كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الاولى**

المادة :كيمياء عامة٢

المحاضرة : الثالثةعشر/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

11

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

الفصل الثالث عشر

المجموعة السادسة – مجموعة الأكسجين

Oxygen Group

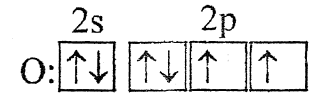
AZ Library

13 – 1 مقدّمة

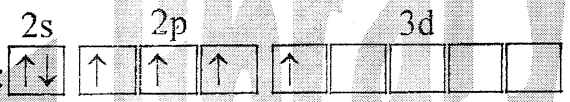
تحتوي المجموعة الرئيسة السادسة بالإضافة إلى الأكسجين O العناصر الآتيـة: الكبريت S، والسيلينيوم Se، والتيليريوم Te، والبولونيوم Po. يعد الأكسجين والكبريت لامعادن، أما السيلينيوم، والتيليريوم فهما أشباه معادن، والبولونيوم عنـصر مـشع ذو خواص معدنية. فالانتقال نحو الخاصة المعدنية لهذه المجموعة تظهر مع ازدياد العـدد الذري نتيجة ازدياد نصف القطر الشاردي، وتناقص قيمة كمون التشرد.

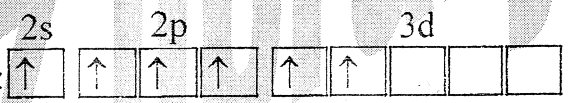
تحوي الطبقة السطحية لعناصر هذه المجموعـة سـتة إلكترونـات بالترتيـب الإلكتروني الآتي nS^2nP^4، وهي بحاجة إلى إلكترونين ليكتمل المثمن الإلكتروني؛ لهذا فإن عناصر هذه المجموعة ثنائية التكافؤ، وبشكل عام تأخذ رقم الأكسدة 2-، في حـين يأخذ الأكسجين رقم الأكسدة 2+ عندما يتحد مع الفلور الأكثر كهرسلبية منه، ويـشكل المركب OF_2 (يأتي الأكسجين بعد الفلور في شدة الكهرسلبية).

من ناحية أخرى، فلا يمكن للأكسجين أن يأخذ تكافؤات متعددة لعـدم احتوائـه على مدارات d بسبب نصف قطره الصغير، فـي حـين تأخـذ العناصـر الأخـرى للمجموعة تكافؤات متعددة، وتوجد في حالات الأكسدة 4+، و 6+ كمـا هـو الحـال بالنسبة إلى الكبريت؛ إذ يمكـن تمثيـل الترتيـب الإلكترونـي للأكـسجين بالـشكل الآتي:



يبقى في الأكسجين زوج إلكتروني فردي يجعله قادراً على إعطاء إلكترونين، وتشكيل روابط مشتركة تساندية. يحدث في بقية العناصر بعد الأكسجين (من الكبريت حتى البولونيوم) توسيع في المدارات الإلكترونية؛ إذ تضم ذراتها المدارات d، وتستطيع أن تنتقل إليها الإلكترونات من المدارات p و s، لتصبح ذرات مثارة لتجعل العنصر يأخذ رقم الأكسدة 4+ و 6+. فمثلا من أجل الكبريت، يمكن أن نكتب:





تتدرج الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه العناصر بصورة منتظمة بتزايد أعدادها الذرية. يظهر الجدول (13-1) أهم الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة 6A.

الجدول (13-1): الخواص الفيزيائية لعناصر مجموعة الأكسجين

المعادن القلوية	O	S	Se	Te	Po
التركيب الإلكتروني	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
درجة الانصهار (^oC)	-218	119	217	450	254
درجة الغليان (^oC)	-183	445	688	1390	962
نصف قطر الذري (Å)	0.74	1.04	1.17	1.37	1.52
نصف قطر الشاردي (Å)	1.40	1.84	1.98	2.21	2.20
طاقة التشرد الأول (kJ)	1312	1004	946	870	811
طاقة التشرد الثاني (kJ)	3389	2258	2073	1793	-
الكهرسلبية	3.05	2.05	2.20	1.80	1.65
درجات الأكسدة	-1, -2,	±2, +4, +6	±2, +4, +6	±2, +4, +6	-

13 – 12الأكسجين

لقد تم اكتشاف الأكسجين على يد العالم الإنكليزي بريستلي؛ إذ قام بتحضيره بتسخين أكسيد الزئبق Hg، ولاحظ أنه لا يضر الإنسان إن استنشقه، ويحترق فيه الشمع بنور ساطع. وقد أطلق عليه لافوازييه اسم مولد الحموض (الأكسجين)، وبين أنه أحد مكونات الهواء والماء.

لذرة الأكسجين البنية الإلكترونية $1s^2 2s^2 2p^4$، فالعدد الذري للأكسجين 8، ويوجد الأكسجين على شكل جزيئات ثنائية الذرة O_2، وتبلغ طاقة تفكك جزيء الأكسجين حوالي 117 kcal/mol، ويوجد في المركبات الكيميائية في حالة مستقطبة سالبة، عدا مركباته التي يشكلها مع الفلور، فيكون استقطابها إيجابياً. اعتماداً على البنية الإلكترونية للطبقة الخارجية للأكسجين، $2s^2 2p^4$، يستطيع ان يشترك في مركباته بإلكترونين فرديين، ليشكل رابطتين مشتركتين، ويبقى لدى الأكسجين أزواج إلكترونية غير رابطة يمكن أن تساهم في تشكيل روابط مشتركة تساندية.

13 – 2 – 1 وجوده في الطبيعة

يوجد الأكسجين في الطبيعة بشكل واسع، فهو يؤلف 47% من وزن القشرة الأرضية، و 89% من وزن المحيطات، كذلك فهو يشكل 21% من حجم الهواء، ويدخل الأكسجين في تركيب الماء، ويوجد منحلاً بنسب قليلة في الماء، مما يجعل تنفس الأسماك ممكناً في الماء. كما يدخل في تركيب الفلزات، مثل حجر الكلس $CaCO_3$، والرمل SiO_2، وفلزات المعادن التي توجد بشكل أكاسيد معدنية. وأخيراً فهو يمثل أحد العناصر الأساسية في المواد العضوية. يوجد للأكسجين ثلاثة نظائر، وجميعها غير مشعة:

النظير O^{16}: وهو النظير الأهم، والأكثر انتشاراً 99.7%.

النظير O^{17}: ونسبته 1.039%.

النظير O^{18}: ونسبته 0.2%.

وقد تم الحصول على نظائر اصطناعية للأكسجين بنصف حياة قصيرة جداً، وهي O^{14}، و O^{15}، و O^{19}.

13 – 2 – 2 الخواص الفيزيائية للأكسجين

يعد الأكسجين غازاً عديم اللون والرائحة والطعم، يتميع في الدرجة ^{o}C 183-، ليصبح ازرقا فاقعا، ويتجمد في الدرجة ^{o}C 219-. ينحل في الماء بنسب قليلة تسمح باستمرار الحياة البحرية للكائنات الحية المائية؛ إذ تتوضع جزيئات الغاز في الفراغات الموجودة بين جزيئات الماء، وتشكل معها روابط ضعيفة من نوع فان دير فالس، وتتناقص هذه الانحلالية بارتفاع درجة الحرارة، ويمكن طرد الأكسجين تماماً من الماء عند درجة الغليان، وتبلغ كثافة الأكسجين 1.429 g/L، فهو أثقل من الهواء.

تتمتع جزيئات الأكسجين O_2 بخواص بارامغناطيسية، وتعد ثابتة طاقةً، ولكي تتفكك إلى ذراتها يجب تسخينها إلى ما فوق الدرجة ^{o}C 2000.، أو بإمرار شرارة كهربائية في وعاء يحوي غاز الأكسجين تحت ضغط منخفض 1. mmHg. يعد الأكسجين الذري جسماً مؤكسداً أقوى بكثير من الأكسجين الجزيئي.

13 – 2 – 3 تحضير الأكسجين

أ. **صناعيا**: يتم تحضير الأكسجين في الصناعة باعتماد الهواء بصفته مصدراً أساسيا؛ إذ تجرى عملية التقطير المجزأ للهواء، فيتبخر الآزوت في الدرجة ^{o}C 195-، بينما يبقى الأكسجين سائلا، ويتم حفظه في الحالة الغازية تحت ضغط مرتفع في أسطوانات فولاذية متينة.

ب. **مخبريا**: يحضر الأكسجين مخبرياً بعدة طرائق، من أهمها:

1. التفكك الحراري للمركبات الغنية بالأكسجين: يمكن تحضير الأكسجين من تفكك أملاح النترات، والكلورات، والبرمنغنات بالحرارة حسب المعادلات الآتية:

$$2KNO_3 \xrightarrow{\Delta} 2KNO_2 + O_2$$

$$2KClO_3 \xrightarrow[MnO_2 Catalyst]{\Delta} 2KCl + 3O_2$$

$$2KMnO_4 \xrightarrow{\Delta} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

2. التفكك الحراري لأكاسيد المعادن ذات الكهرجابية المنخفضة: إن أكاسيد هذه المعادن غير ثابتة حرارياً، خلافاً لمعظم الأكاسيد المعدنية الثابتة تجاه الحرارة:

$$2HgO(s) \xrightarrow{Heat} 2Hg(\ell) + O_2(g)$$
$$2AgO(s) \xrightarrow{Heat} 2Ag(s) + O_2(g)$$

3. التفكك الحراري للماء الأكسجيني بوجود وسيط من ثاني أكسيد المنغنيز MnO_2:

$$2H_2O_2(aq) \xrightarrow{Catalyst} 2H_2O(\ell) + O_2(g)$$

ويزداد هذا التفكك في الوسط القلوي.

4. التفكك الحراري للأكاسيد العالية: تتفكك هذه الأكاسيد لتعطي الأكسجين، والأكاسيد المنخفضة:

$$PbO_2 \xrightarrow{\Delta} PbO + \tfrac{1}{2}O_2$$
$$Pb_3O_4 \xrightarrow{\Delta} 3PbO + \tfrac{1}{2}O_2$$

5. تفاعل فوق أكسيد الصوديوم مع الماء: يمكن الحصول على الأكسجين من تفكك فوق أكسيد الصوديوم الصلب بتأثير الماء المضاف إليه حسب التفاعل:

$$2Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4NaOH + O_2$$

6. التحليل الكهربائي للماء: نحصل نتيجة التحليل الكهربائي للماء على الهيدروجين والأكسجين حسب التفاعل الآتي:

$$2H_2O(\ell) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

13 – 2 – 4 الخواص الكيميائية للأكسجين

يتفاعل الأكسجين مع جميع العناصر باستثناء الغازات النادرة والمعادن الثمينة، ولهذا يعد الأكسجين ذا فعالية كيميائية كبيرة؛ إذ تتعلق فعاليته بدرجة الحرارة، فهو قليل الفعالية في الدرجات العادية، وذو فعالية كبيرة في درجات الحرارة المرتفعة. يطلق على النواتج التي يشكلها الأكسجين عند اتحاده مع العناصر الأكاسيد. فمع العناصر ذات الكهرجابية العالية الواقعة على يسار الجدول الدوري يشكل الأكسجين أكاسيدا ذات روابط شاردية، مثل MgO، أما مع العناصر اللامعدنية الواقعة على يمين الجدول الدوري فيشكل أكاسيداً مشتركة، مثل SO_2.

1. **تفاعل الأكسجين مع المعادن:** يتفاعل الأكسجين مع المعادن ليعطي أكاسيد معدنية؛ إذ يمكن تصنيفها تبعاً لدرجة أكسدة الأكسجين فيها حسب ما يأتي:

أ. أكاسيد عادية: يأخذ فيها الأكسجين رقم الأكسدة 2-، مثل:

$$2Ca + O_2 \longrightarrow 2CaO$$
$$3Fe + 2O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$
$$4Li + O_2 \longrightarrow 2Li_2O$$

ب. فوق الأكاسيد: يأخذ فيها الأكسجين رقم الأكسدة 1-، وهي مركبات ذات طبيعة شاردية تحتوي على فوق أكسيد $(O-O-)^{2-}$، مثل:

$$Ba + O_2 \longrightarrow BaO_2$$
$$2Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2$$

ج. الأكاسيد العلوية: يأخذ فيها الأكسجين رقم أكسدة $-\frac{1}{2}$، مثل:

$$K + O_2 \longrightarrow KO_2$$

د. أعلى الأكاسيد: يكون رقم أكسدة الأكسجين فيها $-\frac{1}{3}$، كما في الأوزونيدات، مثل KO_3.

هـ. الأكاسيد المختلطة (المركبة): وهي أكاسيد يمتلك فيها العنصر الذي يتحد مع الأكسجين درجتي أكسدة، مثل أكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4؛ إذ يوجد الحديد هنا بدرجتي أكسدة 2+ و 3+، ويكتب على الشكل: $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$، ويضم أيضا أكسيد الرصاص Pb_3O_4 الرصاص بدرجتي أكسدة 2+ و 4+، ويكتب بالشكل Pb_2PbO_4.

ثمة أكاسيد، تدعى الأكاسيد المضاعفة، تضم عنصرين معدنيين، مثل $CaTiO_3$.

2. **تفاعل الأكسجين مع اللامعادن:** يتفاعل الأكسجين مع اللامعادن باحتراقه معها. فهو يحترق مع الكبريت ليعطي ثنائي أكسيد الكبريت:

$$S_8 + 8O_2 \longrightarrow 8SO_2$$

ويؤدي إلى احتراق الكربون معطياً غاز ثنائي أكسيد الكربون:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

ويحترق الهيدروجين في جوي من الأكسجين مشكلاً الماء:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

أما مع الآزوت، فإن التفاعل يحدث عند درجات حرارة مرتفعة حسب التفاعل:

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2NO$$

13 – 2 – 5 الأكاسيد

يمكن من ناحية أخرى تصنيف المركبات التي يشكلها الأكسجين أثناء تفاعله مع عناصر الجدول الدوري تبعا لسلوكها الكيميائي؛ إذ تختلف طبيعة هذه الأكاسيد عند الانتقال من يسار إلى يمين الجدول الدوري، فتتدرج طبيعتها من القلوية إلى المذبذبة، ثم الحمضية، مثال على ذلك، نأخذ الدور الثالث في الجدول:

العنصر	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
الأكسيد	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
الخاصة	قلوي	قلوي	مذبذب	حمضي	حمضي	حمضي	حمضي

1. **الأكاسيد القلوية:** وهي مركبات الأكسجين مع العناصر القلوية، والقلوية الترابية، وبعض العناصر الانتقالية، مثل المنغنيز والنيكل، بدرجة أكسدة 2+. تضم هذه الأكاسيد الشاردة O^{2-}، فهي ذات طبيعة شاردية، وعند تفاعلها مع الماء تشكل مركباً قلوياً:

$$Na_2O + H_2O \longrightarrow 2NaOH$$

2. **الأكاسيد الحمضية:** وهي الأكاسيد التي يشكلها الأكسجين مع اللامعادن؛ إذ يكون الارتباط فيها ذا طبيعة مشتركة، وتعطي حموضاً عند انحلالها في الماء:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

3. **الأكاسيد المذبذبة:** وهي أكاسيد تتفاعل مع الحموض والأسس:

$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$$

$$ZnO + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$ (زنكات الصوديوم)

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4]$$ (ألومينات الصوديوم)

3. **الأكاسيد الحيادية:** وهي أكاسيد لا تتفاعل مع الحموض ولا مع الأسس، مثل N_2O و NO.

13 – 2 – 6 قوة الحموض

تقسم الحموض إلى قسمين: حموض هيدروجينية، وحموض أوكسجينية.

أ. الحموض الهيدروجينية: وهي الحموض التي ترتبط فيها ذرة الهيدروجين مباشرة مع الذرة المركزية، مثل HCl، وفي هذه الحموض تزداد قوة الحمض بازدياد وزنه الجزيئي، ويمكن توضيح ذلك بالمقارنة بين المجموعتين السادسة والسابعة من الجدول الدوري:

H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
HF	HCl	HBr	HI

يعد H_2Te من أقوى حموض المجموعة السادسة، و HF من أقوى حموض المجموعة السابعة. ويعود ذلك إلى أن انتزاع البروتون من الشاردة الكبيرة أسهل من انتزاعه من الشاردة الصغيرة، وفي الواقع فإن الرابطة بين H و I أضعف من الرابطة بين F و H.

ب. **الحموض الأكسجينية:** وهي التي ترتبط فيها ذرة الهيدروجين مع ذرة أكسجين مرتبطة بدورها مع الذرة المركزية، مثل H_2SO_3. وفي هذه الحالة فإن قوة الحمض تتوقف على كهرسلبية الذرة المركزية وحجمها، فكلما كانت الكهرسلبية أعلى، والحجم أصغر، كان الحمض أقوى، ويعود ذلك إلى ما شرحناه في الفقرة السابقة. وعلى هذا الأساس فعند مقارنة حموض متشابهة في التركيب، مثل H_2SeO_3، وH_2SO_3، يمكن القول إن الثاني أقوى؛ لأن كهرسلبية S أعلى من كهرسلبية Se.

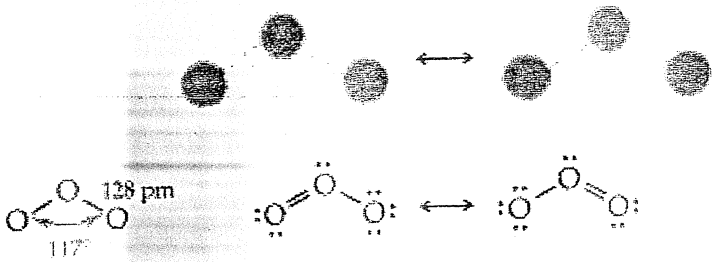
أما في حالة الحموض المشتقة من العنصر نفسه، وتحوي عدداً مختلفاً من ذرات الأكسجين، فإن أغناها بالأكسجين هو الأقوى. فمثلا في السلسلة الآتية:

HClO	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$

نجد أن حمض فوق الكلور هو الأقوى بحسب قاعدة الأوكسو: $\Delta = m - n$، إذ تتمثل m و n في صيغة الحمض H_nXO_m، وكلما ازدادت قيمة Δ، ازدادت قوة الحمض.

13 – 13 الأوزون O_3

يتألف الأوزون من ثلاث ذرات أكسجين، يمتلك الصيغة الطنينية الآتية:



يعد الأوزون غازاً ذا رائحة خاصة، ينحل في الماء بدرجة أكبر من انحلال الأكسجين فيه. يوجد في الطبقات العليا من الجو، مشكلاً طبقة تحمي سطح الأرض من الأشعة فوق البنفسجية المركزة. يتم تحضيره بإحداث انفراغ كهربائي بين صفيحتين معدنيتين متصلتين بوشيعة تحريض؛ إذ يمرر الأكسجين بين الصفيحتين، فتمتص جزيئات الأكسجين الثنائية O_2 قسماً من الطاقة، لتتحول إلى جزيئات ثلاثية الذرة O_3:

$$3O_2(g) \xrightarrow[\text{discharge}]{\text{Electric}} 2O_3(g) \qquad \Delta H^0 = +285\ kJ$$

يتحول الأوزون بسهولة في درجة الحرارة العادية إلى جزيء الأوكسجين، وذرة أكسجين حرة، ولهذه الذرة الحرة قدرة كبيرة على الأكسدة؛ لأنها تسعى لأخذ إلكترونين من الأجسام التي تؤكسدها لتتمم بهما الثمانية في طبقتها الخارجية.

يعد الأوزون فعالاً جداً، فهو غير ثابت، ويتفكك بصورة انفجارية عندما يكون بتراكيز مرتفعة:

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O$$

يتفاعل الأوزون مع كثير من المواد في شروط لا يتفاعل فيها الأكسجين:

$$O_3(aq) + 2KI(aq) + H_2O(\ell) \longrightarrow O_2(g) + I_2(aq) + 2KOH(aq)$$

إذ نتمكن من الكشف عن وجود الأوزون، بإضافة قليل من النشاء الذي يلونه اليود المتحرر باللون الأزرق. كما يستطيع الأوزون الفعال أكسدة المركبات قليلة الفعالية:

$$2Ag + O_3 \longrightarrow Ag_2O + O_2$$

كما يتفاعل الأوزون مع المركبات العضوية ذات الروابط الكربونية المضاعفة مشكلاً الأوزونيدات.

13 – 4 الماء الأكسجيني H_2O_2

يمثل سائلاً لزجاً عديم اللون عندما يكون نقياً، تبلغ كثافته $1.45\ g/cm^3$، ودرجة غليانه $152\ ^oC$، ودرجة تجمده $-0.9\ ^oC$. يكون رقم أكسدة الأكسجين فيه 1-، ويسمى بفوق أكسيد الهيدروجين؛ لأنه يعد من فوق الأكاسيد التي يكون رقم أكسدة الأكسجين فيها 1-.

13 – 4 – 1 تحضير الماء الأكسجيني

أ. في **المخبر**: يتم تحضير H_2O_2 بتأثير حمض الكبريت الممدد البارد في فوق أكسيد الباريوم BaO_2 حسب التفاعل:

$$BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2O_2 + BaSO_4$$

ب. **في الصناعة**: بأكسدة إيزوبروبانول:

$$CH_3 - CHOH - CH_3 + O_2 \longrightarrow H_2O_2 + CH_3COCH_3$$

ج. بالتحليل الكهربائي لكبريتات الأمونيوم الحامضية NH_4HSO_4

13 – 4 – 2 الخواص الكيميائية للماء الأكسجيني

1. **التفكك**: إن الماء الأكسجيني مركب ضعيف الثبات، يتفكك ناشراً كمية كبيرة من الطاقة حسب التفاعل:

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

يعبر عن محاليل الماء الأكسجيني بالقوة الحجمية؛ أي عدد المتمثلة بحجم الأكسجين الناتج عن تفكك واحدة الحجوم من محلول الماء الأكسجيني في الشرطين النظاميين. فالمحلول ذو القوة الحجمية (10) يفسر أنه عند تفكك $1\ cm^3$ منه في الشرطين النظاميين يعطي $10\ cm^3$ من الأكسجين.

2. التشرد: للماء الأكسجيني صفات حمضية، فيمكن أن يسلك سلوك حمض ثنائي الوظيفة ضعيف جداً، ويتشرد بنسبة ضئيلة في المحاليل المائية وفق المرحلتين:

$$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + O_2H^-$$
$$O_2H^- \rightleftharpoons H^+ + O_2^{2-}$$

ونتيجة لهذه الصفات الحمضية يتفاعل مع الأسس مشكلا فوق الأكاسيد:

$$H_2O_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaO_2 + 2H_2O$$

3. الخواص المؤكسدة للماء الأكسجيني: بما أن رقم الأكسجين في الماء الأكسجيني (1-)، وهو رقم متوسط بين رقم الأكسدة للأكسجين في الماء (2-)، ورقم الأكسدة للأكسجين الجزيئي (0)، لهذا يتمتع الماء الأكسجيني بخواص مؤكسدة، وخواص مرجعة.

ففي الوسط الحمضي يسلك دور المؤكسد:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad E^0 = +1.77\ V$$

وفي الوسط القلوي يسلك دور المؤكسد أيضا:

$$H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^- \quad E^0 = +0.88\ V$$

4. الخواص المرجعة للماء الأكسجيني: يسلك الماء الأكسجيني سلوك الأجسام المرجعة عندما يوجد مع عوامل مؤكسدة أقوى منه، ويمكن توضيح دوره المرجع وفق المعادلات: في وسط حمض يكون:

$$H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = -0.68\ V$$

أما في الوسط القلوي فنجد:

$$H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 2e^- \qquad E^0 = -0.07\ V$$

نلاحظ أن دوره بصفته مؤكسداً ومرجعاً في الوسط الحمضي هو الأقوى بكثير، ويستدل على ذلك من خلال الكمون المبين في المعادلات السابقة.

13 – 5 الكبريت

يوجد الكبريت بشكل حر في الطبيعة، ويشكل 0.01% من القشرة الأرضية؛ إذ يوجد في باطن الأرض بكميات كبيرة، وفي مناطق البراكين. وأهم فلزاته البيريت FeS_2، والبلند ZnS، والجص $CaSO_4.2H_2O$. وهو جسم أصفر اللون، عديم الانحلال في الماء، يأخذ شكلين تأصليين، الأول هو الكبريت المعيني الثابت في درجة الحرارة العادية، ويمكن الحصول عليه من حل الكبريت بثنائي كبريت الكربون CS_2، وترك المحلول يتبخر؛ إذ نحصل على بلورات صفراء شفافة ثمانية الوجوه. أما الشكل الثاني فهو الكبريت الموشوري، وهو يتألف من جزيئات S_8، ويتشكل من تحول الشكل المعيني. إذ يصهر الكبريت، ويترك ليبرد ليعطي بلورات إبرية موشورية ذات لون أصفر أغمق من الكبريت المعيني. وقد أدى تعيين الوزن الجزيئي للكبريت في كلا الشكلين إلى أن كل جزيء يتألف من ثمان ذرات S_8، ترتبط الجزيئات فيما بينها في البنية البلورية بروابط ضعيفة من نوع فان دير فالس. لذلك درجة انصهار الكبريت منخفضة. والكبريت في جميع أشكاله لا ينحل في الماء، وإنما ينحل في المحلات العضوية، مثل CS_2، والبنزن.

12 – 5 – 1 الخواص الكيميائية للكبريت

1. **احتراقه:** يحترق الكبريت في الهواء بلهب أزرق، ويتشكل SO_2 حسب المعادلة:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

يتأكسد قسم منه بأكسجين الهواء إلى SO_3.

2. **تفاعله مع الهيدروجين:** يتحد مصهور الكبريت مع الهيدروجين، ليعطي غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S:

$$S + H_2 \longrightarrow H_2S$$

3. **تفاعله مع الهالوجينات:** يتفاعل الكبريت مع الهالوجينات، ليشكل هاليدات الكبريت، مثل SCl_4، و SF_6، و S_2Br_2، و S_2Cl_2.

4. **تفاعله مع اللامعادن:** يتفاعل الكبريت مع الكربون بالتسخين، ويشكل مركب ثنائي كبريت الكربون:

$$2S + C \longrightarrow CS_2$$

5. **تفاعله مع المعادن:** يتفاعل مصهور الكبريت مع العديد من المعادن، ويعطي كبريتيدات المعادن. فمع الحديد، والنحاس، والألمنيوم تحصل التفاعلات:

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$
$$2Al + 3S \longrightarrow Al_2S_3$$
$$2Cu + S \longrightarrow Cu_2S$$

6. **تفاعله مع الحموض:** يتفاعل الكبريت مع الحموض الأكسجينية، مثل حمض الكبريت، وحمض الآزوت، ويكون عاملاً مرجعاً في هذه التفاعلات:

$$S + 2H_2SO_4 \longrightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$
$$S + 6HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$$

7. **تفاعله مع القلويات:** يتفاعل الكبريت مع القلويات الساخنة، ويحصل تفاعل أكسدة – إرجاع ذاتية للكبريت، وتتشكل الشوارد S^{2-}، و SO_3^{2-} حسب المعادلة:

$$3S + 6NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + 2Na_2S + 3H_2O$$

12 – 5 – 2 درجات أكسدة الكبريت

يبين المخطط الآتي درجات أكسدة الكبريت في بعض المركبات المهمة:

حمض الكبريت	H_2SO_4	+6
شاردة الكبريتات	SO_4^{2-}	
ثلاثي أكسيد الكبريت	SO_3	

حمض الكبريتي شاردة الكبريتيت ثنائي أكسيد الكبريت	$+4$	H_2SO_3 SO_3^{2-} SO_2
الكبريت الحر	0	S_8
ثنائي كبريت الصوديوم	-1	Na_2S_2
كبريتيد الهيدروجين شاردة الكبريتيد	-2	H_2S S^{2-}

12 – 5 – 3 مركبات الكبريت

أ. **كبريتيد الهيدروجين H_2S**: يمثل غازاً ساماً عديم اللون ذا رائحة كريهة، ومخدراً، وقليل الانحلال في الماء، ويعطي وسطا حمضيا ضعيفا؛ لأنه يشكل حمض كبريت الهيدروجين ضعيف التشرد في الماء حسب المعادلات:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$
$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

يمكن تحضير H_2S من تفاعل الكبريت مع الهيدروجين في درجات الحرارة العالية:

$$S + H_2 \longrightarrow H_2S$$

ومن تأثير الحموض على كبريتيدات المعادن:

$$FeS + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S$$

وأهم الخواص الكيميائية لكبريت الهيدروجين، نذكر ما يأتي:

1. احتراقه: يحترق بأكسجين الهواء بلهب أزرق، ويتشكل SO_2 حسب المعادلة الآتية:

$$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

ويمكن أن يتشكل الكبريت إذا كانت كمية الأكسجين غير كافية:

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2S\downarrow + 2H_2O$$

2. تفاعله مع المعادن: يتفاعل H_2S مع المعادن، مثل الكادميوم؛ إذ يترسب كبريتيد المعدن، وينطلق الهيدروجين حسب المعادلة:

$$Cd + H_2S \longrightarrow CdS\downarrow + H_2\uparrow$$

3. **تفاعله مع محاليل أملاح المعادن:** يتفاعل غاز H_2S مع محاليل الأملاح المعدنية، فتترسب كبريتيدات المعادن باستثناء المعادن القلوية، والقلوية الترابية. ولهذا التأثير أهمية كبيرة في الكيمياء التحليلية، وذلك بسبب تباين قابلية انحلال كبريتيدات المعادن، واختلاف ألوانها. فمثلا بامرار غاز H_2S في محلول كبريتات النحاس يترسب CuS:

$$CuSO_4 + H_2S \longrightarrow CuS\downarrow + H_2SO_4$$

بغض النظر عن نوعية الحمض المتشكل، يترسب CuS؛ لأن كبريتيد النحاس لا ينحل في الماء، ولا في الحموض الممددة، بينما عند امرار غاز H_2S في محلول من أملاح الحديد، لا يترسب FeS؛ لأن كبريتيد الحديد لا ينحل في الماء، ولكنه ينحل في الحموض الممددة، ويتعلق ذلك بجداء الانحلال لهذه المركبات. فجداء انحلال CuS أصغر بكثير من جداء انحلال FeS. أما كبريتيدات المعادن القلوية والقلوية الترابية فهي منحلة في الماء وتعطي وسطاً قلوياً.

4. **الخاصة المرجعة لـ H_2S:** يتمتع كبريتيد الهيدروجين بقدرة إرجاعية كبيرة (لأن الكبريت بدرجة أكسدته الدنيا 2-)، ويتأكسد بحسب شروط التجربة إلى S أو SO_2 أو H_2SO_4. فهو يستطيع إرجاع غاز الكلور حسب المعادلة:

$$H_2S + Cl_2 \longrightarrow S\downarrow + 2HCl$$

وكذلك يستطيع إرجاع حمض الكبريت حسب المعادلة:

$$H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow S + SO_2 + 2H_2O$$

يتم الكشف عن H_2S باستخدام ورقة ترشيح مبللة بمحلول خلات الرصاص؛ إذ يتشكل راسب أسود من كبريتيد الرصاص PbS حسب المعادلة:

$$(CH_3COO)_2Pb + H_2S \longrightarrow PbS\downarrow + 2CH_3COOH$$

ب. ثنائي أكسيد الكبريت SO_2: يعد غازاً عديم اللون، ذا رائحة واخزة، يتكاثف، ويتحول إلى سائل عديم اللون، ويتم تحضيره صناعياً من احتراق الكبريت في أكسجين الهواء أو من حرق الكبريتيدات المعدنية في جو من الأكسجين:

$$4FeS + 7O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 4SO_2$$

أما في المختبر فيحضر من تأثير حمض الكبريت المركز الساخن في النحاس:

$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

أو من تأثير حمض كلور الماء في أملاح الكبريتيت:

$$Na_2SO_3 + 2HCl \longrightarrow H_2SO_3 + 2NaCl$$
$$H_2SO_3 \longrightarrow SO_2 + H_2O$$

ينحل SO_2 بشكل جيد في الماء، ويعطي حمض الكبريتي H_2SO_3 متوسط الحموضة:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

ويتفاعل SO_2 مع المحاليل القلوية، فيشكل نوعين من الأملاح:

$$NaOH + SO_2 \longrightarrow NaHSO_3$$
$$2NaOH + SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

تعد محاليل SO_2 في الماء عوامل مرجعة قوية، يتأكسد فيها SO_3^{2-} إلى SO_4^{2-}؛ أي من درجة الأكسدة 4+ إلى الدرجة 6+، مثل:

$$2KMnO_4 + 5SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

ويستخدم هذا التفاعل للكشف عن SO_2؛ إذ يوضع ورقة مبللة ببرمنغنات البوتاسيوم، فيزيل لونه البنفسجي، وهذا يدل ضمنيا على وجود SO_2. وفي حالة وجود مرجعات قوية، مثل الهيدروجين أو المغنيزيوم، يؤدي SO_2 دور العامل المؤكسد، ويرجع إلى الكبريت الحر:

$$2Mg + SO_2 \longrightarrow 2MgO + S\downarrow$$

جـ. ثلاثي أكسيد الكبريت SO_3: يتم تحضير غاز SO_3 في الصناعة بأكسدة SO_2 بأكسجين الهواء بوجود وسيط من خماسي أكسيد الفاناديوم، وعند درجة حرارة عالية $550.^oC$:

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3$$

أما في المختبر فيحضر من تكليس كبريتات الحديد أو الرصاص، فتتحول الكبريتات إلى أكسيد المعدن، ويتشكل SO_3 حسب المعادلتين:

$$Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3 + 3SO_3$$
$$PbSO_4 \xrightarrow{\Delta} PbO + SO_3$$

يستعمل SO_3 لتحضير حمض الكبريت، ويسمى بلاماء حمض الكبريت، وينحل في الماء بشدة ليشكل حمض الكبريت، وتكون هذه العملية ناشرة للحرارة:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

د. حمض الكبريت H_2SO_4: إن حمض الكبريت المركز سائل عديم اللون، زيتي القوام، وشره جدا للماء، وينحل بشدة ناشرا كمية كبيرة من الحرارة؛ لذلك يجب الحذر عند تمديد الحمض المركز، إذ يجب إضافة الحمض إلى الماء ببطء مع التحريك وليس بالعكس. يحضر حمض الكبريت صناعيا من أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت SO_2 بأكسجين الهواء بوجود وسيط من V_2O_5 بصفتها مرحلة أولية حسب المعادلة:

$$3SO_2 + \tfrac{3}{2}O_2 \xrightarrow[550^\circ C]{V_2O_5} 3SO_3$$

إذ يكون ثلاثي أكسيد الكبريت الناتج على شكل غاز، فلا يستطع الماء امتصاصه؛ لذلك يحل هذا الأكسيد في حمض الكبريت المركز (96-98%)، فنحصل على بيرو حمض الكبريت (حمض الكبريت الناري):

$$H_2SO_4 + SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_7$$

يمدد بعد ذلك هذا الحمض للحصول على حمض الكبريت بالتركيز المطلوب. يتمتع حمض الكبريت بأربع خواص مهمة، وهي:

1. صفات حمضية؛ لأنه يحرر البروتونات في المحاليل المائية.
2. صفات مؤكسدة.
3. شره للماء (نازع للماء).
4. محل جيد.

1. صفاته الحمضية: يعد حمض الكبريت حمضاً قوياً، وهو مؤكسد، ويتشرد في الماء وفق مرحلتين:

$$H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^- \quad K_{a1} = 10^3$$
$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-} \quad K_{a2} = 1.3\times10^{-2}$$

تكتسب القوة الحمضية لهذا الحمض من التشرد الأول، ولذلك فهو يتفاعل مع القلويات لإعطاء نوعين من الأملاح المعتدلة والحامضية:

$$H_2SO_4 + NaOH \longrightarrow NaHSO_4 + H_2O$$
$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

2. صفاته المؤكسدة: يتفاعل مع المعادن عندما يكون ممددا ليطلق الهيدروجين. إذ يمثل العامل المؤكسد بروتون الحمض. لا يتفاعل حمض الكبريت الممدد إلا مع المعادن التي تقع فوق الهيدروجين في السلسلة الكهركيميائية، مثال:

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

لا يستمر التفاعل مع الرصاص بسبب تشكل طبقة واقية من كبريتات الرصاص غير المنحلة، أما عندما يكون حمض الكبريت مركزا، فإنه يعمل على أكسدة المعادن، ويطلق SO_2:

$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

وكذلك يتفاعل حمض الكبريت المركز مع التوتياء، وتتعلق نواتج التفاعل بتركيز الحمض المستخدم:

$$Zn + 2H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$3Zn + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3ZnSO_4 + S + 4H_2O$$

$$4Zn + 5H_2SO_4 \longrightarrow 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

في حالة المعادن ذات درجات أكسدة متعددة يتفاعل حمض الكبريت الممدد مع المعدن بدرجة الأكسدة الدنيا بينما يتفاعل حمض الكبريت المركز معه بدرجة الأكسدة العليا، فمثلاً يحصل التفاعل مع الحديد وفقا للتفاعلين الآتيين:

$$Fe + H_2SO_4 \text{ (ممدد)} \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$

$$2Fe + 6H_2SO_4 \text{ (مركز)} \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

يؤكسد حمض الكبريت المركز اللامعادن، مثل الكبريت والكربون:

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

$$2H_2SO_4 + C \longrightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

كما يؤكسد حمض الكبريت المركز شوارد البروميد واليوديد:

$$H_2SO_4 + 2HBr \longrightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

$$H_2SO_4 + 8HI \longrightarrow 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$

3. شراهيته للماء: يعد حمض الكبريت المركز مادة ماصة للرطوبة نتيجة شراهيته الشديدة للماء، ويمكن أن يسحب جزيئات الماء من بعض المركبات كالكحولات ليحولها إلى إيتر:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

كما يستطيع نزع الماء من السكر ليحوله إلى فحم:

$$2C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{H_2SO_4} 12C + 12H_2O$$

كما يمكن أن ينتزع ماء التبلور عند وضع كبريتات النحاس المائية الزرقاء في حمض الكبريت، فيختفي اللون الأزرق، وهذا دليل امتصاص ماء التبلور ونزعه.

4. استخدامه بوصفه محلاً: يمكن استعمال حمض الكبريت المركز بوصفه محلاً؛ لأن جزيئته تتشرد تشرداً ذاتياً كالآتي:

$$2H_2SO_4 \longrightarrow H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

13 – 6 أهم استخدامات عناصر هذه المجموعة

يستخدم أكسجين الهواء في عمليات اللحام الصناعي، وفي تعبئة أسطوانات التنفس الاصطناعي، كما يستعمل الأوزون لقصر الزيوت، والعجينة الورقية، والتعقيم. وتستخدم المحاليل الممددة للماء الأكسجيني في معالجة الجروح، وتعقيمها، وفي قصر الألوان، وتبييض الثياب، والفرو، كما يستخدم في التعقيم عند تعليب الأغذية، ويستخدم بوصفه وقودا للصواريخ بسبب كونه مؤكسدا قويا.

يستخدم غاز SO_2 في تحضير حمض الكبريت، وفي عملية قصر الصوف، والحرير، كما يستخدم بوصفه معقما لقتل الجراثيم، والفطريات، والعفن.

يستخدم السيلينيوم في صناعة الخلايا الضوئية، والخلايا الحرارية، والمقاومات الكهربائية، ويستخدم التيليريوم بوصفه مادة نصف ناقلة.

أسئلة وتمارين

1. عرف ما يلي:

   الأكاسيد الحمضية، الأكاسيد الأساسية، فوق الأكاسيد.

2. رتب الأكاسيد الآتية حسب تزايد الخاصة الحمضية:

   Al_2O_3، Na_2O، MgO، SiO_2، P_2O_5.

3. رتب الحموض الآتية حسب تزايد الخواص الحمضية مع التفسير:

   H_2SO_4، H_3PO_4، HNO_3، $HClO_3$.

4. ادرس الخاصة المؤكسدة للماء الأكسجيني، وحدد أين تكون قوته المؤكسدة أكبر في الوسط الحمضي أم القلوي.

5. ادرس الخاصة المرجعة للماء الأكسجيني.

6. هل يؤدي الكبريت دوراً مؤكسداً أم مرجعاً؟ وضح ذلك بمثال.

7. هل يعد H_2S عاملاً مؤكسداً أم مرجعاً؟ وضح ذلك بمثال.

8. كيف يمكن الكشف عن H_2S.

9. هل تعد محاليل SO_2 في الماء عوامل مؤكسدة أم مرجعة؟ وضح بمثال.

10. عدد أهم خواص حمض الكبريت مع إعطاء مثال لكل خاصة.

مكتبة A to Z