كيمياء

عناصر المجموعة الرئيسة

المجموعة الرابعة عشر

مجموعة الكربون

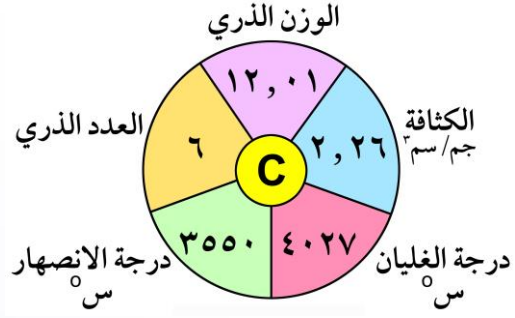
الإعداد

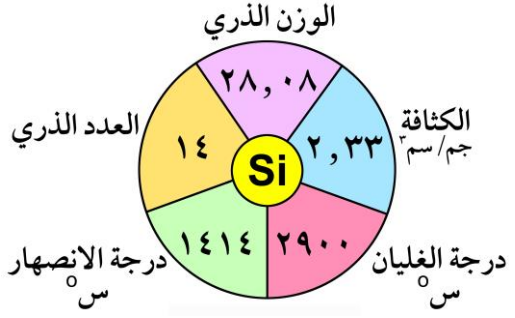
د. حامد الصاعدي أكرم أمير العلي

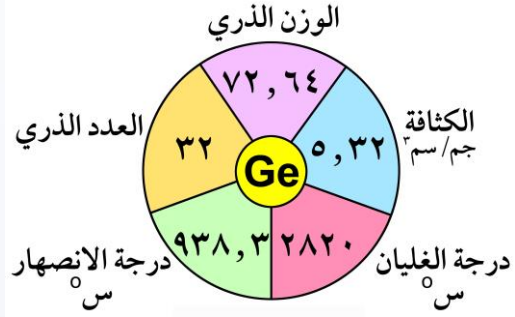
1441 - 2020

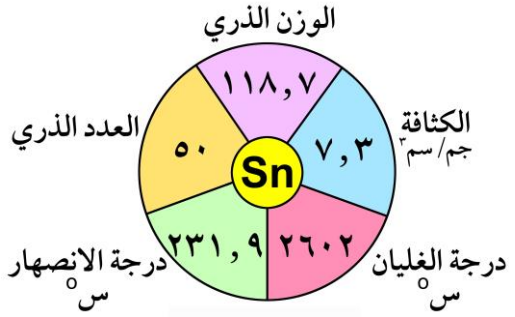
مقدمة

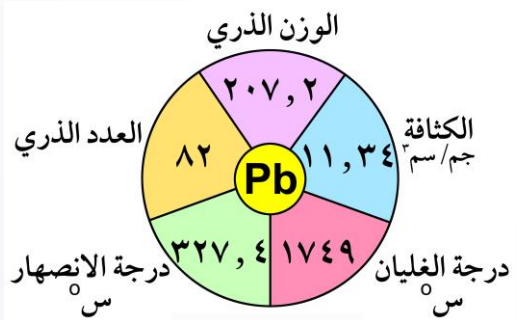
- تحتوي المجموعة الرابعة عشر على العناصر التالية : الكربون (C) ،السيليكون (Si)، الجيرمانيوم (Ge) ، القصدير (Sn) ، الرصاص (Pb)
- تتميز هذه المجموعة بتوزيع عناصرها الإلكتروني الذي ينتهي بالصيغة $ns^2\ np^2$.
- يلاحظ في هذه المجموعة أن الصفات الفلزية تزداد مع ازدياد العدد الذري ، و يلاحظ أيضا التدرج في الخصائص و الصفات كلما انتقلنا من الكربون إلى السيليكون و لكن هذا التدرج يصبح أقل وتيرة في العناصر ما بعد السيليكون نتيجة تواجد إلكترونات الفلك d و الفلك f .
- أكثر عناصر المجموعة توافرا هو السيليكون و يليه الكربون ، و أقلها توافرا هو الجيرمانيوم .









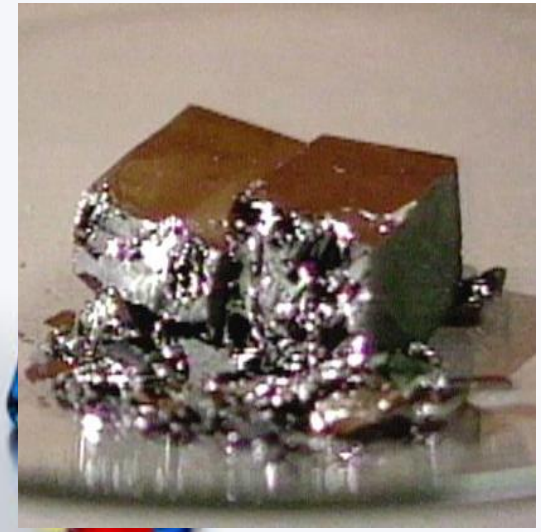


العنصر	الرمز	التوزيع الإلكتروني	عدد التأكسد
كربون	C	$[He]2S^2\ 2p^2$	٤− ، ٢+
سيليكون	Si	$[Ne]3S^2\ 3p^2$	٤+
جيرمانيوم	Ge	$[Ar]\ 3d^{10}\ 4S^2\ 4p^2$	٤+
قصدير	Sn	$[Kr]\ 4d^{10}\ 5S^2\ 5p^2$	٤+ ، ٢+
رصاص	Pb	$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6S^2\ 6p^2$	٤+ ، ٢+

الخصائص العامة

1 - مدارها الأخير يحتوي على أربعة إلكترونات .
2 - الكربون لا فلز ، السيليكون و القصدير و الرصاص فلزات ، و الجيرمانيوم شبه فلز .
3 - يوجد الكربون في حالته الحرة بشكلين بلورين و هما الجرافيت و الماس ، كما يوجد في المركبات العضوية و غير العضوية مثل غاز ثاني أكسيد الكربون.
4 - يوجد السيليكون على شكل أكسيد السيليكون .
5 - هناك زيادة في الكثافة كلما انتقلنا في المجموعة من أعلى لأسفل .
6 - درجتي الانصهار و الغليان تقل في المجموعة كلما انتقلنا فيها من أعلى لأسفل.
7 - الحجم الذري يزداد من أعلى لأسفل في المجموعة و لكن يلاحظ زيادة طفيفة في الحجم الذري في العناصر ما بعد السيليكون بسبب تواجد إلكترونات الفلك d في الجيرمانيوم و إلكترونات d و f في القصدير و الرصاص.
8 - الكهرسالبية في المجموعة تقل كلما انتقلنا من أعلى لأسفل.
9 - حالة التأكسد الأكثر شيوعا لعناصر المجموعة هو +4 .

سيليكون



جيرمانيوم

قصدير

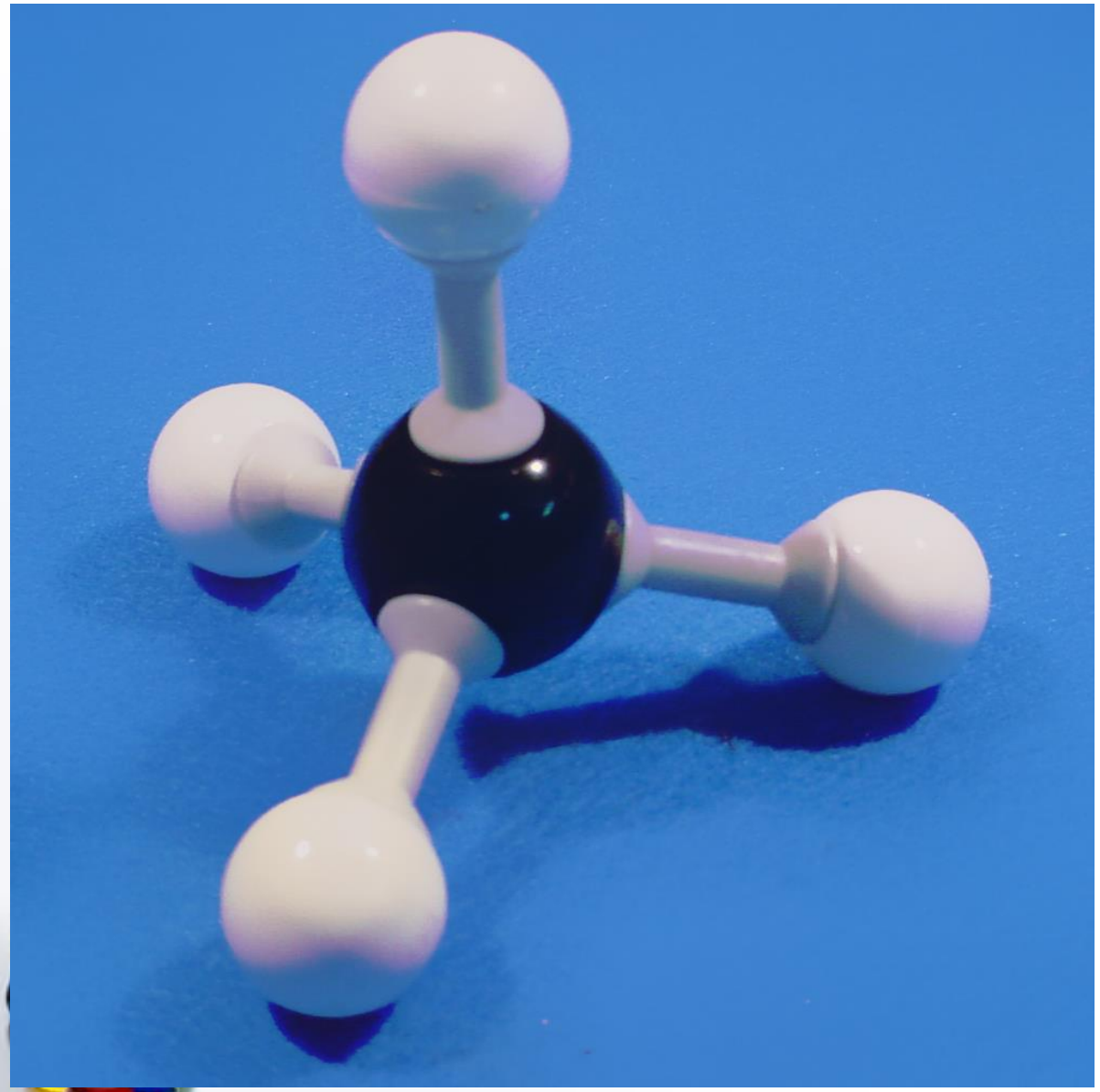
الهيدريـــدات و المركبـــات الفلزيـــة العضـــوية لعناصـــر المجموعة الرابعة عشر

يعتبر الميثيان CH_4 أبسط هيدريد للكربون ، ألا أنه يعرف أيضا لعناصر المجموعة الرابعة عشر هيدريدات من نوع MH_4 و لكنها أقل استقرارا بسبب الاختلاف الشاسع بحجم ذرة الهيدروجين الصغير جدا مقارنة مع حجم عناصر المجموعة الرابعة عشر الكبير نسبيا، و لكن و على الرغم من ذلك فإن المركبات مثل السيلان و الجيرمان و الستانان معروفة كيميائيا ، بينما البلامبان فهو مركب غير مستقر .

$$SiCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow SiH_4 + LiAlCl_4$$

$$GeO_2 + LiAlH_4 \rightarrow GeH_4 + LiAlO_2$$

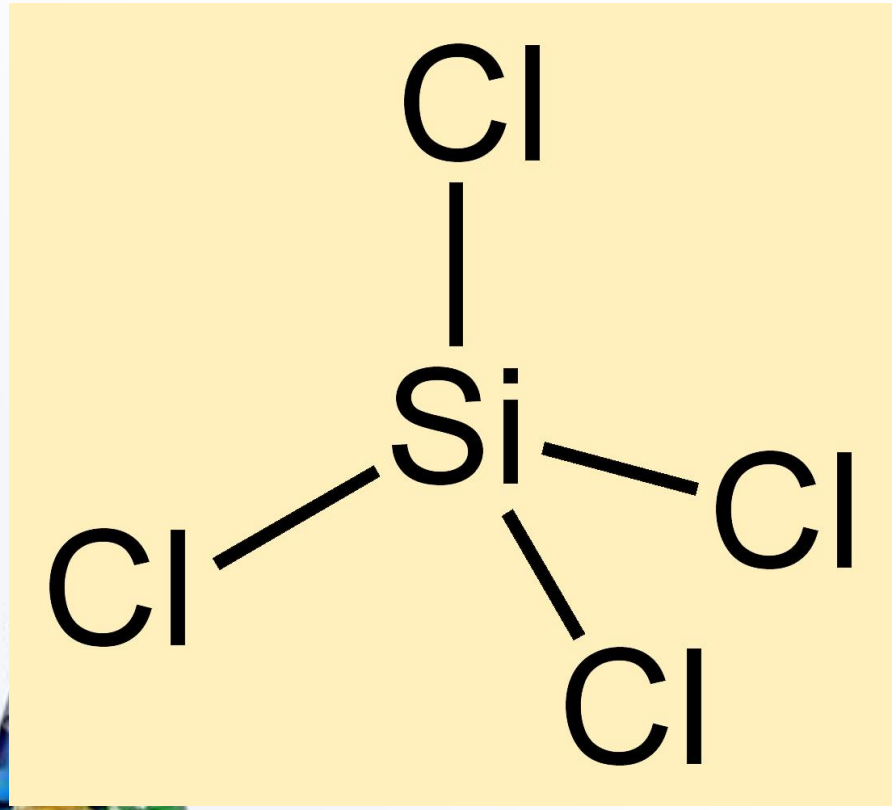
و عند دراسة المركبات ذات السلسلة الطويلة فإنه يلاحظ بأن استقرار تلك المركبات يقل مع العناصر ذات الوزن الذري المرتفع ، كما أنه تم تحضير العديد من المركبات الألكيلية و الحلقية للسيليكون و الجيرمانيوم و القصدير والرصاص أيضا ، مثل Me_3SnCl و Et4Pb .



ميثان

هاليدات عناصر المجموعة الرابعة عشر

يمكن لجميع عناصر المجموعة الرابعة عشر أن تشكل هاليدات من نوع MX_4 ما عدا PbI_4 بسبب كون ذرة الرصاص المركزية قوية جدا لأن تعمل كعامل مؤكسد قوي بوجود اليود . أما $PbBr_4$ فهو غير مستقر حراريا لنفس السبب السابق .



يمكن تحضير الهاليدات الرباعية من خلال الاتحاد المباشربين العناصر

$$Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$$

$$Sn + 2I_2 \rightarrow SnI_2 \rightarrow SnI_4$$

$$GeO_2 + 4HBr \rightarrow GeBr_4 + 2H_2O$$

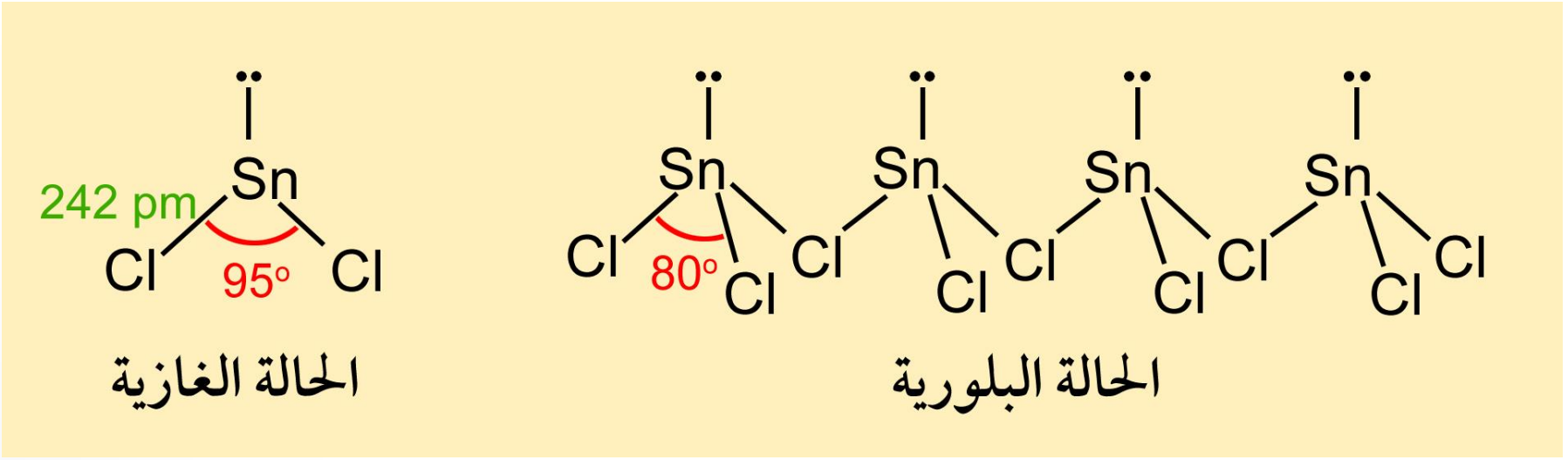
تتميز أغلب الهاليدات الرباعية بأن لها تركيب رباعي الأوجه و قابلة للتبخر. ولكن فلوريدات القصدير والرصاص مركبات صلبة ذات تركيب متبلمر. أما رباعي هاليدات الكربون فإنها مستقرة غير قابلة للتميؤ بسبب كون ذرة الكربون لا يمكن لها أن تزيد من عدد التناسق الخاص بها، بينما هاليدات العناصر الأخرى مثل السيليكون و الجيرمانيوم و القصدير و الرصاص (ماعدا SiF_4) فإنها تتميأ بسرعة ناتجا عن ذلك ثنائي الأكسيد المائي.

$$SiCl4 + \text{excess } H_2O \rightarrow SiO_2.nH_2O + 4HCl$$

أما الهاليدات من نوع MX_2، فإنها تلاحظ بصورة واسعة في مركبات الرصاص و القصدير .

$$Sn + 2HX \rightarrow SnX_2 + H_2$$

فلمركب كلوريد القصدير(II) تركيب منحني في الحالة الغازية بسبب تواجد ثلاثة أزواج من الإلكترونات بوجود رابطتين من Sn-Cl و وجود زوج من الإلكترونات على القصدير . بينما في الحالة الصلبة فإن المركب السابق يكون سلسلة متبلمرة من خلال روابط أو جسور الكلور .



أما هاليدات الجيرمانيوم (II) فهي معروفة أيضا أكثر من باقي هاليدات الجيرمانيوم الأخرى ، و يمكن تحضيرها من خلال تفاعل هاليدات الجيرمانيوم الرباعية مع عنصر الجيرمانيوم .

$$GeX_4 + Ge \rightarrow 2GeX_2$$

الكربيدات و السيليسيدات

- عندما يتم تسخين الكربون أو السيليكون مع العديد من العناصر و خاصة الفلزات ، فإنه يتم تشكيل مركبات تعرف باسم الكربيدات و السيليسيدات.فهناك أنواعا عديدة من الكربيدات يمكن تصنيفها حسب تفاعلاتها مع الماء وحسب التفاعلات التي أدت إلى تشكيلها .
- تشكل العناصر الانتقالية كربيدات خِلاليّة بحيث تحتل ذرات الكربون المفردة الفجوات في الشبكة البلورة ذات التركيب المتراص و عليه يكون هذا النوع من الكربيدات صلب للغاية . كما أن هناك بعض الكربيدات الخلالية يمكن أن تتميأ و ينتج عن تميؤها الهيدروجين و الهيدروكربونات ، و لكن هناك البعض الأخر مثل كربيد التنجستن WC خامل و صلب للغاية .
- كربيدات العناصر النشطة تميل لأن تكون أيونية في طبيعتها ، فهناك بعض الكربيدات مثل Na_4C و Be_2C يمكن أن ينتج عن تميؤها غاز الميثان CH_4، بينما هناك أنواع أخرى مثل CaC_2 ينتج عن تميؤها الإيثين .

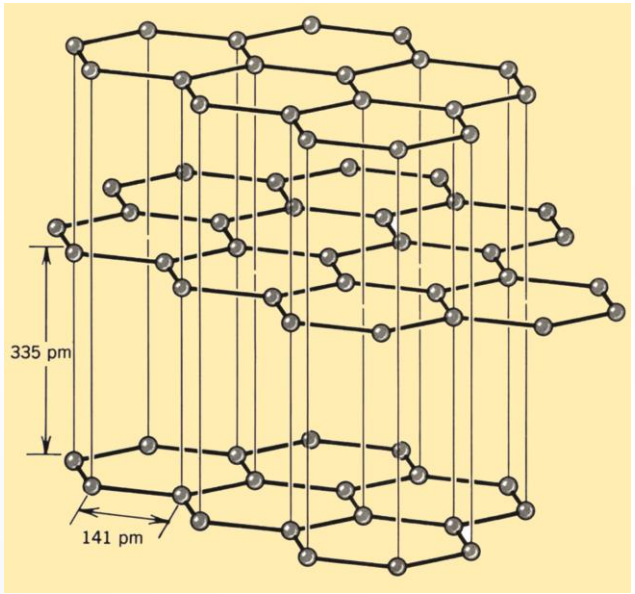
$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

- هناك أنواع أخرى من الكربيدات مثل Li_4C_3 ينتج عن تميؤها سلسلة طويلة من الهيدروكربونات :

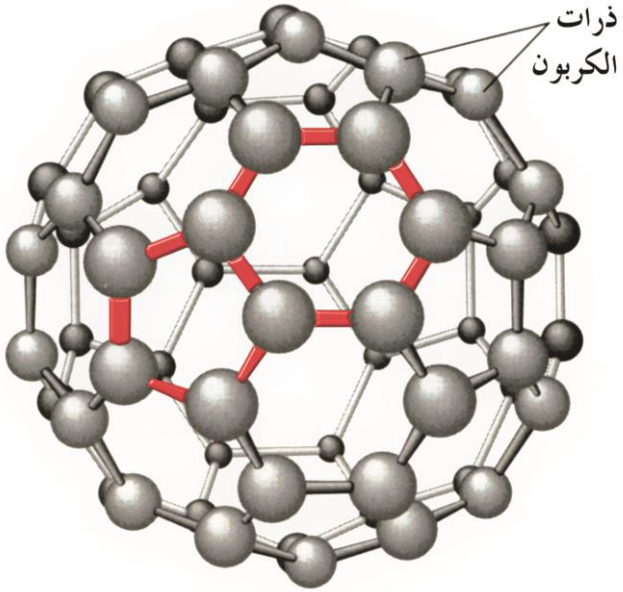
$$Li4C3 + 4H_2O \rightarrow MeC{\equiv}CH + 4LiOH$$

ظاهرة التآصل

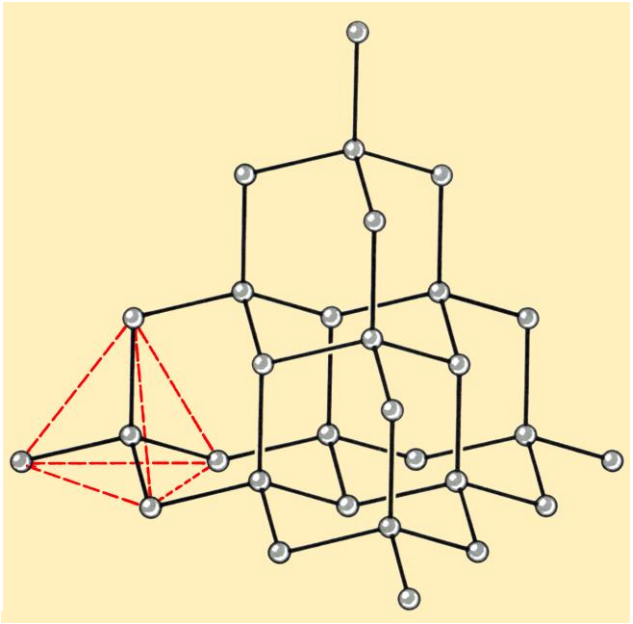
- التآصل هو وجود العنصر الكيميائي الواحد على شكل مادتين بسيطتين أو عدة مواد تختلف في بنائها و شكلها .
- يوجد الكربون على ثلاثة أشكال: 1- بلّورات الماس الصلبة الشفافة 2- بلّورات الجرافيت السوداء اللينة. 3- الفلورينات أو كرات باكي.
- تختلف الأشكال المتآصلة الصلبة في بنيتها البلّورية. ولكن الأشكال المتآصلة للغاز تختلف في بنيتها الجزيئية. فمثلاً يتكون جزيء الأكسجين العادي من ذرتي أكسجين بينما يحتوي جزيء الأوزون، وهو الشكل الآخر للأكسجين، من ثلاث ذرات. والأكسجين العادي عديم الرائحة، ولكن الأوزون له رائحة نفاذة مميزة.



بنية الجرافيت



بنية كرات باكي



بنية الألماس

الخصائص الكيميائية للكربون

1 - التفاعل مع الأكسجين

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

2 - التفاعل مع الحموض المؤكسدة

$$3\,C + 3HNO_3 \rightarrow 3CO_2 + 4NO + 2H_2O$$

3 - التفاعل مع الحموض

يتفاعل الكربون مع حمض النيتريك المخفف أو المركز أو حمض الكبريتيك المركز و لكنه لا يتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك المخفف أو حمض الكبريتيك المخفف. حمض النيتريك المخفف أو المركز و حمض الكبريتيك المركز هي عوامل مؤكسدة و لكن حمض الهيدروكلوريك المخفف و حمض الكبريتيك المخفف ليست عوامل مؤكسدة.

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

4 - الكربون كعامل مختزل

$$SnO_2 + 2C \rightarrow Sn + 2CO$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

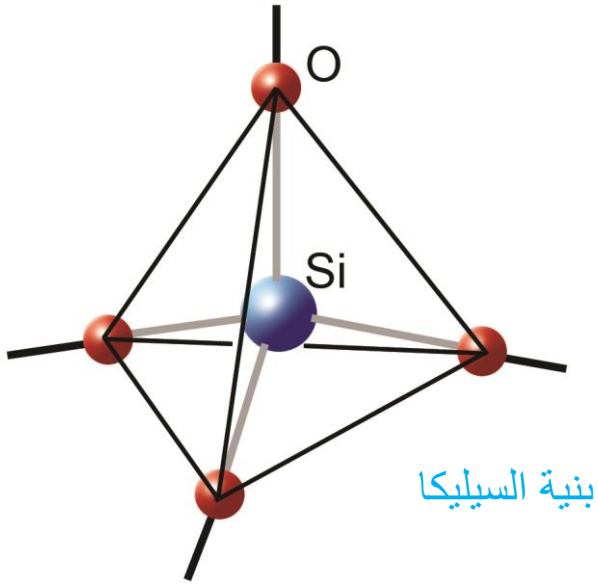
$$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$$

$$6NaOH + 2C \rightarrow 2Na_2CO_3 + 2Na + 3H_2$$

السيليكا

- و تعرف أيضا باسم ثاني أكسيد السيليكون أو أكسيد السيليكون (IV) وهي مادة صلبة بيضاء أو عديم اللون و هي توجد إما على شكل بلوري مثل الكوارتز والكريستوبالايت أو مسحوق لا بلوري مثل الآجات و الجاسبار، و صيغتها الكيميائية SiO_2 و وزنها الجزيئي 60.08 .
- السيليكا مادة غير قابلة للذوبان في الماء و لكنها قابلة للذوبان في حمض الهيدروفلوريك و في القلويات القوية .
- عند دراسة التركيب البنائي للسيليكا يلاحظ أن السيليكون يكون محاطا بأربعة ذرات أكسجين بتركيب بنائي رباعي الأوجه .
- رغم أن السيليكون يكون محاطا بأربعة ذرات أكسجين فإن الصيغة الكيميائية للسيليكون هي SiO_2 لأن ذرات الأكسجين الأربعة تكون مشتركة مع ذرات السيليكون الأخرى.
- تعتبر مادة السليكا لينة و ذات درجات حرارة انصهار و غليان منخفضة مقارنة مع الألماس المشابه لها في التركيب البنائي بسبب كون روابط O-Si-O ضعيفة.
- تدخل السيليكا في صناعة الزجاج و السيراميك و القوالب و غيرها .

تعتبر مادة السيليكا الأكثر شيوعا على شكل سيليكات .



بنية السيليكا

السيليكا

يمكن **تحضير السيليكا** عن طريق :

1 - حرق السيليكون بوجود الأكسجين

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$$

2 - تميؤ رباعي كلوريد السيليكون أو رباعي فلوريد السيليكون

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4\ HCl$$

الخصائص الكيميائية للسيليكا

1 - التفاعل مع حمض الهيدروفلوريك

تتفاعل مادة السيليكا مع حمض الهيدروفلوريك

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

2 - التفاعل مع الفحم

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$$

3 - الطبيعة الحمضية للسيليكا

$$SiO_2 + Na_2O \rightarrow Na_2SiO_3$$

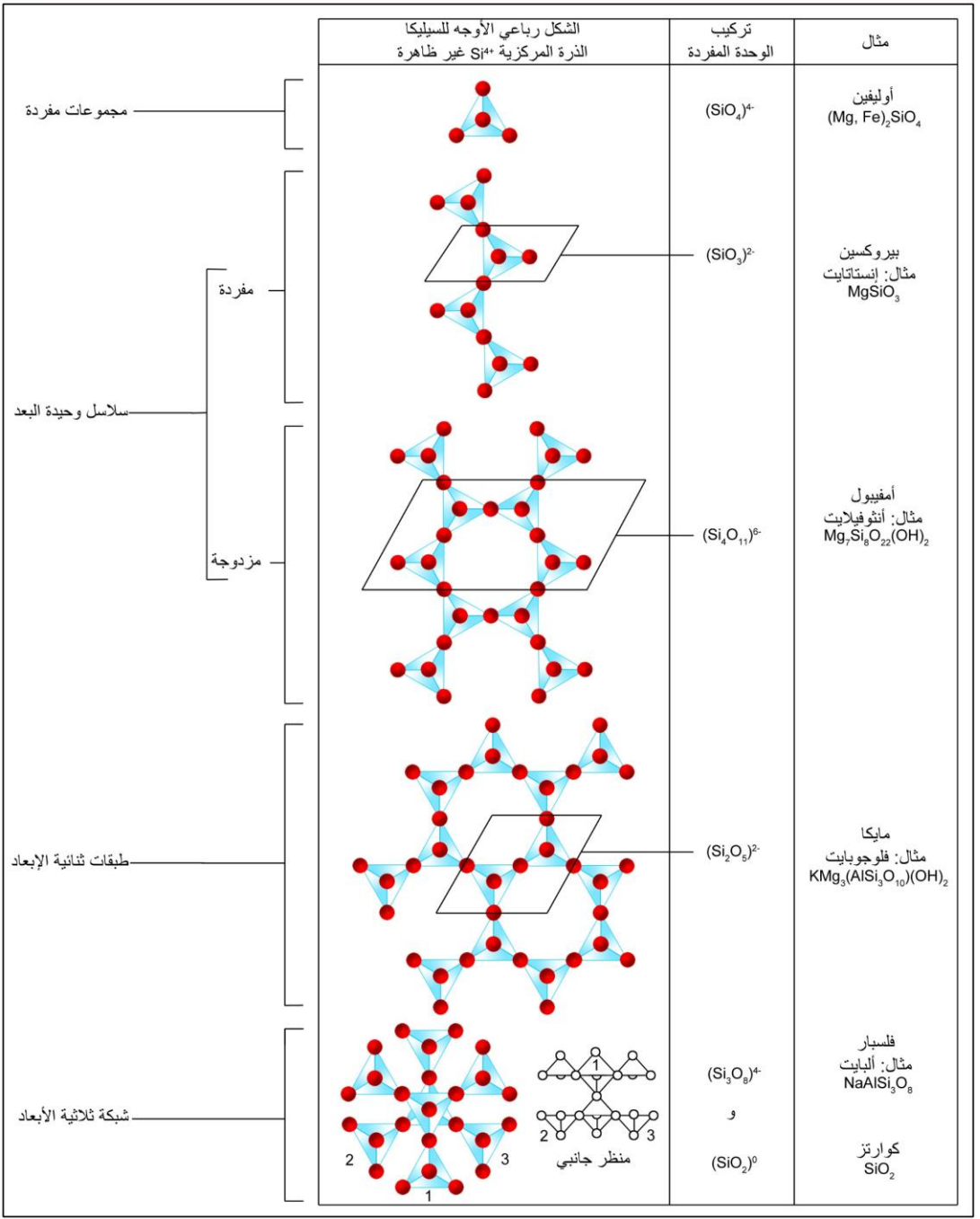
$$SiO_2 + CaO \rightarrow CaSiO_3$$

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$$

❖ السيليكات

- ❖ هي مجموعة من المعادن تحتوي على السليكون والأكسجين، و واحدة أو أكثر من الفلزات، و الهيدروجين أيضا في بعض الأحوال و تشكل السيليكات ما يقرب من 95% من قشرة الأرض. وتتألف التربة بشكل رئيسي من السيليكات، وكذلك معظم الصخور.
- ❖ جميع السيليكات لها تركيب بلوري يتكون من وحدات تسمى رباعي الأوجه المنتظم السليكونية الأكسجينية. و تتألف كل من هذه الوحدات من أيون السليكون واحد محاط بأربعة أيونات أكسجين، تكوّن شكلاً هرميًا ذا أربعة أوجه مثلثة الشكل، أي رباعي الأوجه. ويمكن أن توجد هذه الوحدات على نحو مستقل أو تكون متصلة بأخرى لتكوِّن أشكالاً أكثر تعقيدًا.
- ❖ هذه التركيبات بدورها يمكن أن تتحد معًا بواسطة أيونات موجبة الشحنة من الألومنيوم، أو الحديد أو المعادن الأخرى الموجودة في معدن سيليكات معيَّن.



- تصنَّف السيليكات وفقًا لطريقة ترتيب وحداتها من السيليكون - الأكسجين SiO_4 وتتكون السيليكات المستقلة رباعية الأوجه من مجموعات من رباعيات الأوجه SiO_4 المستقلة متحدة معًا بأيونات فلزية موجبة الشحنة والزبرجد الزيتوني من هذا النوع.
- تتكون السيليكات المزدوجة رباعية الأوجه من مجموعتين رباعيتي الأوجه. ويحتوي معدن الأبيدوت على مثل هذه الأوجه الرباعية المزدوجة.
- تتكون السيليكات الحلقية أساسًا من حلقات من ثلاث أو ست رباعيات أوجه، ويعتبر البريل مثالاً للسيليكات الحلقية السداسية.
- تحتوي السيليكات السلسلية على العديد من رباعيات الأوجه متحدة معًا بوساطة سلاسل مفردة أو مزدوجة. وتعتبر الأمفيبولات والبيروكسين سيليكات متسلسلة.
- تتألف السيليكات اللوحية مثل الميكا من صفائح رباعية الأوجه بينها أيونات فلزية موجبة الشحنة.
- تتكون السيليكات الهيكلية من رباعيات أوجه متصلة معًا في شبكات ثلاثية الأبعاد تمتد في جميع الاتجاهات وينتمي الفلسبار والمرو أكثر المعادن وفرة في القشرة الأرضية، لهذه المجموعة.
- و يمكن تلخيص المجموعات السابقة كما يلي :

- مجموعة الأوليفين (الزبرجد الزيتوني) (تركيب رباعي أوجه منتظم مستقل)
- مجموعة البيروكسين (تركيب وحيد السلسلة)
- مجموعة الأمفيبولات (تركيب مزدوج السلسلة)
- مجموعة المايكا (تركيب لوحي)
- مجموعة الفلسبار (تركيب هيكلي)
- مجموعة الكوارتز (تركيب هيكلي من SiO_2)