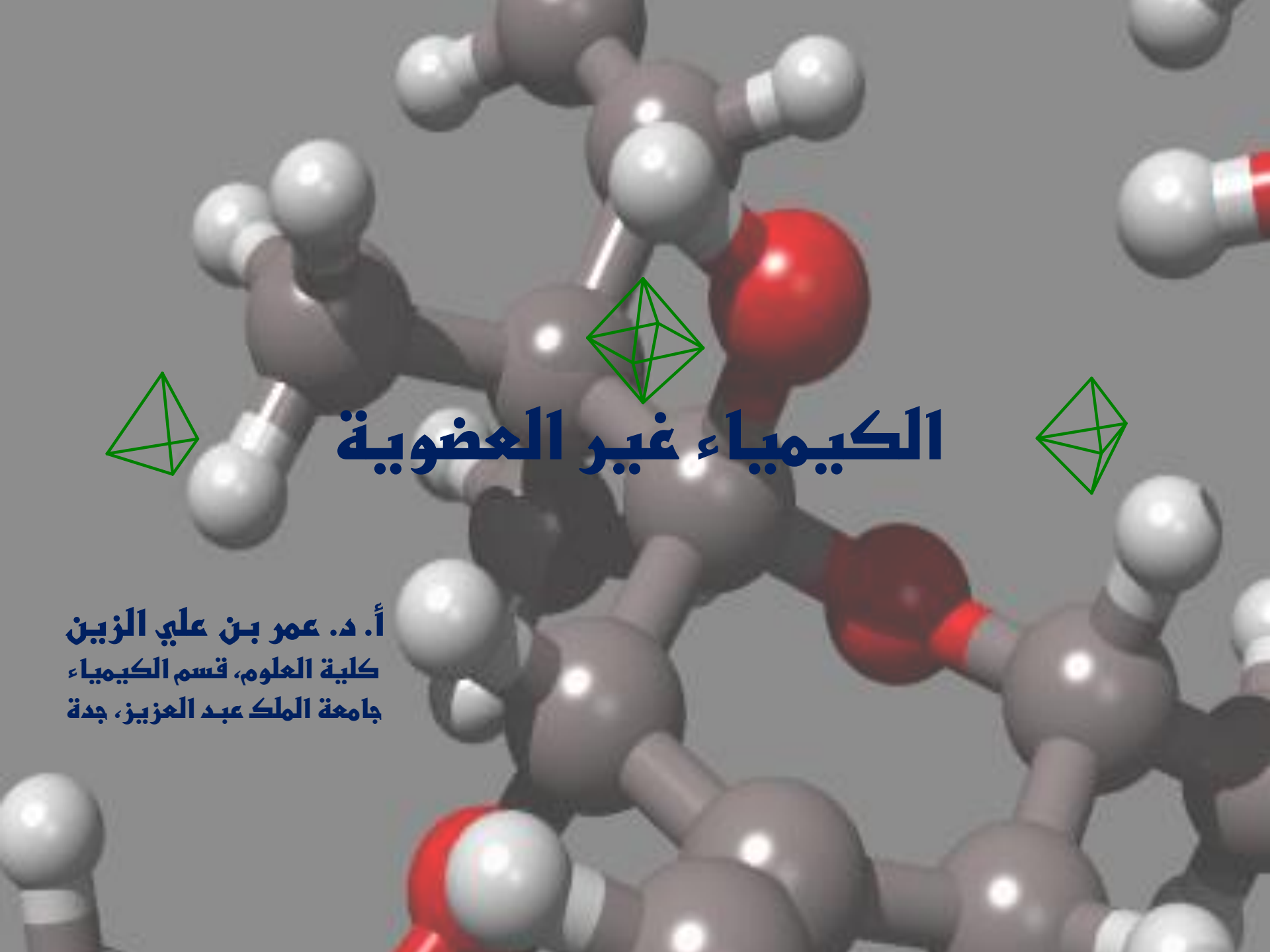
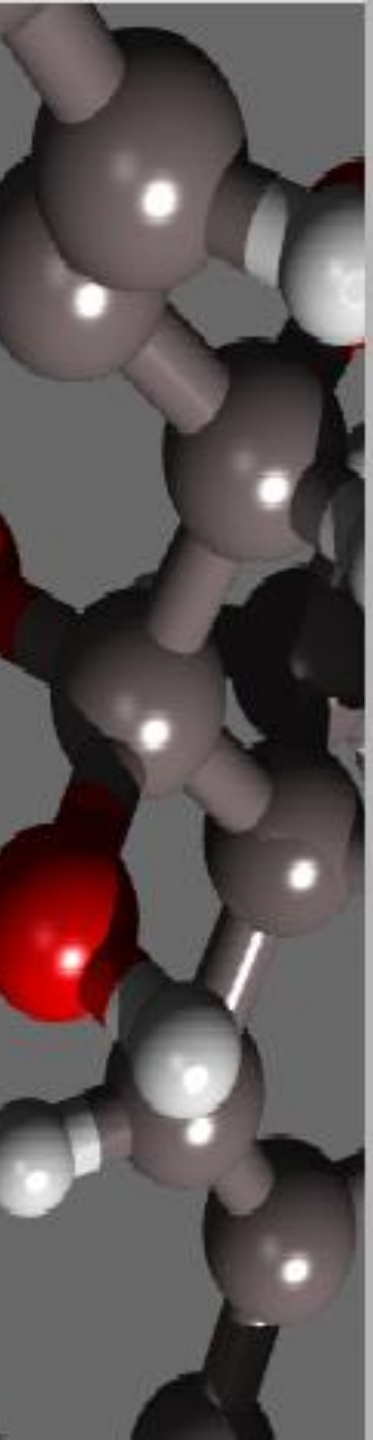


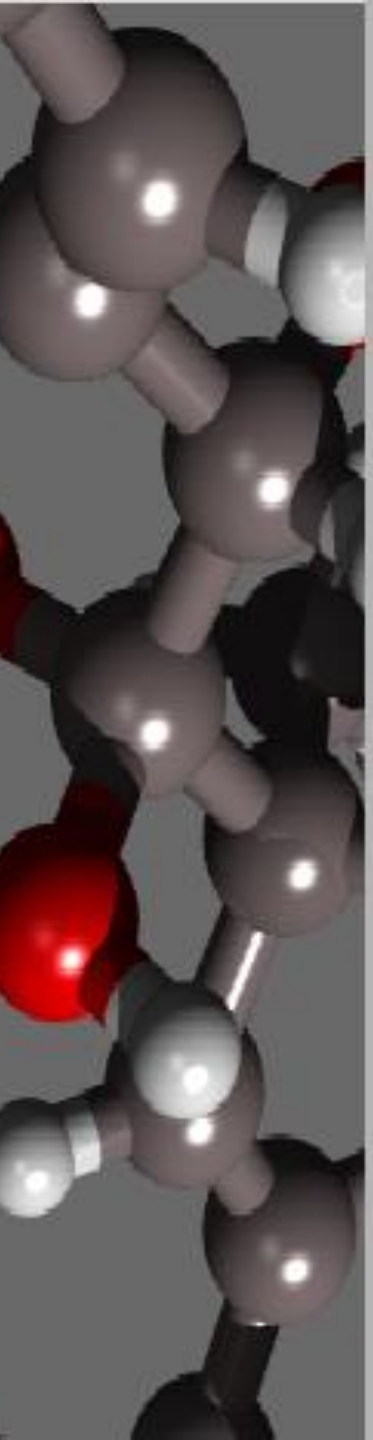
الكيمياء غير العضوية

أ. د. عمر بن علي الزين
كلية العلوم، قسم الكيمياء
جامعة الملك عبد العزيز، جدة



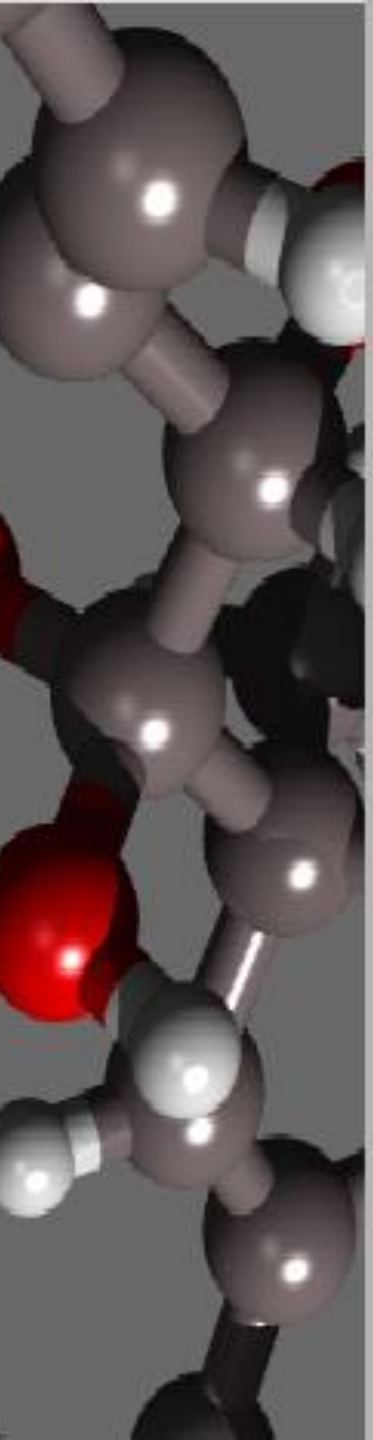
المجموعة السادسة عشرة
GROUP SIXTEEN

أ.د. عمر بن علي الزين



الأكسجين
Oxygen

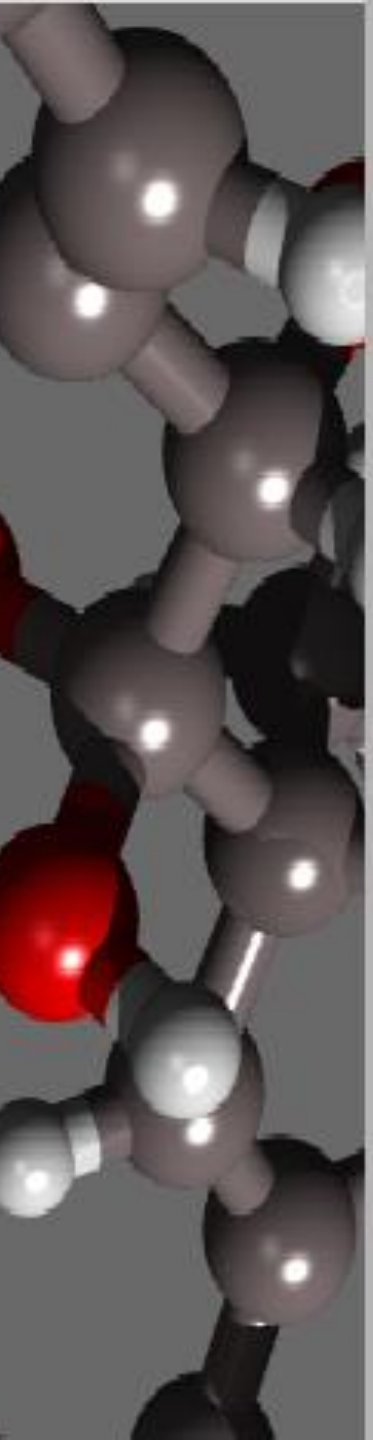
- يطلق على هذه المجموعة اسم مولدات النحاس chalcogen
- الأكسجين غاز أمم O_2 لا لون له ويشكل يممم٪ من مكونات الغلاف الجوي.
- الكبريت وهو عنصر لا فلزي أصفر اللون غير موصل للكهرباء (عازل).



- السلينيوم يستخدم بشكل واسع في التصوير الجاف xerography وهو المبدأ المستخدم في آلات التصوير المستعملة في المكاتب والبيوت، وتستخدم بعض مركباته كالسليندات في تلوين الزجاج.

- التيلوريوم وتقتصر استخداماته على عمل الإشابة وتلوين الزجاج وكحفاز (مع بعض المركبات الأخرى) في صناعة المطاط ، وللتيلوريوم خاصية غريبة بعض الشيء، فهو ضعيف التوصيل الكهربي ولكن إذا ما عرض للضوء أصبح جيد التوصيل.

- البولونيوم عنصر مشع وله عدة نظائر جميعها مشعة، ومن أهم استخداماته أنه يستخدم كمصدر للطاقة في الأقمار الصناعية satellites نظرا لتحلله الإشعاعي الطارد للحرارة عالي الطاقة.



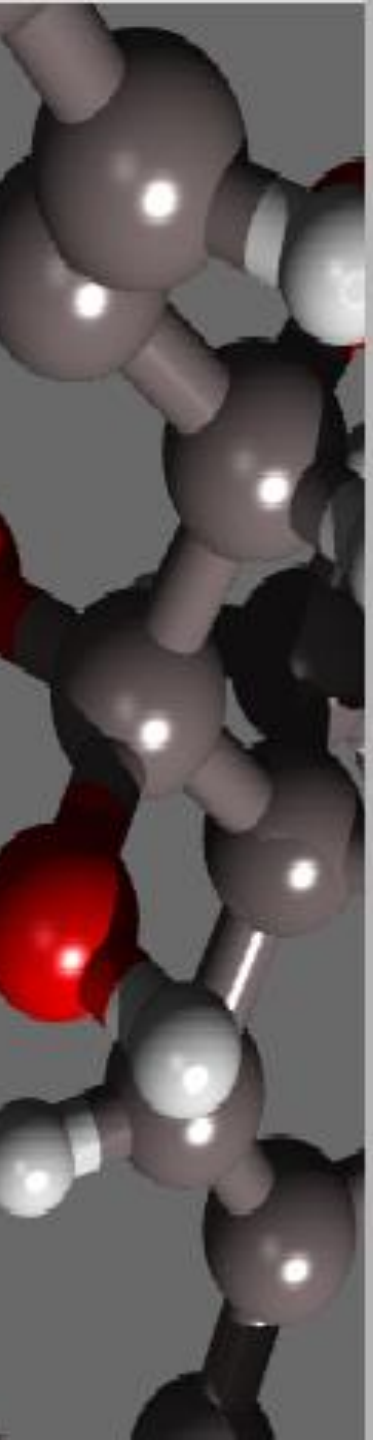
الخواص الطبيعية

Physical Properties

- حُضِّرَ الأكسجين العنصري لأول مرة عام □□□يمم وذلك بتسخين:

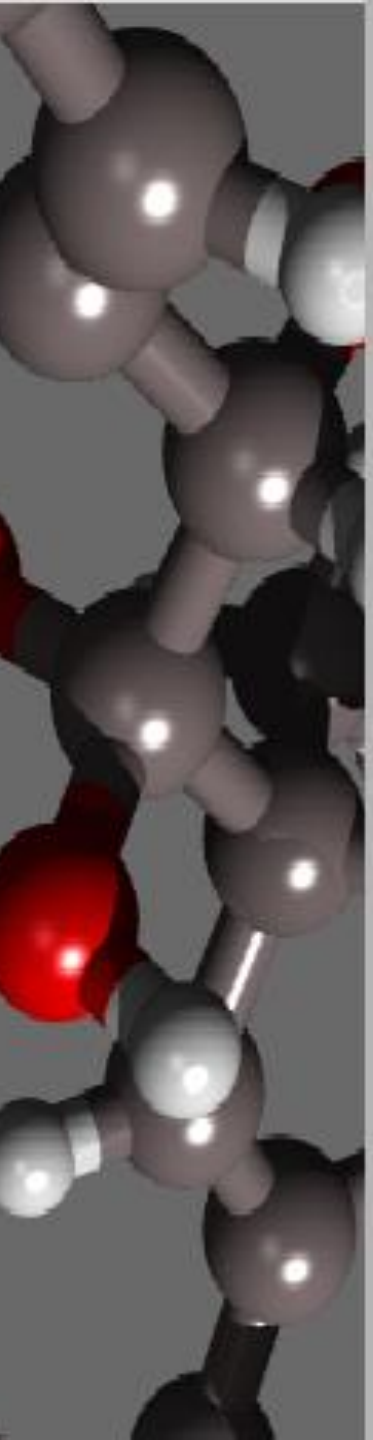
- بون أ□، مغ (ن أ□)مم، فمم ك أ□ ، بق أ
- Ag_2CO_3 , HgO $Mg(NO_3)_2$, KNO_3 ,

- مع خليط من يد□ ز أ□ ، من أمم ، MnO_2 , H_3AsO_4 واسماه الزاج الهوائي vitriol air ووصفه بأنه عديم اللون والطعم والرائحة.



يوجد الكبريت على صورته العنصرية في عديد من الرسوبيات الطبيعية.

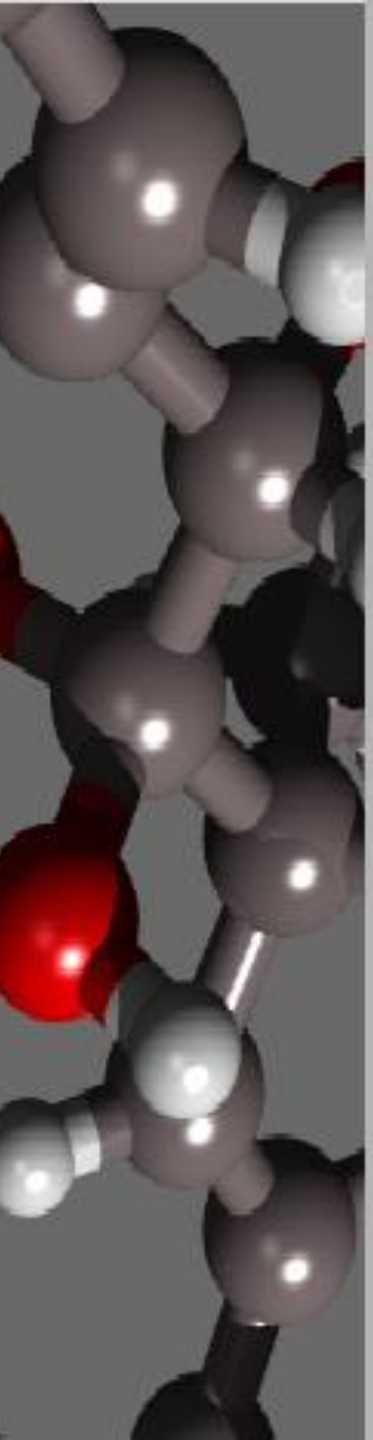
أول استخدام له كان لصناعة البارود gun powder وهو عبارة عن خليط من الكبريت ونترات الصوديوم ص ن أ $NaNO_3$ ومسحوق الفحم النباتي charcoal وكان ذلك للاستخدامات العسكرية في القرن الثالث عشر الميلادي.



- اكتشف التليريوم قبل السلينيوم بحوالي خمس وثلاثين عاما أثناء عملية التعدين في مناجم الذهب وكان قد اكتشف عام □□□يمم

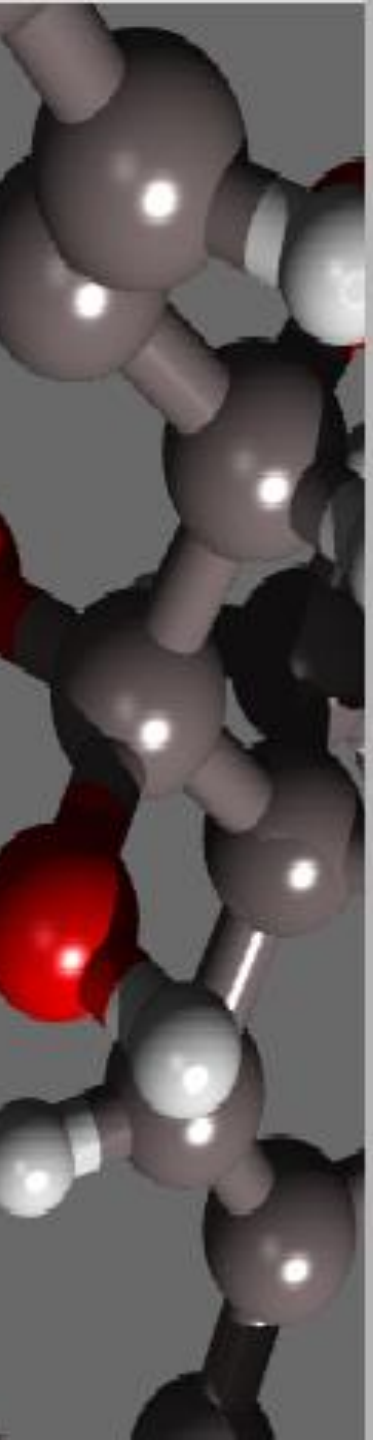
- أطلق عليه إسم فلز المشاكل حيث أن الخواص المتوقعة له لم يُتَمَكنْ من مشاهدتها وإثباتها.

- بعد أن اتضحت خواصه أُطْلِقَ عليه اسم تليريوم اشتقاقا من الكلمة اللاتينية tellus والتي تعني الأرض.



- اكتشف بعد ذلك السيلينيوم عام □يم□يم م واشتق اسمه من الكلمة اليونانية selene والتي تعني القمر.

- أخيرا كان دور البولونيوم والذي اكتشف عام □تم□يم م حيث فصلت كميات ضئيلة منه من أطنان من خام اليورانيوم مَثَلُهُ في ذلك مَثَلُ الراديوم.

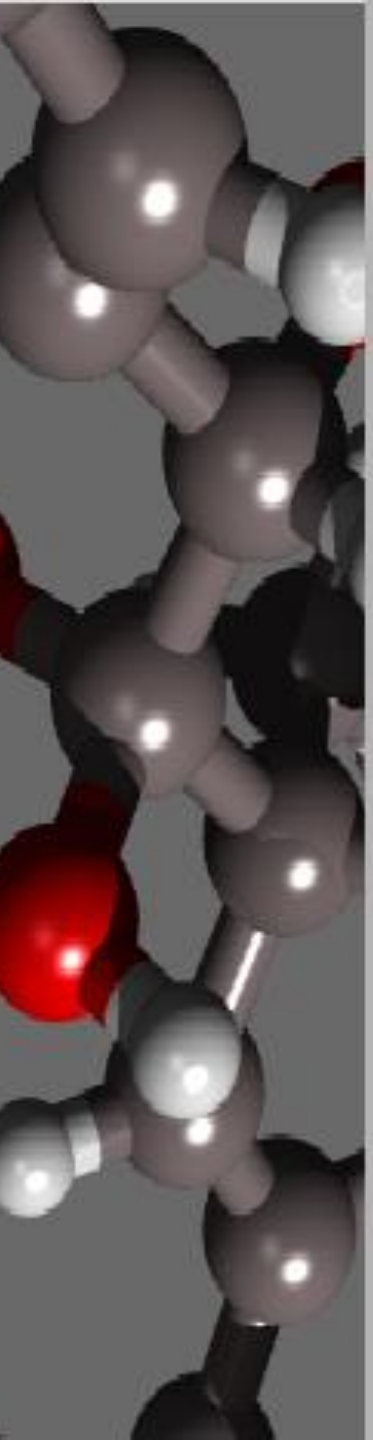


الخواص الكيميائية
Chemical Properties

- حالات الأكسدة الممكنة:

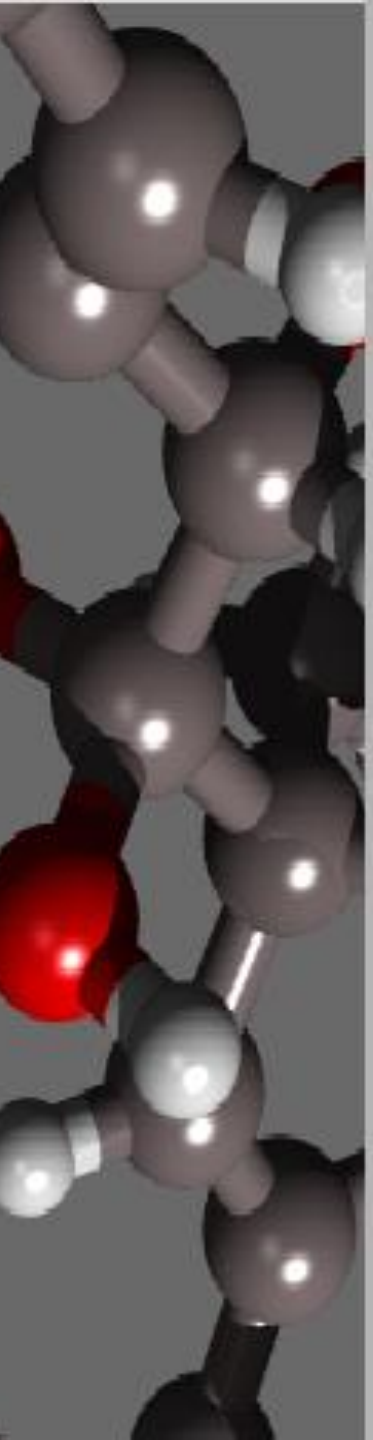
- التوزيع الكهربي هو ن س^{مم} ن ب $ns^2\ np^4$ والذي يُتَوَقّعْ منه إمكانية تحقيق حالات الأكسدة +□ ، +□ ، +مم ، –مم

- نبدأ بحالة الأكسدة الأخيرة –مم نجد أنه يمكن تحقيقها.



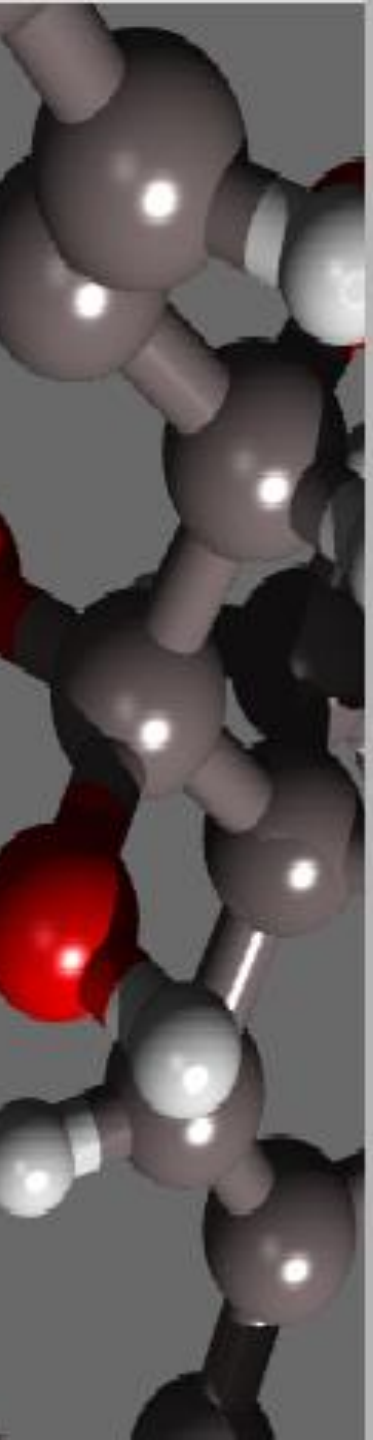
- يمكن تحقيق الأكسدة –مم بكلا النوعين من الترابط الكهيربي والتساهمي.

- نعرف أن الدالف –مم لهذه المجموعة شائع وذلك لأسباب ثلاثة:

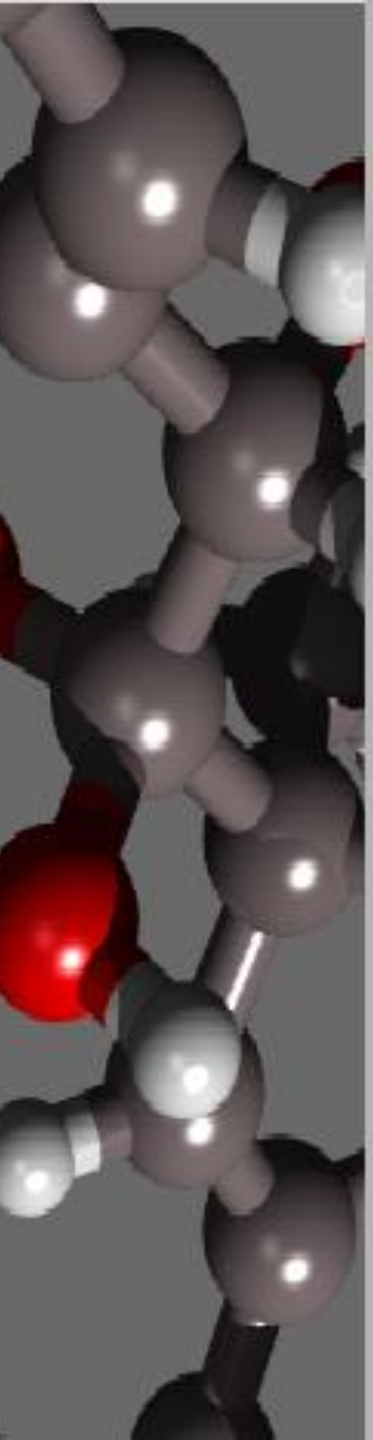


- يم.السالبية الكهربية للمجموعة السادسة عشرة أعلا من تلك للمجموعة الخامسة عشرة وهذا يعني أن قدرتها على تكوين دوالف سالبة أعلا.

- مم.لو قارنا جزيء الأكسجين بالنيتروجين لوجدنا أن الأكسجين يحتوي على رابطة مضاعفة ثنائية بينما رابطة النيتروجين مضاعفة ثلاثية، وتفكيك الرابطة الثنائية يتطلب كما من الطاقة أقل وعليه فإننا بحاجة إلى طاقة شبكية أقل في حالة دالف الأكسجين السالب عنه للنيتروجين وبذلك يمكن تحقيق تكوين دالف الأكسجين السالب بسهولة أكبر منها في حالة النيتروجين.

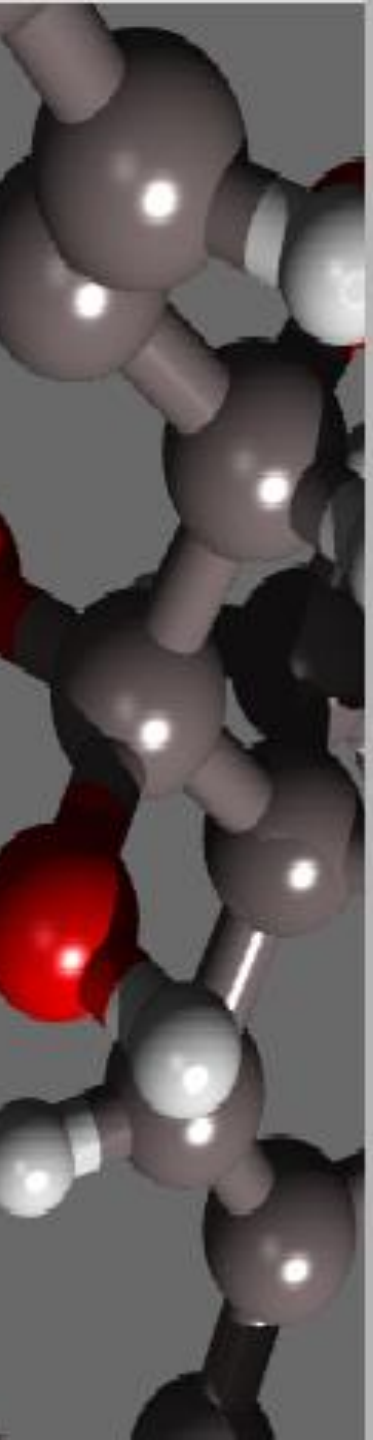


- في حالة المجموعة السادسة عشرة فإننا بحاجة إلى تكوين الدالف –مم للوصول به إلى تركيب أقرب غاز نبيل بينما نحتاج إلى تكوين الدالف –□ بالنسبة للمجموعة الخامسة عشرة والحالة الأولى تتطلب شراهية كهربية أقل منها في الحالة الثانية (تفاعل ماص للحرارة ، endothermic) وهذا يعني سهولة تكوين الدالف –مم مقارنة بالدالف –□ لأنه ليس بحاجة إلى طاقة شبكية (أو طاقة تميه) عالية.□

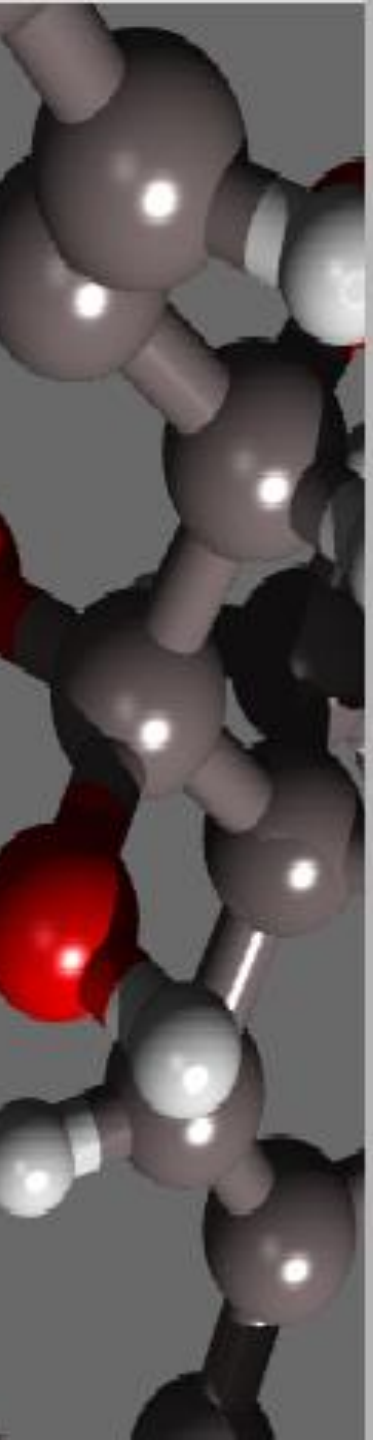


- بناء على الأسباب سالفة الذكر فإن أمم- O^{2-} يستطيع تكوين مركبات مع شريحة كبيرة من دوالف الفلزات ويتساوى في ذلك الفلزات صغيرة وكبيرة الحجم.

- أما بالنسبة لبقية أفراد المجموعة وهي الكبريت والسلينيوم والتليريوم فإنه بإمكانها تحقيق الوصول إلى الدالف –مم المستقل discrete -2 ions ، ولكن بمحاذير.

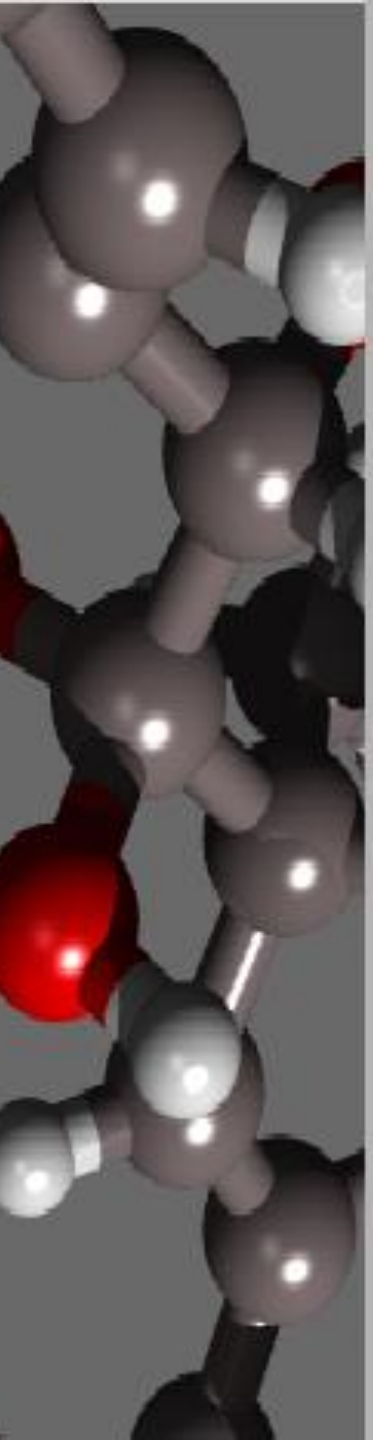


❖نظرا لزيادة حجم الذرات كلما اتجهنا إلى أسفل المجموعة وانخفاض الطاقة الشبكية للمركب فإن الدالف –مم المستقل لبقية العناصر يمكن تحقيقه بالارتباط بدوالف فلزية موجبة كبيرة الحجم مثل السيزيوم سز$^{+}$ ، Cs^{+} فالطاقة اللازمة لتكوين سز$^{+}$ ، Cs^{+} منخفضة وحجمه كبير يتلاءم وحجم الدوالف السالبة –مم أو بمعنى آخر فإن النسبة (سز$^{+}$ / ع$^{مم-}$ ، Cs^{+} / E^{2-}) قريبة من الواحد الصحيح.



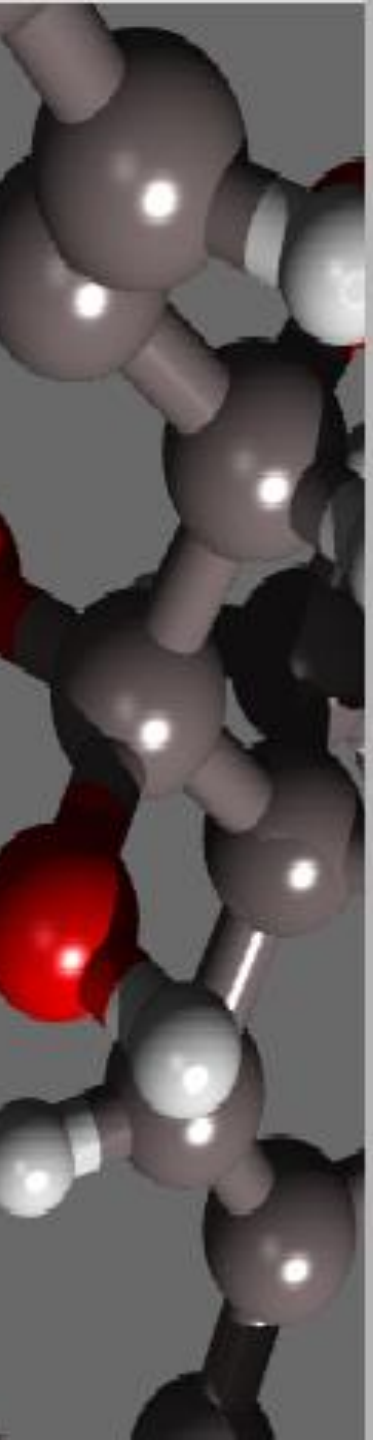
- أما بقية حالات الأكسدة فإن حالة الأكسدة +□ (ع□$^{+}$ ، E^{6+}) لا يمكن تحقيقها.

- يلاحظ أنه كلما كبر حجم الدالف كلما كانت قدرته على الاستقطاب أقل وهذا يعني أن الترابط سيكون بصفة أساسية كهربيا وليس تساهميا.



- ولكن لماذا هذا الاختلاف في حالات الأكسدة بين العناصر.

- لو أمعنا النظر في التوزيع الكهربي للفلك الخارجي (فلك التكافؤ) وهو في حالة الدرك لوجدناه ن س^{مم} ن ب^{مم} ن ب^{يم} ن ب^{يم} ns^2 np^2 np^1 np^1 وهذا التوزيع يسمح فقط برابطتين تساهميتين (+مم) أو رابطتين كهربيتين (–مم).

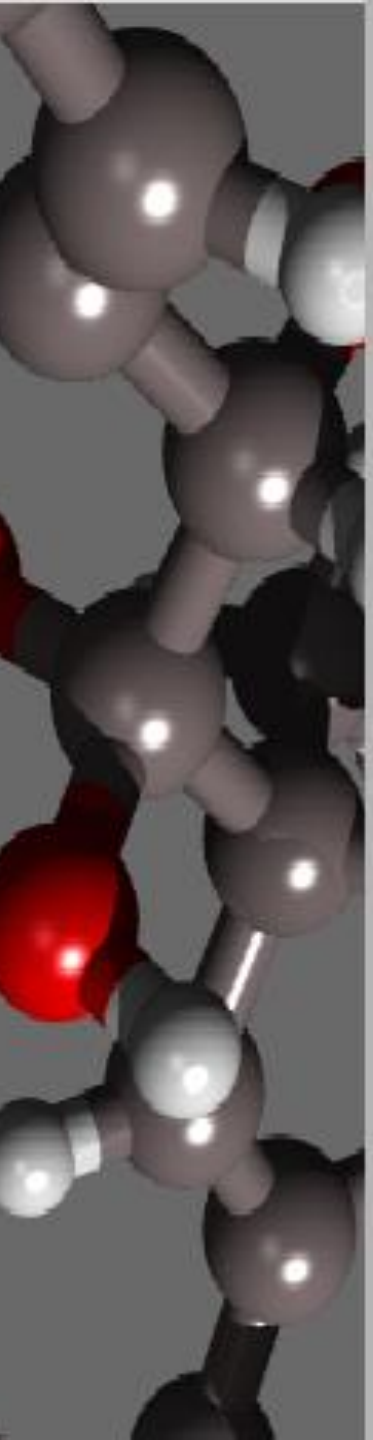


- أما حالتي الأكسدة الأخرى (+□ ، +□) فإنهما يتطلبا ترقية واحد أو اثنتين من الكهيربات أي الأنتقال من حالة الدرك إلى حالة الإثارة الأولى والثانية على التوالي وهذا يتطلب طاقة.

- ففي حالة الأكسدة +□ يرقى أحد الكهيربين من ألفلك ب P إلى ألفلك د d فتتكون حالة الإثارة الأولى first excited state

- ن س^{مم} ن ب^{يم} ن ب^{يم} ن ب^{يم} ن د^{يم}
- nd^1 ns^2 np^1 np^1 np^1

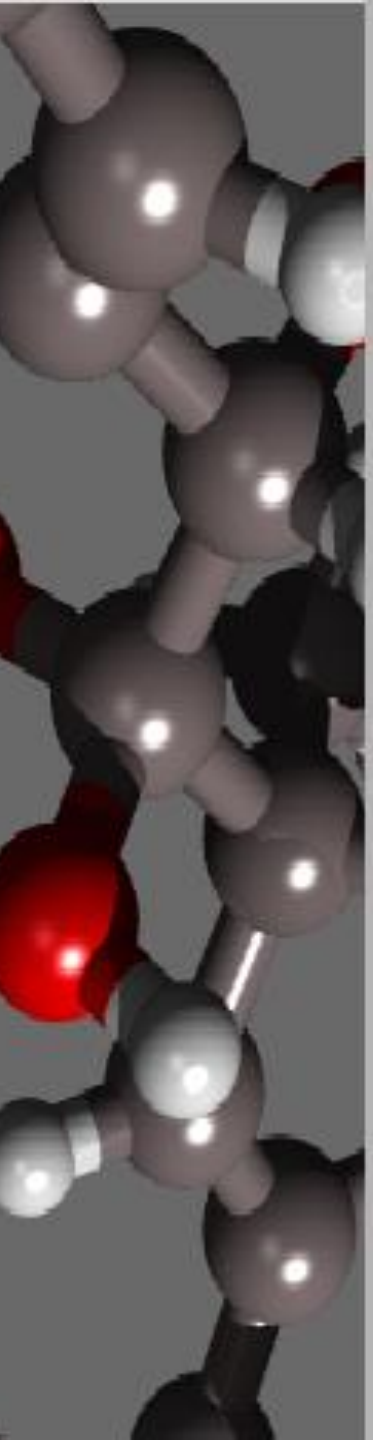
- فتصبح لدينا أربع أفلاك مهجنة بها أربع كهيربات مفردة جاهزة لتكوين أربع روابط.



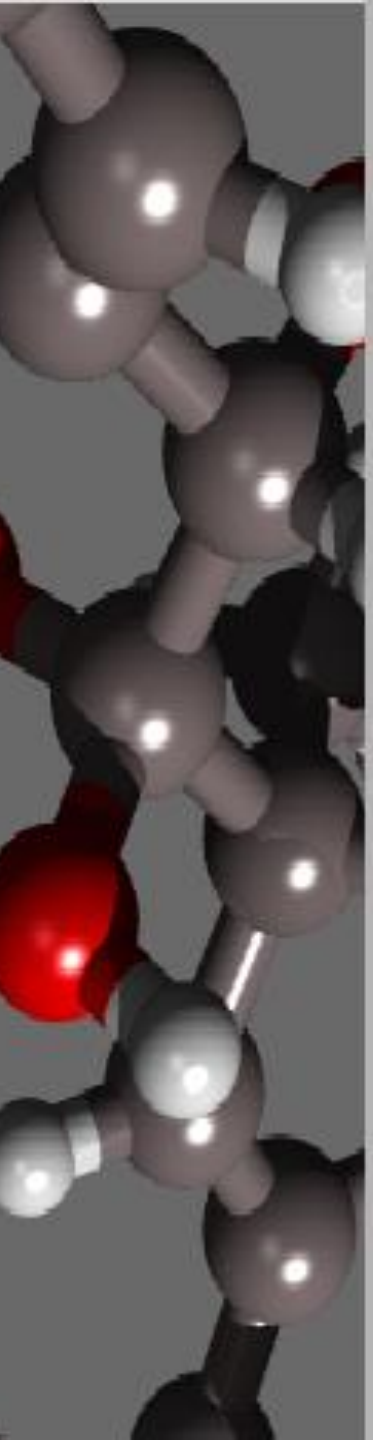
- في حالة الأكسدة +□ فإن العنصر بحاجة إلى ترقية أحد الكهيربين من ألفلك س s إلى ألفلك د d فنصل بذلك إلى حالة الإثارة الثانية second excited state

- ن س يم ن ب يم ن ب يم ن ب يم ن د يم ن د يم
- $ns^1\ np^1\ np^1\ np^1\ nd^1\ nd^1$

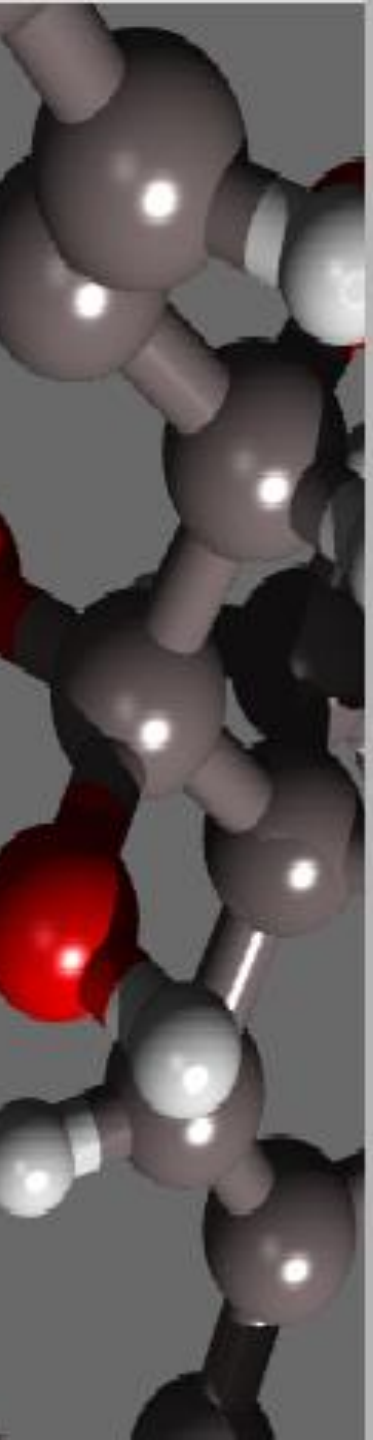
- بهذا يصبح لدى العنصر ست أفلاك مهجنة بست كهيربات مفردة ومهيأة لتكوين ستة روابط.



❖عندما نتحدث عن حالة الأكسدة +□ هناك عامل مهم يجب أن لا نُغْفِلَهُ آلا وهو الازدحام الفراغي steric hindrance حول الذرة المركزية فكلما كبر حجم المتصلة ligand كلما ازدادت حدة الازدحام وازداد التنافر بين المتصلات، فعلى سبيل المثال المركب كب فل□ ، SF_6 معروف بينما كب كل□ ، SCl_6 غير معروف.



❖بالنسبة لدور عناصر المجموعة السادسة عشرة كأحماض أو قواعد لِوِسْ فإن الأكسجين لا يمكن له بأي حال من الأحوال أن يقوم بدور حمض لِوِس وذلك لعدم وجود فلك شاغر يستطيع أنَ يستقبل فيه زوجان من الكهيربات، أما قيامه بدور قاعدة لِوِس فحدث ولا حرج، ومن جهة أخرِيِ فإن بقيةَ عناصر المجموعة يمكنها القيام بِدوْرَي حمض وقاعدة لِوِسْ في حالتي الأكسدة +مم ، + وذلك لتوفر الأفلاك الشاغرة والكهيربات الجاهزة للترابط.



❖ كب كل□ + كل□ ← كب كل□ + كل⁻

❖ قاعدة لِوِس

❖ $SCl_2 + Cl_2 \rightarrow SCl_3 + Cl^-$ ❖

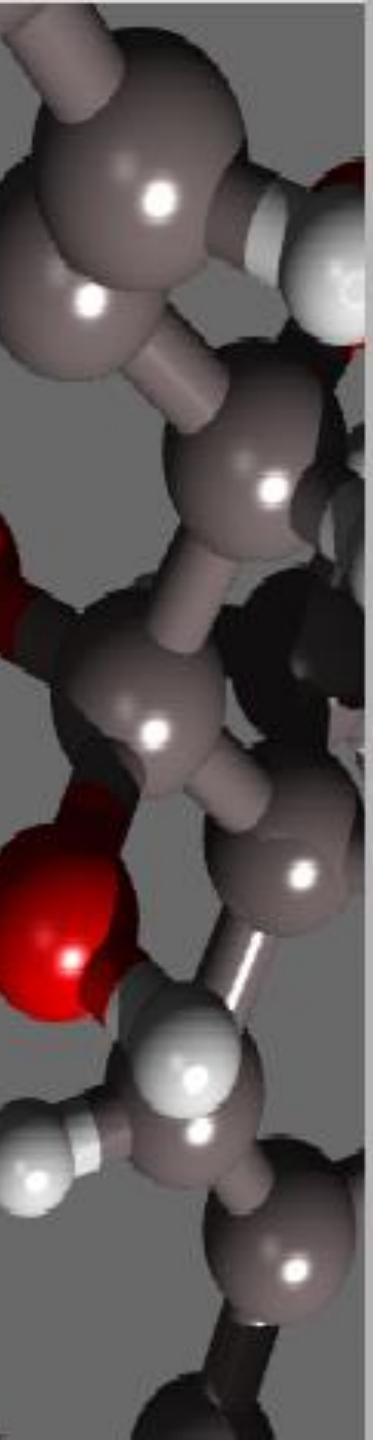
lewis base ❖

❖ كب فل□ + فل⁻ ← كب فل□⁻

❖ حمض لِوِس

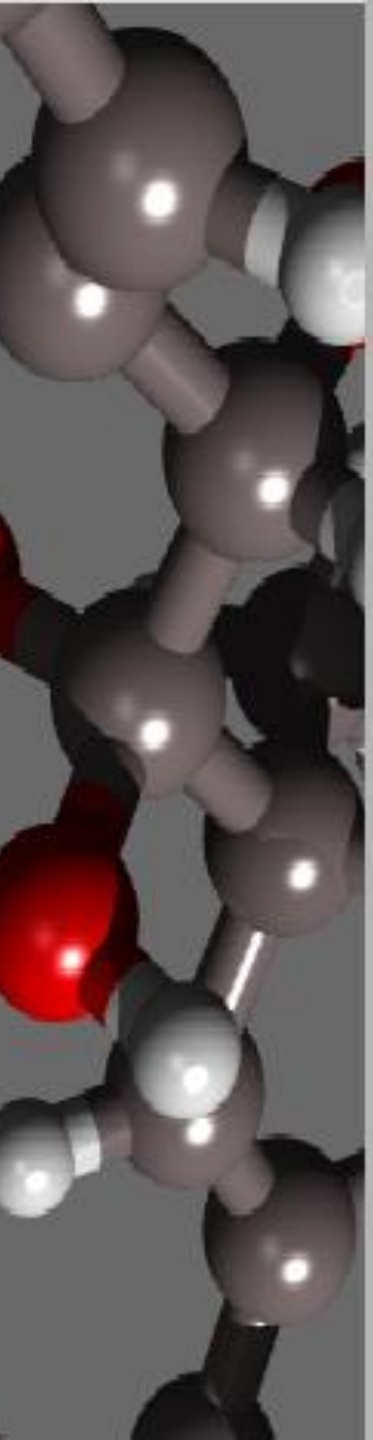
❖ $SF_4 + F^- \rightarrow SF_5^-$ ❖

Lewis acid ❖



- في حالة الأكسدة +□ فإنه لا يوجد أزواج من الكهيربات الحرة على الذرة المركزية لذا فإنها لا تستطيع أن تلعب دور قاعدة لِوِسْ.

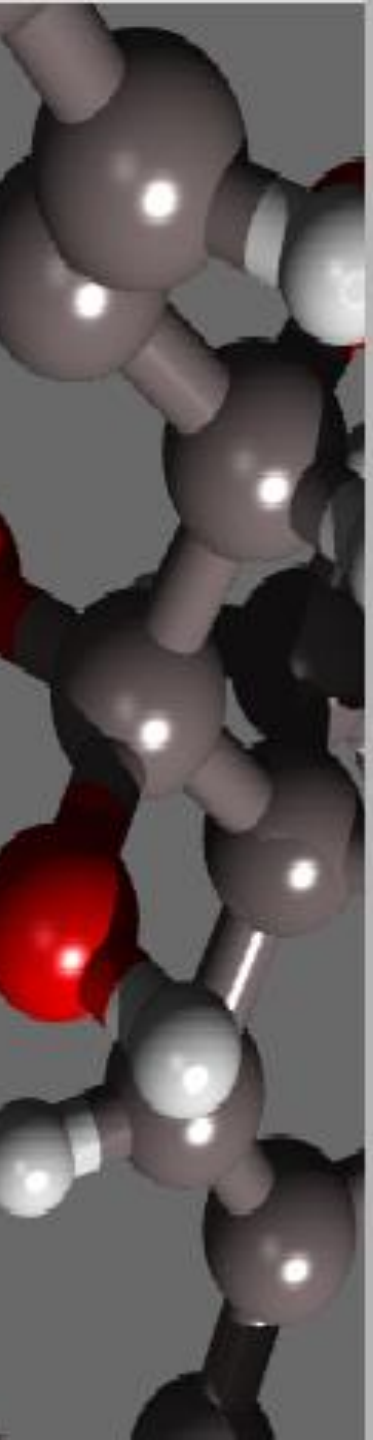
- من ناحية أخرى فإن ازدحام المتصلات (ست متصلات) حولها لا يؤهلها للقيام بدور حمض لِوِسْ رغم وجود أفلاك شاغرة بها.



❖تُتَابِعْ ظاهرة التسلسل مسيرتها في هذه المجموعة ونجدها مماثلة للمجموعة التي قبلها فيكون ترتيبها:

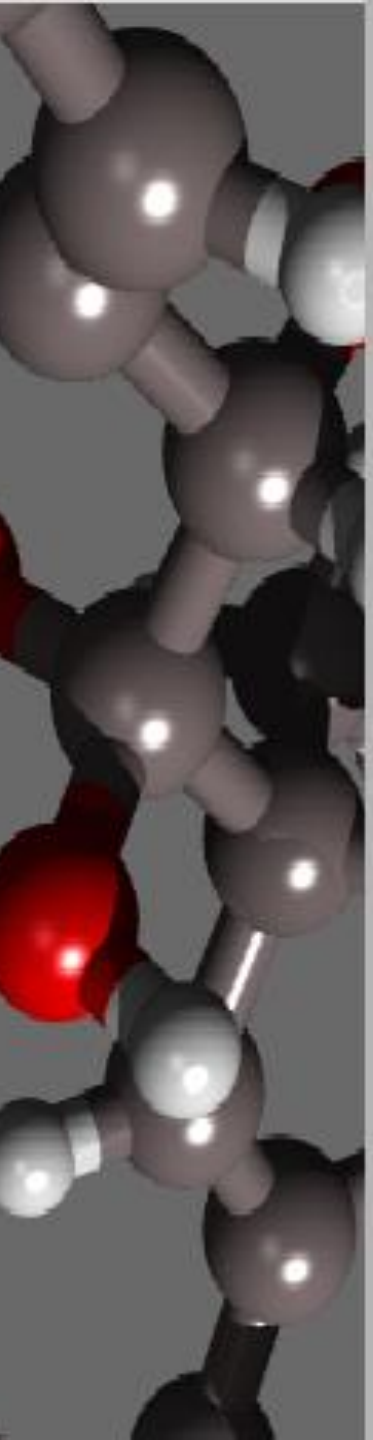
❖أ □ كب □ سل □ ثل □ بل

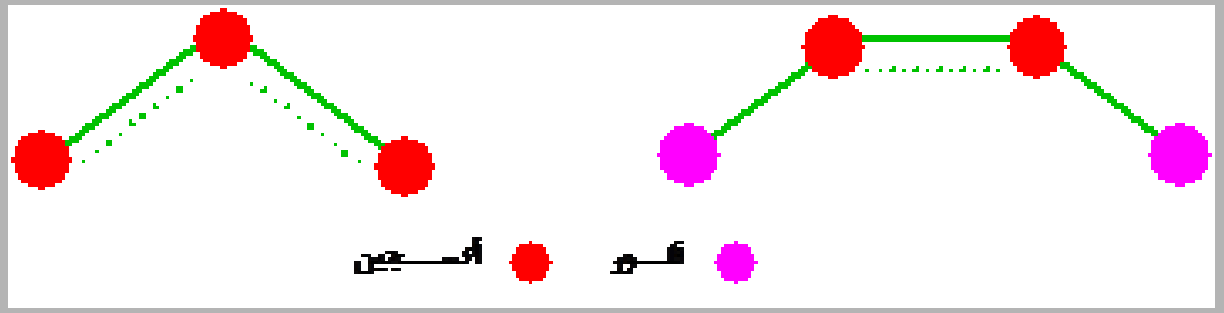
❖ O < S > Se > Te > Po

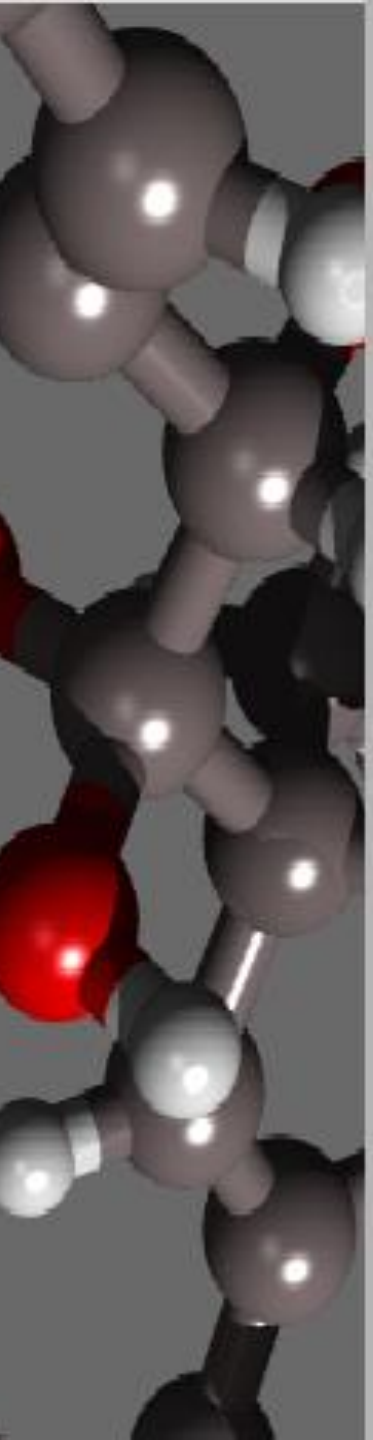


- تأتى عدم قدرة الأكسجين في تكوين سلاسل طويلة من ضعف رابطته الأحادية أ – أ ، O-O وذلك بسبب التنافر الشديد فيما بين الأزواج الحرة.

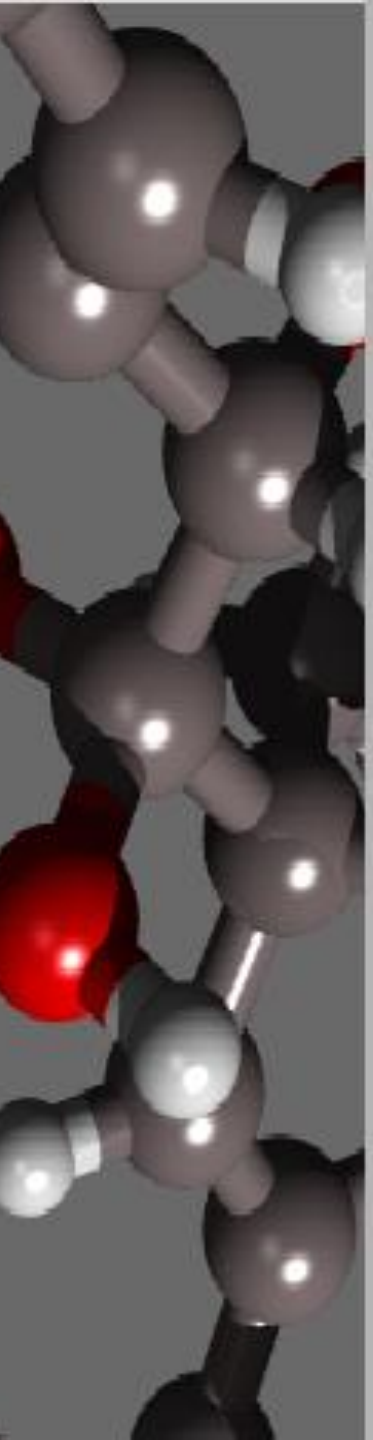
- ظاهرة التسلسل في الأكسجين محدودة ويُمَثِّلُها أمم ، أ (أوزون) ، يدمم أمم ، أمم فلمم ، أ فلمم (يتفكك عند درجة حرارة –يم مْ)، O_2F_2 , H_2O_2 , O_3 , O_2 O_4F_2 ويبقى في سلسلته قدر من الرابطة المضاعفة (باي ، π).







- يُكَوِّنْ الكبريت سلاسل متعددة بعضها المفتوح وبعضها الحلقي مثل كب□ ، S_8 .
- تبلغ طاقة رابطته الأحادية ممبم,□ين كيلو سعر /جزيء فهي رابطة قوية.
- تقل قدرة العناصر بعد الكبريت على التسلسل وذلك لضعف الرابطة الأحادية مثلا سل – سل Se - Se تبلغ يم,يم□ كيلو سعر / جزيء ثم تتناقص للتليريوم والبولونيوم.



❖ يد$_2$ كب$_n$ ن = 6 – 1

❖

H_2S_n n = **1 - 6**

❖ يد$_2$ سل$_n$ ن = 3 – 1

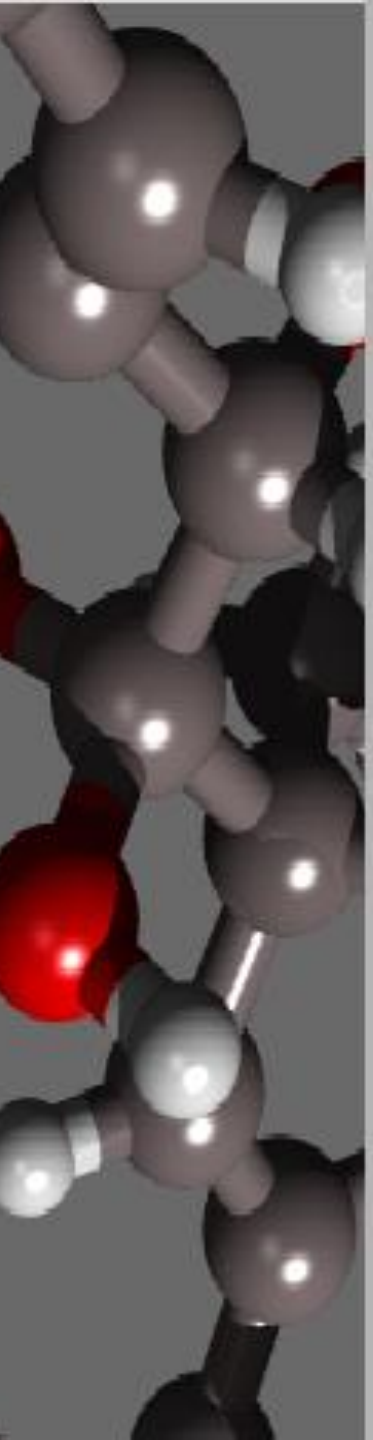
❖

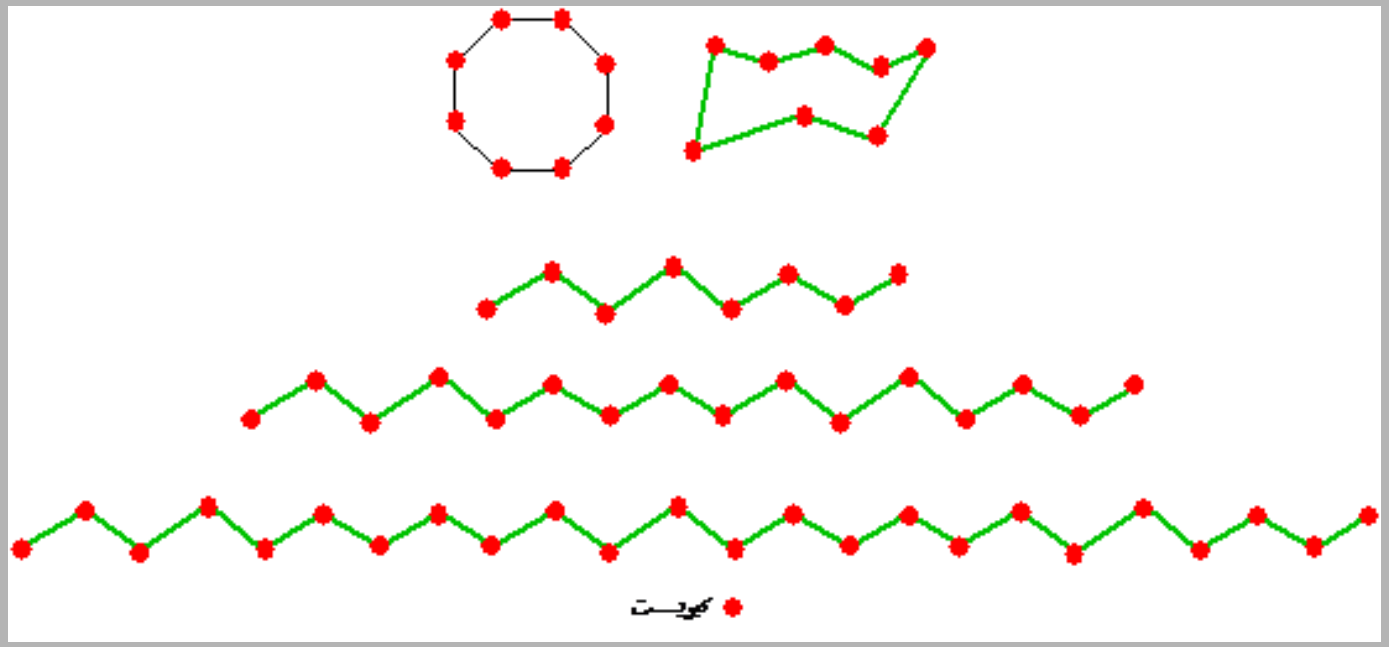
H_2Se_n n = **1 - 3**

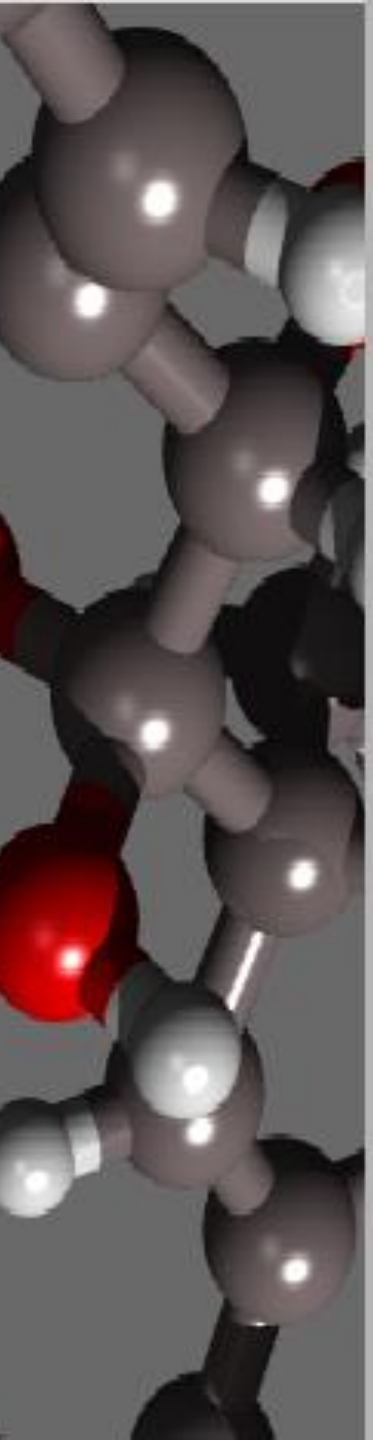
❖ يد$_2$ ثل$_n$ ن = 2 – 1

❖

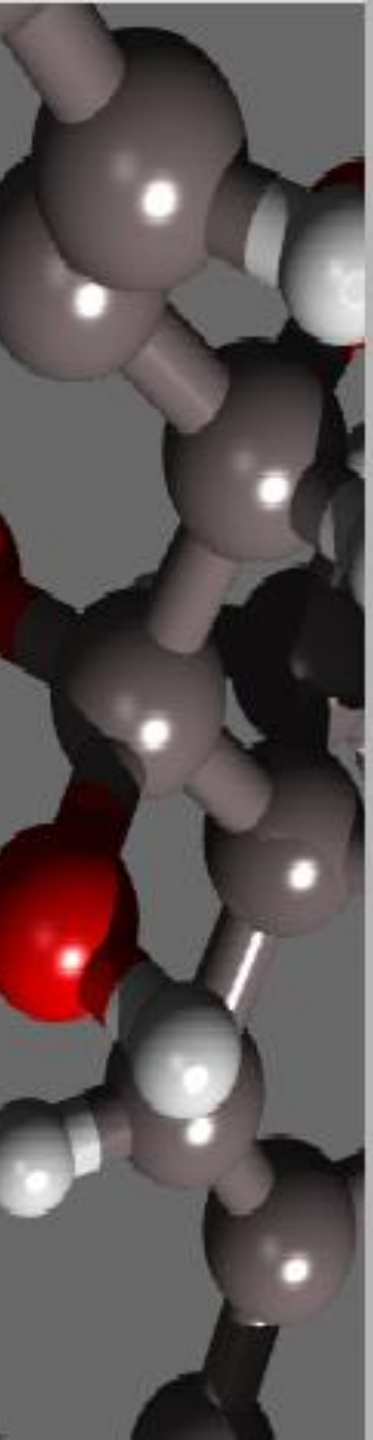
H_2Te_n n = **1 - 2**

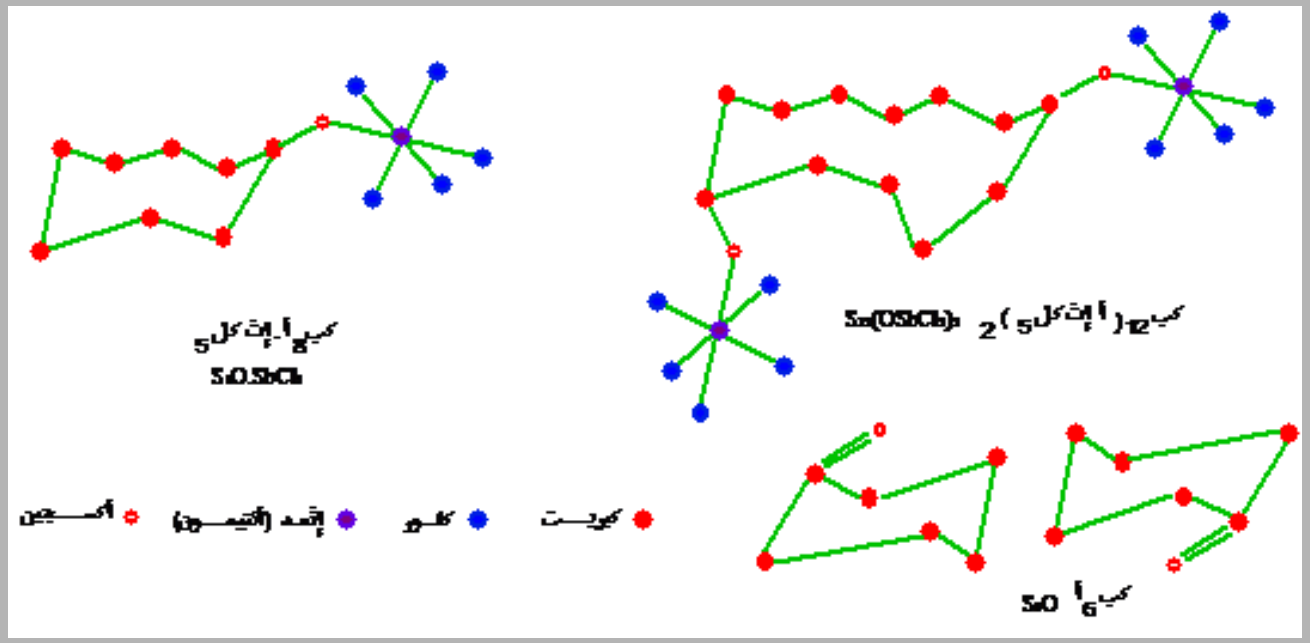


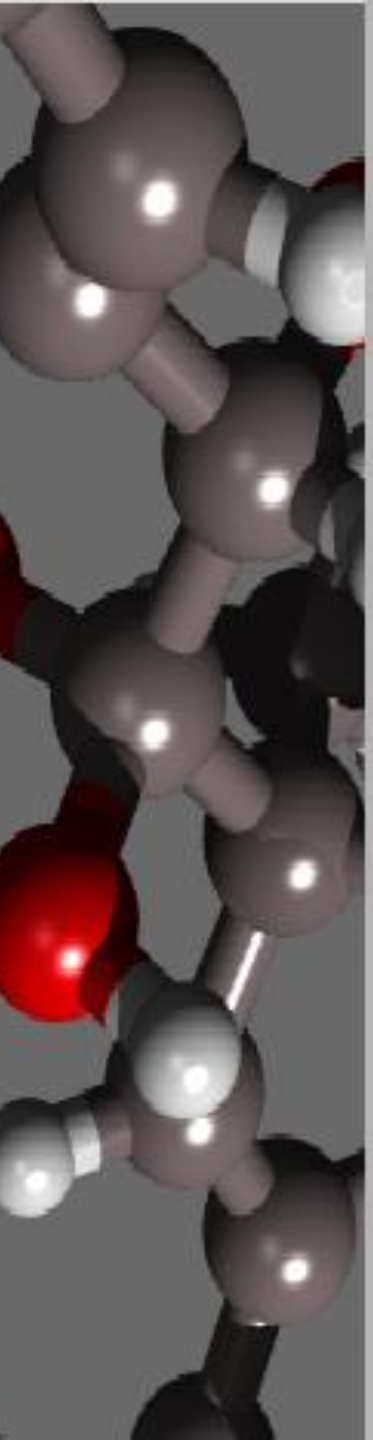




❖أكاسيد هذه المجموعة كثيرة ومختلفة البناء باختلاف العنصر وهو ما يعكس قوة الرابطة المضاعفة ع = أ E=O مقارنة بالرابطة الأحادية ع – أ ، E-O.




كربون
كلور
إنتمد (أنتيمون)
أكسجين

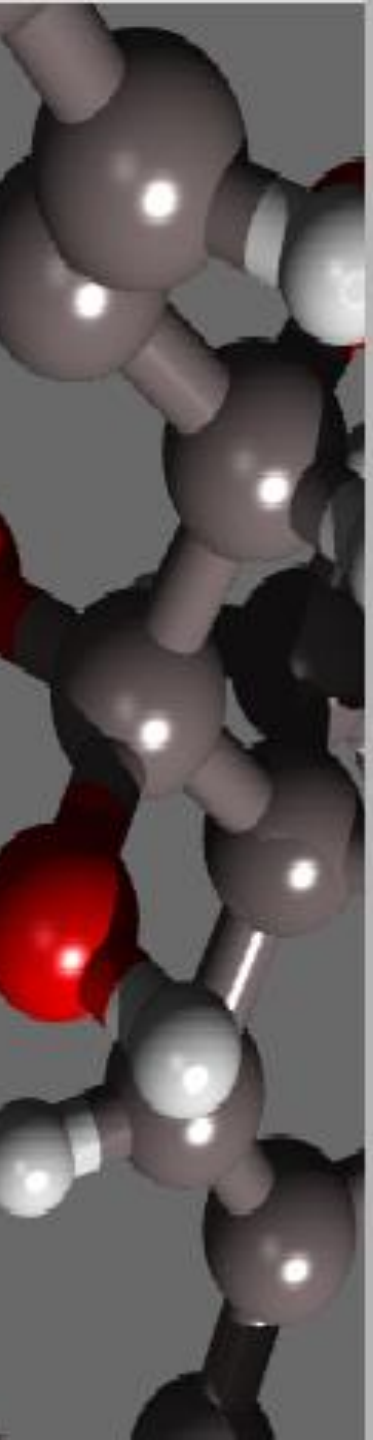


الدور الحيوي
Biological Role

- عناصر هذه المجموعة تبدأ بعنصر أودع الله فيه كثيرا من أسرار الحياة فبدونه لا تتم الدورة التنفسية.

- إذن فلا حياة بدونه وهو أحد ذرات الماء الثلاث (نسبته في الماء يم□,□□ ٪).

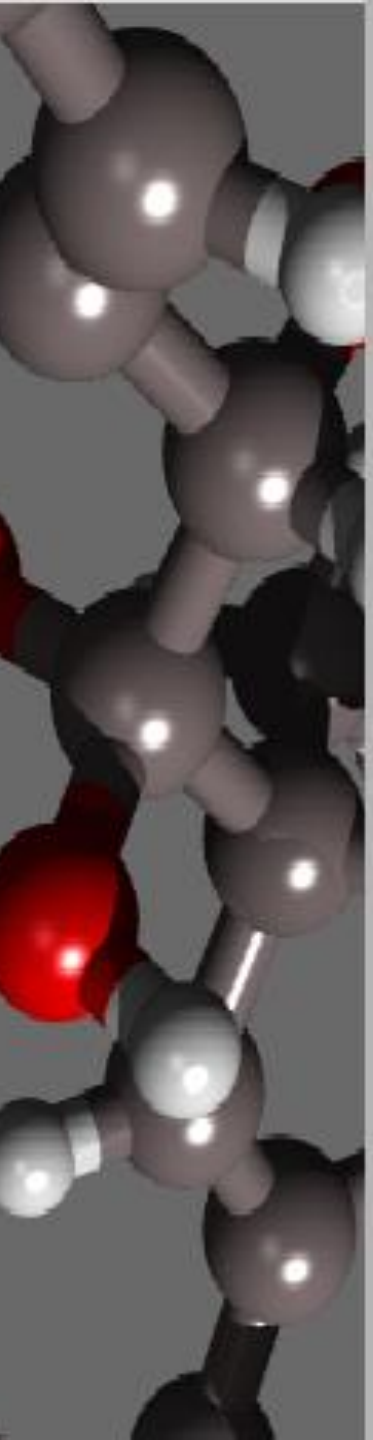
- جسم الكائن الحي وفي مقدمته الإنسان يسبح في محيط من الماء.



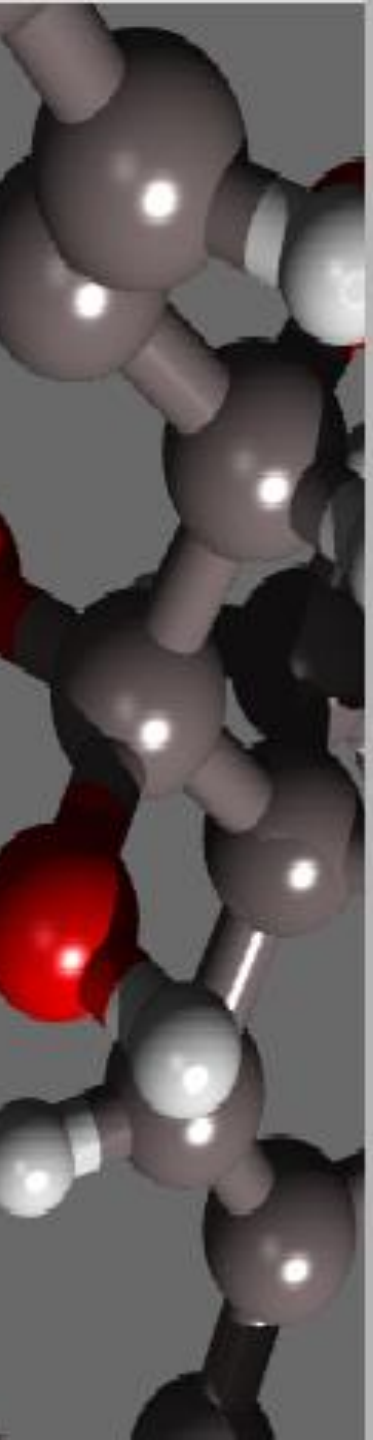
- يشارك الأكسجين في كثير من المركبات الكيميائية الحيوية وفي مقدمتها الحمض النووي (DNA).

- لا يعرف للأكسجين سمية بأي حال من الأحوال.

- قلة تركيز الأكسجين تؤدي إلى الاختناق ، لذا يجب على الإنسان أن لا ينام بالليل في غرفة محكمة الإغلاق مع نبات لمدة طويلة لأن كليهما يتنفس الأكسجين.

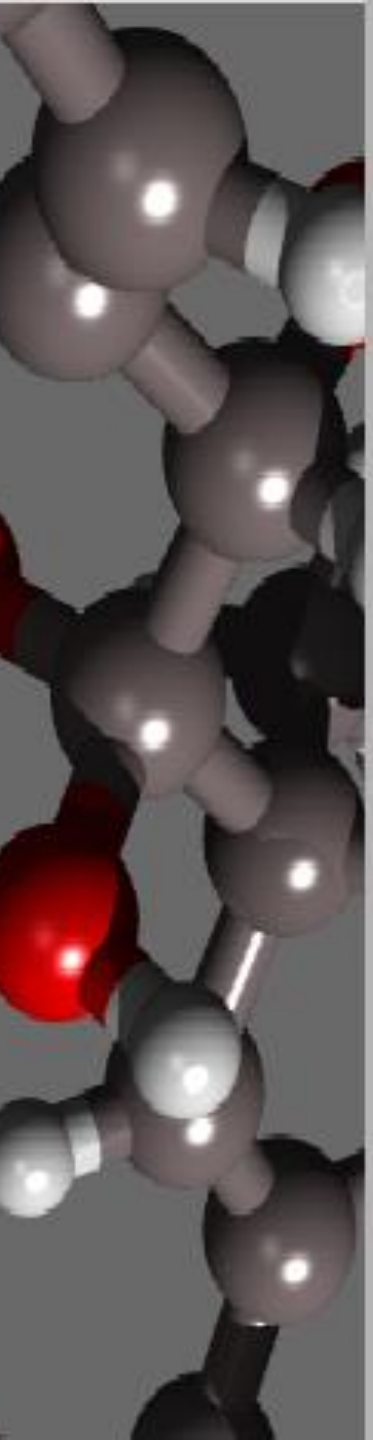


- وجود الأكسجين بتراكيز عالية مع ارتفاع درجة الحرارة وسرعة مناسبة للرياح قد يكون سببا مباشرا في اشتعال الغابات والتي كثيرا مانسمع أو نقرأ عن حدوثها في أمريكا وأوروبا.



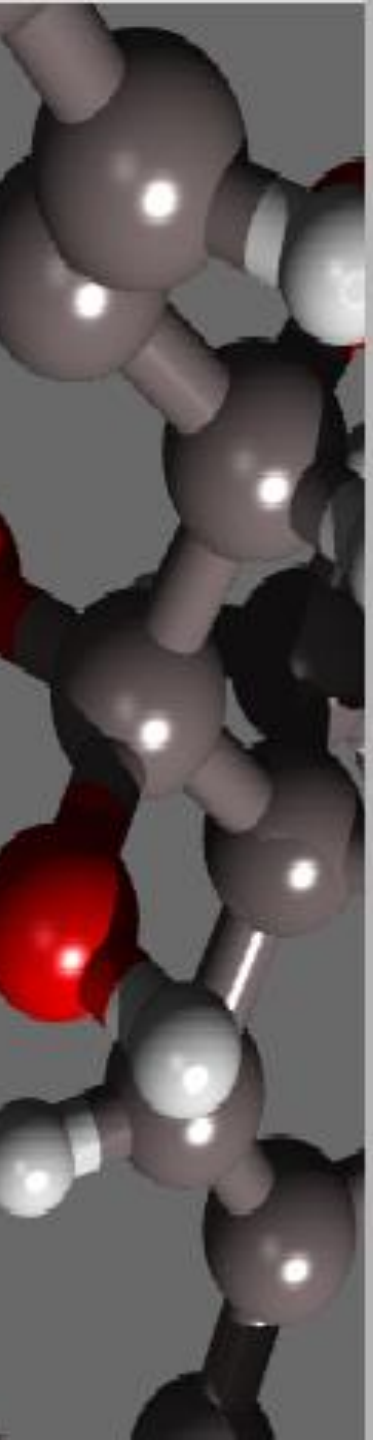
الأوزون Ozone

- لكن الأوزون (أ□ ، O_3) سام لما له من قوة أكسدة كبيرة.
- فلو زاد تركيزه في الغلاف الجوي السفلي لكان ضرره جسيما على جميع الكائنات الحية.
- عند تراكيزه المنخفضة (حوالي ممبم.بم ج ف م) ليس له ضرر ، أما إذا زاد تركيزه واصبح ين,يم – مم ج ف م فإنه خلال ساعتين من التعرض له قد يحدث التهابا في العينين والحلق والرئتين وقد يؤدي إلى شلل فى القدرة الذهنية.
- أما التراكيز الأعلا من ذلك فتأثيرها غير معروف تماما ولكن يعتقد أنها تسرع كثيرا من نمو الأورام السرطانية.



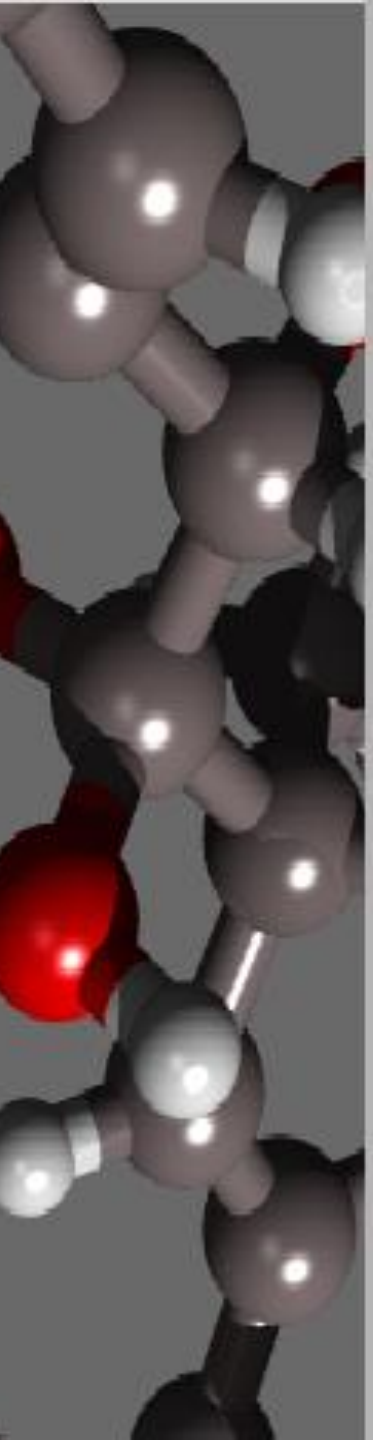
- كيف يتكون غاز الأوزون وأين وكيف يكون بإمكانه أن يقي الكائنات الحية على الكرة الأرضية؟

- يتميز الغلاف الجوي الأول Stratosphere (يميم – بمين كم فوق سطح الأرض) باحتوائه على كمية كبيرة من الأوزون، حيث أن تركيزه حوالي □بم.بم ج ف م (أي □بم.بم جزء من مليون جزء من الهواء).



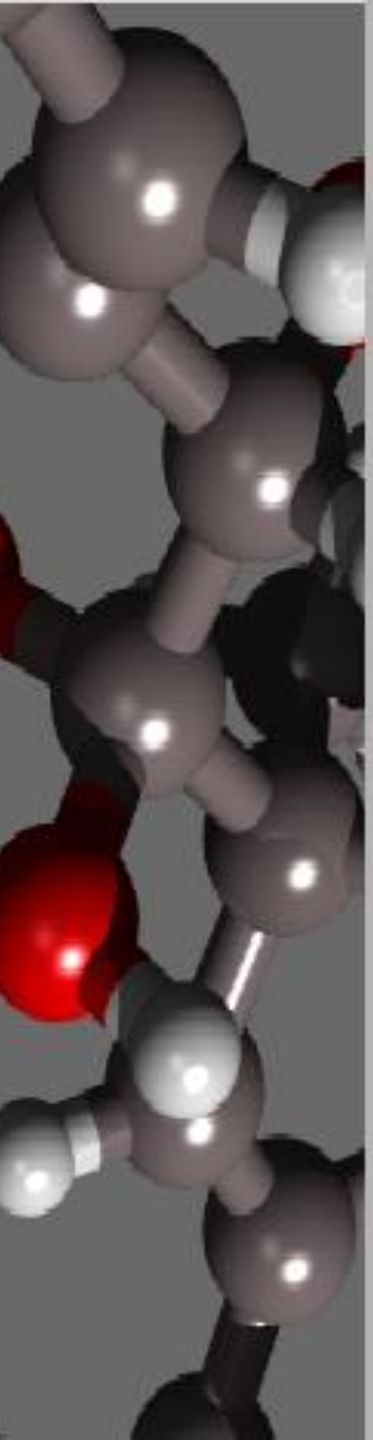
❖في الغلاف السفلي Troposphere إلى حوالي بميم ج ف م

❖وفي الغلاف العلوي الأول Mesosphere على ارتفاع يتراوح ما بين ينمم – بم كم.



- يتكون الأوزون في عملية كيميائية من خطوتين تتم بمساعدة الأشعة فوق البنفسجية.

- تساعد الأشعة فوق البنفسجية على انشطار جزيء الأكسجين إلى ذرتين، تتحد إحداهما مع جزيء أكسجين ليكونا معا جزيئا واحدا من الأوزون.

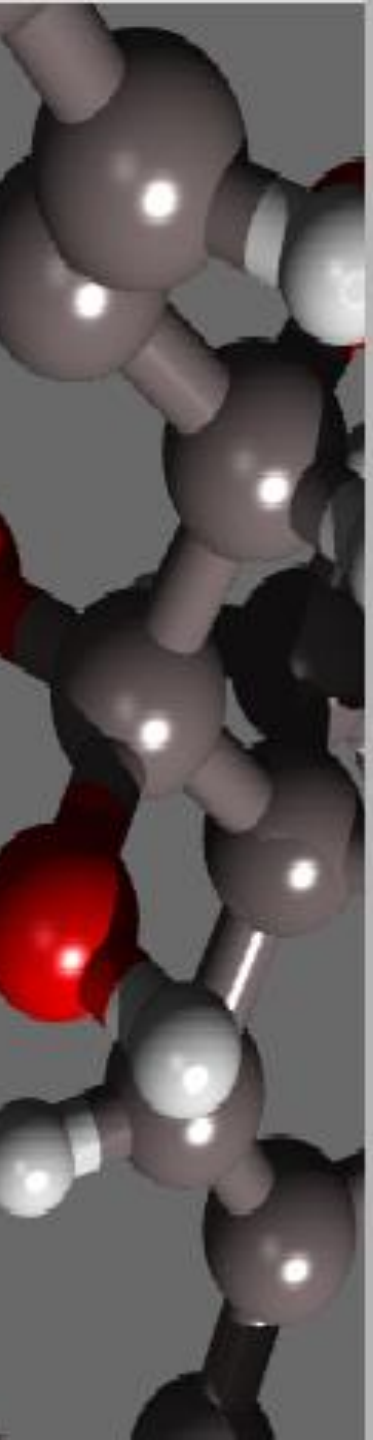


❖أمم + أشعة فوق بنفسجية ← أ + أ

❖$O_2 + UV \rightarrow O + O$

❖أمم + أ ← أ□ (أوزون)

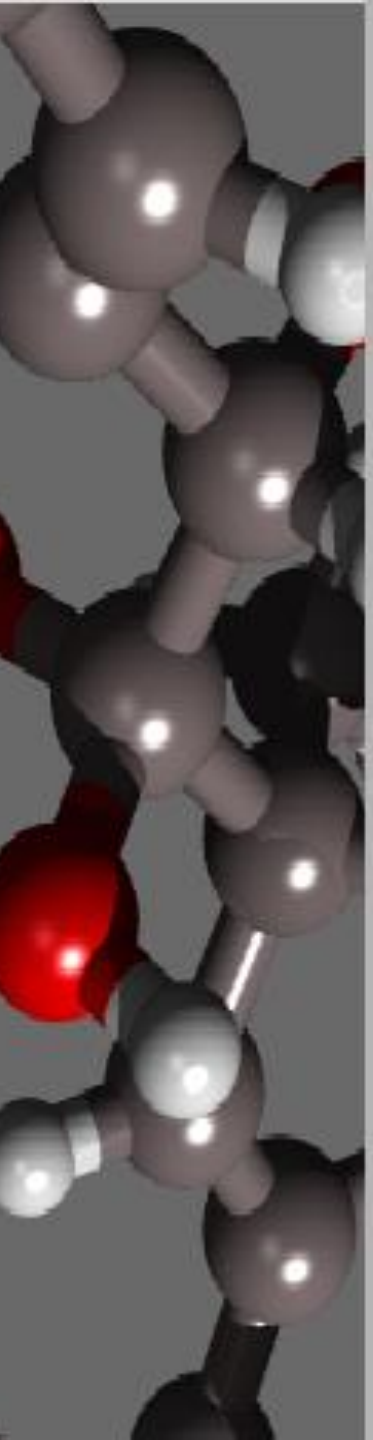
❖$O_2 + O \rightarrow O_3$



- بإمكان الأوزون امتصاص الأشعة فوق البنفسجية.

- بذلك يتفكك إلى مكوناته الأساسية مع إطلاق كمية من الحرارة.

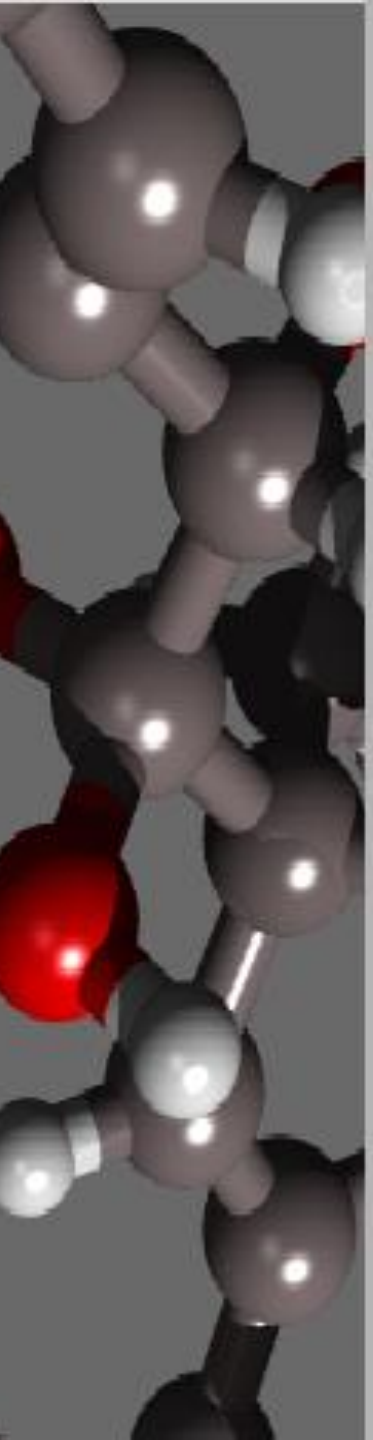
- إن مثل هذه التفاعلات التي تُسْتَحَثْ بالإشعاع يطلق عليها عادة تفاعلات ضوء كيميائية Photochemical Reactions.



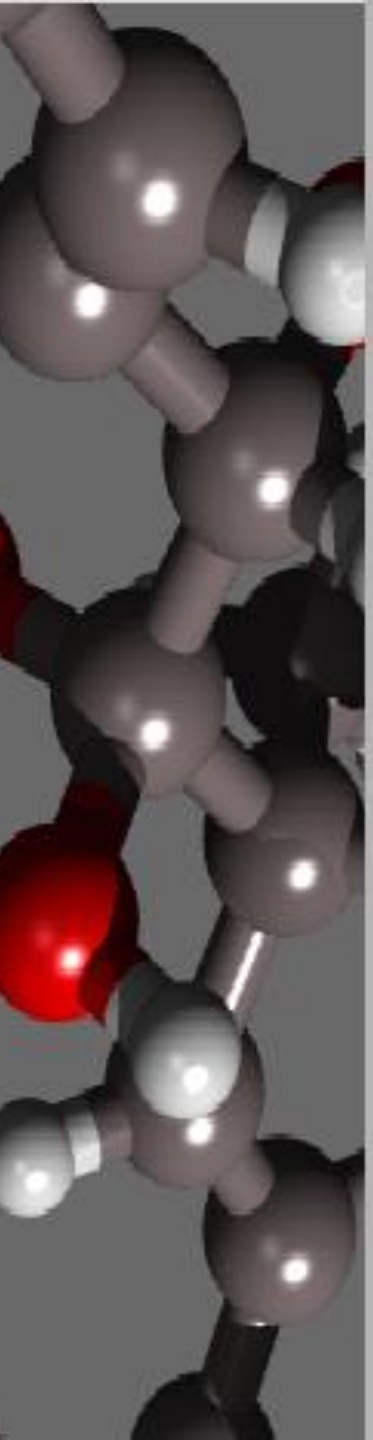
❖أ + أشعة فوق بنفسجية ← أ + أ + حرارة.

❖$O_3 + UV \rightarrow O_2 + O + heat$

❖إن طبقة الأوزون هذه قد أوجدها الله سبحانه وتعالى لتكون درعا واقيا لسكان الكرة الأرضية من الأشعة فوق البنفسجية التي لو وصلت إلينا لتفشى فينا مرض السرطان الجالدي.

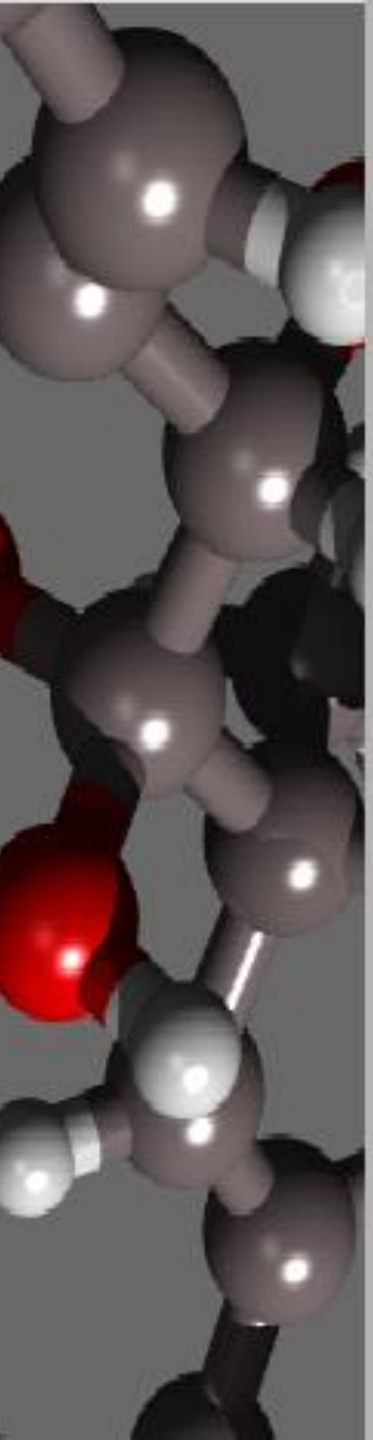


- للكبريت دور حيوي مهم.
- يدخل في تركيب بعض الأحماض الأمينية مثل الميثيونين والسيستيين methionine and cysteine
- تساهم في بناء بعض البروتينات والخمائر enzymes.
- الكبريت العنصري ليست له سمية كبيرة إلا أن غباره يؤدي إلى التهاب العينين وبعض مركباته مثل كبريتيد الهيدروجين H_2S ، ويدمم كبريتيد الكربون SO_2 سامة ولها تأثير مباشر على الرئتين والقصبات الهوائية.

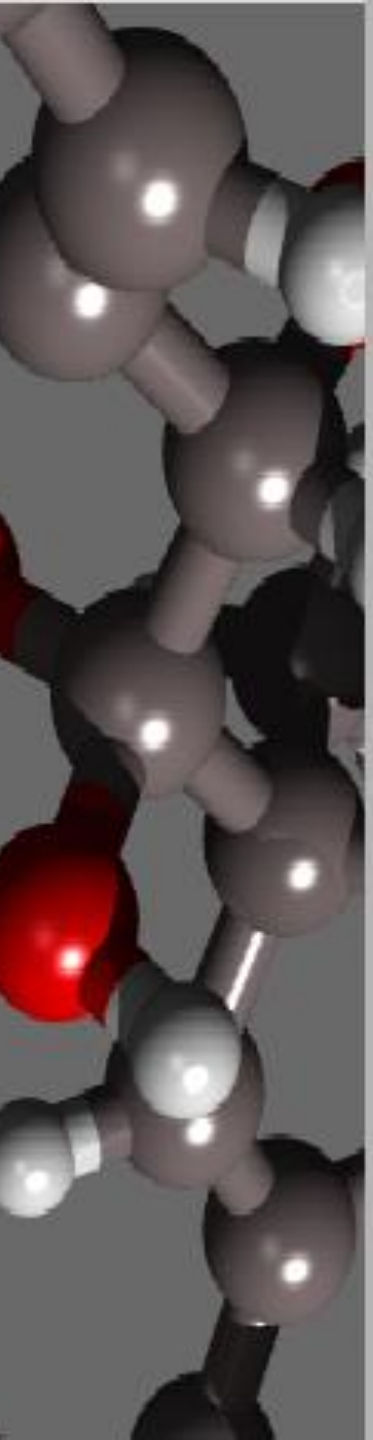


- إذا زادت تراكيز أكاسيد الكبريت (كب أمم ، كب أ ، SO_2 , SO_3) في الغلاف الجوي فإنها تساهم في سقوط الأمطار الحمضية.

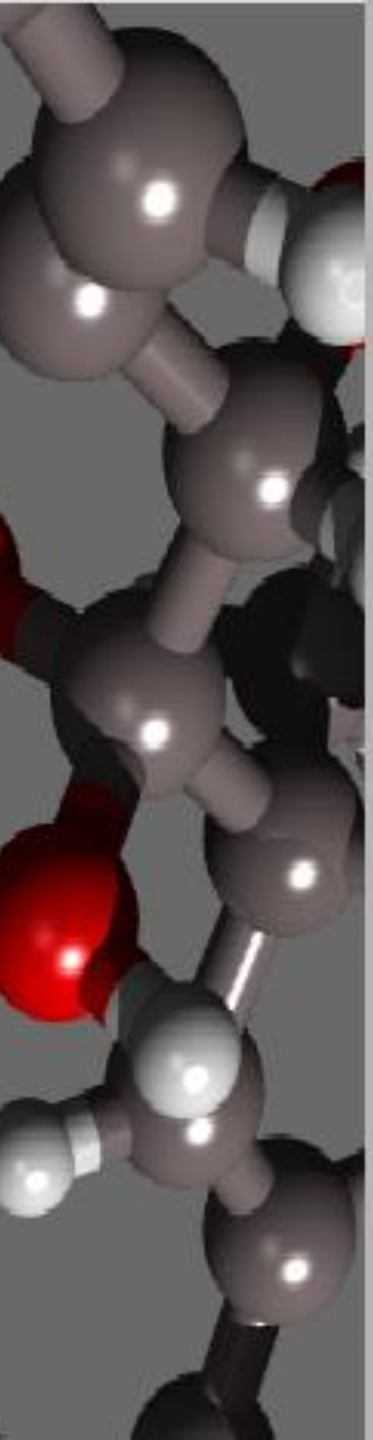
- إن ابتلاع قدر ولو يسير من الكبريت قد يؤدي إلى أضرار صحية جسيمة فقد أدت جرعات لا تزيد عن ين يم ملجم/كجم من وزن الأرانب إلى وفاتهم.



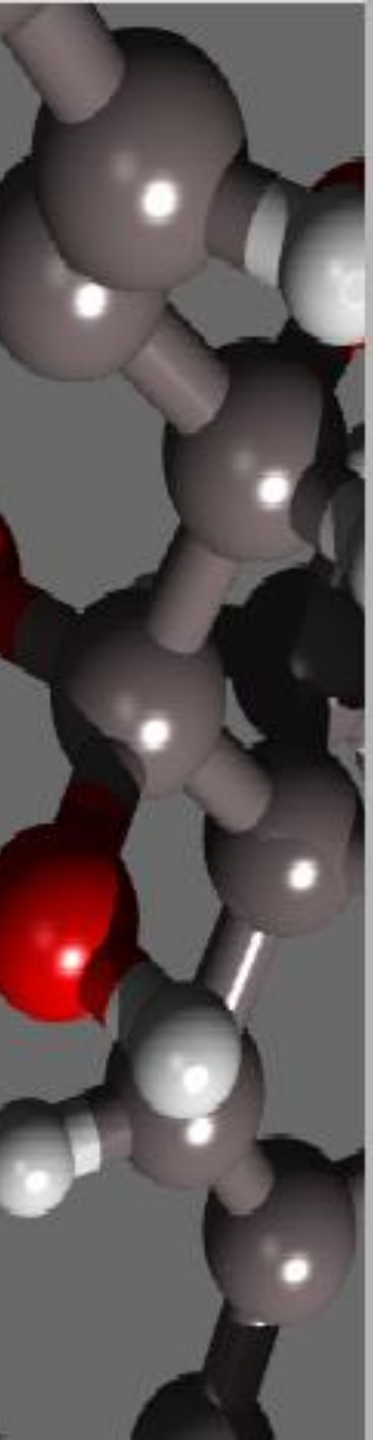
- يدخل السلينيوم ضمن العناصر المهمة حيويا لكثير من الكائنات الحية ومن ضمنها الإنسان ولكن بكميات بسيطة جدا.
- يعتبر منشطا لعمليات الأيض.
- تبدأ سمية بتناول بميم ملجم أما إذا زادت الكمية عن ذلك (حواليين ملجم) فتزداد خطورته وقد تؤدي إلى الوفاة.
- أما حمضه يدمم سل أ ، H_2SeO_3 فقد أدى إلى وفاة الفئران عندما حقنت به بمعدل يميم ملجم / كجم وزن من خلال الأوردة.
- تعتبر مركبات السلسنيوم من المواد المسرطنة والمسببة لتشوهات الجنين.



- ليس للتليريوم أي دور حيوي وسميته منخفضة نوعا ما.
- إذِا تعاطى شخص جزءً بسيطا منه فإنه يجعل رائحة نَفسِهِ وجسمه نفاذة.
- كما أن بعض مركباته مثل نترات التليريوم الصوديومى ثبت أن تعاطي مم جم منها قاتل ومميت.
- عموما فإن مركباته إذا أخذت عن طريق الفم أو الأوردة فإنها سامة جدا وتؤدي إلى تشوهات في الجنين.



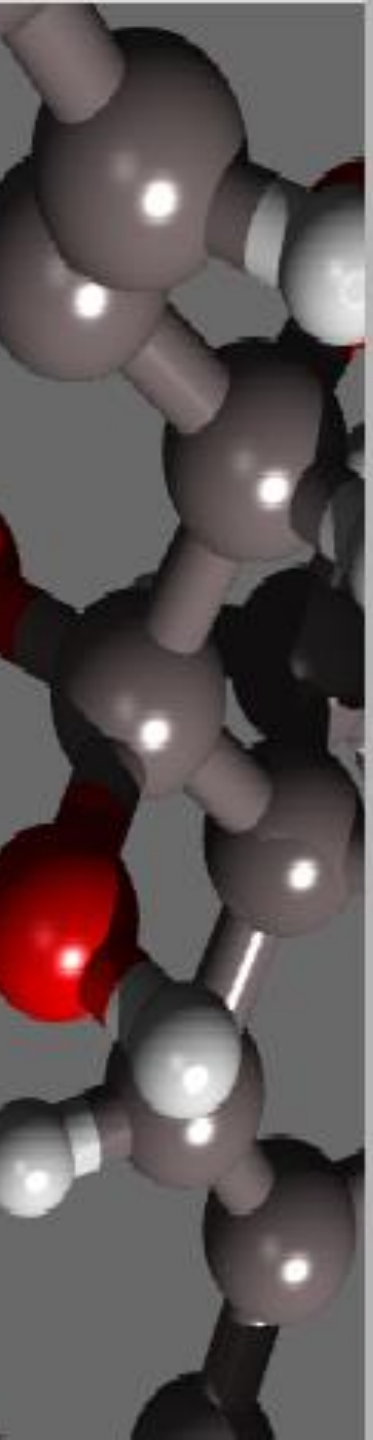
❖أخيرا فإنه ليس للبولونيوم أي دور حيوي كما هو متوقع وخطره الإشعاعي يفوق كل سمية أو أية مخاطر أخرى حيث يطلق جسيمات ألفا.



ملخص المجموعة السادسة عشرة

Summary of Group 16

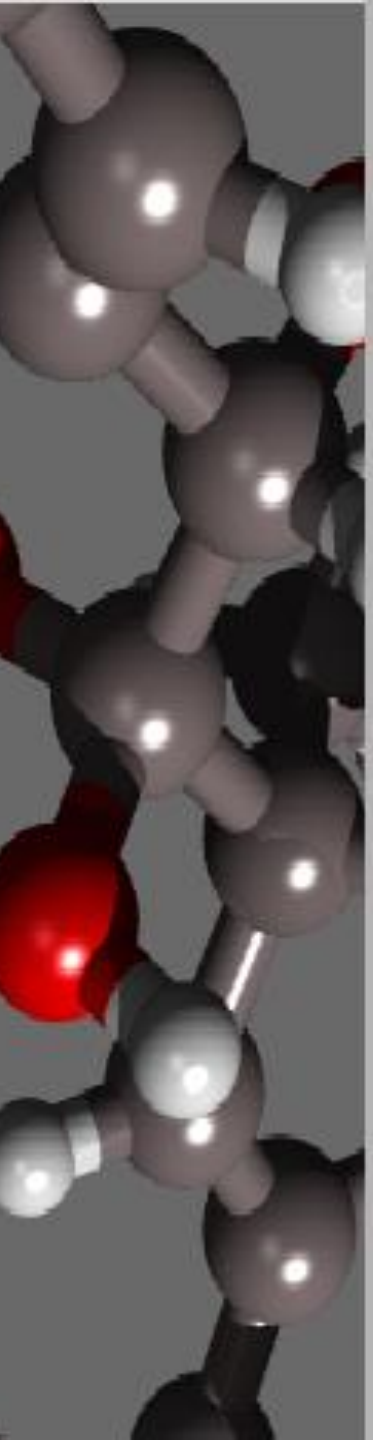
- تنقسم عناصر هذه المجموعة إلى أربعة أقسام.
- فالأكسجين غاز ثنائي الذرات والكبريت والسلينيوم صلبة وترابطها تساهمي، والتليريوم شبه فلز وأخيرا البولونيوم فلز.
- كثيرا من مركبات الأكسجين المترابطة كهربيا تحتوي على الدالف أمم$^{-2}$ ، O^{2-}.
- ثل أمم، بل فل TeO_2 , PoF_4 صلبة وترابطها كهربي، بينما كب فل SF_4 غاز وترابطه أساسا تساهمي.



- أعلا حالة أكسدة للأكسجين +□ بينما بقية عناصر المجموعة تصل إلى +□.

- كب فل□ SF_6 معروف بينما كب كل□ SCl_6 غير معروف وذلك لكبر حجم ذرات الكلور وازدحامها فراغيا والرابطة كب – كل S-Cl أضعف من الرابطة كب – فل ، S-F.

- كب فل□ SF_6 يقاوم التميه بينما كب فل□ SF_4 يتميه بسهولة.



- عناصر هذه المجموعة لها القدرة على التسلسل وتتبع الترتيب أ كب سل ثل بل
- O < S > Se > Te > Po

- هيدريدات هذه المجموعة تقوم بدور قاعدة وحمض لِوِس في آن واحد.

- درجة غليان الماء أعلا من درجة غليان بقية هيدريدات المجموعة وكذلك النشادر وذلك لأن الرابطة الهيدروجينية للماء أقوى.

- للأكسجين والكبريت دور حيوي كبير، وللسلينيوم دور في تنشيط عمليات الأيض، أما التليريوم فسام بعض الشيء، وأخيرا البولونيوم عنصر مشع وخطير.