كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الاولى**

المادة :كيمياء عامة٢

المحاضرة : ٩+١٠/نظري/

# {{ مكتبة A to Z }}

## Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنلوجيا المعلومات والاتصالات

12

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

# الفصل التاسع

# عناصر المجموعة الرئيسة الثانية

# المعادن القلوية الترابية

# Alkaline Earth Metals

## 9 – 1 خواص عناصر المعادن القلوية الترابية

تحوي هذه المجموعة العناصر الآتية: البريليوم Be، والمغنيزيوم Mg، والكالسيوم Ca، والسترونسيوم Sr، والباريوم Ba، والراديوم Ra (وهو عنصر مشع). وقد جاءت تسميتها بالعناصر القلوية الترابية عن الكيميائيين القدامى الذين سموا العناصر غير المعدنية التي لا تنحل بالماء، ولا تتأثر بالنار، بالتراب. أما الصفة القلوية فهي ناتجة عن أكاسيد هذه العناصر التي تنحل بالماء، وتعطي تفاعلاً قلوياً.

تحوي ذرات عناصر هذه المجموعة في بنيتها الإلكترونية على إلكترونين سطحيين، يتوضعان في المدار ns، ويمكنها التخلي عنهما بسهولة لتشكيل الشاردة الثنائية $M^{2+}$؛ ولهذا فإن رقم أكسدة عناصر هذه المجموعة في مركباتها يساوي 2+، ولا يمكنها أن تأخذ رقم أكسدة أعلى منه. ويمكننا التعرف على أهم الخواص لعناصر هذه المجموعة من الجدول (9-1). يضم هذا الجدول الخواص الكهرجابية (المعدنية)، والقدرة الإرجاعية لعناصر هذه المجموعة؛ إذ نلاحظ انخفاضاً في قيم كمون التشرد الأول والثاني، مما يجعل عملية خسارة الإلكترونين السطحيين سهلة، في حين أن كمون التشرد الثالث مرتفع جداً، مما يؤكد لنا عدم وجود حالة أكسدة أعلى من 2+ لعناصر هذه المجموعة.

الجدول (9-1): أهم الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الثانية.

| المعادن القلوية الترابية | Be | Mg | Ca | Sr | Ba | Ra |
|---|---|---|---|---|---|---|
| العدد الذري | 5 | 12 | 20 | 38 | 56 | 88 |
| التركيب الإلكتروني | $2s^2$ | $3s^2$ | $4s^2$ | $5s^2$ | $6s^2$ | $7s^2$ |
| نصف القطر الذري (Å) | 1.12 | 1.60 | 1.97 | 2.15 | 2.22 | 2.35 |
| نصف القطر الشاردي (Å) | 0.31 | 0.65 | 0.99 | 1.13 | 1.35 | 1.44 |
| طاقة التشرد الأول (kJ/mol) | 899 | 738 | 590 | 549 | 503 | 509 |
| طاقة التشرد الثاني (kJ/mol) | 1757 | 1451 | 1145 | 1064 | 965 | 978 |
| درجة الانصهار ($^oC$) | 1280 | 649 | 839 | 788 | 721 | 700 |
| درجة الغليان ($^oC$) | 2500 | 1105 | 1494 | 1381 | 1849 | 1563 |

كذلك ثمة تدرج في الخواص الفيزيائية والكيميائية من أعلى المجموعة إلى أسفلها؛ إذ يزداد العدد الذري، ونصف القطر الذري في الاتجاه نفسه. فمعظم مركبات عناصر هذه المجموعة ذات صفة شاردية، باستثناء البيريليوم الذي يشكل روابط مشتركة، والمغنيزيوم الذي يشكل روابط وسط بين الشاردية والمشتركة، ومن ناحية أخرى تبدي عناصر هذه المجموعة تشابها قطريا في الخواص مع عناصر أخرى من الجدول الدوري، فمثلا يتشابه البيريليوم مع الألمنيوم، والليثيوم مع المغنيزيوم حسب الخاصة القطرية، إذ إن العناصر التي تقع على القطر نفسه تتشابه في خواصها.

تعد العناصر القلوية الترابية معادن أصلب من معادن المجموعة القلوية الأولى، وهي ذات بريق معدني، متمتعة بناقلية جيدة للحرارة والكهرباء، ونلاحظ من الجدول (9-1) أن ارتفاع درجات غليان تلك المعادن ناجم عن كون الرابطة المعدنية بين الذرات في هذه المجموعة أقوى من الروابط المعدنية بين ذرات المعادن القلوية. إن هذا التدرج لا ينطبق على الخواص الفيزيائية فحسب، بل على الخواص الكيميائية أيضا:

1. تزداد الخاصة الشاردية بشكل منتظم من الكالسيوم إلى الباريوم.
2. تزداد الانحلالية في الهيدروكسيدات والهاليدات بازدياد العدد الذري للمعدن.
3. تتناقص انحلالية الكبريتات مع ازدياد العدد الذري.

4. يتناقص ميل أملاحها لتشكيل الهيدرات مع زيادة العدد الذري.
5. يزداد الثبات الحراري للكربونات، والنترات، وفوق الأكاسيد مع زيادة العدد الذري.
6. تزداد سرعة التفاعل مع الهيدروجين بزيادة العدد الذري.

## 9 – 2 وجودها في الطبيعة

لا توجد عناصر هذه المجموعة حرة في الطبيعة بسبب فعاليتها العالية، ولكنها توجد بشكل واسع على شكل فلزات تؤلف قسما من القشرة الأرضية، وأهم هذه الفلزات نذكر: البيريل $Be_3Al_2Si_6O_{18}$، والدولوميت $MgCO_3.CaCO_3$، والماغنيت ($MgCO_3$)، وأكثر أملاح المغنيزيوم تتواجد في مياه البحر.

أما الكالسيوم فهو العنصر الأكثر وجوداً، وأهم فلزاته كربونات الكالسيوم $CaCO_3$، وفوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$. ومن أهم فلزات السترونسيوم نذكر كربونات السترونسيوم $SrCO_3$، وتوجد فلزات الباريوم على شكل $BaSO_4$. أما العنصر الأقل انتشارا، فهو الراديوم المشع، حيث ينتج عن تفكك العناصر الأثقل منه كاليورانيوم.

## 9 – 3 تحضير العناصر القلوية الترابية

تحضر عناصر هذه المجموعة من فلزاتها، وذلك بالتحليل الكهربائي لمصهورات كلوريداتها أو بإرجاع هاليداتها أو أكسيدها بالصوديوم أو الألمنيوم:

### 9 – 3 – 1 البيريليوم Be

يحضر من صهر أحد فلزاته $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ في فرن كهربائي عند درجة حرارة $1650^oC$، ومن ثم يصب المصهور في الماء، فيأخذ شكلا زجاجيا، ويعالج بعد ذلك بحمض الكبريت، فينحل البيريليوم والألمنيوم على شكل كبريتات، ثم يضاف للناتج كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$، فيتشكل ملح مضاعف متبلور، هو: $NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$، ويبقى كبريتات البيريليوم في المحلول. يتم بعد ذلك إضافة قلوي لترسيب هيدروكسيد البيريليوم:

$$BeSO_4 + 2OH^- \longrightarrow Be(OH)_2 + SO_4^{2-}$$

يتم حل الراسب الناتج بحمض كلور الماء فنحصل على كلوريد البيريليوم $BeCl_2$، الذي يجري تحليله كهربائيا على شكل مصهور فينتج البريليوم.

كما يمكن تحضير البيريليوم عن طريق إرجاع كلوريده أو فلوريده بالمغنيزيوم:

$$BeF_2 + Mg \longrightarrow Be + MgF_2$$

### 9 – 3 – 2 المغنيزيوم Mg:

يتم تحضيره بتكليس أشهر فلزاته، الدولوميت $MgCO_3.CaCO_3$، ثم معالجته بماء البحر، مما يؤدي إلى ترسيب هيدروكسيد المغنيزيوم $Mg(OH)_2$:

$$\begin{cases} MgCO_3 \cdot CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} MgO + CaO + 2CO_2 \\ MgO + CaO + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + Ca(OH)_2 \\ Mg(OH)_2 + Ca(OH)_2 + MgSO_4 \longrightarrow 2Mg(OH)_2 + CaSO_4 \end{cases}$$

يتم فصل $Mg(OH)_2$ بالترشيح، ثم يعالج بحمض كلور الماء فيتشكل كلوريد المغنيزيوم $MgCl_2$، الذي نحصل منه على المغنيزيوم بعملية التحليل الكهربائي حسب المعادلات:

$$MgCl_2 \xrightarrow{\Delta} Mg^{2+} + 2Cl^-$$

يترسب المغنيزيوم بإرجاع شوارده على المهبط:

$$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$$

بينما ينطلق غاز الكلور على المصعد:

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

كما يمكن الحصول على المغنيزيوم بتكليس الدولوميت، فتتشكل الأكاسيد MgO.CaO، ثم تعالج بسيليسيد الحديد FeSi للحصول على المغنيزيوم:

$$2MgO \cdot CaO + FeSi \xrightarrow{1160\,^oC} 2Mg + Ca_2SiO_4 + Fe$$

أو بإرجاع الأكسيد MgO بوساطة الفحم في قوس كهربائي:

$$MgO + C \xrightarrow{1800^{\circ}C} Mg + CO$$

### 9 – 3 – 3 الكالسيوم Ca

يحضر الكالسيوم من تكليس كربونات الكالسيوم:

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

ثم يرجع أكسيد الكالسيوم الناتج بالألمنيوم:

$$3CaO + 2Al \xrightarrow{\Delta} 3Ca + Al_2O_3$$

كذلك يمكن تحضير الكالسيوم بالتحليل الكهربائي لكلوريد أو فلوريد الكالسيوم.

تحضر بقية عناصر المجموعة بالطريقة نفسها المستخدمة لتحضير عنصر الكالسيوم؛ أي إما بالإرجاع، وإما بالتحليل الكهربائي.

## 9 – 4 الخواص الكيميائية للمعادن القلوية الترابية

### 9 – 4 – 1 التفاعل مع الهيدروجين

يتفاعل المغنيزيوم مع الهيدروجين في درجات حرارة مرتفعة، أما الكالسيوم، والسترونسيوم، والباريوم فتتفاعل جميعها مع الهيدروجين بسهولة مشكلة هيدريدات المعادن حسب التفاعل:

$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$$

تتفاعل الهيدريدات الناتجة مع الماء لينطلق الهيدروجين حسب التفاعل:

$$CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$$

### 9 – 4 – 2 التفاعل مع الأكسجين

تتشكل الأكاسيد لدى تفاعل عناصر هذه المجموعة مع الأكسجين، مثل أكسيد المغنيزيوم MgO، الذي ينتج عن احتراق المغنيزيوم في درجات حرارة عالية حسب المعادلة:

$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO$$

يتميز الباريوم عن عناصر مجموعته بكونه يشكل فوق أكسيد الباريوم $BaO_2$ عند تسخين المعدن مع الهواء تحت ثلاثة ضغوط جوية؛ إذ يتشكل BaO، ثم $BaO_2$:

$$2BaO + O_2 \rightleftharpoons 2BaO_2$$

أما البيريليوم فمن الصعب تأكسده بالهواء الجوي، وإنما يحتاج لدرجات عالية من الحرارة، وذلك لتشكل طبقة واقية من الأكسيد على سطح المعدن.

## 9 – 4 – 3 التفاعل مع الماء

يتفاعل الكالسيوم، والسترونسيوم، والباريوم مع الماء بسهولة؛ فمع الكالسيوم، مثلاً، يحصل التفاعل الآتي:

$$Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

بينما يتفاعل المغنيزيوم المسخن مع بخار الماء حسب التفاعل:

$$Mg + H_2O \longrightarrow MgO + H_2$$

أما البيريليوم فلا يتفاعل مع الماء بسبب تشكل طبقة من الأكسيد تمنع استمرار التفاعل.

## 9 – 4 – 4 التفاعل مع اللامعادن

تتفاعل المعادن القلوية الترابية مع اللامعادن كالهالوجينات، والآزوت، والكبريت. فمع الهالوجينات يحصل التفاعل:

$$M + X_2 \longrightarrow MX_2$$

ومع الآزوت تتفاعل بالتسخين، وتتشكل مركبات تسمى النتريدات حسب التفاعل:

$$3M + N_2 \longrightarrow M_3N_2$$

أما مع الكربون فيحتاج التفاعل إلى التسخين وتتشكل مركبات تدعى الكربيدات من نوع الأستليدات كما هي الحال في تفاعل الكالسيوم مع الكربون لإعطاء كربيد الكالسيوم:

$$Ca + 2C \longrightarrow CaC_2$$

ويشكل البيريليوم مع الكربون المركب $Be_2C$ الذي يدعى الميتانيد بالشكل:

$$2Be + C \xrightarrow{\Delta} Be_2C$$

تتحلمه المركبات الناتجة (نتريدات، واستيليدات، ميتانيدات) في الماء لإعطاء غاز النشادر، والماءات، والغازات الموافقة حسب التفاعلات الآتية:

$$Ca_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Ca(OH)_2 + 2NH_3$$
$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$
$$Be_2C + 4H_2O \longrightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$$

أما تفاعل عناصر هذه المجموعة مع الكبريت، فيحصل حسب المعادلة الآتية مشكلا الكبريتيدات:

$$M + S \longrightarrow MS$$

### 9 – 4 – 5 التفاعل مع الكحول

باستثناء البيريليوم، تتفاعل المعادن القلوية الترابية مع الكحول بوجود وسيط، مثل اليود، حسب المعادلة:

$$M + 2C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5O)_2M + H_2$$

### 9 – 4 – 6 التفاعل مع الحموض

تؤثر الحموض الممدة، مثل $H_2SO_4$، و HCl في المعادن القلوية الترابية حسب المعادلات الآتية:

$$M + H_2SO_4 \longrightarrow MSO_4 + H_2$$
$$M + 2HCl \longrightarrow MCl_2 + H_2$$

يتوقف تفاعل حمض الكبريت مع العناصر من Ca حتى Ba بسبب تشكل طبقة من كبريتات المعدن غير المنحلة (طبقة واقية)، بينما يؤثر حمض الكبريت المركز والساخن في هذه المعادن؛ فمع الباريوم، مثلا، يحصل التفاعل الآتي:

$$Ba + 2H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

لا يؤثر حمض الآزوت على البيريليوم ممدداً كان أم مركـزاً، بينمـا يـؤثر حمـض الآزوت الشديد التمديد في المغنيزيوم، ويحصل التفاعل الآتي:

$$Mg + 2HNO_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + H_2$$

ويؤثر حمض الآزوت المتوسط التمديد، وكذلك المركز الساخن فـي بقيـة عناصـر المجموعة (عدا البيريليوم) حسب التفاعلات:

$$8HNO_3 + 3Ca \longrightarrow 3Ca(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \quad \text{(ممدد)}$$

$$4HNO_3 + Ca \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \quad \text{(مركز)}$$

## 9 – 4 – 7 التفاعل مع القلويات

من بين عناصر المعادن القلوية الترابية وحده البيريليوم يتفاعـل مـع القلويـات مشكلا مركبات تدعى البيريلات:

$$Be + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2Be(OH)_4 + H_2$$

## 9 – 5 مركبات المعادن القلوية الترابية

من أهم مركبات عناصر هذه المجموعة ندرس:

### 9 – 5 – 1 الأكاسيد

يتم الحصول على أكاسيد عناصر هذه المجموعة من تكليس بعـض مركباتهـا كالكربونات أو النترات:

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

$$2Ba(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2BaO + 4NO_2 + O_2$$

إن أكاسيد المعادن القلوية الترابية بيضاء صلبة، ذات طبيعة شـاردية، باسـتثناء أكسيد البيريليوم BeO، فهو ذو طبيعة مشتركة، وعديم الانحلال بالماء، ويعـد أكـسيد المغنيزيوم قليل الانحلال، بينما بقية الأكاسيد تنحل بشكل جيد في الماء:

$$MO + H_2O \longrightarrow M(OH)_2$$

وتتميز هذه الأكاسيد بخواص أساسية، عدا أكسيد البيريليوم، فهو مذبذب، يتفاعل مع الحموض والأسس حسب المعادلات الآتية:

$$BeO + 2HCl \longrightarrow BeCl_2 + H_2O$$

$$BeO + 2NaOH \xrightarrow{H_2O} Na_2Be(OH)_4$$

## 9 – 5 – 2 الهيدروكسيدات

يمكن الحصول على الهيدروكسيدات من تفاعل حلمهة الأكاسيد بالماء، ماعدا $Be(OH)_2$، و $Mg(OH)_2$ فيحضران من تأثير قلوي على محاليل أحد أملاحها:

$$\begin{cases} Be^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Be(OH)_2 \\ Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2 \end{cases}$$

يعد هيدروكسيد البيريليوم عديم الانحلال في الماء، بينما هيدروكسيد المغنيزيوم قليل الانحلال، وبقية هيدروكسيدات هذه العناصر أكثر انحلالا في الماء. تزداد الخاصة الأساسية لهذه الهيدروكسيدات كلما اتجهنا من الكالسيوم نحو الباريوم. ويمكن لهذه الهيدروكسيدات أن تمتص غاز الكلور؛ فمع هيدروكسيد الكالسيوم يحصل التفاعل:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \longrightarrow CaCl_2 + Ca(OCl)_2 2H_2O$$

يشكل الناتج الذي يتألف من كلوريد الكالسيوم، وتحت كلوريت الكالسيوم مع ماءات الكالسيوم مركبات تدعى الملح القاصر $Ca(OCl)_2.CaCl_2.Ca(OH)_2$. وتمتص أيضاً محاليل الهيدروكسيدات غاز ثاني أكسيد الكربون ليتشكل الراسب من كربونات العنصر:

$$M(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow MCO_3 + H_2O$$

لكن بزيادة غاز ثاني أكسيد الكربون ينحل الراسب، ليتحول إلى بيكربونات منحلة:

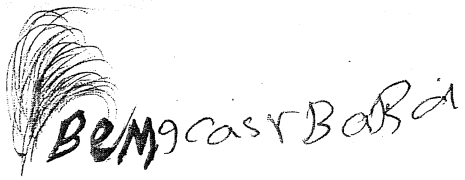
$$MCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow M(HCO_3)_2$$

راسب — منحل

## 9 – 6 استخدامات العناصر القلوية الترابية

للعناصر القلوية الترابية أهمية كيميائية وطبية، نذكر منها:

1. تستخدم هذه العناصر في الكثير من الصناعات الدوائية، كمعاجين الأسنان، وأدوية معالجة الكساح، ولين العظام.
2. تضاف إلى بعض المعادن الأخرى بهدف تحسين خواصها؛ إذ يمكن إضافة المغنيزيوم بسبب خفته إلى الألمنيوم، والمنغنيز مثلاً، فتزداد متانة الألمنيوم، بينما تزداد مقاومة المنغنيز للتآكل.
3. يستعمل المغنيزيوم في صناعة مصابيح الوميض الحاوية على أسلاك دقيقة من المنغنيز، الذي يحترق بشدة في جو من الأكسجين بضوء ساطع.
4. يمتاز الباريوم بخاصة امتصاص الأشعة السينية بسبب عدده الذري الكبير.
5. تستخدم نترات وكلوريدات السترونسيوم والباريوم بعد مزجها مع الكربون والكبريت في الحصول على نيران اصطناعية حمراء (أملاح السترونسيوم)، والخضراء (أملاح الباريوم).



### أسئلة وتمارين

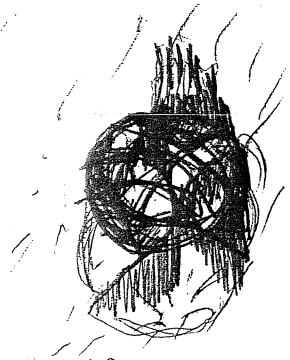
1. فسر سبب اختلاف خواص عنصر البيريليوم عن بقية عناصر مجموعته.
2. ادرس تأثير الأكسجين على عناصر مجموعة المعادن الترابية.
3. ادرس تأثير الماء على المعادن القلوية الترابية.
4. اذكر أهم استعمالات المعادن القلوية الترابية.

# الفصل العاشر

# عناصر المجموعة الرئيسة الثالثة

## مجموعة البور

## Boron Group



### 10 – 1 خواص عناصر المجموعة الثالثة

تضم هذه المجموعة العناصر الآتية: البور B، والألمنيوم Al، والغاليوم Ga، والإنديوم In، والتاليوم Tl، وتحوي الطبقة السطحية لعناصر هذه المجموعة ثلاثة إلكترونات تكافؤية، متوزعة حسب الترتيب الإلكتروني $ns^2np^1$. ولذلك تأخذ هذه العناصر التكافؤ الثلاثي في مركباتها، وثمة مركبات يظهر فيها التكافؤ الأحادي الذي يزداد ثباتا كلما انتقلنا من أعلى المجموعة إلى أسفلها، ولكنها غير معروفة بالنسبة للبور؛ إذ يبدي اختلافا واضحا في خواصه عن بقية عناصر مجموعته. فمثلاً لا يستطيع البور أن يشكل الشاردة الثلاثية $B^{3+}$ بسبب صغر نصف قطره، وقوة ارتباط إلكتروناته التكافؤية بالنواة، مما يجعل انتزاعها صعبا؛ لأن طاقة التشرد مرتفعة جداً. ولهذا السبب تعد مركباته ذات طبيعية مشتركة.

ومن ناحية أخرى يختلف البور عن بقية عناصر مجموعته بكونه شبه معدن، بينما تعد البقية معادن، وتزداد الصفة المعدنية بازدياد العدد الذري عند الانتقال من أعلى المجموعة نحو أسفلها، فتزداد الكهرجابية بالاتجاه نفسه، وكذلك الخواص الأساسية لمركباتها. بينما تتناقص الصفة الحمضية لمركباتها عند الانتقال من أعلى المجموعة إلى أسفلها.

يبدي البور تشابهاً قطرياً مع عنصر السيليسيوم Si، الذي ينتمي إلى المجموعة الرابعة من العناصر الرئيسة. يلخص الجدول (10-1) أهم الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الثالثة؛ إذ يظهر لنا من قيم كمونات التشرد أن إمكانية الحصول على الشاردة $M^{3+}$ تزداد سهولة كلما اتجهنا نحو أسفل المجموعة، وهذا يؤكد ازدياد الخواص الأساسية لمركبات عناصر هذه المجموعة. فمثلا تعد هيدروكسيدات الألمنيوم والغاليوم مذبذبة، بينما هيدروكسيدات الإنديوم والتاليوم أساسية.

تميل مركبات عناصر هذه المجموعة إلى الحلمهة؛ إذ تتحلمه الشاردة الثلاثية $M^{3+}$ في المحاليل المائية، وتعطي وسطاً حمضياً، ويتناقص الميل إلى عملية الحلمهة، وإعطاء الوسط الحمضي كلما انتقلنا نحو أسفل المجموعة.

سندرس في هذه المجموعة أولا عنصر البور الذي يشذ عن بقية مجموعته، ثم سندرس الألمنيوم وبقية العناصر.

الجدول (10-1) أهم الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الثالثة.

| المعادن القلوية | B | Al | Ga | In | Tl |
|---|---|---|---|---|---|
| التركيب الإلكتروني | $2s^2 2p^1$ | $3s^2 3p^1$ | $4s^2 4p^1$ | $5s^2 5p^1$ | $6s^2 6p^1$ |
| نصف القطر الذري (Å) | 0.82 | 1.25 | 1.52 | 1.50 | 1.55 |
| نصف القطر الشاردي (Å) | 0.20 | 0.50 | 0.62 | 0.81 | 0.95 |
| طاقة التشرد الأول (kJ/mol) | 801 | 577 | 579 | 560 | 589 |
| طاقة التشرد الثاني (kJ/mol) | 2427 | 1816 | 1979 | 1817 | 1971 |
| طاقة التشرد الثالث | 3658 | 2745 | 2953 | 2692 | 2866 |
| درجة الانصهار ($^oC$) | 2300 | 659 | 30 | 155 | 304 |
| درجة الغليان ($^oC$) | 2550 | 2500 | 2070 | 2100 | 1457 |

## 10 – 2 البور B

يوجد البور بشكل نادر، وضئيل في القشرة الأرضية، ومن أهم فلزاته أملاح البورات المميهة، مثل البوراكس $Na_2B_4O_7.10H_2O$، والكولمانيت $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$ كما يمكن أن يوجد في مياه الينابيع المعدنية على شكل حمض البور $H_3BO_3$.

### 10 – 2 – 1 تحضير البور

يُحضر البور من أشهر فلزاته، وهو البوراكس، الذي يتحول إلى حمض البور بعد أن يتأثر بحمض كلور الماء حسب التفاعل الآتي:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 2HCl \longrightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl + 5H_2O$$

ثم يتحول حمض البور إلى ثلاثي أكسيد البور بعد تسخينه حسب المعادلة:

$$4H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta} 2B_2O_3 + 6H_2O$$

ويرجع الأكسيد الناتج بمرجع قوي، مثل المغنيزيوم، فنحصل على البور بلون أسود حسب المعادلة:

$$2B_2O_3 + 6Mg \longrightarrow 4B + 6MgO$$

### 10 – 2 – 2 الخواص الفيزيائية للبور

إن البور الذي تم استحصاله مسحوق بني مسود صلب، وقاسي قابل للكسر. أما ناقليته للحرارة والتيار الكهربائي، فهي ضعيفة نتيجة الارتباط الشديد لإلكتروناته بالنواة، وتزداد هذه الناقلية بزيادة درجة الحرارة.

### 10 – 2 – 3 الخواص الكيميائية للبور

يعد البور من الناحية الكيميائية خاملاً في درجة الحرارة العادية، ويمكن تنشيطه بارتفاع درجة الحرارة، وذلك بالتسخين.

1. **تفاعله من الأكسجين:** يتفاعل البور المسحوق مع الأكسجين بالتسخين، ويتشكل أكسيد البور حسب التفاعل:

$$4B + 3O_2 \longrightarrow 2B_2O_3$$

2. **تفاعله مع الهالوجينات:** يتفاعل البور المسحوق مع الفلور في درجة الحرارة العادية، بينما يحتاج تفاعله مع باقي الهالوجينات للتسخين، ويتشكل نتيجة تفاعله مع الهالوجينات هاليد البور حسب التفاعل:

$$B + \frac{3}{2}X_2 \longrightarrow BX_3$$

3. **تفاعله مع اللامعادن:** يتفاعل البور مع اللامعادن، مثل الكبريت، والآزوت بالتسخين، لإعطاء الكبريتيدات، والنتريدات على الترتيب حسب المعادلتين الآتيتين:

$$4B + 6S \longrightarrow 2B_2S_3$$
$$2B + N_2 \longrightarrow 2BN$$

4. **تفاعله مع الحموض:** لا يستطيع البورُ إزاحة الهيدروجين بسبب موقعه في السلسلة الكهركيميائية؛ لهذا هو لا يتفاعل مع الحموض الممددة، بينما يتفاعل مع الحموض المركزة المؤكسدة الساخنة، مثل حمض الكبريت، وحمض الآزوت مشكلاً حمض البور:

$$2B + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3BO_3 + 3SO_2$$
$$2B + 6HNO_3 \longrightarrow 2H_3BO_3 + 6NO_2$$

5. **التفاعل مع القلويات (الأسس):** تؤثر القلويات المركزة في البور عند درجات حرارة مرتفعة أعلى من $500^oC$، وتتشكل البورات حسب المعادلة:

$$2B + 6NaOH \longrightarrow 2Na_3BO_3 + 3H_2$$

6. **التفاعل مع المعادن:** يحدث التفاعل بين البور والمعادن بالتسخين، وتتشكل بوريدات المعدن في درجات حرارة عالية، مثل بوريد المغنيزيوم:

$$2B + 3Mg \longrightarrow Mg_3B_2$$

يعطي بوريد المغنيزيوم مركباً يدعى ثنائي البوران $B_2H_6$ حسب التفاعل:

$$Mg_3B_2 + 6H_2O \longrightarrow B_2H_6 + 3Mg(OH)_2$$

إذ تُعرف مركبات البور مع الهيدروجين باسم الهيدريدات، وأشهرها غاز ثنائي البوران العديم اللون، الذي يتحلمه بالماء حسب المعادلة:

$$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3 + 6H_2$$

7. **الخاصة المرجعة للبور:** للبور قدرةً على سحب الأكسجين من مركباته، مثل الماء والأكاسيد، ليبدي فعل المرجع:

$$2B + 3H_2O \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2$$
$$2B + Fe_2O_3 \longrightarrow B_2O_3 + 2Fe$$

## 10 – 2 – 4 مركبات البور

1. **هاليدات البور $BX_3$:** تحضر من التأثير المباشر للهالوجين في البور، أو من تأثير الهالوجين في أكسيد البور بوجود مادة مرجعة، مثل الكربون:

$$2B + 3X_2 \longrightarrow 2BX_3$$
$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \longrightarrow 2BCl_3 + 3CO$$

تتحلمه هاليدات البور في الماء، لإعطاء حمض البور:

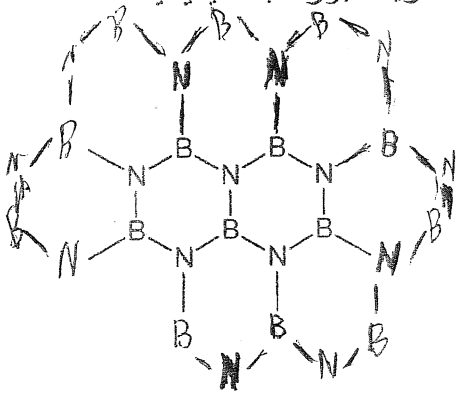
$$BX_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 3HX$$

أما فلوريد البور فيتحلمه لإعطاء $HBF_3OH$.

2. **نتريد البور BN:** يحضر من تفاعل النشادر مع كلوريد البور في درجة حرارة مرتفعة 1000-600°C:

$$BCl_3 + NH_3 \longrightarrow BN + 3HCl$$

تشبه بنية نتريد البور بنية الغرافيت السداسية الحلقة، وترتبط كل طبقة مع الأخرى بوساطة رابطة تساندية، ويقدم الآزوت الزوج الإلكتروني الذي يستند على المدار الفارغ في البور؛ لذلك يعدُّ نتريد البور ثابتا كيميائيا:



يمكن كتابة التفاعل السابق بشكل معبر أكثر على النحو الآتي:

$$n\,BCl_3 + n\,NH_3 \longrightarrow (BN)_n + 3n\,HCl$$

ويعد نتريد البور غير ناقل للتيار الكهربائي، ودرجة انصهاره عالية جداً؛ لذلك يستعمل في صناعة العوازل الكهربائية (الفواصم).

**3. أكاسيد البور:** أهمها $B_2O_3$، الذي يحضر من أكسدة البور بواسطة الأكسجين:

$$4B + 3O_2 \longrightarrow 2B_2O_3$$

ويمكن تحضيره بنزع الماء من حمض البور $H_3BO_3$ على مرحلتين:

$$1B(OH)_3 \xrightarrow[100^\circ C]{-2H_2O} 2HBO_2 \xrightarrow{-H_2O} B_2O_3$$

يعد $B_2O_3$ أكسيداً حمضياً، ينحل في الماء لإعطاء حمض البور، مع كمية من الحرارة؛ إذ نحصل أولا على حمض ميتا البور، ثم حمض أورتو البور:

$$B_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2HBO_2 + \text{حرارة}$$

حمض ميتا البور

$$HBO_2 + H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + \text{حرارة}$$

حمض أورتو البور

هذا يعني أنه ثمة نوعان من حمض البور – أورتو وميتا؛ إذ نحصل على ميتا حمض البور من تسخين أورتو حمض البور إلى درجة الحرارة $175^\circ C$:

$$H_3BO_3 \xrightarrow[175^\circ C]{-H_2O} HBO_2$$

حمض أورتو البور  حمض ميتا البور

يحضر حمض أورتو البور من إضافة حمض كلور الماء أو حمض الكبريت إلى محلول البوراكس الساخن:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl$$

بعد حمض البور جسما صلبا بلوريا أبيض اللون، قليل الانحلال في الماء، ويمكن زيادة انحلاله بزيادة درجة الحرارة، وهو حمض ضعيف جداً، ويتشرد على النحو الآتي:

$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H^+$$

لذلك نقول إن حمض البور أحادي الوظيفة الحمضية. ثمة أيضا مركبات تدعى هيدريدات البور أو البورانات، وأهمها البوران $B_2H_6$، وهو غاز عديم اللون، يشتعل في الهواء.

## 10 – 3 الألمنيوم Al

### 10 – 3 – 1 وجوده في الطبيعة وتحضيره

يوجد الألمنيوم في الطبيعة على شكل سيليكات، وهو أكثر المعادن انتشاراً، ويحتل المرتبة الثالثة من حيث مدى انتشاره بعد الأكسجين والسيليكون. ومن أهم فلزاته نذكر البوكسيت $Al_2O_3.12H_2O$، الذي يحضر منه الألمنيوم، والميكا $Al_2O_3.4SiO_4.10H_2O$، والألومينو سيليكات $K(AlSi_3O_8)$، والزيوليت؛ إذ للزيوليت الصيغة العامة الآتية:

$$M_{2/n}O \cdot Al2O3 \cdot xSiO2 \cdot YH_2O$$

ويمثل M عنصر معدني (عناصر قلوية أو قلوية ترابية)، و n تكافؤه.

يستحصل الألمنيوم من البوكسيت بطريقة التحليل الكهربائي؛ إذ يتم تنقيته من الشوائب، ثم حله في مصهور الكريوليت $Na_3AlF_6$، بعد ذلك تتم عملية التحليل الكهربائي عند الدرجة $900^oC$ في وعاء حديدي مبطن بالكربون بصفته مهبطا، أما المصعد فهو عبارة عن قضبان من الكربون، ويستخدم فرق كمون منخفض حتى لا يتحلل الكريوليت. يتحرر الألمنيوم على المهبط، ويتجمع منصهرا في أسفل وعاء التحليل؛ إذ يؤخذ من فتحة جانبية، بينما ينطلق الأكسجين على المصعد، ويتفاعل معه مشكلا $CO_2$ حسب التفاعلات الآتية:

$$Al_2O_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + AlO_3^{3-}$$

- على المهبط: $4Al^{3+} + 12e^- \rightleftharpoons 4Al$
- على المصعد: $4AlO_3^{3-} \rightleftharpoons 4Al_2O_3 + 3O_2 + 12e^-$

## 10 – 3 – 2 الخواص الفيزيائية للألمنيوم

الألمنيوم معدن شائع الاستعمال، نظرا لمتانته، وخفته مقارنةً بالمعادن الأخرى، وهو أبيض فضي، يختفي بريقه نتيجة لتشكل طبقة من أكسيد الألمنيوم $Al_2O_3$ على سطحه، تزيد من مقاومته للتآكل. كذلك فالألمنيوم قابل للطرق، والسحب، والتصفيح، وهو ناقل جيد للكهرباء والحرارة. يخلط الألمنيوم النقي مع بعض المعادن لزيادة قساوتها، وأهم خلائطه الألمنيوم القاسي الذي يتألف من 95% ألمنيوم، و 4% نحاس.

## 10 – 3 – 3 الخواص الكيميائية للألمنيوم

للألمنيوم فعالية كيميائية جيدة، ويمكن أن نلخص أهم خواصه الكيميائية كما يأتي.

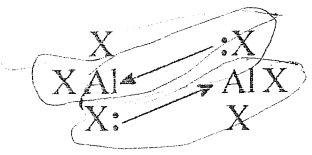
1. **التفاعل مع الهواء:** يتأثر الألمنيوم بالهواء، فيتأكسد، ويتشكل على سطحه طبقة من أكسيد الألمنيوم $Al_2O_3$ تقيه من التآكل. كذلك فهو يحترق مع الأكسجين مشكلا الأكسيد نفسه حسب المعادلة الآتية:

$$4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3$$

2. **التفاعل مع الهالوجينات:** يتفاعل الألمنيوم مع الهالوجينات، ويكون التفاعل قويا، وناشرا للحرارة وفقا للمعادلة الآتية:

$$2Al + 3X_2 \longrightarrow 2AlX_3$$

كذلك لمركبات الألمنيوم $AlX_3$ عجزاً إلكترونياً كمثيلاتها من مركبات البور؛ إذ تحوي ذرة الألمنيوم في جزيئات هذه المركبات ستة إلكترونات في طبقتها الإلكترونية السطحية، فيقوم الألمنيوم بدور الآخذ لزوج من الإلكترونات، خاصةً عند تشكيل ثنائيات الحدود $(AlX_3)_2$ وفقا لطريقة المانح – الآخذ لتشكيل الروابط:



كذلك الأمر بالنسبة إلى مركب هيدريد الألمنيوم $AlH_3$، ولكن الهيدروجين لا يملك أزواجا إلكترونية حرة، لذلك ترتبط جزيئات الهيدريد مع بعضها عبر ذرات هيدروجين جسرية بروابط ثلاثية المركز كما هي الحال في هيدريدات البور، ويتشكل بالنتيجة متعدد الجزيء ذو الصيغة $(AlH_3)_n$.

3. **التفاعل مع اللامعادن:** يتفاعل الألمنيوم مع الآزوت، والكبريت، والكربون بالتسخين؛ لأن التفاعل يحتاج إلى حرارة. فمع الآزوت يتشكل نتريد الألمنيوم AlN، ومع الكبريت يتشكل كبريتيد الألمنيوم $Al_2S_3$، أما مع الكربون فتتشكل مركبات تدعى الكربيدات الشاردية من الشكل $Al_4C_3$.

4. **التفاعل مع الحموض:** يؤثر حمض كلور الماء الممدد في الألمنيوم، وينطلق غاز الهيدروجين حسب المعادلة:

$$2Al + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$

أما حمض الكبريت الممدد فلا يؤثر في الألمنيوم، لعدم تمكنه من إذابة طبقة الأكسيد التي تتشكل على سطح الألمنيوم، وتمنع استمرار التفاعل، في حين يؤثر حمض الكبريت المركز الساخن في الألمنيوم حسب المعادلة:

$$2Al + 6H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

كذلك لا يؤثر حمض الآزوت في الألمنيوم إلا إذا كان كثيفاً مع التسخين، بشرط أن يكون الألمنيوم غير نقي؛ إذ يحدث التفاعل وفقا للمعادلة الآتية:

$$Al + 6HNO_3 \longrightarrow Al(NO_3)_3 + 2NO_2 + 3H_2O$$

5. **التفاعل مع الأسس:** تؤثر الأسس القوية في الألمنيوم، وينتج عن التفاعل شاردة الألومينات:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$

كما تتشكل شاردة الألومينات نتيجة تفاعل هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ مع الأساس:

$$2Al + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

$$Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow Na[Al(OH)_4]$$

وتعد ماءات الألمنيوم مذبذبة؛ لأنها تتفاعل مع الحمض أيضاً: والأساس

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

6. **الخاصة الإرجاعية للألمنيوم:** للألمنيوم قدرة إرجاعية عالية، فبإمكانه إرجاع الأكاسيد المعدنية واللامعدنية حسب التفاعلات:

$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe + Al_2O_3$$

$$4Al + 3CO_2 \xrightarrow{\Delta} 3C + 2Al_2O_3$$

كذلك يستطيع الألمنيوم نزع الكبريت من المعادن الأقل فعالية منه، ليرجعها إلى المعدن:

$$2Al + 3FeS \longrightarrow 2Fe + Al_2S_3$$

## 10 – 3 – 3 مركبات الألمنيوم

فضلاً عن المركبات التي مر ذكرها لدى دراستنا للخواص الكيميائية للألمنيوم، نذكر أيضاً أملاح الشب، وهي أملاح مضاعفة ناتجة عن تبلور محلول يحوي شوارد البوتاسيوم، والألمنيوم، والكبرتيات، ولهذه الأملاح الصيغ الآتية:

$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (شب الأمونيوم)

$NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (شب الصودي)

## 10 – 4 الغاليوم، والإنديوم، والتاليوم

تعدُّ هذه العناصر نادرة الوجود في الطبيعة، ويمكن الحصول عليها من المخلفات الزنكية الناتجة عن استحصال الزنك، وهي عبارة عن معادن لينة، بيضاء – فضية اللون في الحالة الحرة ذات درجات انصهار منخفضة. وتعد هذه المعادن ثابتة في الهواء، ولا تنحل في الماء، بل تنحل في الحموض بسهولة، أما في القلويات فينحل الغاليوم والإنديوم فقط. تبدي هذه العناصر، فضلاً عن درجة الأكسدة 3+، درجة أكسدة أقل، خاصةً التاليوم الذي يتميز بمركبات ذات درجة أكسدة فيها 1+.

تتمتع أكاسيد، وهيدروكسيدات الغاليوم والإنديوم الثلاثية بخواص مذبذبة، في حين لهيدروكسيد التاليوم $Tl(OH)_3$ خواص أساسية فقط.

تتشابه مركبات التاليوم الأحادية مع مركبات المعادن القلوية، وكذلك مع مركبات الفضة. فأكسيد التاليوم $Tl_2O$ يتفاعل بشدة مع الماء، ويتشكل هيدروكسيد التاليوم الأحادي TlOH، الذي يعدُّ أساساً قوياً ذا انحلال جيد في الماء.

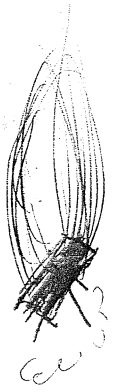
## 10 – 5 أهم استخدامات عناصر مجموعة البور

تستخدم مركبات البور بوصفها مادةً واقيةً من الإشعاع النيوتروني في المفاعلات النووية، وكذلك يستخدم البوراكس في صناعة الزجاج الملون، والزجاج الذي يدخل في صناعة العدسات الضوئية، ويستخدم الألمنيوم أيضاً بسبب خواصه (خفته، ومتانته) في صناعة السيارات، والطائرات، وفي بناء المفاعلات النووية، ويعد الألمنيوم أحد أهم وأكثر الإضافات استخداماً في الخلائط المعدنية، ويستخدم في طلي القطع الفولاذية فيكسبها مقاومة كبيرة للتأكسد عند التسخين الشديد، وثبات جيد ضد التآكل بفعل الجو.

يستخدم الغاليوم في تعبئة الترمومترات الكوارتزية الصالحة لقياس درجات الحرارة المرتفعة، ويستخدم الإنديوم في طلي العاكسات الضوئية.

## أسئلة وتمارين

1. ادرس تأثير كل من HCl، و $H_2SO_4$، و $HNO_3$، و NaOH الممددة في الألمنيوم مع كتابة المعادلات اللازمة.
2. ما أهم مركبات البور؟ هل يعد حمض البور حمضاً ضعيفاً أم قوياً؟ كيف يتم تحضيره؟ اكتب معادلة تشرده، وما أهم استعمالاته؟
3. لماذا تعد مركبات البور، والألمنيوم $MX_3$ مركبات ذات عجز إلكتروني؟
4. اذكر أهم استخدامات البور والألمنيوم.



B

مكتبة A to Z