

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

جامعة البعث
كلية العلوم
قسم الكيمياء
الجمعية
الكيميائية السورية

الأوكسجين

إعداد الكيميائية

سلمى عبد المنان زعرور

إشراف الأستاذ

طارق إسماعيل كاخيا

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

لمحة عن الأوكسجين

بالرغم من أن الأوكسجين يلعب دورا عظيم الأهمية في حياة الانسان اليومية الا أن عزله بشكل مادة نقية و كذلك اطلاق اسم أوكسجين لم يتم الا في زمن متأخر. حيث كلمة الأوكسجين لفظة يونانية مركبة من مقطعين (oxys: الحامض, gyn: تشكيل أو مولد) لعدة قرون وتعني مولد الحموضة.

الأوكسجين كان قد أنتج من قبل عدة صيادلة قبل اكتشافه عام 1774 لكنهم فشلوا في ادراكه.

كان العالم الانجليزي جوزيف بريستلي joseph priestly مكتشف الأوكسجين وزيرا لا ينتمي الى الكنيسة الأنجلوسكسونية و كانت له اهتمامات علمية كثيرة وقد أجرى في معمله سلسلة من التجارب على الغازات (كان يسميها هواء) وقد أدت هذه التجارب في عام 1774 الى اكتشاف فحواه أن أكسيد الزئبق يعطي عند تسخينه غازا يفوق الهواء في المساعدة على الحياة و على الاحتراق

دعا بريستلي الغاز الناتج في تجاربه هواء dephlogisticated .

و في عام 1775 كتب بريستلي يقول : ((أن أكثر نوع من أنواع الهواء الجدير بالملاحظة مما قمت بتحضيره نوع يفوق الهواء العادي في أغراض التنفس و الاشتعال , لقد اشتعلت الشمعة في هذا الهواء بلهب شديد باعث على الدهشة, وطققت قطعة من الخشب المتقد واحتزقت بسرعة عجيبة)) . كان هذا وصفا صحيحا للغاية لخواص الأوكسجين .

الا أن العالم السويدي شيل هو الذي درسه و حضره قبل سنة 1773 ولكنه لم ينشر أعماله قبل 1777 وفي عام 1775 نشر لافوازييه أعماله عن الاحتراق وأكسدة المعادن و أعلن نظريته حول الاحتراق .

العالم جوزيف بريستلي كان أول من اكتشف الأوكسجين وان لم يهتد الى خصائصه وتركيبه فلما جاء العالم الفرنسي لافوازييه هداه البحث الى خصائص هذا الغاز و صفاته.

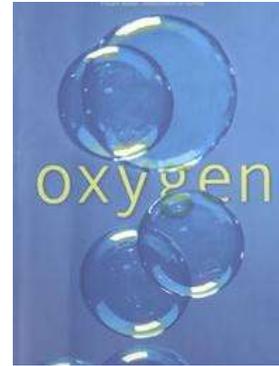
سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

الحقيقة التاريخية للأوكسجين:

الحقيقة التاريخية هي أن جعفر الصادق (عليه السلام) هو أول من اهتدى الى الأوكسجين أو مولد الحموضة وأغلب الظن أنه اهتدى اليه و هو في مدرسة أبيه الباقر (عليه السلام) .

و لما شرع بعد ذلك في القاء دروسه المتصلة في حلقاته أعمل فكره وانتهى الى أن الهواء ليس عنصرا بسيطا بل هو مركب من عناصر مختلفة .

و تجدر الإشارة هنا الى أن جعفر الصادق (عليه السلام) لم يطلق على الأوكسجين اسم مولد الحموضة و لكنه سبق غيره في الإشارة الى أن الهواء هو مزيج من عناصر شتى تساعد بعضها على تنفس الكائنات الحية كما يساعد على الاحتراق . و مضى الصادق (عليه السلام) في سبيله فتوصل الى أن محتويات الهواء لو جزئت لكان من فعلها النفاذ في الأجسام و تذيب الحديد .



اذن فقد كان جعفر الصادق سابقا بألف سنة على بريستلي و لافوازييه في اكتشاف الأوكسجين مع العلم بأن لافوازييه الذي عين خصائص الأوكسجين لم يوفق الى تجربة ذوبان الحديد بفعل الأوكسجين وهي التجربة التي اضطلع بها جعفر الصادق قبله بألف عام .

و قد برهن العلم الحديث على أنه متى حمي الحديد بالنار الى درجة الاحمرار ,ثم وضع في أكسجين خالص ,اشتعل و انبعث منه شعلة مضيئة شبيهة بالفنتيل

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

الذي كان يغمس في الزيت في المصابيح القديمة، وان تكن الشعلة أقوى و أشد ضوءاً، وهذه هي النظرية التي يستند إليها في صنع المصابيح الكهربائية الحديثة التي تضيء مناطق شاسعة في الليالي الظلماء، و تظل مضيئة بصورة مستمرة مادام سلك الحديد فيها مشتتلاً بفعل الأكسجين المحبوس داخل المصباح .

وقد جاء في رواية أن الامام محمد الباقر (عليه السلام) قال (ان الماء الذي يطفىء النار يستطيع أن يوقدها) فحسب البعض أن هذا القول ملقى على عواهنه أو أنه من قبيل الفكاهة أو خيالات الشعراء و لكن الذي تحقق فعلاً منذ القرن الثامن عشر أن الماء يزيد النار اشتعالاً ويولد قوة محرقة أشد بكثير من نار الحطب لأن غاز الهيدروجين (و هو أحد العنصرين الهامين في تركيب الماء) قوة احراق اذا أضيفت الى قوة الأوكسجين بلغت درجة حرارتها 6664 درجة ويطلق على هذه العملية اسم الأوكسجينية الهيدروجينية .

(oxydogene) وهي تستخدم في لحام الحديد وال فولاذ أو في تقطيع الفولاذ و تثقيبه و قد طلع الامام الباقر بهذه النظرية قبل اكتشاف الهيدروجين ، ولا دليل لنا على أن الصادق (عليه السلام) تمكن من فصل الهيدروجين أو الأوكسجين ومن هنا يصح القول بأنه استفاد من هذا العنصر الهام في تحاليله و أنه استخلصه من الهواء ممتزجا بمواد أخرى أي دون أن يكون خالصاً نقياً .

و من النتائج المؤكدة التي انتهى إليها الصادق (عليه السلام) ومن هي بنظرية مجردة .

الحقيقتان التاليتان

(1) حقيقة أن الهواء عنصران يفوق العناصر الأخرى في أهميته و هو العنصر

الأساسي في الحياة و التنفس

(2) أن هذا العنصر قادر بمرور الوقت على تغيير شكل الأشياء و التأثير فيها

بافسدها و تحللها و تأكلها .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

ولا ننسى أن هذا العنصر الهوائي يقوم بدور الوسيط في هذه العمليات و من هنا استطاع جعفر (عليه السلام) معرفة الأوكسجين . , فلما جاء العالم الفرنسي لويس (باستور) و اكتشف الجراثيم , قال ان التغير الذي يطرأ على شكل بعض المواد كالأغذية و يؤدي الى افسادها , إنما يعزى الى الجراثيم و ليس الى الأوكسجين , كما قال أن الجراثيم تهاجم المواد الغذائية و تحللها فيدب فيها الفساد .

غير أن (باستور) لم يبين نوع العلاقة بين الجراثيم و الأوكسجين , و لم يتوصل الى أن الفساد الذي تحدثه الجراثيم , إنما يتم بوجود الأوكسجين , و لولا هذا الغاز لما تمكنت الجراثيم من البقاء على الحياة أو التأثير في المواد .

أما جعفر الصادق (عليه السلام) فقد قال ان الهواء جزءا (يعني الأوكسجين) يؤثر أحيانا بالواسطة في تغير شكل المواد و يؤثر أحيانا بغير واسطة متى تعرض لها الحديد بصورة مباشرة فيحدث ما يسمى بالتاكسد (oxyde) أو الصدأ .

و لما كانت هذه النظرية الدقيقة تستعصي على الكشف الا في المختبرات و الا بالتحاليل العلمي , فقد توصل اليها جعفر الصادق بفرط ذكائه و نبوغه , ان كان الصادق لم يتوافر على ابراز ما للهواء أو الأوكسجين من خاصيات أخرى , فانه اهتدى الى أن الأوكسجين الذي يعتبر عنصراً أساسياً في الهواء و الذي يغير أشكال المواد , هو أثقل جميع العناصر الموجودة في الهواء .

و بعد ألف سنة جاء لافوازييه فأكد هذه النظرية و زاد عليها وزن الأوكسجين و مقداره (819) الماء أي أن في كل تسعة كيلو غرامات من الماء ثمانية كيلو غرامات أوكسجين . هذا من حيث الوزن , أما من حيث الحجم , فالهيدروجين الموجود في الماء يساوي ضعفي الأوكسجين , لأن الماء مركب من ذرتي هيدروجين و ذرة أوكسجين .

و مع أن لافوازييه توصل الى نتائج هامة في تحليله للهواء و معرفة خواص الأوكسجين , الا أنه لم يستطع تحويل هذا الغاز الى سائل (أي اسالته) , و ان

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

كانت الفكرة بقيت تراوده , و كادت تتحقق لولا أن الصناعة في أوروبا وقتها كانت ما تزال في بدايتها , و لم تكن قد قطعت أشواطاً تتيح للافوازييه تحقيق أمنياته حالاً , هذا من ناحية , و من ناحية أخرى , أصدرت المحاكم الثورية في فرنسا حكمها المفاجئ القاسي باعدام لافوازييه فمات بلمقصلة ,

و كان من رأي الكيميائيين بعد لافوازييه , و الى وقت متأخر, أن هناك استحالة لاسالة غاز الأوكسجين , فلما جاء القرن العشرين بانجازاته العلمية و التكنولوجيا و مفاجآته الكثيرة , نجح العلماء في ايجاد برودة مفرطة (صناعيا) و استطاعوا بذلك أن يسيلوا غاز الأوكسجين بكميات غير محددة , و سخروا الأوكسجين السائل في أغراض كثيرة من طبية و صناعية و ما اليها .

و قد تسنى هذا كله بفضل الوصول صناعيا بدرجة البرودة الى ما تحت الصفر بـ 183 درجة , و هكذا سال الأوكسجين في الجو العادي دون حاجة الى ضغط قوي , و أمكن انتاج كميات كبيرة من الأوكسجين السائل ,

و الواقع أن هذه الدرجة من البرودة هي درجة مفرطة , و يقول العلماء ان الفرق بينها و بين البرودة المطلقة التي تشل الحركة الحيوية في المادة هو 90 درجة لا غير ,

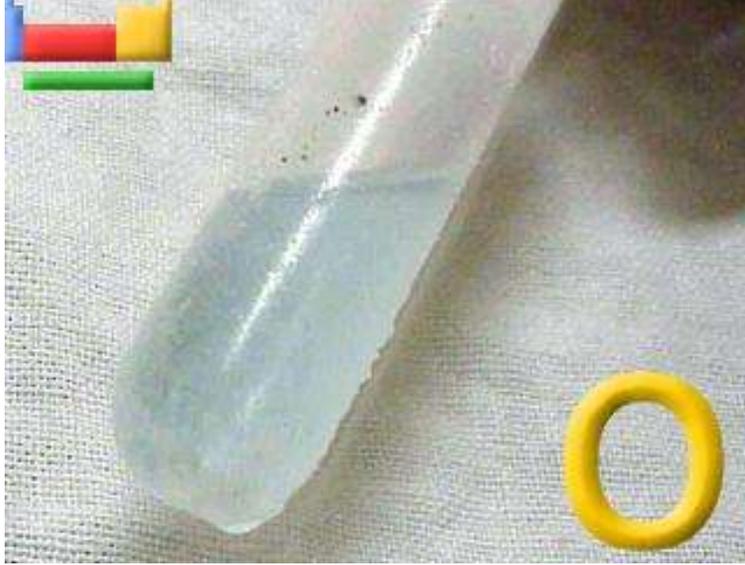
لأن لم يسمح عصر الصادق (عليه السلام) لهذا العالم بأن يتابع البحث الى أن يحدد عناصر الهواء بأسمائها , و يعني الأوكسجين , فواقع الأمر أنه سبق بأرائه العلمية الفذة جميع العلماء و المكتشفين بألف سنة .

وجوده في الطبيعة :

الأوكسجين هو أحد العناصر الموجودة بوفرة في الطبيعة , فهو في حالته الحرة يشكل 21% من حجم الهواء الجوي , ويوجد في الماء و في معظم الأجسام المعدنية التي تكون القشرة الأرضية كالأحجار الكلسية و الرخام CaCO_3 و الكوارتز و الرمل

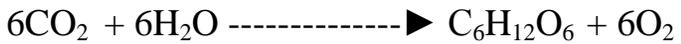
سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

SiO₂ و الغضار و هو مركب معقد يتألف من الألمنيوم و السيليكون و أحجار الجص (CaSO₄ 2H₂ O)



أدًا هو يشكل حوالي 50% من القشرة الأرضية , يحتوي جو المريخ فقط حوالي 0.15% أوكسجين . الأوكسجين الثلث أكثر العناصر الموجودة في الشمس و يلعب دورا في دورة نتروجين الكلربون , هذه العملية يعتقد بأنها تعطي الشمس و النجوم طاقتهم , و الأوكسجين تحت شروط معينة هو المسؤول عن الألوان الصفراء و الحمراء الناصعة للفجر , حوالي ثلثي من الجسم الانساني , و تسعة من آعشار الماء أوكسجين .

و يولد الاحتراق في الطبيعة غاز ثاني أوكسيد الكربون CO₂ الذي يتفاعل مع الماء بواسطة أشعة الشمس و يشكل السكر و الأوكسجين تبعاً للتفاعل الاجمالي:



نظائر الأوكسجين :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

كان من المعتقد عام 1929 بأن الأكسجين هو عنصر صافي يتألف من ذرة لها كتلة واحدة فقط، و لكن في نفس العام وجد العالم (جونسون) و عالم آخر (GIAUGUE) عن طريق التحليل الطيفي بأن الأكسجين يملك نظير كتلته (17) و نظير آخر كتلته (18) و كان من الصعب أن يبرهن على نسبة هذه النظائر و لكن التصور الحالي هو أن النظير (18) يوجد بنسبة 0.2% في الأكسجين و النظير (17) يوجد بنسبة 0.03% من الأكسجين و قد قامت محاولات لتركيز أثقل نظير للأوكسجين عن طريق التحليل الكهربائي المائي و عن طريق تقطير الأوكسجين السائل و لكن النتائج التي درست كانت غير وافية ، ساعد اكتشاف نظائر الأوكسجين و اكتشاف الهيدروجين الثقيل على تقيم الأوزان الذرية .

موقعه في الجدول الدوري وبنية الإلكترونية

ينتمي الأوكسجين الى المجموعة السادسة الدور الثاني تتكون هذه المجموعة من اللامعدنيين الأوكسجين و الكبريت و شبهي المعدنين السيلين و التيلور و معدن البولونيوم .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Lr 103	Db 104	Jl 105	Rf 106	Bh 107	Hn 108	Mt 109									

La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70
Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102

يعتبر شديد الكهرسلبية لا يفوقه في ذلك الا الفلور , فهو يتفاعل تقريبا مع جميع العناصر ما عدا الهليوم و النيون و الأرجون .

البنية الالكترونية لذرة الأوكسجين هي : $1S^2 2S^2 2P^4$

الوزن الذري للأوكسجين : 16

العدد الذري للأوكسجين : 8

عدد سويات الطاقة : 2

مستوي الطاقة الأول : 2

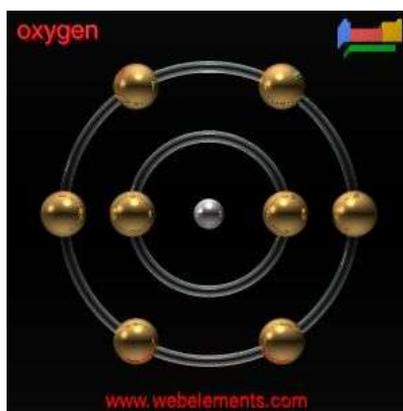
مستوي الطاقة الثاني : 6

نصف قطر الذرة : $0.73 A(r) O$

نصف قطر الشاردة O^{-2} : $1.39A(r)$

الكهرسلبية : 3.50

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

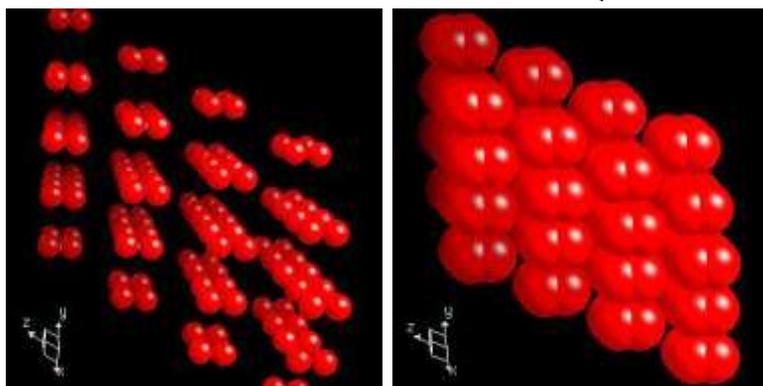


طاقة التأين الأولى (eV) : 12.10

اللفة الالكترونية : (eV) : $1.465+0.005_-$

طاقة الرابطة (KI/ mol) في الجزيء O_2 : 118.2

التركيب البلوري : مكعب



البنية الالكترونية لجزيء الأوكسجين :

الأوكسجين من المجموعة السادسة و الدور الثاني له الكترونات التكافؤ التالية :



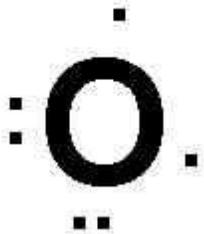
فاذا حقق الجزيء قاعدة ثمانية الكترونات يجب أن تكون له الصيغة التالية:



أي لدينا رابطة مشتركة و مزدوجة .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

لكننا نعلم أن الأوكسجين ذو صفات بارا مغناطيسية و بالتالي له تأثير المغناطيسي الدائم .

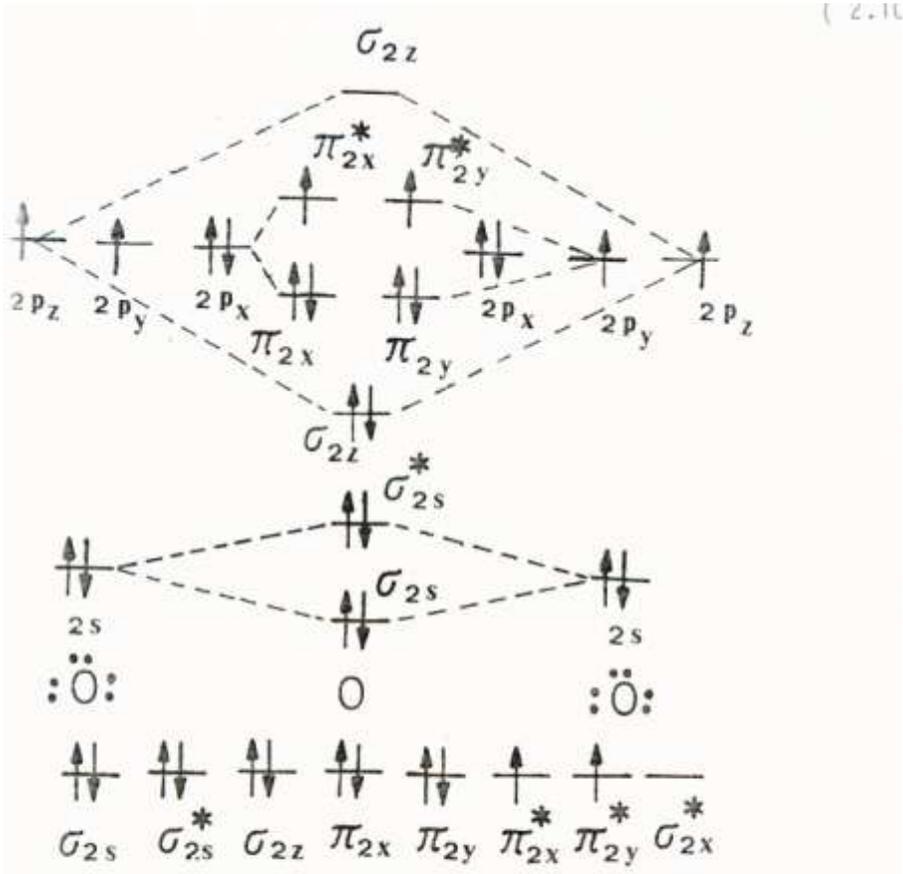


أما هذه الظاهرة فتعود الى وجوه الكترولونات عازبة في الجزيء . لكن مقدار بار مغناطيسية الأوكسجين تعادل وجودالكترولونين عازبين في جزيء الأوكسجين يؤدي وجود الكترولونين عازبين في جزيء الأوكسجين الى الصيغة :
O—O.

لكن قوة الرابطة في هذه الصيغة لا تطابق الواقع أي أن الرابطة في جزيء الأوكسجين أقوى من كونها أحادية .

لهذا من غير الممكن التعبير عن صيغة الأوكسجين على أساس قاعدة ثمانية الالكترولونات أو الرابطة الأحادية كما شاهدنا في الصيغتين السابقتين . على هذا الأساس لجأنا في الكيمياء العامة الى نظرية المدارات الجزيئية من أجل التعبير عن الصيغة الالكترونية للجزيء كما يتضح من مخطط الشكل :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /



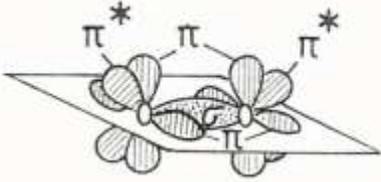
شكل 2.10 الروابط الكيميائية في جزيء الأوكسجين تبعا لنظريـ

تبعاً لهذا المخطط نستنتج الروابط التالية :

σ_{2z} رابطة سيحما (Sigma) π - Molecular Orbital

π_{2x} رابطة pi مع وجود الكترون فد الربط هو π_{2x}^*

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /



(2.11) التوزيع الفراغي للمدارات (orbitals)

في جزيء الأوكسجين ، لاحظ ان الشكل
يحتوي في المستوى الشاقولي فقط على
المدار π^* النصف ممتلئ .

تنشيط جزيء الأوكسجين:

يحتوي جزيء الأوكسجين في حالته الأساسية و كذلك تبعاً للمخطط السابق على الكترنين عازيين في المدارات الجزيئية ضد الرابط لكل الكترون في كل سوية لف ذاتي مقداره $1/2$

يمكن عن طريق الطاقة رفع هذه الالكترونات العازية الى سوية تحريض أولى حيث يتم تزواجها في سوية واحدة . ان قيمة اللف الذاتي لهذا الزوج الالكتروني صفر .

و اذا توفرت طاقة أكبر ، يمكن تحريض هذا الزوج الالكتروني المتحرض أصلاً الى سوية تحريض ثانية مع فصل الالكترنين عن بعضهما تبعاً للشكل التالي :



توزيع الكترونات جزيء الأوكسجين في المدارات الجزيئية ضد الربط بعد التحريض الأول و الثاني

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

وجدت في طبقات الجو العليا القيم الطيفية 760 nm, 1260 nm كدليل على تحريض الكترولونات المدارات الجزيئية ضد الربط في جزيء الأوكسجين . أما الطاقة اللازمة لهذين التحريض فتأتي من الأشعة الكونية على النحو $h\nu$ لكن تحريض جزيء الأوكسجين يتم و بشكل عام من قبل جزيئات عضوية حرصتها الأشعة ما فوق البنفسجية و البيضاء ايضا .

مثال :

مركبات الفحم الهيدروجينية غير المشبعة و الكوروفيل الخ
تعطي هذه الجزيئات المتحصرة طاقة تحريضها الى الأوكسجين و تعود الى سويتها الأساسية . أما الأوكسجين المتحصر فيؤكسد العديد من المواد , و خاصة الفحم الهيدروجينية و يحولها الى مركبات ضارة , مثل : المركبات الليبراووكسيدية و غيرها من المركبات .
بامكان الأشعة أن تحرض الأوكسجين تبعا للشكل الأخير , و هذا الأوكسجين المتحصر يسبب على سطح الأرض فقدان الألوان و الطلاءات للمعانها و كذلك يسبب تقشر هذه الطلاءات . تبعا لعلاقة التعدد :

$$\text{Multiplicity} = 2S + 1$$

حيث S مجموع اللف الذاتي للالكترولونات .

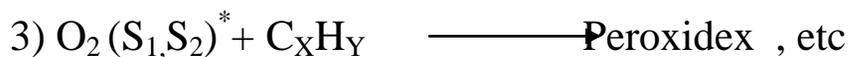
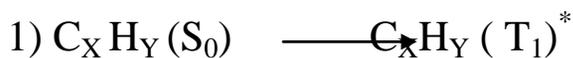
يدعى الأوكسجين في سويته الأساسية الأوكسجين الثلاثي (Triple) لأن $S=1$ و بالتالي يساوي التعدد الى ثلاثة . لكن الأوكسجين المتحصر فيدعى الأحادي

$$\text{(Singulet)} \text{ لأن } S = 0$$

وبالتالي يساوي التعدد الى واحد .

فيما يلي تفاعل مركبات الفحم الهيدروجينية التي تطلقها المعامل الكيميائية و الاليات مع الأوكسجين :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /



تبعاً الى التفاعل 1 يتحول المركب العضوي من السوية حيث كل الالكترونات مزدوجة أي محصلة اللف الذاتي معدومة النالسوية المتحرضة حيث محصلة اللف الذاتي تساوي الواحد .

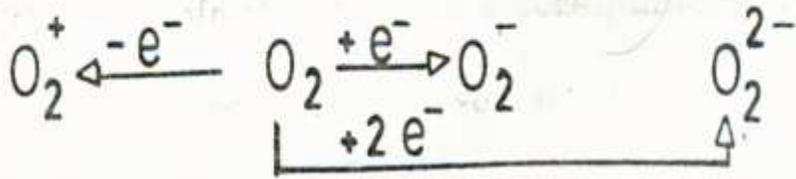
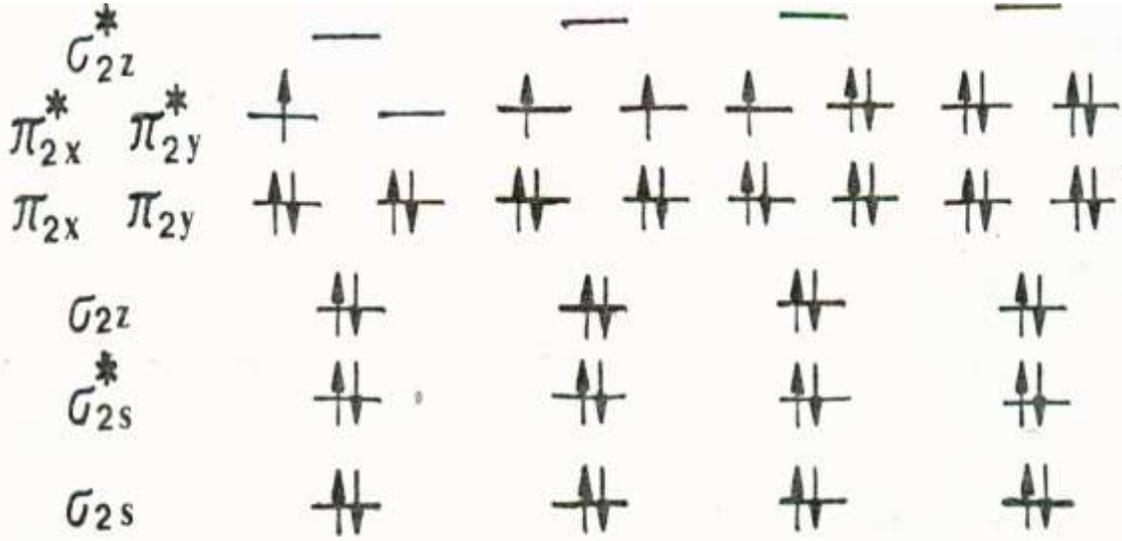
هذا الجزىء العضوي المتحرض هو الذي يحول الأوكسجين من السوية الاساسية الى السوية المتحرضة .

و تبعاً اليه يؤكسد الاوكسجين المتحرض مركبات الفحوم الهيدروجينية و يسبب ضرراً بسبب المواد الناتجة . تعتبر هذه التفاعلات هامة جداً بالنسبة لتلوث البيئة .

مخطط MO لجزىء الأوكسجين و الشوارد :

يتضمن الشكل التالي مخطط MO لجزىء الأوكسجين و الشوارد المذكورة :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

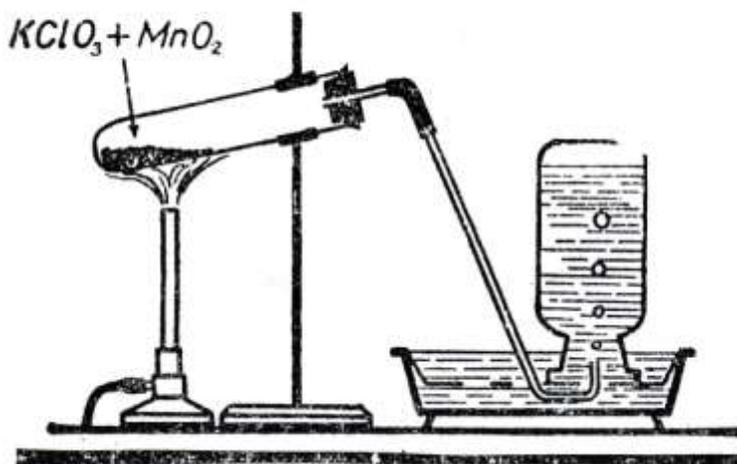
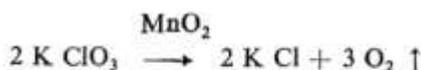


تحضير الاوكسجين:

مخبريا:

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

جد



1) تفكك الأملاح :

(A) تحضير الأوكسجين من تفكك كلورات البوتاسيوم :

كلورات البوتاسيوم هي جسم أبيض بلوري صلب ينصهر في الدرجة (340) م⁰ و يتحول الى سائل في الدرجة (350) م⁰ حيث عندها تبدأ البلورات المنصهرة بالغليان لأن فقاعات الأوكسجين تبدأ بالانتشار بغزارة و بعد فترة تتوقف و تبدأ الكتلة المنصهرة بالتجمد و تتفكك الكلورات الى فوق كلورات البوتاسيوم و كلور البوتاسيوم و تعطي الأوكسجين أيضا و عندما ترتفع درجة حرارتها الى الدرجة (600) م⁰ فان الكتلة تبدأ بالانصهار و تتحول الى سائل و يكون فوق الكلورات قد تفكك معطيا الأوكسجين وكلورالبوتاسيوم

و يمكن تبين ذلك بالمعادلات :



سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

والحرارة ضرورية في التفاعلات السابقة حتى ينتج الاوكسجين و هي كما رأينا مرتفعة جدا بالنسبة الى نسبتها في الحالات العادية , و لكن يمكن لملاح كلورات البوتاسيوم ان يتفكك بشكل تام في درجة حرارة أخفض من السابقة بكثير اذا استعمل ثاني اوكسيد المنغيز معه كوسيط حيث يبقى بعد التفاعل كفضلات حسب المعادلة التالية :



و يستعاد الوسيط ثانية عن طريق ترشيحه مع المادة حيث أن الماء يحل كلور البوتاسيوم و يترك ثاني أوكسيد المنغيز كراسب . و تحضير الأوكسجين من كلورات البوتاسيوم يتم بالتسخين اللطيف لهذا المزيج الملحي مع الكمية اللازمة من الوسيط (MnO_2) و هو المزيج الأوكسجيني و ذلك في أنبوب اختبار كبير مثبت و يوضع فيه الملح و يسخن بلطف حتى يتفكك و يخرج المزيج الغازي و يكون أحيانا حاويا على غاز ثاني أكسيد الكربون و الكلور و لذلك يمرر على معوجة تحتوي على ماءات الصوديوم لكي تمتصهم بينما الأوكسجين ينطلق خلال أنبوب موصول الى حوض فيه ماء منكس عليه و عاء اختبار حيث يوضع الغاز في أعلاه كما يحصل في عملية تحضير الهيدروجين .

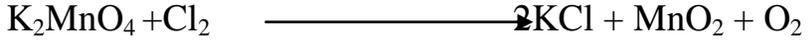
الدور الوسيطي لثاني أوكسيد المنغيز في هذه التجربة كان غامضا و أول من راقبه العالم Dolereiner عام 1820 و سماه عامل مساعد أو وسيط و هو المادة التي تستطيع أن تسرع التفاعل دون أن يعاني أي تحول أو تغير كيميائي في هذه العملية .

و في حالة كلورات البوتاسيوم يمكن استعمال أي وسيط آخر كالحديد أو النحاس و الكوبالت و لكنهم غير فعالين مثل ثاني أكسيد المنغيز .

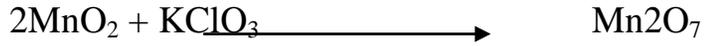
ملاحظة :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

الطريقة الدقيقة التي يعمل بها (MnO_2) لا تزال غير دقيقة و لكن هناك فكرة و هي أن برمغنات البوتاسيوم تتشكل ثم تتفكك كما هو مبين في تلك المعادلات:



و هذا ما يفسر وجود الكلور في الغاز المستحصل بهذه الطريقة .
و هناك اقتراح آخر وضع و تفسره المعادلات التالية :



ملاحظة ثانية :

إذا كان ثاني أوكسيد المنغنيز حاويا على مادة كربونية فإنه من الممكن حدوث انفجار لذلك يجب أن يختبر قبل بدء التجربة و ذلك بتسخين كمية قليلة منه مع كلورات البوتاسيوم و يجب أن يستعمل النقي منه و ليس التجاري الحاوي على شوائب .

(B) تفكك نترات البوتاسيوم :

تفكك نترات البوتاسيوم عند تسخينها و هي تطلق غاز الأوكسجين و تتحول الى نترت البوتاسيوم .



سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /(C) تفكك مسحوق قصر الألوان:

يتفكك مسحوق قصر الألوان عند تسخينه وحده معطيا غاز الكلور و لكنه يعطي غاز الأوكسجين عند تسخين محلوله مع أحد أملاح الكوبالت عند (70- 80) م⁰ .

(D) تفاعل ثاني كرومات البوتاسيوم مع حمض الكبريتيك :(2) تفكك أكاسيد الفلزات :

تختلف أكاسيد الفلزات في سلوكها تجاه درجات الحرارة , فالفلزات النبيلة مثل الفضة تتفكك أكاسيدها عند تسخينها الى درجات حرارة عالية و بذلك يمكن تحضير غاز أوكسجين عالي النقاوة بتسخين أكسيد الفضة :



و يتصرف أكسيد الزئبق بنفس الأسلوب , فعند تسخين الزئبق الى درجة حرارة تقترب من درجة غليانه في تيار من الهواء , يتحد الزئبق بأكسجين الهواء مكونا أكسيد الزئبق الذي سريعا ما ينحل بعد تسخينه الى درجة حرارة أعلى من ذلك مطلقا الأوكسجين , و كان هذا التفاعل هو الذي أدى الى اكتشاف غاز الأوكسجين بواسطة ((بريستلي))



سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

و أعداد لافوازييه استخدام هذا التفاعل لاثبات أن عملية الاحتراق تعتمد على امتصاص غاز الأوكسجين من الهواء بواسطة المادة المحترقة .
و هناك أكاسيد مثل أكاسيد الفلزات القلوية (Na_2O , K_2O) و أكسيد المغنيزيوم (MgO) لا تتحلل أو تتفكك بالحرارة .

3) يتفكك فوق الأكاسيد :

تتفكك بعض فوق الأكاسيد بالحرارة كما يتفكك بعضها الآخر في وجود الماء أو في وجود الأحماض .

أ (التفكك بالحرارة : حصل شيل على غاز الأوكسجين بتسخين ثاني أكسيد المنغنيز عند درجة حرارة عالية .



ويتضح من هذه المعادلة أن ناتج التفاعل هو أيضا يشبه أكسيد الحديد Fe_3O_4 .

و يتفكك فوق أكسيد الرصاص أيضا بالحرارة مكونا الليثارج :



الليثارج

و يمكن استخدام أكسيد الرصاص الأحمر (السلقون) Pb_3O_4 في هذا التفاعل و ذلك بتسخين الليثارج في الهواء عند 450 س لتكوين الأكسيد الأحمر ثم رفع درجة الحرارة الى 550 س لتفكيك هذا الاكسيد الأحمر الى الليثارج و الأوكسجين مرة أخرى .



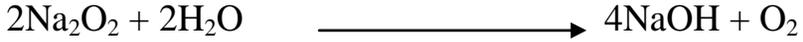
سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

ب) التفكك بوحود الأحماض : تتفكك بعض الأكاسيد في وجود الأحماض و مثال ذلك تفكك فوق أكسيد المنغنيز في وجود حمض الكبريتيك طبقا للمعادلة التالية :



ولا يصلح استخدام حمض الهيدروكلوريك في هذا التفاعل , لأن ناتج التفاعل في هذا الحالة هو غاز الكلور .

ج) التفكك بوجود الماء : تتفاعل بعض فوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الصوديوم مع الماء و ينطلق منها غاز الأوكسجين .



فوق أكسيد الصوديوم

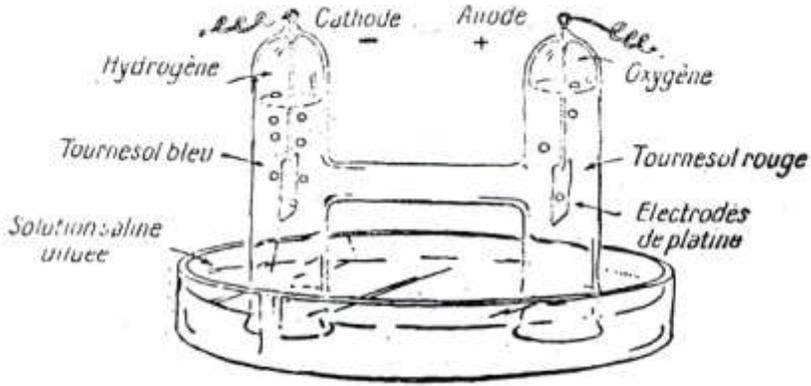
و قد استخدم هذا التفاعل مدة ما في تجديد الهواء في الأماكن المغلقة , فهو يطلق غاز الأوكسجين في الهواء و يمتص منه غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج من التنفس بواسطة القلوي الناتج في التفاعل .

4) بالتحليل الكهربائي للماء :

يمكن تحضير كل من الاكسجين النقي و الهيدروجين النقي بالتحليل الكهربائي للماء في وجود قليل من هيدروكسيد الباريوم للمساعدة على توصيل التيار الكهربائي .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

تسجيل على المصعد



تحضير الأوكسجين صناعيا :

طريقة برين :

استخدمت هذه الطريقة مدة ما لتحضير غاز الأوكسجين في الصناعة , و عرفت باسم طريقة برين Brin Process و تضمنت تسخين أكسيد الباريوم في تيار من الهواء تحت الضغط عند 700 س , و يتم التحكم في اتحاد الأوكسجين مع الباريتا , أو انطلاقه من فوق الأكسيد المتكون بتغير الضغط فقط , و يحتوي الأوكسجين الناتج من هذه الطريقة على نحو 96% من الاكسجين , و نحو 4% من النتروجين الناتج من الهواء .



طريقة ليندي :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

يتم الحصول على الأوكسجين و كذلك الأزوت و الغازات النادرة من الهواء السائل بالتقطير الجزأ (Fractional distillation) و لكي نحصل على الهواء السائل يجب تبريده حتى الدرجة $192C -$ في ضغط جوي واحد .

تعتمد عملية تميع الهواء على مفعول Joule - Thomson:

إذا رفع الضغط العالي عن غاز حقيقي ، حيث تؤثر بين دقيقاته قوى تجاذب و لا يخضع لقانون الغازات الكاملة ، فتهدب درجة حرارته حتى و لو لم يقوم الغاز بعمل خارجي ، لأن تمدد الغاز يتطلب العمل (الطاقة) الذي يتغلب على قوى التجاذب أما هذه الطاقة فتؤخذ من المحتوى الحراري للغاز و لهذا تهدب درجة حرارته . يرتبط هبوط درجة حرارة الغاز مع هبوط ضغطه بالعلاقة التقريبية :

$$t_A - t_E = \frac{1}{4} \cdot (P_A - P_E) \cdot \frac{237}{(273 + t_A)}$$

t_A درجة حرارة الغاز في البداية

t_E درجة حرارة الغاز في النهاية

P_A ضغط الغاز في البداية

P_E ضغط الغاز في النهاية

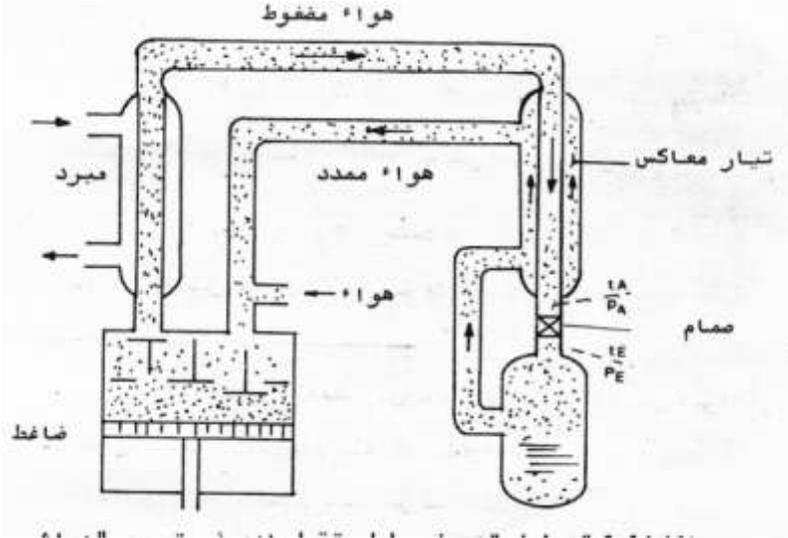
من أجل $t = 0 c$ تهدب درجة حرارة الهواء بمقدار $c \frac{1}{2}$ لكل فرق ضغط مقداره واحد ضغط جوي ($P_A - P_E = 1 \text{ atm}$) .

ينتج عن هذا أن تميع الهواء عن طريق رفع الضغط عنه للمرة الواحدة غير ممكن مهما كان فرق الضغط كبيراً .

لهذا استخدم Carl Von Linde (1842 - 1934) مبدأ التيار المعاكس و الذي يستفيد من تأثير العديد من عمليات رفع الضغط بحيث يبرد الهواء و ذلك بعد كل اجراء لتيار هوائي جديد تبعا لهذا تهدب درجة الحرارة تدريجيا حتى يحدث التميع .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

يوضح الشكل التالي مبدأ عمل طريقة Linde .



نلخص طريقة ليندي في النقاط التالية :

- يؤخذ الهواء من الخارج حيث الضغط الجوي واحد و يضغط بواسطة الضاغط

$$\text{حتى } p_A = 200 \text{ atm}$$

و من ثم يمر عبر مبرد مما يؤدي الى هبوط درجة حرارة الهواء المضغوط بحيث تقترب من درجة ماء التبريد .

- يرفع الضغط عن الهواء المضغوط و المبرد بواسطة صمام بشكل يعيد الهواء

الى ضغطه الأول p_E . فاذا فرضنا أن $t_A = 15c^0$ فيساوي الهبوط في

$$\text{درجة حرارته } 45C = 200 * 0.9 * \frac{1}{4}$$

$$\text{و بهذا تصبح درجة حرارته } t_E = -30c^0$$

يتدفق هذا الهواء في اتجاه معاكس للهواء الجديد مما يؤدي الى تبريده .

و على هذا الأساس تصبح درجة حرارة الهواء الجديد $30 -$ و عندما يصل

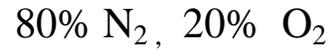
هذا الهواء المبرد الى الصمام من جديد تكون درجة حرارته أقل من ذي قبل و

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

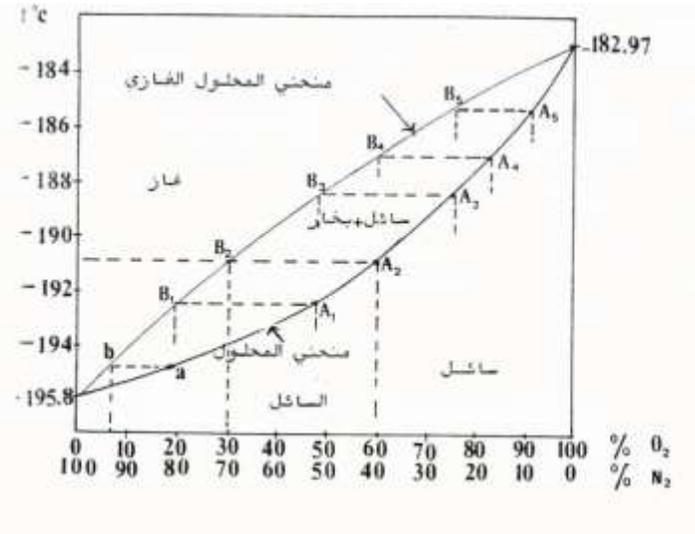
هكذا تتكرر هذه العملية حتى تصل درجة حرارة الهواء الى $192c^0$ - و بالتالي يتميع .

بعد تمييع الهواء يخضع لعملية تكرير مجزأ من أجل الحصول على مكوناته الأساسية : أوكسجين و آزوت .

يغلي الأزوت في الدرجة $195.8c^0$ - و الأوكسجين في الدرجة 192.97 لكن مزيجا سائل من كليهما يغلي بين نقطتي غليان الأزوت و الاكسجين النقيين . يغلي الهواء السائل الذي يحتوي على حوالي :



لاحظ النقطة a على منحنى المحلول السائل من المخطط التالي للتقطير المجزأ و تكثيف مزيج من الأوكسجين و الأزوت :



فيمايلي توضيح التقطير المجزأ للهواء السائل . يعطي المحلول , الذي يبدأ بالغليان في النقطة a بخارا يختلف تركيبه عن السائل و بالذات يتصاعد البخار الذي يمكن أن يوجد عند درجة الحرارة هذه في حالة توازن مع السائل , أي أن ذلك البخار ذا التركيز الذي تحدده النقطة B على منحنى المحلول الغازي والذي يبلغ في هذه الحالة النسبة التالية $93.43\% N_2, 6.66\% O_2$.

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

وبذلك يتصاعد من السائل البخار الذي يحتوي على أزوت أكثر. تبعا لهذا يعطي منحنى المحلول الغازي تركيب الطور الغازي في درجات مختلفة من الحرارة والذي يوجد في حالة توازن مع المحلول السائل .

يمكننا المخطط 2.15 من دراسة التقطير المجزأ لمزيج سائل من الأزوت والأكسجين فإذا تم تسخين مزيج سائل تركيبه $60\% \text{O}_2$, $40\% \text{N}_2$ فيبدأ بالغليان في الدرجة 190.6C^0 - (لاحظ النقطة A_2 في المخطط) .

ينتج عن ذلك بخار تركيبه $70\% \text{N}_2$, $30\% \text{O}_2$ (نقطة B_2) .
و بما أن البخار يحتوي على أزوت أكثر , فيكون محتوى الأكسجين في السائل أقل . و هذا يعني على أساس منحنى المحلول السائل ان درجة الغليان ترتفع . و مع الاستمرار في التسخين تتحرك النقطة , التي تمثل حالة السائل الى أعلى اتجاه A_3 و اذا تم تبخير كل السائل , فيكون تركيب البخار كالسائل , , $40\% \text{N}_2$, $60\% \text{O}_2$ (لاحظ النقطة B_4) .

انطلاقا من النقطة A_2 حيث النسبة $40\% \text{N}_2$, $60\% \text{O}_2$ تتغير نسبة البخار من $70\% \text{N}_2$, $30\% \text{O}_2$ (نقطة B_2) الى $40\% \text{N}_2$, $60\% \text{O}_2$ (نقطة B_4) . و اذا أردنا أن تكون نسبة الأكسجين و الأزوت في البخار بين نسب النقطتين B_2 , B_4 مثال $52\% \text{N}_2$, $48\% \text{O}_2$ للنقطة B_4 فعلينا أن نجزي عملية التقطير .

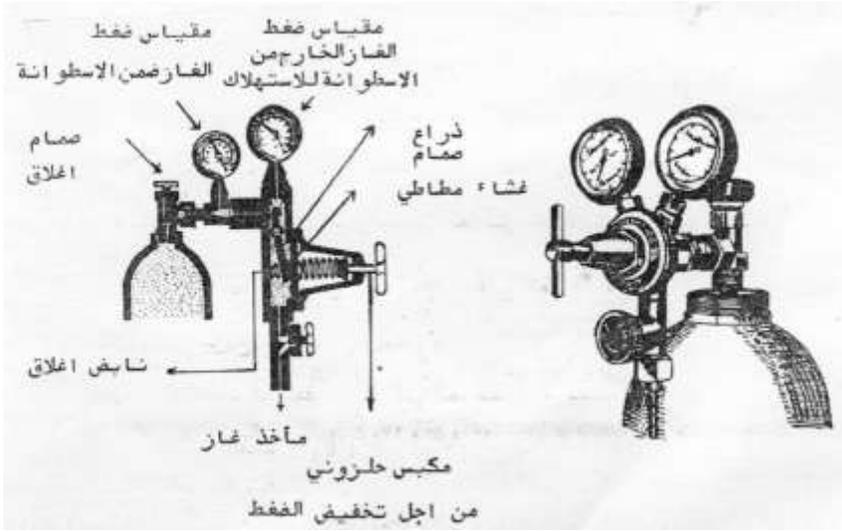
و بناء عليه نكون قد فصلنا الأثل الأساسي B_2 الى بخار B_4 يحتوي على المزيد من الأزوت و الى سائل A_3 يحتوي على المزيد من الأكسجين .

و اذا تم تكثيف البخار B_3 فنحصل على سائل A_1 يعطي اذا تحول الى بخار المزيد من الأزوت (B_1) . و اذا تم تبخير (A_3) كليا فنحصل على بخار

(B_5) يعطي اذا كثف سائلا (A_5) يغلب عاى محتواه الأكسجين . و عاى هذا الأساس نحصل بطريقة التبخير و التكثيف المتكرر على أكسجين نقي .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

يصل الأكسجين الى المستهلك في اسطوانات خاصة تتميز بدمغة زرقاء اللون تبعا للشكل النموذجي التالي :



الخواص الفيزيائية لغاز الأوكسجين :

الأوكسجين غاز لا لون له و لا رائحة و لا طعم و يذوب الأوكسجين في الماء بنسبة 4% بالحجم عند 8 س⁰ بالمقارنة بغاز النتروجين الذي يذوب في الماء عند نفس هذه الدرجة بنسبة 2% فقط , و لهذا فان الهواء الذائب في الماء ترتفع فيه نسبة الأوكسجين الى نحو 32% بالمقارنة بنسبته في الهواء التي تصل الى 21% فقط .

و يمكن اسالة غاز الأوكسجين بالضغط و التبريد , و الأوكسجين السائل لونه أزرق باهت , و يغلي عند 183°C , و درجة الحرارة الحرجة لغاز الأوكسجين , و هي الدرجة التي لا يمكن اسالته فيها أو في درجات حرارة أعلى منها مهما استخدمنا من ضغوط هي 118°C - و عند تبخير الأوكسجين السائل بسرعة كبيرة , تنخفض درجة حرارته و يتحول الى مادة صلبة متبلورة لونها ضارب الى الزرقة , و تنصهر عند 227°C -

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /



الخواص الكيميائية لغاز الأوكسجين :

يكون غاز الأوكسجين مركبات مع كل العناصر الأخرى فيما عدا الغازات الخاملة و هو يستخدم لهذا السبب بالإضافة إلى أسباب أخرى ,في حساب الأوزان الذرية لبقية العناصر الأخرى.

ويمكن تحضير أكاسيد أغلب العناصر بطرق مباشرة , أي بالاتحاد المباشر بين العنصر و الأوكسجين ,فيما عدا الفلزات النبيلة مثل الفضة و الذهب و البلاتين ,و كذلك الهالوجينات التي تحضر أكاسيدها بطرق غير مباشرة .

تفاعلات الأكسدة:

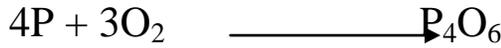
تعني الأكسدة اتحاد المادة بالأوكسجين ,على حين يعني الاختزال إزالة الأوكسجين من المادة ,رغم أنه يعني أيضا إضافة الهيدروجين في حالات أخرى .
وتختلف سرعة عملية التأكسد من حالة لأخرى , فهي قد تكون سريعة و تحدث بعنف شديد , و يصدر عنها ضوء أو حرارة كما في حالة الاحتراق , أو تكون بطيئة كما في حالة صدأ الحديد , أو جفاف الزيوت النباتية المستخدمة في عمليات الطلاء .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

و تعرف عملية الأكسدة بصفة عامة على أنها فقد الذرة لالكترون أو أكثر ، و تعني عملية الاختزال اكتساب الذرة المتعادلة لالكترون أو أكثر .
و يعد غاز الأوكسجين غازا فعالا و نشيطا ، فهو يتحد بعدد من العناصر و المركبات في درجة حرارة الغرفة ، و عند درجات حرارة مرتفعة تشتعل بعض المواد في وجود الأوكسجين .

أ (التأكسد في درجة حرارة الغرفة :

يشتعل الفوسفور أو يتوهج عند تعريضه للهواء في درجة الحرارة العادية ، و هو يكون في الهواء الجاف أكسيد الفوسفور .



كذلك يمتص الحديد غاز الأوكسجين في درجات الحرارة العادية مكونا أكسيد الحديد .

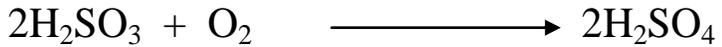


و لهذا السبب يصدأ الحديد في الهواء ، و يحتوي صدأ الحديد في الجو الرطب على الأكسيد و على هيدروكسيد الحديد و كربونات الحديدوز .

و يتحد أيضا أكسيد النتريك بالأوكسجين في درجة حرارة الغرفة مكونا سحبا بنية اللون من فوق أكسيد النتروجين .



كذلك يتأكسد حمض الكبريتو في وجود أكسجين الهواء في درجات الحرارة العادية الى حمض الكبريتيك .



و تتأكسد أيضا بعض الأملاح مثل أملاح الكبريتيت و الحديدوز ، و النحاسوز و القصديروز الى أملاح الكبريتات ، و الحديديك و النحاسيك و القصديريك على الترتيب ،



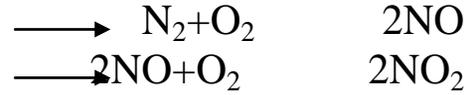
كبريتات الكالسيوم



الأوكسجين

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

أما النتروجين فلا يتحد بالأوكسجين إلا عند درجة حرارة القوس الكهربائي ، ويتكون في هذه الحالة أكسيد النتريك ، وعند انخفاض درجة الحرارة إلى 800م يتكون قدر اخر من فوق أكسيد النتروجين .



ويختلف الأمر بالنسبة للفلزات من حالة إلى أخرى ، فالفلزات الثقيلة مثل الفضة والذهب والبلاتين ، لا تتأكسد بسهولة ، أما بقية الفلزات الأخرى مثل الصوديوم والبوتاسيوم والمغنيزيوم فهي تشتعل في الهواء ، على حين تشتعل بعض الفلزات مثل النحاس والرصاص والقصدير والحديد عند تسخينها في الهواء وهي على هيئة برادة أو مسحوق فقط . ويمكن تمثيل تفاعل الفلزات مع الأوكسجين بالمعادلة التالية.



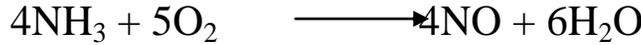
حيث يمثل السهم العلوي تفكك الأكسيد في درجات الحرارة العالية كما في حالة أكاسيد الذهب والبلاتين ، ويمثل السهم السفلي تكون الأكسيد الثابت في حالة الفلزات الأخرى مثل النحاس والرصاص والقصدير والصوديوم والبوتاسيوم و المغنيزيوم إلخ على حين يمثل السهمان معا حالة كل من الفضة والزنك ، فان تكون الأكسيد في حالة كل منهما عبارة عن تفاعل انعكاسي يتوقف اتجاهه على درجة الحرارة ، فيتكون الأكسيد عند درجات الحرارة المتوسطة ، و يتفكك عند درجات الحرارة العالية .

و تتم بعض تفاعلات الأكسدة ببطء في كثير من الحالات ، و لهذا يحتاج الأمر أحيانا الى استخدام عامل مساعد ،

فالهيدروجين لا يتفاعل مع الأكسجين في درجات الحرارة العادية ، و لكن التفاعل يتم بسهولة في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو البالديوم ، حتى عند درجات الحرارة بالغة الانخفاض .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

كذلك لا يتأكسد غاز ثاني أكسيد الكبريت بسهولة الى ثالث أكسيد الكبريت ,
و لكن التفاعل بين ثاني أكسيد الكبريت و أكسجين الهواء يسري بسهولة في وجود
عامل مساعد مثل البلاطين أو الفناديوم .و تحتاج عملية أكسدة النشادر الى أكسيد
النتريك (في صناعة حمض النتريك) الى استخدام عامل مساعد
من هذا النوع حتى يسري التفاعل .



العوامل المؤكسدة :

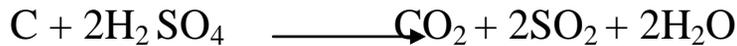
عادة ما يستخدم غاز الأكسجين في عمليات الأكسدة , و لكن هناك بعض المواد
الأخرى التي تستعمل لهذا الغرض , و قد يكون بعضها أكثر كفاءة من غاز
الأكسجين في حالات خاصة و من أمثلة هذه المواد :

1) الأوزون و فوق أكسيد الهروجين :

يمكن اعتبار الأوزون O_3 على أنه غاز أكسجين به ذرة زائدة من الأوكسجين كما
يمكن اعتبار فوق أكسيد الهروجين H_2O_2 على أنه ماء به ذرة زائدة من
الأوكسجين , وتستخدم هذه المواد في كثير من عمليات الأكسدة , فالأوزون مثلا
يستخدم في أكسدة بعض المواد العضوية غير المشبعة دون أن يؤدي إلى احتراقها
.

ب - حمض النتريك وحمض الكبريتيك :

يتفاعل كل من هذين الحمضين مع الفضة والنحاس بسبب قدرتهما على الأكسدة
كذلك يتأكسد الكربون عند تسخينه مع حمض الكبريتيك , ويختزل الحمض نفسه
إلى ثاني أكسيد الكبريت .



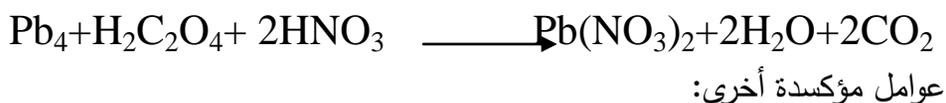
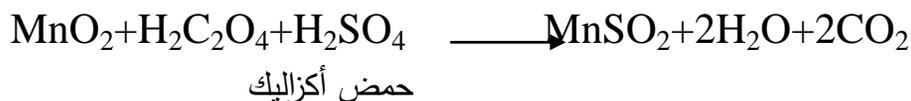
وتزداد قدرة هذه الأحماض على الأكسدة عند إضافة ملح من أملاح الزئبق ,

مثل كبريتات الزئبق إلى خليط التفاعل .

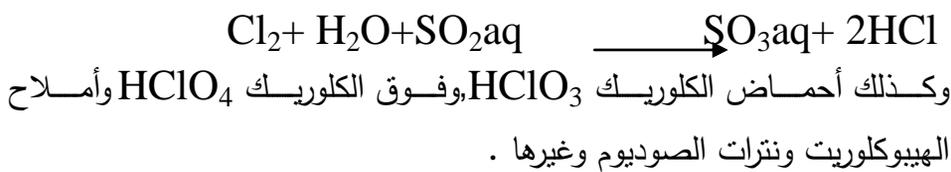
ج - أكاسيد الكروم والمنغنيز وأملاحهما :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

الأكاسيد عالية التكافؤ لكل من الكروم والمنغنيز عوامل مؤكسدة قوية , وكذلك أملاحهما مثل ثاني كرومات البوتاسيوم , وبرمنغنات البوتاسيوم . ويستخدم ثاني أكسيد المنغنيز , وكذلك بعض أكاسيد الرصاص في أكسدة بعض المواد مثل حمض الأزراليك الذي يتأكسد إلى ثاني أكسيد الكربون والماء طبقاً للمعادلة التالية .

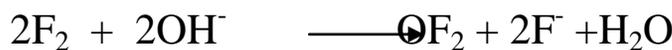


مثل ماء الكلور الذي يؤكسد غاز ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت كما يلي:



الأوكسجين كمادة مرجعة :

هناك بعض المواد التي تؤكسد الأوكسجين , مثال الفلور و سداسي فلوريد البلاتين . يؤكسد الفلور عندما يمر في محلول قلوي الأوكسجين تبعاً للتفاعل التالي :



ان ثاني فلوريد الأوكسجين غاز سام , ينصهر في الدرجة 223.8 C^0 - و يغلي في الدرجة 145.3 C^0 - له البنية الجزيئية التالية :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

الأكاسيد و هي مركبات تنتج من اتحاد العنصر بالأكسجين و هي على أنواع:
(1) الأكاسيد الحمضية :

و هي تنتج من اتحاد لا معدن بالأكسجين و هي تتحلل في الماء و تعطي حموضا .



قد يفقد الحمض جزئية ماء فيدعى لا ماء مثل لا ماء حمض الكبريت SO_3 و يغلب في الأكاسيد الحمضية الرابطة المشتركة و اذا ما وجد لشبه المعدن أكثر من أكسيد فان الأوكسيد الأعلى و هذه الذرات تجذب اليها الكترونات ذرات الهيدروجين و تبعدها عن بروتوناتها مما يؤدي الى تشتت ذرات الهيدروجين في المحاليل المائية تشتدا سهلا و يسرا .

(2) الأكاسيد الأساسية :

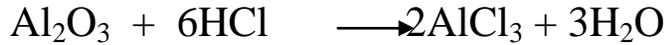
و هي تنتج من اتحاد الأوكسجين بالعناصر المعدنية كما أن حل هذه الأكاسيد في الماء يعطي قلوبات مثل :



و تزداد قلوية الأكاسيد الأساسية كلما ازدادت كهراجبية المعدن المتحد بالأكسجين كما أن نوع الرابطة السائد في مثل هذه الأكاسيد يتراوح بين رابطة شاردية في المعادن الشديدة الكهراجبية و مشتركة في المعادن الأقل كهراجبية .

(3) الأكاسيد المذبذبة:

و هي الأكاسيد التي تتصف بخواص حمضية أوقلوية بحسب طبيعة المواد المتفاعلة و اياها فالألومنيوم يتحد بالأكسجين ليعطي أوكسيد الألومنيوم فاذا ماتفاعل هذا الأوكسيد و حمض كلور الماء فانه يساهم مساهمة قلوية .



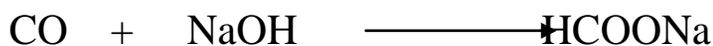
و اذا ما تفاعل هذا الأوكسيد و ماءات الصوديوم فانه يساهم مساهمة حمضية



(4) الألكسيد الحيادية :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

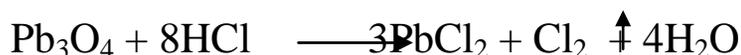
و هي الأكاسيد التي لا تتفاعل و الماء لتعطي الحموض أو القلويات مثل Na_2O و NO و CO الا أن أول أكسيد الكربون يتحول الى نمالات الصوديوم بتفاعله و ماءات الصوديوم تحت شروط معينة كالضغط مثلا .



(5) الأكسيد المركبة :

و هي الأكاسيد التي يكون فيها المعدن على أكثر من درجة أكسدة واحدة مثل Fe_3O_4 اذ يكون هذا الأوكسيد مكون من FeO و Fe_2O_3 ان درجة الأكسدة للحديد في هذا الأوكسيد تبلغ +3 , +2 و ما يقال عن أوكسيد الرصاص

Pb_3O_4 من المكون PbO , PbO_2



(6) ما فوق الأكاسيد :

يتميز ما فوق الأكاسيد بوجود الزمرة $(\text{O-O})^{2-}$ كما هي الحال في الماء الأوكسجيني H_2O_2 , أو Na_2O_2 .

و يتميز ما فوق الأكاسيد بأنه يعطي الأوكسجيني لدى معالجته بحمض ممدد



كما نجد أن هناك ما فوق أكاسيد يمتاز فيها الأوكسجين بدرجة أكسدة -1/2

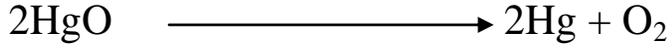
كما هي الحال في أغلب أكاسيد المعادن القلوية ما عدا الليثيوم



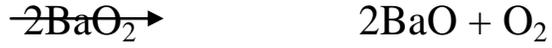
تفكك الأكاسيد :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

يزداد احتمال تفكك الأوكسيد كلما كان المعدن المكون للأوكسيد أقل كهرجابية مثل الزئبق فرفع درجة حرارة هذا الأوكسيد قليلا يؤدي الى تفككه



كما أن ما فوق الأكاسيد يتفكك ليفقد قسما من أوكسجينه بالتسخين .



الأوكسجين الوليد :

وينتج من تفكك الماء الأوكسجيني



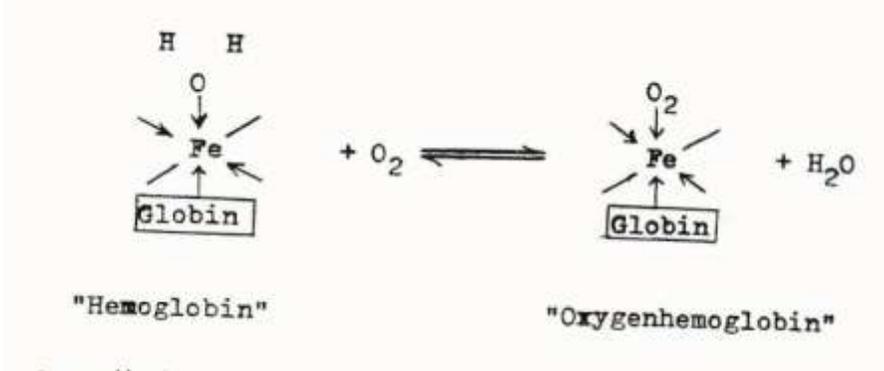
و هو فعال جدا و يتفاعل و جميع العناصر و يؤكسدها و هو يشبه الوليد ان تفاعل الأوكسجين الوليد و الهيدروجين الوليد ينتج حرارة كبيرة جدا مع العلم بأنه يجب تحاشي مزج الهيدروجين الفعال بالأوكسجين الفعال بنسبة 2 الى واحد لأنه مزيج منفجر .

استعمالات الأوكسجين و أهميته :

يتم أخذ الأوكسجين عن طريق التنفس حيث ينحل جزء بسيط منه بنسبة 0.4مل في 100 مل من الدم , أما الجزء الأكبر و الأهم فانه يرتبط مع الهيموغلوبين و

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

ذلك على شكل أوكسي هيموغلوبين (19 مل / 100 مل من الدم) و يتم في العضوية استهلاك الجزء المنحل ثم يجري تعويضه باستمرار من الهيموغلوبين المؤكسج .



يعتبر الأوكسجين عنصرا لا يمكن الاستغناء عنه لدى الكائنات الحية و تتفاوت مدى الحاجة له من نسيج لآخر . حيث تكون الجملة العصبية المركزية و بالذات خلايا قشر الدماغ أكثر حساسية و تأثرا بنقصه .

يبلغ ضغط الأوكسجين في الدم الشرياني 120 ميلي بار و ذلك في الحالات الطبيعية , أما عند انخفاضه الى مقدار 40 ميلي بار فتحصل حالة فقد الوعي .

يتم انشاق كميات كبيرة من الأوكسجين في الاضطرابات الرئوية و كذلك في التسمم بأول أوكسيد الفوسجين و جميع حالات نقص الأوكسجين .

ينتج عن نقص الهواء الحاوي على كميات عالية من الأوكسجين أعراض تسمية , فمثلا يؤدي استنشاق الهواء الذي يحتوي على 80-90 % من الأوكسجين لمدة 24 ساعة متواصلة الى التهابات و وزمات رئوية .

أما الهواء الذي لا يزيد فيه تركيز الأوكسجين عن 60% فإنه يمكن احتمال له لفترة طويلة دون مضاعفات .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

أما بالنسبة للأوكسجين المضغوط فقد وجد أن اعطاء الأوكسجين الى المرضى تحت الضغط العالي يؤدي الى زيادة ذوبان الأوكسجين في الدم , وهذا يؤدي الى رفع كمية الأوكسجين داخل أنسجة السرطان , و قد وجد العلماء عام 1995 أن اعطاء الأوكسجين تحت الضغط العالي يؤدي الى زيادة كبيرة في نسبة الأوكسجين الموجودة في الأنسجة السرطانية .

ان اعطاء المريض الأوكسجين المضغوط قبل تعريضه للعلاج بالأشعة العميقة يؤدي الى زيادة فرص القضاء على معظم الخلايا السرطانية و ايقاف نموها .

و في اليابان وجد العلماء عام 2003 أن اعطاء الأوكسجين المضغوط مع العلاج الكيماوي يرفع نسبة الشفاء من سرطان الدماغ , و قد نشر هذا البحث في المجلة المتخصصة بأمراض الأعصاب السرطانية (((نيوردلوجي)))

كما وجد العلماء عام 2000 أن مرضى السرطان المصابين بفقر الدم يكونون أقل استجابة للعلاجات الكيماوية و الشعاعية , لذلك فان استخدام الأوكسجين المضغوط يؤدي الى التغلب على هذه العقبة المهمة في معالجة السرطان , و قد نشرت هذه النتائج في المجلة البريطانية المتخصصة العلاج الاشعاعي ((بي.آر.جي راديول)) .

وللأوكسجين أهمية خاصة فهو ضروري لاستمرار الحياة , و يكون نحو 20% من الأنسجة الحيوانية و نحو 40% من الأنسجة النباتية , و نحو 60% من جسم الانسان و الأوكسجين هام جدا لعمل مخ الانسان , و هو سام عندما تزيد نسبته على حد معين .

كذلك يستخدم مع الهيدروجين لتكوين شعلة (الأوكسي هيدروجين) التي تصل درجة حرارتها الى نحو 2400س و هي تستخدم في تشكيل السليكا و البلاتين و غيرها.

و يستخدم خليط الأوكسجين و الاستيلين لتكوين شعلة (الأوكسي أستيلين) و تصل درجة حرارتها الى نحو 2600 س و تستخدم في عمليات لحام الفلزات .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

و يستخدم الأوكسجين أيضا في بعض عمليات التطهير , كما يستخدم الأوكسجين السائل كأحد مكونات وقود الصواريخ .

لاتؤلف هذه الاستعمالات الا نسبة صغيرة من الكمية المستحضرة من الأوكسجين في العالم .

و تعتبر صناعة الفولاذ المصروف الرئيسي للأوكسجين , حيث يستعمل الأوكسجين في أفران الشبي الحديثة لحرق فحم الكوك و كذلك يستعمل في المثقب ذي اللهب لصنع الثقوب في خامات الحديد المشوية , و كذلك تستخدم الصناعة الكيمائية الأوكسجين لصنع بعض المنتجات مثل حمض الآزوت و الكحول الميتلي و أكسيد الايتلين .

تأثيرات الأوكسجين :

في منتصف القرن التاسع عشر صحح العلماء رأيهم في الأوكسجين بعد ما تبينوا أن هذا العنصر الهام اللازم لتنقية الدم و استمرارية الحياة عند الانسان ليس على هذه الدرجة من الفائدة و النفع للكائنات الأخرى , اذ تبين أن هناك كائنات حية لا تقوى على استنشاق الأوكسجين الخالص لفترة طويلة , لأن خلايا أجهزتها التنفسية تتأكسد و تتآكل بتفاعلها مع الأوكسجين , أي أن هذه الخلايا تحترق بفعل الأوكسجين الخالص .

و الأوكسجين في حد ذاته لا يحرق و لكنه يساعد على الاحتراق , فاذا تعرض له جسم أومادة و كان هذا الجسم أو المادة مما يقبل الاحتراق , كانت النتيجة احتراقا فعلا , و اذا تنفست الخلايا الموجودة داخل رئة الانسان أو الحيوان الأوكسجين الخالص لفترة طويلة احترقت هذه الخلايا و مات الانسان او الحيوان , و لهذا يوجد الأوكسجين في الهواء مختلطا بغازات أخرى كقيلة بمنع أثره السيئ و الضار عن حياة الانسان و الحيوان .

و بالوصول الى هذه الحقيقة العلمية حص ما ذهب اليه الامام جعفر الصادق

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

من أن الهواء مفيد للإنسان بمجموع أجزائه بما فيها ذلك أجزاءه من الغازات الأخرى التي يوجد منها مقدار ضئيل فيه.

و من قبيل المثال نذكر أن لغاز الأوزون خواصا كيميائية مشابهة لخواص الأوكسجين و قوام جزئى هذا الغاز ثلاث من ذرات الأوكسجين .

و اذا كان من الظاهر أن غاز الأوزون لا يقوم بدور هام في التنفس , فواقع الأمر أن له تأثيرا فعالا في تثبيت الأوكسجين عند دخوله الدورة الدموية , أي أنه يحافظ على الأوكسجين في الدم و لا يدعه يذهب هباء , و هذا يؤيد ما ذهب اليه الامام الصادق (عليه السلام) من أن الهواء بكل أجزائه ضروري للحياة و هي حقيقة أميط عنها اللثام منذ منتصف القرن التاسع عشر .

و من خواص الجسيمات الموجودة في الهواء , أنها تمنع الأوكسجين من أن يؤثر تأثيرا سلبيا في الكائنات , و من أن يحرق الرئتين و الجهاز التنفسي , و قد برهنت التجارب العلمية على أن غاز الأوكسجين هو أثقل الغازات و الجسيمات الموجودة في الهواء , و لولا أن الأوكسجين مختلط بالغازات و الجسيمات الأخرى في الهواء لثقل وزنه و رسب الى الطبقة السفلى , و هو أمر او حدث لجعل الأوكسجين يملأ سطح الأرض الى ارتفاع معين , و لاتخذت الغازات الأخرى مكانها فوق الأوكسجين , كل غاز منها بحسب ثقله و وزنه , و لأدى هذا الخلل الى الاضرار بالجهاز التنفسي للإنسان و الحيوان و النبات أيضا لأن النبات يحتاج بدوره الى الأوكسجين و معه الكربون , و لو حدث هذا الخلل لبانت حياة الانسان و الحيوان و النبات مهددة بأشد المخاطر ,

غير أن وجود غازات أخرى مختلطة بالأوكسجين في الهواء يحول دون انفصال الأوكسجين و رسوبه و يمد بالتالي في حياة الانسان و الحيوان و النبات .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

الأوزون O_3

مقدمة:

يعتبر كوكب الأرض فريدا من نوعه حيث شكلت التفاعلات المعقدة بين كل من اليابسة و المسطحات المائية و الغلاف الجوي ظروفا ملائمة للحياة الا أن أحد أجناس هذه الحياة و هو الانسان تمكن من احداث تغيرا ملحوظا في البيئة . يتكون هواء الغلاف الجوي الذي نتنفسه من خليط ثابت نسبيا مكون من عدة مئات الأنواع من الغازات من مصادر مختلفة . و هذا الغلاف الغازي المحيط بكوكب الأرض يدور مع الأرض و متماسك بها بواسطة قوى الجاذبية . و نسبة الغازات في هذا الخليط تقريبا ثابتة باستثناء بخار الماء و ذلك الى ارتفاع حوالي 80 كيلومتر فوق سطح الأرض . و المكونات الرئيسية لهذه المنطقة من الغلاف الجوي

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

(بالنسبة الحجمية) هي : النتروجين (78%) و الأوكسجين (21%) و الأرغون (0.93%) أما الجزء الضئيل المتبقي فيمثل الغازات الشحيحة trace gases التي تعتبر ذات أهمية بيئية بالغة مثل الأوزون و ثاني أوكسيد الكربون و مركبات الفلور و الكلور الكربونية chlorofluorocarbones(CFCS)

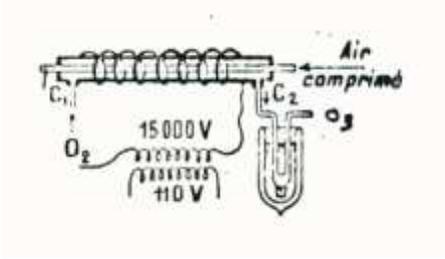


يعتقد أن هذه الغازات الشحيحة تلعب دورا رئيسيا في تنظيم درجة حرارة الغلاف الجوي و في تحديد التركيب الكيميائي لهذا الغلاف . و يوجد دلائل واضحة على أن نسب هذه الغازات الشحيحة و المؤثرة في البيئة تتغير لأسباب طبيعية و بشرية و من أمثلة الغازات المنتجة من قبل الانسان مركبات الفلور و الكلور الكربونية و ثاني أوكسيد الكربون و أوكسيد النتروجين و الميتان و الثلاثة الأخيرة تتحرر نتيجة لحرق الوقود المتحجر .

ما هو الأوزون :

اكتشف الأوزون عام 1839م بواسطة عالم ألماني و هي كلمة مشتقة من اللغة الاغريقية و تعني الرائحة لأن رائحته نفاذة و هو غاز أزرق اللون و باهت له رائحة مميزة و حادة و ينتج طبيعيا عن طريق التفريغ الكهربائي , أو اصطناعي عن طريق الأجهزة الكهربائية العالية الفولتية

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /



و عن طريق التفاعلات الكيماوية لضوء الشمس مع التلوث , و يتكون الأوزون من اتحاد ذرات الأوكسجين مع جزيئات الأوكسجين أي عندما يصطدم الاشعاع فوق البنفسجي المنبعث من الشمس مع جزيئات الأوكسجين في أعلى الغلاف الجوي

حيث يقوم فوتون ضوئي بشطر جزئي الأوكسجين الى ذرتي أوكسجين عاليتي النشاط تقوم كل واحدة منهما بشكل سريع بالاتحاد , و يقوم هذا الغاز بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية و يتحلل الى O_3 مع جزئ آخر الأوكسجين لتشكل الأوزون مع جزئ أوكسجين آخر, و هكذا دواليك الى أن تصطدم ذرتان O_3 لتشكل من جديد O و ثم تعود O و O_2 و معيار الأوزون هو 12% جزء من الغاز في كل مليون جزء من O_2 حرتان من الأوكسجين مصادفة لتشكل الهواء كحد أدنى للتعرض , فلا يجوز تجاوزه .

و بالتالي آلية تشكله تتم وفق المعادلات التالية :

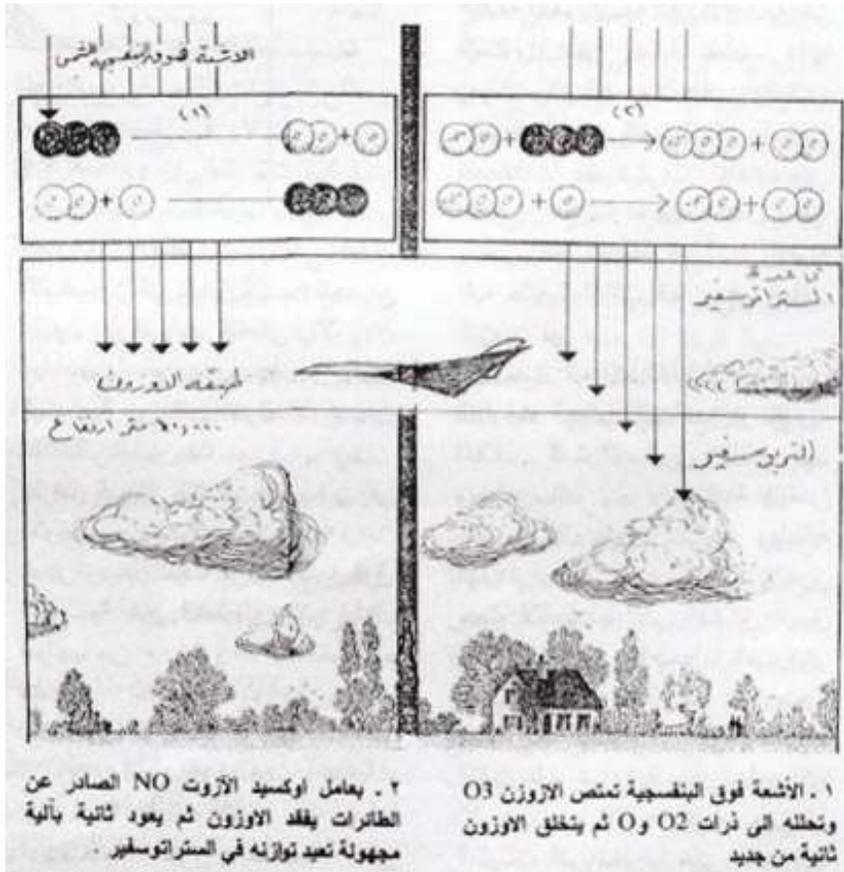


وجوده في الطبيعة:

يوجد غاز الأوزون بكميات قليلة في الطبقات العليا من الغلاف الجوي للأرض حيث تشكل طبقة الستراتوسفير في الغلاف الجوي , على ارتفاع يتراوح 20-30 كيلومترا يسمى بطبقة الأوزون التي تتراوح سماكتها بين 2-8 كيلومتر, يبلغ تركيز الأوزون في طبقة الستراتوسفير جزءا واحدا في كل 100000 جزء من

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

الهواء . و اذا أمكن تجميع كل الأوزون ووضع على سطح الكرة الأرضية لشكلت طبقة تتراوح سماكتها بين ميليمترين و ثلاث ميليمترات فقط . هذه الطبقة تمتص الأشعة فوق البنفسجية الواردة من الشمس , و تمنع وصولها الى سطح الأرض بكامل قوتها , و بذلك تحمي هذه الطبقة الكائنات الحية من غوائل هذه الأشعة التي قد تسبب سرطان الجلد و تدمر الخلايا الحية . و توجد نسبة ضئيلة جدا من غاز الأوزون قرب سطح الأرض لا تزيد على جزء في المليون , و قد تزيد عن ذلك قليلا بالقرب من شواطئ البحار .



استحصال الأوزون :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

يستحصل على الأوزون بفعل الأشعة فوق البنفسجية و اشعاع الراديوم على الأوكسجين و يقال بأنه ينتج أيضا من التحطم الميكانيكي العنيف للهواء عندما تسرع العجلات لزيادة السرعة و الكن الفعل هنا يعود الى تكهرب الهواء .
و يمكن أن يلاحظ الأوزون بصورة عامة في غاز الأوكسجين المستحصل نتيجة التحلل الكهربائي لحمض الكبريت من خلال مصعد مصنوع من صفيحة بلاتينية محاطة بالزجاج و يظهر خارج حافة الزجاج سلك بلاتيني قطره 0.1مم فينطلق أكسجين يحتوي على 17-23% من الأوزون و يمكن الحصول على قيمة أعلى بزيادة شدة التيار .

و بطريقة أخرى الأوكسجين المنطلق من عدة تفاعلات يحتوي أيضا على الأوزون على سبيل المثال :

تفاعل ثاني أكسيد المنغنيز مع حمض الكبريت , تفاعل ثاني أكسيد الباريوم مع حمض الكبريت , تفاعل برمغنات البوتاسيوم مع حمض الكبريت , و حمض الكبريت الدخاني والكباريت العليا ----الخ

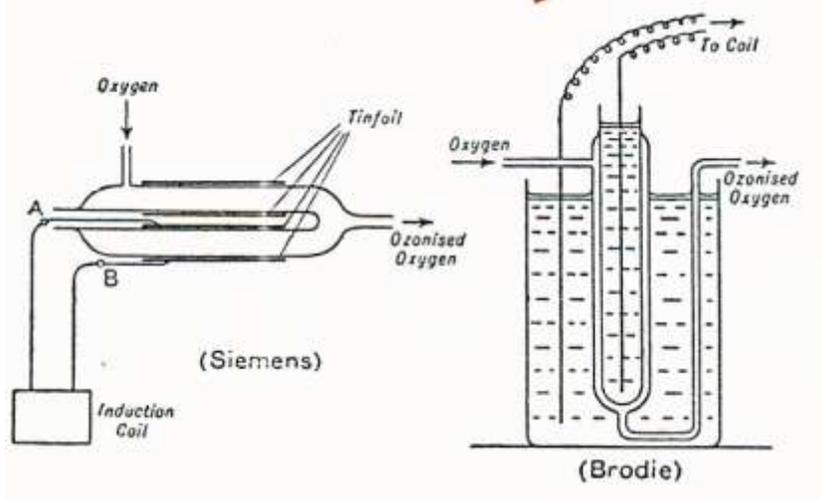
ان كلورات البوتاسيوم النقية تعطي الأوكسجين الخالي من الأوزون و لكن اذا وجدت آثار من مواد أخرى مختلفة عندئذ يمكن أن يظهر الأوزون .
عندما يعامل الماء بالفلور لانتاج فلور الهيدروجين و الأوكسجين فان 13-14% من غاز الأوكسجين المنتج يكون من الأوزون .

يستحصل على الأوزون أثناء الأكدسة البطيئة لعدة مواد مثلا حوجلة تحتوي على كتلة لزجة من الفوسفور النقي و يعتقد أن الأوزون ينتج عندما يؤكسد الترينتين و معظم الفحوم الهيدروجينية و قطران الفحم و عدة أنواع خاصة من الزيوت . و يقال أيضا بأن الأوزون يستحصل عند احتراق الايتر و أيضا عند احتراق المركبات الهيدروجينية بصورة عامة .

تحضير الأوزون :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

معظم الطرق الشائعة لصناعة الأوزون أو حتى لتحضير الهواء الأوزوني و الأوكسجين الأوزوني يكون بتعريض الهواء الجاف أو الأوكسجين لانفراغ كهربائي بسيط و يلزم لذلك تواجد عدد من الآلات و تلك الموضحة في الشكل:

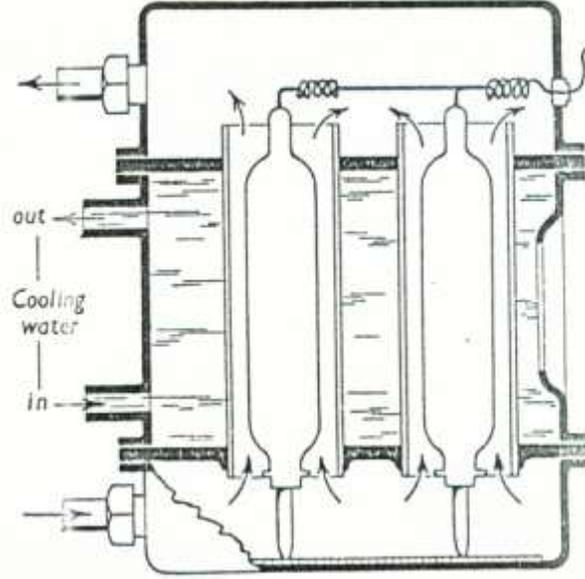


(21/3) تلك التي صممت فعليا من قبل (w. vensiemens) 1858 و تتألف من أنبوبين متحدي المركز ، الأنبوب الداخلي مطلي سطحه الداخلي بورق فضي و موصول من خلال توصيلة معدنية مع الأخذ A و الأنبوب الخارجي مطلي سطحه الداخلي بورق فضي و موصول الى المأخذ B المأخذين موصولين الى وشيعة تحريض و يمر تيار بطيء من الأوكسجين الجاف في الفراغ بين الأنبوبين التمركزيين و يعرض هناك لانفراغ كهربائي بطيء ،الغاز المنطلق من الجهاز يكون محتويا 3-8% من الأوزون .

في أنابيب Brodies أو Berthelots - يستعاض عن الورق الفضي بحمض الكبريت من أجل التبريد ، التبريد ضروري لأن الأوزون يتكسر بالحرارة . يتم فصل الأوزون عن الأوكسجين بواسطة مادة سيليكاجيل التي تمتص الأوزون في الدرجة -78°C بلون أزرق . و بالتسخين البطيء نحصل من جديد في تيار غاز

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

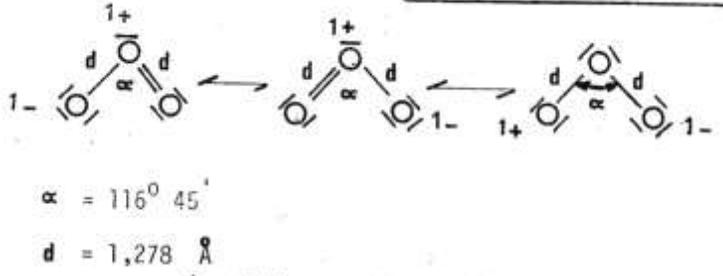
خامل على غاز الأوزون ، و بهذا تكون قد فصلناه عن الأوكسجين . السيليكاجيل هو نوع خاص من أوكسيد السيليكون المائي . وعندما يتطلب الانتاج التجاري يستحصل على الأوزون أيضا بواسطة الانفراغ البطني و لكن يستعمل عندها الجهاز المبين في الشكل (4/21) .



الخواص الفيزيائية للأوزون :

عند تحضير الأوزون بامرار الشرارة الصامتة في غاز الأوكسجين ، يتحول نحو 14% من غاز الأوكسجين الى الأوزون عند درجة الصفر المئوي . و عند تبريد هذا الخليط في الهواء السائل يتحول الأوزون الى سائل أزرق اللون له خواص مغناطيسية ، و لكن غاز الأوزون الناتج من تبخير هذا السائل قد يتعرض للانفجار برفع درجة الحرارة أو في وجود آثار ضئيلة من أي مادة عضوية . و يتجمد بلون أسود ، له مميز في الأشعة ما فوق البنفسجية و لا يمتزج سائله مع الأوكسجين السائل أما بنيته تشكل زاوية فمقدارها 116.8 و طول كل من روابطه المشتركة $0. A^{1.28}$

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /



و الأوزون النقي الناتج من التقطير التجزيئي لهذا الخليط (باحتراس شديد) يغلي عند -112 م و كثافته 1.71 عند -183 م و تبخره عند -192 و يذوب الأوزون في الماء و لكنه يعطي الماء رائحة غريبة و طعما غير مستساغ ، و لهذا فان الماء الذي يتم تطهيره بواسطة غاز الأوزون يجب تهويته بامرار تيار من الهواء فيه حتى يصبح طعمه مستساغا مرة أخرى .

الخواص الكيميائية للأوزون :

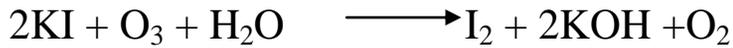
الأوزون عامل مؤكسد قوي أكثر من غاز الأوكسجين:



و يستدل على ذلك بما يلي :

أ) اطلاق اليود :

يطلق الأوزون اليود من محلول يوديد البوتاسيوم ، و عند اضافة قطرة من محلول النشا الى محلول اليوديد ، فان ظهور اللون الأزرق يعد دليلا على وجود الأوزون ، و هذا الاختبار شديد الحساسية .



و يستخدم هذا التفاعل أيضا في التقدير الكمي لغاز الأوزون نظرا لأن كلا من اليود المنطلق و هيدروكسيد البوتاسيوم المتكون يمكن معايرتها بطرق بسيطة .

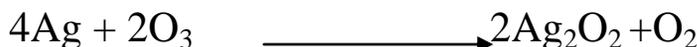
ب) أكسدة الزئبق :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

عند وجود الأوزون بكميات صغيرة جدا فإنه يؤدي الى أكسدة الزئبق , و يمكن ملاحظة ذلك بانتساخ سطح الزئبق اللامع و تعلقه بجدران الاناء الحاوي له .



فهو يؤكسد أغلب المعادن عدا الذهب و البلاتين و يؤكسد الفضة وفق التفاعل :



و يؤكسد حمض كلور الماء و يحرر الكلور :

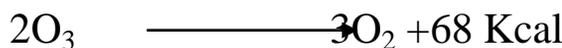


ج (أكسدة المركبات العضوية :

تتفاعل كثير من المركبات العضوية مع الأوزون , و بخاصة المركبات التي تحتوي على روابط غير مشبعة , و لهذا لا تستخدم أنابيب أو سدادات من المطاد عند تحضير غاز الأوزون , لأنها تتلف في خلايا عدة دقائق . و من أمثلة هذه التفاعلات تفاعل الأوزون مع البوبويلين , فهو يضيف أولا الى الرباط غير المشبع مكونا ما يعرف بالأوزونيد ((Ozonide)) الذي ينحل في وجود الماء معطيا خليطا من الفورمالدهيد و الاستياهد .

تفكك الأوزون :

الأوزون غاز غير ثابت , و هو يتفكك ببطء عند درجات الحرارة العادية , متحولا الى أوكسجين :



و يتفكك سريعا عند 200س . و يمكن ابطاء سرعة تفكك الأوزون بواسطة الماء و هي بذلك تعد عامل تثبيت أو حافزا سلبيا ((negative catalyst)) و قد وجد أن غاز الأوزون الجاف يتفكك عند درجة الصفر بسرعة تزيد بنحو ثلاثين مرة على سرعة تفكك الغاز الرطب عند درجة 26,4س و لهذا يعتقد أن ميل غاز الأوزون للانفجار عند تبخيره من السائل يعود الى جفافه التام تحت هذه الظروف .

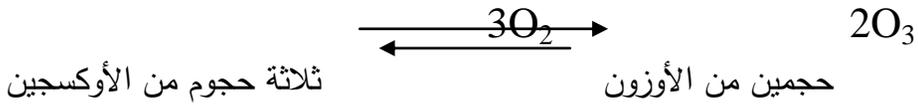
سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

و يتفكك الأوزون بسرعة كبيرة في وجود بعض الفلزات المجزأة تجزيًا دقيقًا مثل أسود البلاتين أو في وجود بعض الأكاسيد مثل أكسيد الفضة أو ثاني أكسيد المنغنيز ، و تعمل مثل هذه المواد كحافز للتفكك دون أن تتغير طبيعتها .

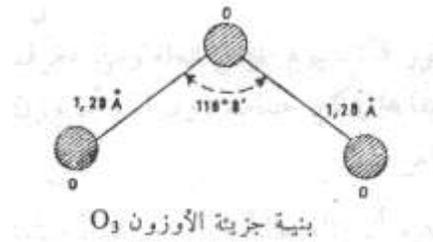
الصيغة الجزيئية للأوزون :

قام ((سورييت)) Soret عام 1866 بتعيين الصيغة الجزيئية لغاز الأوزون ، و ذلك بمقارنة الزيادة في الحجم الناتج من تفكك الأوزون بالحرارة بالنقص الحادث في الحجم نتيجة لامتصاص الأوزون بزيت الترينتين ، مع استخدام نفس النسبة من خليط الأوزون و الأكسجين في كلتا الحالتين .

و قد تبين من هذه التجربة أن الزيادة في الحجم كانت تساوي نصف حجم الأوزون الذي امتصه زيت الترينتين ، و بذلك اعتبر أن الوزن الجزيئي للأوزون يزيد بنسبة 50% على الوزن الجزيئي للأوكسجين أي أن صيغته الجزيئية O_3 طبقا للمعادلة :



و قد اقترحت الصيغ التركيبية التالية لجزئ الأوزون :



تدل هذه الصيغة التي فيها ذرات الأوكسجين تكون حاملة لبعض الشحنات الكهربائية على الاتصال الضعيف بين احدى ذرات الأوكسجين ببقية جزئ الأوكسجين مما يتمشى مع السرعة التي يتفكك بها غاز الأوزون .

التميز بين الأوزون و الماء الأوكسجيني :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

ان الصعوبة الحقيقة تظهر عند تميز الأوزون عن الماء الأوكسجيني , و هذا يحدث مع محلول برمغنات البوتاسيوم التي تفقد لونها بواسطة الماء الأوكسجيني و لا تفقده بواسطة الأوزون .

إذا أخذنا أوراق اختبار مبللة في محلول كحولي لرابع ايتيل قلوي و هذه لا تتأثر بالماء الأوكسجيني و لكنها تتحول الى اللون البنفسجي مع الأوزون و الى الأزرق مع الكلور أو البروم و الى الأصفر الفاتح مع أكسيد الآزوت .

العالمين W.WILT و C.ENGLER عام 1896 بينا بأنه عند امرار مزيج من الأوزون و الماء الأوكسجيني خلال محلول مركز لحمض كلور الماء فان الماء الأوكسجيني يتفكك فقط بينما الأوزون لا يتأثر و نفس العلماء قالوا بأن ورقة مبللة بمحلول مائي مركز لكلور المنغيز تتحول الى لون بني بالأوزون ولا تتأثر بالماء الأوكسجيني .

استعمالات الأوزون :

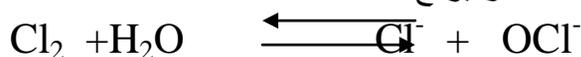
يستعمل الأوزون كمعقم و خاصة في مياه الشرب حيث ينافس الكلور للأسباب التالية :

- (1) لا يترك الأوزون في الماء رائحة كريهة أو طعما كريها .
- (2) تكاليف تحضيره أدنى من تكاليف تحضير الكلور .
- (3) فعالية الأوزون أعلى من فعالية الكلور .

يبعد الأوزون عن الماء المواد العضوية مثل الفينولات R-OH و المواد الأخرى مثل الكبريتيد S²⁻ و الكبريتيت SO₃²⁻ .

و من المؤكد أن اضافة الكلور و الأوزون معا الى الماء تعتبر من أقوى الجمل المبيدة للجراثيم و المواد الضارة للسبب التالي :

يتفاعل الكلور مع الماء بحيث يتأكسد و يرجع :



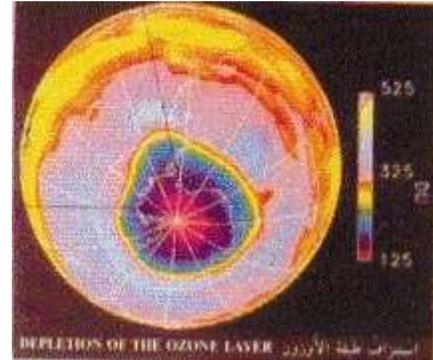
سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

للأوزون في هذه الجملة المادية المقدره على أكسدة تحت الكلوريت OCI^- حتى O_2 .

للأوكسيد ClO_2 فعالية تعقيم أقوى من فعالية الكلور أو الأوزون .
كما يستعمل الهواء الأوزوني للتهوية في القطارات تحت الأرض و لقصر الزيوت المؤكسدة في صناعة المشمعات الخ -----

تآكل طبقة الأوزون

ان الخطر الذي يهدد طبقة الأوزون لم يكن معروفا و واضحا للعالم حتى عام 1974 حيث نشر مقال علمي شد انتباه العلماء حول احتمال تآكل طبقة الأوزون بفعل انتشار استخدام مواد كيميائية جديدة مثل مركبات الكلور و فلور و كربونات بفعل تطور الحياة المدنية , و لقد انقضت زهاء عقد أو أكثر قبل أن يتوفر الدليل العلمي على حدوث هذا الاختلال في طبقات الجو العليا نتيجة لزيادة تراكيز عنصري الكلور و البروم في الجو الناتج عن تفكك مركبات الكلور و فلوروكربونات و الهالونات حيث ثبت حدوث انخفاض شديد في الأوزون الاستراتوسفيري شكل ما يسمى بثقب الأوزون و أصبح العمل على تدارك هذا الخطر الأكبر أمرا واجبا على العالم بأسره .



و توجهت الجهود الدولية بتوقيع اتفاقية فيينا و بروتوكول مونتريال و قد توقع العلماء في تلك الفترة أن تصل مستويات مركبات الكلور و فلوروكربون في الجو الى ذروتها حوالي عام 2000, و بالفعل فقد سجلت وكالة ناسا الأمريكية عند

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

رصدها لهذه الطبقة تدهورا كبيرا بلغ حوالي 28.3 مليون كم² في منطقة القطب الجنوبي .

الأوزون الضار :

على الرغم من أهمية طبقة الأوزون الواقية المتواجدة في وسط طبقة الستراتوسفير الآتفة الذكر الا أن تواجد الأوزون في المنطقة من الغلاف الجوي الملامسة للأرض حيث تنفس الهواء يعتبر ملوثا ضارا للحياة حيث يتلف أنسجة الرئتين و أنسجة النباتات كما يعتبر مؤكسد قوي يتلف المطاط و البلاستيك و الحياة النباتية و الحيوانية عامة . كما يتفاعل مع الهيدروكربونات المنبعثة من عوادم السيارات و الجازولين المتطاير ليكون ملوثات عضوية أخرى مثل الألهيدات و الكيتونات الضارة بالحياة , و يتركز الأوزون عادة في المناطق الدافئة ذات الضغط العالي بتراكيز تتراوح 30-50 ppbv و يعزى تلف 90% من المحاصيل الزراعية في الولايات المتحدة الأمريكية التالفة بفعل التلوث الهوائي الى الأوزون لوحده أو تواجد الأوزون مع غاز ثاني أوكسيد الكبريت SO₂ و غاز ثاني أوكسيد النتروجين NO₂ .

الأوزون الوافي :

لقد أشرنا سابقا الى أن أغلب الأوزون يتركز في طبقة الستراتوسفير و يعتبر وجوده في هذه المنطقة مفيدا لحماية الحياة من الأشعة فوق البنفسجية الضارة و بدونه ربما نتعرض للعديد من الأمراض مثل سرطان الجلد و ماء العيون و ضعف جهاز المناعة نتيجة لتحطيم الحمض النووي DNA بفعل الأشعة فوق البنفسجية كما سيقل الانتاج النباتي نتيجة لتعرض النبات الى الحشرات و الأمراض المختلفة و سيقل الانتاج عدد الأحياء المائية .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

كما أن غاز الأوزون يعتبر من ضمن الغازات الماصة للحرارة حيث يمتص الأشعة تحت الحمراء المنعكسة من سطح الأرض و المتجه الى الفضاء الخارجي و بذلك يساهم في تدفئة الأرض .

ان نسبة الأوزون الضار الى الأوزون المفيد في الغلاف الجوي تعتمد على التوازن بين العمليات المستهلكة (الدمرة) للأوزون و تلك العمليات المنتجة له و أي خلل في هذا التوازن سوف يؤدي الى نتائج وخيمة للحياة على الأرض .

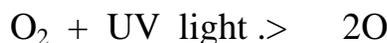
و قد وجد العلماء في وقتنا الحاضر دلائل على بدء وجود خلل في هذا التوازن أدى الى تزايد نسبة الأوزون في طبقة الغلاف الجوي الملامسة للأرض و تناقص هذه النسبة في طبقة الأوزون الواقية , ففي عام 1973 تم التعرف على الملوثات المدمرة للأوزون (أي المستهلكة له) و منذ ذلك الوقت حدث الكثير من الخلاف الكثير المتعلق بنضوب الأوزون و أجريت العديد من الدراسات و الأبحاث و الاتفاقيات الصناعية العالمية ذات العلاقة بالأوزون .

و بالنظر الى الغلاف الجوي للأرض من الفضاء الخارجي فانه يبدو كحجاب أزرق رقيق هذا الحجاب الشفاف تقريبا و الذي يمكن تسميته بالبطانية الواقية و سمكه بالنسبة للأرض يشبه سمك قشرة التفاحة و الذي يتكون من خليط من الغازات يمدنا بالهواء الذي نتنفسه كما أنه ينظم درجة حرارة الأرض عامة و يمتص أشعة الشمس الضارة ويمنع وصولها الى الأرض . و قد أثبتت البحث العلمي خلال السنوات الأخيرة أن التركيب الكيميائي للغلاف الجوي يتغير لأسباب طبيعية و غير طبيعية (انسانية) و يتزايد الاهتمام حاليا على دراسة أثر النشاطات الأدمية في هذا التغير حيث أدت هذه النشاطات الى زيادة في نسبة الغازات الماصة للحرارة مثل ثاني أكسيد الكربون و الميثان و أكسيد النتروجين و بالتالي الى ارتفاع في درجة الحرارة الأرض و الى تدمير الأوزون الذي يحمي الأرض من أشعة الشمس فوق البنفسجية الضارة بالكائنات الحية .

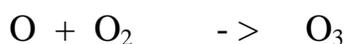
سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

عمليات انتاج و ازالة الأوزون :

يتم انتاج وازالة أوزون طبقة الستراتوسفير بفعل الأشعة فوق البنفسجية الشمسية حيث تسقط هذه الأشعة على هواء هذه الطبقة بشكل مستمر و عندما تصطدم هذه الأشعة ذات الطاقة العالية بجزيئات الأوكسجين O_2 فانها تقسم الجزئ الى ذرتين حرتين :



حيث تتحد الأخيرة مع جزئ أوكسجين ليتكون جزئ أوزون :

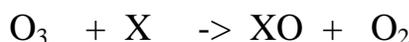


و نفس العملية التي يفيدنا الأوزون فيها أي عملية امتصاصه للأشعة فوق بنفسجية الضارة يتم في هذه العملية أيضا ازالته فعندما يمتص جزئ الأوزون الأشعة فوق البنفسجية يؤدي ذلك الى تفككه الى جزئ أوكسجين و ذرة أوكسجين (عكس التفاعل أعلاه) :



و خلال عملية التفكك هذه يكتسب كل من جزئ و ذرة الأوكسجين طاقة حركية تؤدي الى انتاج حرارة مما يرفع درجة حرارة الغلاف الجوي .

نستنتج مما سبق أن عمليات انتاج و ازالة الأوزون تساعد من قبل الأشعة فوق بنفسجية و تدعى هذه التفاعلات بتفاعلات شايمان . ان أغلب عمليات ازالة الأوزون تتم بفعل عمليات حركية أكثر مما تتم بفعل تفاعلات شايمان حيث أن جزئ الأوزون غير ثابت و يميل الى منح ذرة أوكسجين الى بعض الجذور الحرة المتواجدة عادة في طبقة الاستراتوسفير مثل النتروجين و الهيدروجين و البروم و الكلور المنبعثة من مصادر مثل التربة و بخار الماء و المحيطات :



يوجد العديد من المركبات المحضرة صناعيا و القادرة على ازالة و تدمير الأوزون في الغلاف الجوي حيث نجد أن الكلور المنبعث من مركبات الفلور و الكلور الكربونية (CFCS الفريون) و هي المركبات المستعملة على نطاق واسع في

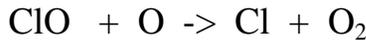
سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

البخاخات و المكيفات و أجهزة التبريد عامة و سوائل الغسيل و البروم المنبعث من الهالونات و هي المركبات الداخلة في تركيب المواد المستعملة لاطفاء الحرائق يمثلان أهم المواد الكيميائية المساهمة في تدمير الأوزون . لقد استخدمت مركبات CFCS كبديل للغازات السامة التي كانت تستخدم من قبل في أجهزة التبريد و التكييف و التي أيضا تتسبب في انفجار الكومبريسرات وكان يعتقد و لمدة 50 عاما من بداية استخدامها أن هذه المشاكل تم حلها بهذا الاستبدال نظرا لأن مركبات CFCS بالقرب من سطح الأرض أي في طبقة التروبوسفير غير ضارة و ثابتة و لا تتفاعل مع أي مادة بما في ذلك جلد الانسان و لا تذوب في الماء و لذا لا يمكن ازالتها من الغلاف الجوي بواسطة مياه الأمطار . أما الآن فنحن نعرف أن هذه المواصفات التي تتميز بها هذه المركبات و التي جعلتنا نعتقد خطأ أنها آمنة هي نفسها التي جعلتها خطيرة جدا حيث تبقى هذه المركبات في طبقة التروبوسفير لأكثر من أربعين سنة قبل أن يكتمل انتقالها البطيء الى طبقة الستراتوسفير و يفهم من ذلك أننا لو توقفنا في الوقت الراهن عن استخدامها فان المشكلة لن تنتهي و سوف تساهم هذه المركبات في تدمير الأوزون مستقبلا .

هذه المركبات سوف تتفكك ضوئيا في طبقة الاستراتوسفير بفعل الأشعة فوق البنفسجية و ينتج عن هذا التفكك الكلور الذري و الذي يقوم بدور المحفز لتدمير الأوزون حيث يبادر ببدء تفاعلات التدمير و يشترك في سلسلة من هذه التفاعلات :



و المشكلة أن الكلور الذري يخرج من هذه التفاعلات دون أن يحدث له تغير :



و يبدأ سلسلة أخرى و هكذا بمعنى أن ذرة كلور واحدة تشترك في آلاف التفاعلات المدمرة للأوزون .

و على الرغم من أن الكلور يتكون طبيعيا في المحيطات الآن غالبية الكلور المتواجد في الغلاف الجوي قد أتى من مركبات محضرة صناعيا بفعل الانسان أي

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

أننا لولم نستخدم هذه المركبات الصناعية فان نسبة الكلور في طبقة الاستراتوسفير ستكون ضئيلة جدا و لن تشكل خطرا بيئيا كما هو الحال في وقتنا الحاضر . و اذا استمر الوضع كما هو عليه الآن فيما يتعلق بالاستخدام المفرط لمركبات الفلور و الكلور الكزونية فلا شك أننا مقبلون على مشكلة بيئية خطيرة و على أمراض لم تكون معروفة من قبل . و هذا مثال واحد فقط على مدى التأثير (الذي لم يلاحظ الا بعد مرور زمن طويل) للنشاط البشري على البيئة .

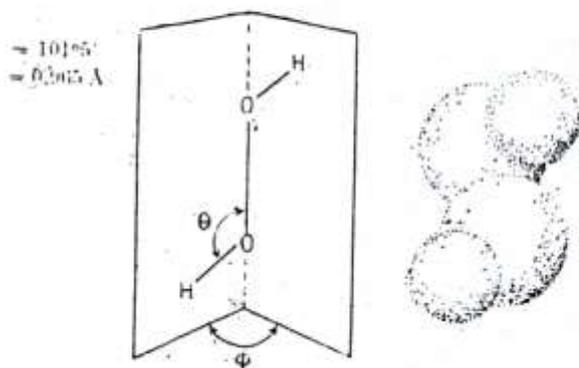
الماء الأوكسجيني



كان تينارد Thenard أول من حضر فوق أوكسيد الهيدروجين في سنة 1818 و ذلك بتفاعل الأحماض مع فوق أوكسيد الباريوم و قد تمكن من تركيز المحلول بالتقطير تحت ضغط منخفض لمنع تحلله و قد استنتج الصيغة الأولية (HO) لهذا المركب من قياس حجم الأوكسجين الناتج من تحلل وزن معين من فوق أوكسيد الهيدروجين و لا يوجد فوق أوكسيد الهيدروجين و لا يوجد فوق أوكسيد الهيدروجين في الجو الا بنسبة ضئيلة (4×10^{10})غ/ليتر كما توجد آثار منه في الأمطار و الصفيح و كثير من المياه الطبيعية .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

وجزيئة الماء الأوكسجيني ليست خطية لأنها على الشكل التالي :



بنية الماء الأوكسجيني :

تدعى جزيئة الماء الأوكسجيني بأوكسيد الهيدروجين فجزيئة الماء الأوكسجيني تحتوي على جسر بيروكسيد O-O و جزيئة الماء الأوكسجيني ليست خطية لأنها على الشكل التالي : الرسمه

ان الأوكسجين في جزيئة H_2O_2 يتمتع بدرجة أكسدة خاصة هي -1

الخواص الفيزيائية للماء الأوكسجيني :

انه سائل أزرق شاحب ذو طعم معدني أكثر لزوجة من الماء كثافته تقرب من 1.45 يتفكك برفع درجة حرارته يتقطر بالدرجة 85 بالضغط الجوي أكثر قدرة على نقل الكهرباء بقليل من الماء العادي , ثابت تشرده $10 \times 1.5^{12-}$ بالدرجة 25 فهو حمض ضعيف و الماء الأوكسجيني محل كالماء العادي تقريبا و يطلق عليه غالبا اسم الماء الأوكسجيني و يرمز الى قوة الماء الأوكسجيني بعدد الليترات من غاز الأوكسجين التي يستطيع اطلاقها بالليتر الواحد فالماء الأوكسجيني ذو مائة الحجم هو المحلول الذي يدعى (Perhdrol) . و يتمتع الماء الأوكسجيني بأنه 30% منه ماء أو أكسجينا .

طرق تحضيره :

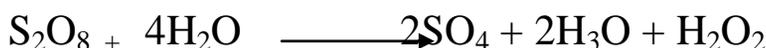
سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

(1) بتحلل فوق حمض الكبريت أو أملاحه تحللاً مائياً :

في هذه الطريقة يحضر فوق حمض الكبريت أولاً بالتحلل الكهربائي لمض الكبريت المتلج (50%) فتحدث التفاعلات التالية :



ثم يتفاعل أيون فوق الكبريتات S_2O_8 مع الماء مكوناً فوق أكسيد الهيدروجين



و يتضح من التفاعلات السابقة أن أيون الكبريتات SO_4 تستعاد مرة أخرى و أن الهيدروجين هو الناتج الثانوي الوحيد في هذه العملية .

و تستخدم كذلك فوق كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4) \text{S}_2\text{O}_8$ بدلا من الحمض و في هذه الطريقة يذاب الملح في الملح ثم يحمض المحلول بقليل من حمض الكبريت المتلج و يمرر التيار الكهربائي فيه باستخدام جهد مهين ثم يقطر المحلول تحت ضغط منخفض .

(2) بتفاعل الأحماض مع الأكاسيد الفوقية Peroxide :

و يستخدم في هذه الطريقة فوق أكسيد الباريوم BaO_2 و يضاف إليه مقدار مكافئ من حمض الكبريت (20%) أو حمض الفوسفور المركز :

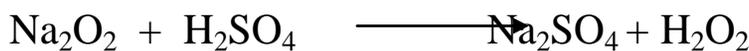


و كلتا الحالتين تترسب كبريتات الباريوم أو فوسفات الباريوم و يبقى المحلول الذي يحتوي على فوق أكسيد الهيدروجين .

(3) طريقة مرك :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

في طريقة مرك يضاف فوق أكسيد الصوديوم Na_2O_2 الى حمض الكبريت (20%) المبرد بالتلج لمنع تحلل فوق أكسيد الهيدروجين :



و تنفصل معظم كبريتات الصوديوم عاى هيئة بلورات $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ و يفصل فوق أكسيد الهيدروجين من البلورات بالترويق .

و تركيز محاليل فوق أكسيد الهيدروجين الى 66.6% بتسخينها على حمام مائي في درجة 75م و ذلك لأن الماء أكثر تطايرا من فوق أكسيد الهيدروجين و يمكن أن تركيز المحاليل الى 70% بتقطيرها مع الزيلين Xylene ثم الى 90% بتقطيرها مع الباراسمين فيتقطر الماء مع الزيلين أو السيمين و كلاهما لا يمتزج مع الماء و يبقى المحلول المركز من فوق أكسيد الهيدروجين و يمكن الحصول على فوق أكسيد الهيدروجين نقا 100% بتبريد المحلول حيث يفصل فوق أكسيد الهيدروجين بشكل بلوري خال من الماء .

و يستخدم كذلك التقطير تحت ضغط منخفض لتركيز محاليل فوق أكسيد الهيدروجين حيث تصل درجة التركيز الى 90.5% في درجة 85-81م تحت ضغط 65مم و باعادة تقطير المحلول الناتج يمكن أن يتركز الى 99.1% و محاليل فوق أكسيد هيدرول أما في الأغراض الصناعية فيستخدم محاليل أكثر تركيزا 60-90% و ذلك لأنها أكثر استقرارا كما أنها لا تتجمد بسهولة فدرجة تجمد محلول 60% هي (-53م) بينما درجة محلول 30% هي (-30 م) .

خواص فوق أكسيد الهيدروجين

فوق أكسيد الهيدروجين النقي سائل عديم اللون شرابي القوام و له طعم لاسع و رائحة تشبه رائحة حمض الآزوت و يمتزج بالماء امتزاجا تاما بأي نسبة .

خواصه الكيميائية :

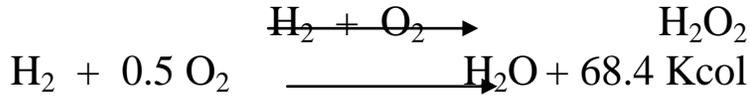
(1) التفكك :

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

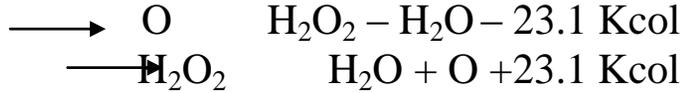
فوق أكسيد الهيدروجين مركب طارد للحرارة اذا تكون من عنصره :



و على ذلك فمن المتوقع أن يكون فوق أكسيد الهيدروجين مركب مستقر الا أنه في الواقع مركب غير مستقر و يفسر ذلك بأنه لا يتحلل الى عنصره بل الى الماء و الأوكسجين مع انطلاق كمية كبيرة من الحرارة و يمكن استنتاج ذلك من المعادلات التالية :



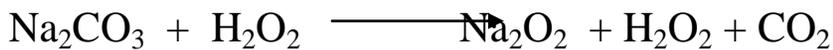
بطرح المعادلتين ينتج :



و معنى ذلك أن فوق أكسيد الهيدروجين يعتبر التحلل صغيرا جدا و لكنه يتحلل بسرعة و في وجود العوامل المساعدة مثل البلاتين و الفضة و ثاني أكسيد المنغنيز المجزئة تجزئا دقيقا و كذلك المواد القلوية و السطوح الخشنة و لذلك يحفظ فوق أكسيد الهيدروجين في زجاجات مبطنة بشمع البارفين و ذلك لأن الزجاج العادي يذوب من آثار ضيئة من مواد قلوية تعمل على تحلل المحلول كما تضاف بعض مواد خاصة لابطاء التحلل و منها حمض الفوسفور (و هو يزيل أيونات الحديد و المنغنيز التي تساعد على التحلل) و كذلك حمض الباريتوريك و حمض البولة .

الخواص الحمضية :

المحاليل المائية لفوق أكسيد الهيدروجين لها تأثير حمض فهي تلون عباد الشمس باللون الأحمر كما يتصاعد غاز الكربون اذا أضيف محلول كربونات الصوديوم قطرة قطرة الى محلول مركز من فوق أكسيد الهيدروجين و يتكون فوق أكسيد الصوديوم :



سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

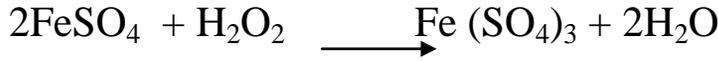
أما إذا أضيف أكسيد الهيدروجين قطرة قطرة الى محلول الكربونات فان الأخيرة تعمل على تحلله و يتصاعد الأوكسجين :



و ثابت الاتزان لهذا التفاعل يساوي $10 \times 1.5 \times 10^{-12}$ (في درجة 20م) مما يدل على أن فوق أكسيدالهيدروجين حمض أضعف من حمض الكربون و أقوى من الماء و يرجع ذلك الى أن اضافة ذرة من الأوكسجين الى الماء تزيد الخواص الحمضية للمركب الناتج و هو H_2O_2 .

الخواص المؤكسدة :

يمكن لفوق أكسيد الهيدروجين أن يتفاعل كعامل مؤكسد و ذلك لسهولة انفصال الأوكسجين منه فيؤكسد أملاح الحديدوز الى الحديدك .

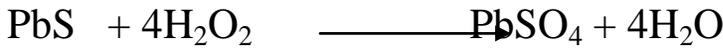


H2SO4

كما يسبب انفصال اليود من محلول يود البوتاسيوم في وسط حمضي :



و اذا أضيف الى كبريتات الرصاص فانه يؤكسد الى كبريتات الرصاص :



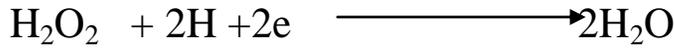
ويستفاد من هذا التفاعل في استرجاع اللون الأبيض في اللوحات الزيتية لأنه نتيجة لتفاعل كبريت الهيدروجين الموجود في الهواء مع كربونات الرصاص القاعدية (أبيض الرصاص) $\text{Pb}(\text{OH})_2$. 2PbCO_3 (التي تدخل في تركيب البوية البيضلاء) يتكون الرصاص الأسود , فعند مسح الأجزاء المسودة بمحلول فوق أكسيد الهيدروجين فانها تبيض مرة أخرى حيث يتحول PbS الى PbSO_4 و

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

في جميع الحالات السابقة يتغير رقم التأكسد لكل ذرة من ذرات الأوكسجين في فوق أوكسيد الهيدروجين من (-1) الى (-2) .

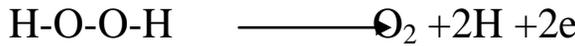


أي أن فوق أوكسيد الهيدروجين عندما يتفاعل كعامل مؤكسد في وسط حمضي فإنه يختزل الى الماء و يمثل ذلك بالمعادلة الأيونية الآتية :

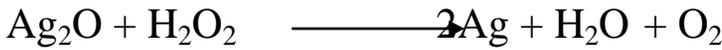


الخواص المختزلة :

في هذه الحالة يزداد رقم التأكسد لذرة الأوكسجين في فوق أوكسيد الهيدروجين من (-1) الى (صفر) مع انطلاق غاز الأوكسجين و يمثل ذلك بالمعادلة الأيونية الآتية :



و من أمثلة هذه التفاعلات تفاعل فوق أوكسيد الهيدروجين مع أوكسيد الفضة التي تختزل الى فضة حسب المعادلة :



كذلك يختزل فوق أوكسيد الهيدروجين الكلور كما في المعادلة :



و يستفاد من التفاعل الأخير في استخدام فوق أوكسيد الهيدروجين لازالة الكلور الزائد في عمليات التبييض بالكلور .

و يتفاعل فوق أوكسيد الهيدروجين مع محلول برمنغنات البوتاسيوم في وسط حمضي فيختزل أيون البرمنغنات MnO_4 ذي اللون الوردي الى أيون المنغنيز Mn و يزول لون البرمنغنات :



سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

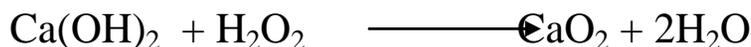
و يستخدم هذا التفاعل في معايرة محاليل فوق أوكسيد الهيدروجين و يتفاعل فوق أوكسيد مع ثاني أوكسيد المنغنيز في وجود حمض الكبريت فيختزل MnO_2 الى MnO الذي يذوب في الحمض مكونا كبريتات المنغنيز :



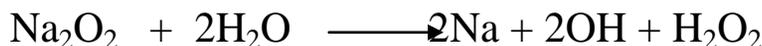
و يفسر هذا التفاعل بسهولة ذوبان ثاني أوكسيد المنغنيز في حمض الكبريت عند اضافة فوق أوكسيد الهيدروجين .

تكوين المركبات فوقية :

يتفاعل فوق أوكسيد الهيدروجين مع كثير من المركبات الأوكسجينية مكونا مركبات فوقية و هذه تشتق من المركب الأصلي باستبدال ذرة (أو أكثر) من ذرات الأوكسجين بمجموعة فوق الأوكسيد O_2^{2-} (أو $O-O-O$) فتحضر مثلا الأكاسيد الفوقية لفلزات القلويات الأرضية بتفاعل فوق أوكسيد الهيدروجين مع الهيدروكسيدات المناظرة .

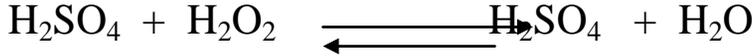


و يعتبر الأكاسيد الفوقية أملاح لفوق أوكسيد الهيدروجين و تشتق منه باستبدال ذرتي الهيدروجين بذرات المعدن و تتفاعل الأكاسيد الفوقية مع الأحماض حيث يتكون فوق أوكسيد الهيدروجين كما أنها تتحلل بالماء مكونة هيدروكسيد المعدن و فوق أوكسيد الهيدروجين :



و تختلف الأكاسيد الفوقية عن الأكاسيد العالية الأخرى مثل ثاني أوكسيد المنغنيز أو ثاني أوكسيد الرصاص في أنها لا تحتوي على المجموعة $(-O-O-)$ فلا يتكون H_2O_2 عند معالجته بالأحماض .

كذلك يتفاعل فوق أوكسيد الهيدروجين مع بعض الأحماض الأوكسجينية مكونا أحماضا فوقية فيتفاعل مثلا مع حمض الكبريت مكونا فوق أحادي حمض الكبريت المعروف بحمض كارو

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

و يتفاعل مع أملاح التيتانيوم في وسط حمضي مكونا فوق حمض التيتان H_4TiO_5 فيتلون المحلول بلون أصفر أو برتقالي حسب تركيز الملح و يستفاد من هذا التفاعل في الكشف عن التيتانيوم أو فوق أوكسيد الهيدروجين .
و اذا أضيف فوق أوكسيد الهيدروجين الى محلول كرومات في وجود حمض الكبريت المخفف تكون لون أزرق يمكن استخلاصه بالايتر و ذلك نتيجة لتكون فوق حمض الكروم و يستخدم هذا التفاعل أيضا في الكشف عن فوق أوكسيد الهيدروجين أما الكشف عن الكرومات أو البيكربونات .

فوائد فوق أوكسيد الهيدروجين :

- (1) كمادة مطهرة و ذلك لسهولة انفصال الأوكسجين منه و يحضر لهذا الغرض في صورة مركب صلب يسمى Qrtizone و هو مركب اضافي من فوق أوكسيد الهيدروجين و اليوريا .
- (2) يستخدم أيضا في عمليات التبييض (كالشعر مثلا) و قد كان استخدامه فيما مضى قاصرا على تبيض القش و الريش و الجلد أما الآن فانه يستخدم أيضا في عمليات تبيض الأقمشة (الصوف و القطن و الحرير) .
- (3) تحضير كثير من المركبات الفوقية كما سبق ذكره .

الكشف عن فوق أوكسيد الهيدروجين :

يمكن الكشف عن فوق أوكسيد الهيدروجين ببعض التفاعلات التي تختص بها دون المواد المؤكسدة الأخرى و هي :

- (1) كشف حمض فوق الكروم : يضاف قليل من حمض الكبريت المخفف الى فوق أوكسيد الهيدروجين مع قليل من الايتر ثم يضاف بضع نقاط من كرومات البوتاسيوم فتتكون طبقة الايتر باللون الأزرق نتيجة لتكون فوق حمض الكروم .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

لمسا جيدا و متانة واضحة . و يستعمل بيروكسيد الهيدروجين لتبيض القماش الخام المصنوع من القطن الرمادي .

مركبات فوق الأكاسيد :

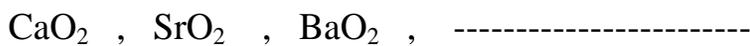
الصيغة العامة لهذه المواد :



كل عناصر المجموعة الأولى تشكل أكاسيد من هذا النوع :



و بعض عناصر المجموعة الثانية تشكل MeO_2 مثال :



يتم تحضير هذه المواد من تفاعل المعادن في الدرجة 300C^0 مع مقدار معين من الأوكسجين و ذلك في جو من الهواء .

و كذلك نحصل على هذه المواد اذا تم تمرير الهواء في محاليل هذه المواد في النشادر السائل و ذلك في الدرجة 50C^0 - .

تفضل هذه المركبات الشاردية جزيئات ماء كما في $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ان فوق الأكاسيد هذه دون ماء ذات طبيعة مختلفة (مثال : Na_2O_2 أصفر فاتح) .
من تفاعلات فوق الأكاسيد هذه :



هناك فوق أكاسيد غير معدنية ذات الصيغة العامة R-O-O-R تتكون هذه المركبات بشكل عام عن طريق الأوكسدة الذاتية للمركبات العضوية من جراء تعرضها للهواء .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

هذه المركبات فوق الأكاسيد العضوية غير مستقرة و خطيرة . انتبه عندما تستعمل الايتير ($C_2H_5 - CO - C_2H_5$) لخطورته بسبب أكسدته حتى مركب فوق أوكسيدي قابل للانفجار .

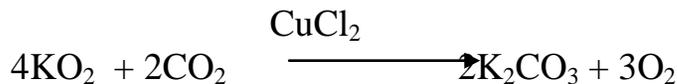
مركبات ما فوق الأكاسيد :

الصيغة العامة لهذه المركبات : $Me^{+1} O_2^{-1}$

أمثلة : NaO_2 , KO_2 , RbO_2 , CSO_2

مركبات ذات لون برتقالي و بارا مغناطيسية . يتم الحصول على هذه المركبات اذا خضع المعدن لجو أوكسجيني و تحت تأثير الضغط .

تطلق هذه المركبات اذا تفاعلت مع غاز CO_2 الأوكسجين :



ان غاز CO_2 الناتج عن التنفس كاف لأن يحرر الأوكسجين اللازم في حالات الاسعاف و لهذا تستعمل هذه المركبات في أجهزة الاسعاف لتوليد الأوكسجين و كذلك تستعمل في الصواريخ و المركبات الفضائية لنفس الهدف .

لاحظ أن : $1 \text{ g} . KO_2 \xrightarrow{\quad} 236 \text{ cm}^3 (O_2)$

انتهى بعونه تعالى

13 أيلول 2004

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 8 /

المراجع و المصادر العلمية :

- 1-الكيمياء اللاعضوية (الدكتور عبد المعطي الحجازي) جامعة حلب
- 2-الكيمياء اللاعضوية (الدكتور منير البيطار) جامعة البعث
- 3- اللاعضوية العامة (الدكتور محمد علي خليفة الصالح)
- 4- اللاعضوية 2 (الدكتور انصلاح الخيمي)
- 5-مجلة الكيمياء السعودية مقالة بقلم الدكتور (ابراهيم زامل الزامل)
- 6- مواقع الانترنت :

www. byto.com . com

www. chemistry . org

www. webelements . com

www.chemicalelements.com