

الكيمياء اللاعضوية
المرحلة الثانية / الفصل الدراسي الثاني

د. محمد حامد سعيد

2019 /2018

المحاضرة الأولى

المصادر :-

1- Advanced Inorganic Chemistry by F.Albert Cotton ,Geoffrey Wilkinson , Carlos A. Murillo , Manfred Bochmann ; Sixth Edition 2009

2- Concise Inorganic Chemistry by J.D.Lee ; Fifth Edition 2011

3- الكيمياء اللاعضوية الجزء الثاني الدكتور نعمان سعد الدين النعيمي واخرون 1978

المفردات :-

- | | |
|--|---------------------------------|
| 1- كيمياء المجموعة 13 البورون والالمنيوم | 2- كيمياء المجموعة 14 الكربون |
| 3- كيمياء المجموعة 15 النيتروجين | 4- كيمياء المجموعة 16 الاوكسجين |
| 5- كيمياء مجموعة الهلوجينات | 6- كيمياء العناصر النبيلة |
| 7- كيمياء المجموعة 12 الخارصين | 8- كيمياء العناصر الانتقالية |
| 9- كيمياء اللانثانات والاكثينات | |

عناصر المجموعة (IIIA) (مجموعة البورون)

No.	العنصر Element	العدد الذري At.No.	الترتيب الالكتروني Inert gas core	نصف القطر الذري Atomic radius(pm)	نصف القطر الايوني Ionic radius M ³⁺ (pm)	الوفرة Abundance in earth's crust p.p.m.
1	Boron B	5	[He]2s ² 2P ¹	85	27	3.0
2	Aluminium Al	13	[Ne]3s ² 3P ¹	143	53.5	81.3
3	Gallium Ga	31	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4P ¹	135	62	15.0
4	Indium In	49	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5P ¹	167	80	0.1
5	Thallium Tl	81	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6P ¹	170	88.5	~2.0
6	Ununtrium Uut	113	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7P ¹	-----	-----	-----

تتنتمي عناصر هذه المجموعة الى مجاميع الركن- p (p -blok) وهي اول مجموعة في هذا الركن حيث ينتهي الغلاف الخارجي لعناصر (p -blok) باوربتال من نوع np في مجموعتنا هذه يحتوي الغلاف الخارجي من نوع np على الكترون واحد وكما هو واضح في الجدول السابق وبهذا يكون الغلاف الخارجي لعناصر مجموعة البورون يحتوي على ثلاث الكترونات ($ns^2 np^1$) اثنان في اوربتال ns والكترون واحد في اوربتال np وهذا التوزيع سوف يكون مسؤولا عن تشابه صفات وخواص هذه المجموعة مع ذلك فان الغلاف قبل الاخير في البورون مثلا يحتوي على الكترونين في اوربتال واحد من نوع S اما الالمنيوم يحتوي على (8 الكترونات) في اوربتالين من نوع S, P , اما باقي العناصر فتحتوي على (18 الكترون) في اوربتالات من نوع S, P, d وهذا هو السبب وراء اختلاف البورون عن الالمنيوم وباقي عناصر المجموعة في العديد من الخواص .

تمتلك عناصر Tl, In, Ga صفات فيزيائية تختلف تماما عن Al, B وخاصة بالنسبة لدرجة الانصهار والكثافة , كما تتميز العناصر الثلاثة Tl, In, Ga بصفات فلزية اكثر مما هو الحال في Al, B . التكافؤ الشائع لعناصر هذه الزمرة هو $(+1)$ او $(+3)$ هذا يختلف باختلاف العنصر فمثلا حالة الاكسدة الشائعة للبورون والالمنيوم هي $(+3)$ اما العناصر الأخرى وخصوصا كلما اتجهنا الى الأسفل يلاحظ ان حالة الاكسدة الشائعة هي $(+1)$ ويرجع السبب في ذلك الى الفرق في الطاقة بين الكتروني ns^2 والكترون np^1 يزداد في عناصر هذه المجموعة كلما اتجهنا الى الأسفل ولهذا فان حالة الاكسدة الشائعة للبورون والالمنيوم هي $(+3)$ حيث تكون طاقة الكترونات ns^2 و np^1 متساوية تقريبا اما في حالة الانديوم والثاليوم فتكون $(+1)$ هي الشائعة بسبب كبر فرق الطاقة بين الكترونات ns^2 و np^1 . تتغير الصفات الفلزية في هذه المجموعة من اعلى الى اسفل المجموعة فالبورون ذو صفات لافلزية نظرا لصغر حجمة ولكون شحنة نواته ذات تركيز عالي فتكون معظم المركبات التي يكونها البورون ذات صفات تساهمية اما باقي عناصر المجموعة فهيه عناصر فلزية فعالة وتزداد فلزيتها كلما اتجهنا الى الأسفل , عنصر الالمنيوم رغم تكوينه بعض المركبات ذات الطبيعة التساهمية الا انه ذا سالبية كهربائية اقل بكثير من البورون لذا فانه ذو صفة فلزية .

الوجود الوفرة:- Abundance and Occurrence

الالمنيوم هو أكثر معادن هذه المجموعة وفرة وثالث عنصر (بعد الأكسجين والسيليكون) بالنسبة لباقي عناصر الجدول الدوري بالكتلة في القشرة الأرضية. أهم خام من الألومنيوم هو البوكسيت. يعد البورون عنصر نادر إلى حد ما ، لكنه معروف جيدا لأنه يحدث كترسبات مركزة من البوراكس ، والكرانيت ، والكريستال التورمالين. اما الجاليوم هو اقل وفرة من البورون ، ولكن الإنديوم والثاليوم أقل شيوعاً من كل عناصر المجموعة . العناصر الثلاثة (Tl و In و Ga) توجد بشكل كبريتيدات في خامات الزنك والرصاص.

نصف القطر الذري والايوني :- Atomic and Ionic Radius

يزيد نصف القطر الذري من البورون إلى الثاليوم. يزيد نصف القطر الأيوني (M^{3+}) أيضاً بنفس الاتجاه . ومع ذلك ، يحتوي الغاليوم على قيمة غير عادية من نصف القطر الذري ، أقل من الألومنيوم. لا يوجد أي دليل على وجود B^{3+} وقيمة نصف القطر الأيوني هي قيمة تقديرية.

الزيادة الحادة في نصف القطر الذري لـ Al ترجع إلى كبر تأثير حجب الالكترونات الثمانية في اوربتالات الغلاف قبل الاخير في الالمنيوم مقارنة مع البورون الذي يحتوي على إلكترونيين في الغلاف قبل الأخير. وهكذا ، فإن الإلكترونات الأبعد في البورون تعاني من جاذبية نووية أكبر مما في الألومنيوم مما ينتج عنه نصف قطر ذري أصغر في البورون مقارنة بالألمونيوم.

اما عناصر Tl و In, Ga فإن موقعها يأتي بعد العناصر الانتقالية وهذا يعني وجود عشر الكترونات في اوربتال d في الغلاف قبل الاخير لهذه العناصر وهذا سوف يؤثر على اتجاه التغير في نصف القطر الذري لهذه العناصر

الخواص الفيزيائية :- Physical Properties

تختلف الخواص الفيزيائية للبورون عن باقي الخواص الفيزيائية لعناصر هذه المجموعة يظهر البورون المتبلور على شكل مادة سوداء ذات بريق فلزي لكنه ضعيف التوصيل للكهربائية وينتج عادة على شكل مسحوق دقيق بني اللون وتمتلك بنية عناصر هذه المجموعة خواص فلزية نموذجية باستثناء البورون. تكون عناصر هذه المجموعة هشة نسبياً وفي الحقيقة ينصهر الجاليوم عند درجة حرارة أعلى قليلاً من درجة حرارة الغرفة ويبقى سائلاً تحت درجة حرارة الانصهار لفترة طويلة جداً قبل حدوث التبلور. تزداد كثافة هذه المجموعة من البورون إلى الثاليوم ، حيث يمتلك البورون والالمنيوم كثافة منخفضة نسبياً ويرجع ذلك إلى انخفاض كتلتها الذرية مقارنةً بباقي عناصر المجموعة.

يوجد عنصر البورون في أشكال بلورية عديدة أكثرها شيوعاً الشكل المعيني حيث يحتوي على تجمعات من ذرات البورون تقع على زوايا عشرواني السطوح منتظم تقريباً إذا تترتب هذه التجمعات في بنية الرص المحكم المشوه قليلاً من ناحية أخرى بنيت الالمنيوم والجاليوم والاندسيوم من نوع الرص المحكم المميز للفلزات علماً أن بنية الالندسيوم منحرفة قليلاً. يظهر الجاليوم الصلب بنية معقدة غير اعتيادية تختلف قيم حيود الأشعة السينية لسائل الجاليوم عن القيم التي تعطيها بنية الرص المحكم البسيطة لسائل الزئبق وقد افترض أن بنية الجاليوم مشابهة لبنية العنصر الصلب ومع أن الجاليوم يكون السبائك بسهولة مع العديد من الفلزات لكن قابلية ذوبانه في الزئبق تساوي 1.3% فقط عند درجة حرارة الغرفة .

Symbol	Sum of first three ionization potentials $M \rightarrow M^{3+} \text{ eV}$	Electronegativity	Density (g ml ⁻¹)	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
B	70.1	2.0	2.4	2300	2550
Al	53.0	1.5	2.7	600	2450
Ga	57.0	1.6	5.9	30	2240
In	52.5	1.7	7.3	157	2050
Tl	56.1	1.8	11.9	303	1470

لا تظهر عناصر هذه المجموعة تغيراً منتظماً في نقاط انصهارها مع زيادة في العدد الذري. تنخفض نقطة الانصهار من B إلى Ga ومن ثم تزيد مرة أخرى ، تعود نقطة الانصهار العالية للبورون إلى حقيقة أن البورون يكون موجوداً على شكل يشبه بوليمر تساهمي عملاق في الحالة الصلبة والسائلة على حد سواء. ومع ذلك ، فإن نقاط غليان عناصر هذه المجموعة تتبع انخفاضاً منتظماً من البورون إلى الثاليوم. هذا يدل على أن قوة الأواصر التي تربط الذرات في الحالة السائلة تقل من البورون إلى الثاليوم.

طاقة التأين :- Ionization Energy

1- إن طاقات التأين الأولى لعناصر المجموعة 13 أقل من العناصر المقابلة للمجموعة الثانية، أي معادن الفلزات القلوية في نفس الدورة . ومع ذلك ، فإن طاقات التأين الثانية لعناصر المجموعة 13 تكون أعلى بالمقارنة مع معادن الفلزات القلوية المقابلة

2- عند التحرك إلى أسفل المجموعة من البورون إلى الثاليوم ، لا يلاحظ اتجاه تناقص منتظم (متوقع) في قيم طاقة التأين.

تنخفض طاقة التأين من B إلى Al ، وتزيد في Ga وتنخفض مرة أخرى في In. قيمة التأين في Tl أعلى من In

3- طاقات التأين الثانية والثالثة عادتاً تكون عالية

الموجبية الكهربائية :- Electropositive

الموجبية الكهربائية لعناصر المجموعة 13 أقل من الموجبية الكهربائية مقارنة بعناصر المجموعات 1 و 2 (عناصر s-block). هذا يرجع إلى حجمها الصغير وطاقة التأين العالية. تزيد الصفة الكهروموجبية من البورون إلى الألومنيوم ثم تنخفض من الألومنيوم إلى الثاليوم.

يمتلك البورون طاقة تأين عالية جدا يعتبر شبه فلز semimetal. هو أقرب إلى الفلزات . الألومنيوم هو فلز وأكثر موجبية الكهربائية electropositive. الزيادة في الطبيعة الموجبية الكهربائية electropositive من الحجم الذري الزائد. العناصر الثلاثة الباقية In ، Ga ، و Tl تكون أقل كهروموجبية وأقل فلزية من الألومنيوم وهناك نقصان من Ga إلى Tl بسبب وجود إلكترونات d^{10} في الغلاف قبل الأخير في الجاليوم والإندسيوم والكترونات d^{10} و $4f^{14}$ في الاغلفة (الاوربتالات) الداخلية الثاليوم والتي لا تحمي الشحنة النووية بشكل فعال ، وبالتالي ، هذه العناصر هي أقل موجبية الكهربائية electropositive. البورون موصل سيئ في حين أن الألومنيوم موصل جيد للكهرباء. يقوم الجاليوم والإندسيوم والثاليوم بتوصيل الكهرباء

طاقة الاكسدة (الطبيعة الخنزالية) :- Oxidation Energy(Reducing nature)

لا يشكل البورون ايون موجب في المحاليل السائلة وهذا بسبب انخفاض طاقة الاكسدة . تكون قيم طاقات الاكسدة للعناصر الأخرى للمجموعة عالية جدا. ويرجع ذلك إلى ارتفاع درجات حرارة الهدرجة بسبب صغر حجم الكاتيونات التكافؤ (M^{+3}) . الألومنيوم هو عامل مختزل قوي وفي الواقع أفضل من الكربون. هذا يرجع إلى انخفاض طاقة التأين للألمنيوم من الكربون.

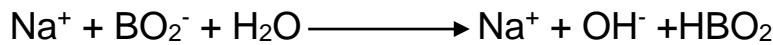
طبيعة التاصر :- Nature of Bonding

يمكن ان نلخص النقاط التالية عن طبيعة التاصر التساهمي لعناصر هذه المجموعة (أ) حجم صغير من الأيونات وشحنتهم العالية مسؤولة عن الاستقطاب العالي (ب) إن مجموع طاقات التأين الثلاثة الأولى كبيره للغاية (ج) تكون قيم كهرومغناطيسية أعلى وبالتالي عند التفاعل مع عناصر أخرى يكون الاختلاف غير كبير.

البورون :-

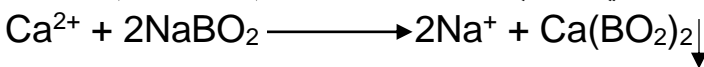
البورون مسحوق اسود بلوري , يوجد في الطبيعة بشكل بوراكس (Borax) والذي يستعمل بصورة واسعة التنظيف تقترب نسبة وجوده في القشرة الأرضية من (% 5×10^{-4}) في أماكن قليلة من العالم يحضر من تسخين ثلاثي أكسيد ثنائي البورون (B_2O_3) مع مسحوق المغنسيوم . اهم مركباته هي البوراكس ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) وحامض البوريك (H_3BO_3) للبوراكس استعمالات عديدة منها

1- عامل مطهر , لما كان البوراكس ملح لقاعدة قوية وحامض ضعيف فانه يتحلل مائيا حسب المعادلة التالية

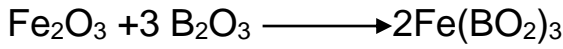
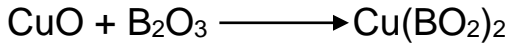


مكونا ايون الهيدروكسيل الذي يعطي البوراكس قابلية التطهير

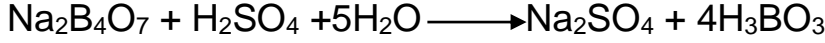
2- إزالة العسرة الدائمة في الماء Water Softener ان الاملاح الكالسيوم والمغنسيوم لحمض البوريك عديمة الذوبان في الماء ولهذا يضاف البوراكس الى المياه الدائمة العسرة والتي تحتوي على ايونات الكالسيوم والمغنسيوم لترسيبها



3- مادة مساعدة في لحام الفلزات (Solder flux) ان هذه الصفة تعتمد على وجود (B_2O_3) في الصيغة الكيميائية للبوراكس الذي يتفاعل مع اكاسيد الفلزات ذات الصفة القاعدية مكونة املاح يمكن ازالتها بسهولة من سطح الفلز المراد لحامة والحصول على سطح جديد جاهز للحام



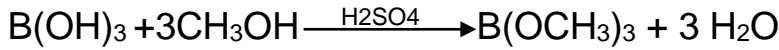
حامض البوريك :- ويسمى حامض الاورثو بوريك يمكن تحضيره من تفاعل هاليدات البورون مع الماء وتتكون صفائح زجاجية شفافة عديمة اللون لهذا الحامض عند إضافة حامض الكبريتيك لملاح البوراكس



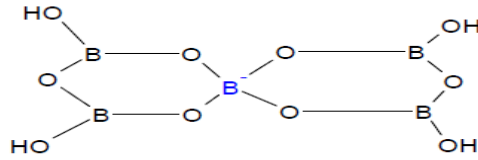
يتكون الحامض من وحدات $\text{B}(\text{OH})_3$ متصلة مع بعضها باواصر هيدروجينية وهو حامض ضعيف على الرغم من وجود ثلاث ذرات من الهيدروجين في تركيبه فانه يعتبر احادي القاعدية حيث يسلك في تفاعلاته على تقبل الهيدروكسيل وليس كواهب للبروتون



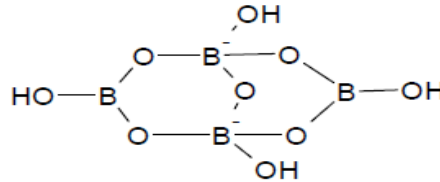
يتفاعل حامض البوريك مع بعض القواعد العضوية مثل الكحول بوجود حامض الكبريتيك المركز مكون الاستر



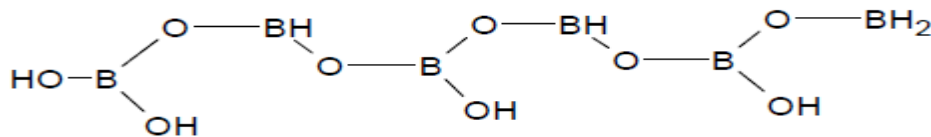
البورات :- توجد أنواع متعددة من البورات قد تكون متميئة او غير متميئة يمكن تحضيرها بصهر مزيج من حامض البوريك وبعض الاكاسيد الفلزية ومن أنواع البورات , بورات البوتاسيوم $[\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$



بورات الصوديوم المتميئة $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$

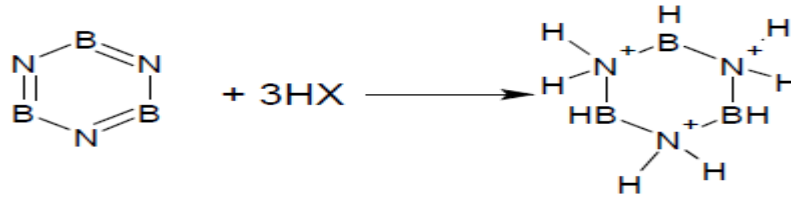


بورات الكالسيوم غير المائية $[\text{CaB}_2\text{O}_4]$

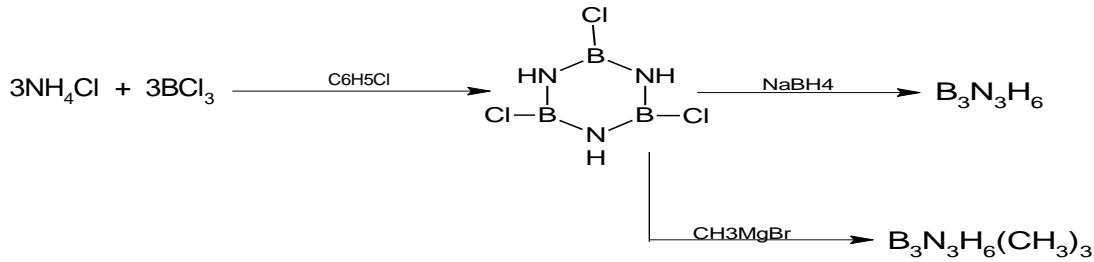


مركبات البورون مع النيتروجين :-

من هذه المركبات النيرروجينية مركب البورازين $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ وهو يشبه البنزين من حيث خواصه الفيزيائية الا انه يختلف كيميائيا حيث انه اكثر فعالية من البنزين حيث يمكن ان يدخل في تفاعلات الإضافة التي لا يدخلها البنزين

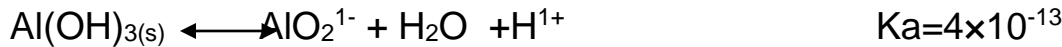


يمكن تحضير البورازين بالتفاعلات التالية

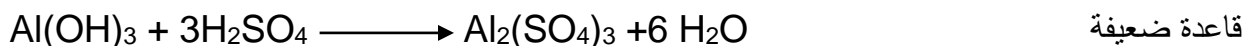
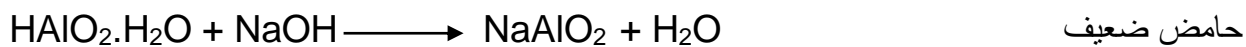


الالمنيوم :-

لا يوجد في الطبيعة بصورة حرة مركباته منتشرة انتشارا واسعا في الطبيعة منها الطين (clay) والصخور (rocks) والبلاط (slate) والحجر الرخو (shale) يوجد أكسيد الالمنيوم بصور متعدد في الطبيعة منها الياقوت (corundum) او ما يسمى بأوكسيد الالمنيوم المتبلور السبذاج (emery) ويحتوي الخام الطبيعي للالمنيوم (البوكسائيت bauxite) على أكسيد الالمنيوم Al_2O_3 يوجد أكسيد الالمنيوم على صورتين هما $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ففي $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تتوزع ايونات الاوكسيد في نظام سداسي محكم الرص بينما تتوزع ايونات الالمنيوم بانتظام في فجوات الشكل الثماني السطوح وهو لا يتحلل بالحرارة العالية ويوجد في الطبيعة على شكل الياقوت ويمكن تحضيره من تسخين $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ او أي أكسيد مائي لدرجة حرارة تزيد على 100م⁰ ويعتبر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ صلبا للغاية ولا يتميأ ولا يتأثر بالأحماض. اما $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ فيطلق على تركيبية (defect spend structure) حيث ان تركيبية يعاني نقصا بعدد الايونات الموجبة. يمكن الحصول على $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ من تسخين الاكاسيد المائية لدرجة حرارة تقترب من 450م⁰ وهذا الاوكسيد يتميأ بسرعة ويذوب في الماء. يمكن تحضير هيدروكسيد الالمنيوم $\text{Al}(\text{OH})_3$ على شكل بلورات بيضاء بامرار ثنائي أكسيد الكربون في محلول الومينات الصوديوم القاعدية. ان هيدروكسيد الالمنيوم مادة ذات طبيعة امفوتيرية أي انها تتفاعل كحامض ضعيف او كقاعدة ضعيفة ويتوقف هذا التفاعل على الوسط الذي تتواجد فيه.



ولهذا نرى ان هيدروكسيد الالمنيوم يذوب في الاحماض مكونا ايونات الالمنيوم المائية $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ كذلك يذوب في هيدروكسيدات الفلزات القلوية مكونا ايون الالومينات AlO_2^{1-}



الجاليوم :- فلز رمادي اللون يكون (% 5×10^{-4}) من القشرة الأرضية وهو يعتبر عنصر فريد من نوعه حيث ينصهر في 30م⁰ ومع ذلك فهو لايتطاير في درجة الاحمرار ان هذه الصفة ذو قيمة عالية في صناعة المحارير المستعملة في قياس درجات الحرارة العالية كما انه يقاوم التبريد أيضا. اما في الحالة الصلبة فيكون اكثر صلادة من تلك العناصر ذات

درجات الانصهار الواطئة وتكافؤ الجاليوم الأساسي هو (+3) حيث يكون املاح مشابه لأملاح الألمنيوم $GaCl_3$ Ga_2O_3 , Ga_2S_3 , $Ga_2(SO_4)_3$, كما يكون املاحا يكون فيها ثنائي التكافؤ مثل $GaCl_2$.

الانديوم :- فلز ابيض فضي اللون لين اكثر ليونة من الرصاص لايتاثر بالهواء او الماء لكنه يكون In_2O_3 عند حرقه ويعتبر عنصر نادر جدا حيث يكون (1×10^{-5}) من القشرة الأرضية يستعمل مع الفلزات غير الحديد لعمل سبائك وذلك لزيادة مقاومة التآكل ولتقليل درجات انصهار تلك الفلزات فمثلا سبيكة مكونة من الانديوم والجاليوم والبزموت والرصاص والقصدير تنصهر في درجة حرارة اقل من 50 م⁰ كما يستعمل فلز الانديوم في صناعة القوالب للأطراف المكسورة وطلاء المضخات الكيماوية والاستعاضة عن الكروم في صناعة الأدوات البراقة كما يستعمل في صناعة المجوهرات والمواد الصيدلانية وفي صنع الموصلات الكهربائية والسبائك في حشوة الاسنان وتلوين الزجاج ولتنشيط اللون , يحضر فلز الانديوم بواسطة التحلل الكهربائي لا ملاحه المذابة في الماء

الثاليوم :- فلز رمادي اللون اكثر ليونة من الرصاص ذو قابلية طرق عالية وصلابة واطنة . ان خاماته نادرة ويكون (1×10^{-5}) من القشرة الأرضية ان املاح الثاليوم سامة جدا تلون اللهب باللون الأخضر البراق ان تناول كمية قليلة جدا منه تسبب تساقط الشعر . لاتوجد لهذا الفلز استعمالات مهمة ولكن أملاحه وخاصة كبريتاته تستعمل لصناعة سموم الفئران وفي بعض التحضيرات الطبية والكيميائية التحليلية كما تستعمل في صناعة الإشارات الضوئية الخضراء للثاليوم مركبات يكون فيها حالتي تأكسد (+1 و +3) يحضر بطريقة التحلل الكهربائي لمحاليل أملاحه في الماء . وهو عنصر فعال لكنه يذوب ببطء في حامض الهيدروكلوريك والكبريتيك بسبب كون أملاحه أحادية التكافؤ قليلة الذوبان جدا في الماء ويتفاعل الفلز مع الهلوجينات والعناصر اللافلزية مثل الكبريت بسرعة في درجة حرارة الغرفة و بدرجات حرارة مرتفعة .

بعض تفاعلات عناصر المجموعة

