الجامعة السورية الخاصة
كلية هندسة البترول

الجامعة السورية الخاصة
SYRIAN PRIVATE UNIVERSITY

# الكيمياء العامة واللاعضوية

الدكتور: جليل ضمد غليم

العام الدراسي 2017-2018

# المحاضرة (8)

# 2019-2018

# قسم الكيمياء اللاعضوية

## الفصل التاسع

سيتم دراسة عناصر المجموعات الرئيسة وبعض العناصر الانتقالية.

### 9-1- الهيدروجين Hydrogen:

لذرة الهيدروجين أبسط بنية إلكترونية بين جميع الذرات حيث تحتوي على إلكترون واحد. يوجد الهيدروجين في الفضاء الخارجي بكثرة كما في الشمس والكواكب والنجوم وكذلك فهو واسع الانتشار في المركبات المختلفة مثل الفحوم الهيدروجينية والمركبات العضوية وغيرها. يُعرف للهيدروجين ثلاثة نظائر الهيدروجين العادي، الديتريوم D والتريتيوم T. وهو أخف الجزيئات الغازية وهو غاز عديم اللون والرائحة والطعم، ولا يذوب في الماء تقريباً، وله ناقلية حرارية كبيرة بالمقارنة مع ناقلية الغازات الأخرى. ويأخذ الهيدروجين في مركباته التكافؤ الأحادي الموجب أو السالب. عند تخلي ذرة الهيدروجين عن إلكترونها التكافئي $1S^1$ تتشكل شاردة الهيدروجين $H^+$ أو ما يُعرف بالبروتون:

$$H_{(g)} \longrightarrow H^+_{(g)} + e^- \qquad \Delta H_i = 13.59 \text{ ev}$$

يحتوي جزيء الهيدروْجين على بروتونين لهما مقدرة اللف الذاتي.

يبين الجدول (9-1) الخصائص الفيزيائية للهيدروجين ونظائره:

الجدول (9-1) الخصائص الفيزيائية للهيدروجين ونظائره

| | $H_2$ | HD | $D_2$ | $T_2$ |
|---|---|---|---|---|
| كتلة الجزيء | 2.016 | 3.022 | 4.028 | 6.0 |
| درجة الانصهار(°C)<br>في الضغط mmHg | - 259.25<br>54 | - 256.56<br>92.9 | - 254.54<br>128.5 | - 254.54<br>162 |
| درجة الغليان (°C) | - 252.77 | - 251.03 | - 249.49 | 248.49 |
| طاقة الرابطة $\Delta H_D$<br>(KJ/moL) | 435.55 | 438.9 | 442.9 | 446.4 |
| طاقة التأين (ev) | 13.595 | – | – | – |
| الألفة الإلكترونية (ev) | 0.75415 | – | – | – |
| الكهرسلبية Rochow | 2.2 | – | – | – |
| نصف قطر الذرة (Å) | 0.528 | – | – | – |
| نصف القطر المشترك(Å) | 0.28 | – | – | – |
| نصف قطر الشاردة $H^+$ (Å) | $10^{-5}$ | – | – | – |

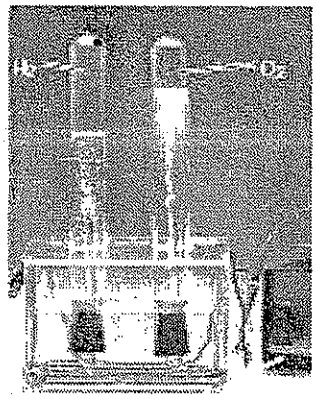
**9-1-1- طرائق الحصول على الهيدروجين:**

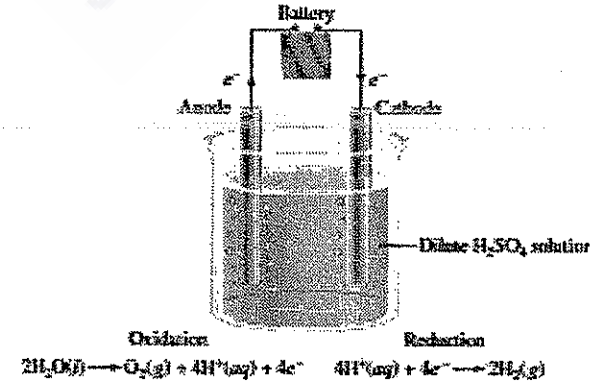
أ- **مخبرياً:** يمكن الحصول على الهيدروجين من تفاعل الحموض الممددة أو القلويات مع بعض المعادن مثل Fe ، Al وغيرها ، كما في التفاعلين الآتيين:

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$$

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

أو من التحليل الكهربائي للماء ومحاليل الأحماض، يوضح الشكل الآتي تفاعلات الأقطاب في محلول الحمض:

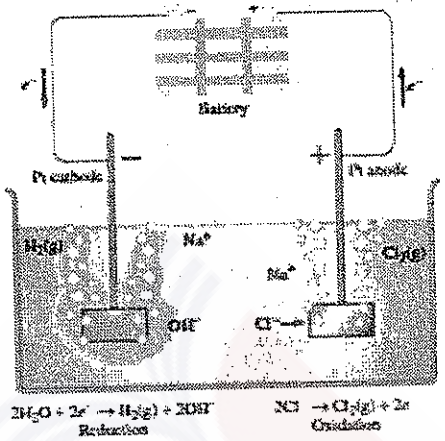





التحليل الكهربائي( لمحاليل الحموض) و ( للماء)

والأملاح كما في التحليل الكهربائي لمحلول ملح الطعام في خلية تحليل كهركيميائي، كما في الشكل الآتي، حيث يتم التفاعل الآتي:

$$2Na^+ + 2Cl^- + 2H_2O \longrightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2 + Cl_2$$




خلية تحليل كهركيميائي لمحلول NaCl

ب- **صناعياً:** من تفاعل إرجاع بخار الماء بالكربون في درجات الحرارة العالية حيث يتشكل غاز الماء $(CO + H_2)$:

$$C + H_2O \rightleftarrows (CO + H_2)$$

**9-1-2- الخصائص الكيميائية للهيدروجين:**

للهيدروجين فعالية ضعيفة في درجات الحرارة العادية بسبب ثباتية الجزيئة $H_2$ والتي تتفكك إلى ذرات عند درجة حرارة أعلى من 3000°C:

$$H_2 \rightleftarrows 2H \qquad \Delta H = +435.5\ KJ/moL$$

والهيدروجين الذري فعال جداً كيميائياً وله نصف حياة قصير تعادل نصف ثانية .

- **أهم تفاعلات الهيدروجين:**

- مع الهالوجينات: يتفاعل مع الفلور بشكل انفجاري حتى في الظلام وبصورة مباشرة، أما مع الكلور فيتم التفاعل بتأثير الضوء وفق سلسلة من التفاعلات:

$$H_2 + F_2 \longrightarrow 2HF \qquad \Delta H = +128\ KJ/moL$$

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl \qquad \Delta H = -184\ KJ/moL$$

- مع اللامعادن: يتفاعل مع أغلب اللامعادن بتأثير الضوء والحرارة مثل الأكسجين :

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H = -285.8\ KJ/moL$$

- **خصائصه المؤكسدة وخصائصه المرجعة:**

يُظهر الهيدروجين خصائصه المؤكسدة في أثناء تفاعله مع المعادن واللامعادن حيث

تتشكل الهيدريدات، كما في التفاعل الآتي:

$$Na + H_2 \longrightarrow 2Na^{+}H^{1-}$$

وتكون فيها الرابطة شاردية ولها صفة أساسية في المحلول، أما الهيدريدات المشتركة مثل $PH_3$ فتملك صفة حامضية. ويشكل الهيدروجين مع المعادن الانتقالية من نوع d وf هيدريدات بينية، ليس لهذه المركبات تركيب كيميائي. أما الهيدريدات الجزيئية ذوات الرابطة المشتركة (قطبية) مثل: $NH_3$ غاز، $H_2O$ سائل، $H_3PO_4$ صلب، فتكون الرابطة فيما بينها أحادية. وتظهر خصائص الهيدروجين المرجعة في استحصال بعض المعادن من أكاسيدها أو هاليداتها في درجات الحرارة العالية، كما في التفاعلين الآتيين:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \xrightarrow{t} 3Fe + 4H_2O$$

$$MnO_2 + H_2 \longrightarrow MnO + H_2O$$

**9-1-3- الرابطة الهيدروجينية Hydrogen Bond:** راجع الفقرة (4-2-5).

**9-1-4- استخدامات الهيدروجين:**

يُستخدم الهيدروجين استخداماً واسعاً في الصناعة الكيميائية من أجل تصنيع العديد من المواد مثل النشادر والميثانول وHCl وفي هدرجة الهيدروكربونات غير المشبعة وغيرها:

$$N_2 + H_3 \underset{400-500°C \\ 300-1000atm}{\overset{Fe_3O_4}{\rightleftharpoons}} 2NH_3 \qquad \Delta H = -95.3\ KJ/moL$$

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[300°C]{Zno/Cr_2O_3} CH_3OH \qquad \Delta H = -92\ KJ/moL$$

وللديتريوم والتريتيوم استخدامات في الصناعة النووية.

**9-2- الأكسجين Oxygen:**

**9-2-1- الخصائص العامة للأكسجين ووجوده:**

للأكسجين البنية الإلكترونية: $1S^2\ 2S^2 2P^4$، يأتي بعد الفلور من حيث الكهرسلبية فهو يتفاعل تقريباً مع جميع العناصر ما عدا He, Ne, Ar. ينتشر بكثرة في القشرة الأرضية فيؤلف 50% من وزنها ويشكل 21% من حجم الهواء و89% من وزن الماء. من أكثر مركبات الأكسجين انتشاراً الماء ثم يليه الرمل ثم الصخور الكربونية

مثل $CaCO_3$ والأكاسيد المعدنية. وله ثلاثة نظائر أهمها $O^{16}$ (99.76%)، ثم $O^{17}$ بنسبة (0.038%) و$O^{18}$ بنسبة (0.200%). يأخذ رقم الأكسدة −2 في معظم مركباته و+2 في مركباته مع الفلور. يوجد في الطبيعة بهيئة جزيئة ثنائية الذرة، وتُعدُّ الجزيئة $O_2$ ذات خصائص بارا مغناطيسية (تحوي الكترونات فردية)، حسب نظرية المدارات الجزيئية يمكن توضيح الرابطة المضاعفة وخاصية البارا مغناطيسية ( الفقرة 4-2-3-6).

وتُعتبر جزيئة الأكسجين ثابتة حيث تساوي طاقة تفكك الرابطة 494 KJ/moL ولذلك تكون فعالية $O_2$ ضعيفة في درجات الحرارة العادية.

**9-2-2- طرائق الحصول على الأكسجين:**

A - **في المختبر:** يمكن الحصول عليه بالتحطيم الحراري للمركبات الغنية بالأكسجين وفق التفاعلات الآتية:

$$2KClO_3 \xrightarrow{500°C} 2KCl + 3O_2$$

$$2HgO \xrightarrow{400°C} 2Hg + O_2$$

$$2KMnO_4 \overset{t}{\leftrightarrow} MnO_2 + K_2MnO_4 + O_2$$

B- **في الصناعة :** يتم الحصول على الأكسجين صناعياً بعدة طرائق أهمها:

- من التقطير المجزأ للهواء السائل (طريقة ليندي) الذي يتم الحصول عليه بتبريد الهواء إلى الدرجة 192°C- وفي ضغط جوي واحد.
- التحليل الكهربائي للماء .

الأكسجين غاز عديم اللون والرائحة والطعم، يتميع في الدرجة 183°C - ليصبح لونه أزرق فاتحاً، انحلاله قليل في الماء (خمسة حجوم في 100 حجم ماء في الدرجة صفر) كثافته في الطور الصلب: $\rho = 1.27 g/Cm^3$ .

**9-2-3- الخصائص الكيميائية للأكسجين:**

يكون الأكسجين فعالاً بشكل كبير خاصة في درجات الحرارة العالية وبوجود وسيط، فيتفاعل مع معظم العناصر بشكل مباشر ليشكل الأكاسيد المختلفة كما في التفاعلات الآتية:

$$2\ Li + ½\ O_2 \longrightarrow Li_2O\ (O^{2-})$$ أكاسيد عادية

فوق الأكاسيد $2Na + O_2 \xrightarrow{\Delta} Na_2O_2\ (O_2^{1-})$

أعلى الأكاسيد $K + O_2 \xrightarrow{\Delta} KO_2\ (O_2^{\frac{1}{2}-})$

وهي ذات طبيعة شاردية، وتعطي القلويات بتفاعلها مع الماء:

$$Li_2O + H_2O \longrightarrow 2\ Li\ OH$$

- مع اللامعادن مثل الكربون، الفوسفور وغيرها، حيث تتشكل الأكاسيد الحامضية

$$P_4 + 5O_2 \longrightarrow P_4O_{10} \qquad C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

تتفاعل هذه الأكاسيد مع الماء لتعطي الأحماض الموافقة:

$$P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4$$

- مع المعادن المترددة مثل الألمنيوم، التوتياء تتشكل الأكاسيد المترددة:

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

$$Zn + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow ZnO$$

لهذه الأكاسيد صفة مترددة حيث تتفاعل مع الأحماض والقواعد:

$$ZnO + 2\ HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2O$$

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

- وهناك الأكاسيد الحيادية مثل: $N_2O$،CO لا تتفاعل مع الحموض ولا مع القلويات.

- أيضاً يتفاعل الأكسجين مع الفلور وسداسي فلوريد البلاتين كجسم مرجع ليعطي الفلوريدات: فالفلور يؤكسد الأكسجين عند مروره في محلول قلوي ليعطي ثنائي فلوريد الأكسجين وفقاً للتفاعل الآتي :

$$2F_2 + 2NaOH \longrightarrow OF_2 + 2F^- + H_2O$$

### 9-2- 4- أهم مركبات الأكسجين:

#### 9-2-4-1- الأوزون $O_3$ Ozone:

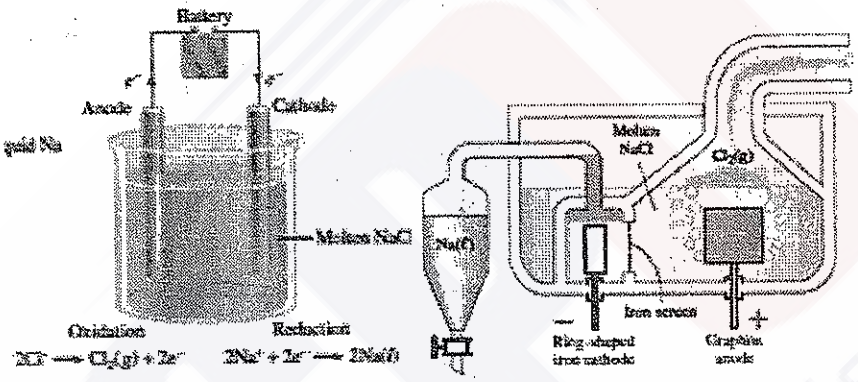
وهو شكل تآصلي من أشكال الأكسجين حُصل عليه في العام 1785 بتأثير شرارة كهربائية ضمن الأكسجين حيث نتجت رائحة واخزة سببها الأوزون. وفي الجو يتشكل بتأثير الأشعة فوق البنفسجية على الأكسجين في طبقات الجو العليا تبعاً للتفاعل:

$$3\ O_2 \rightleftarrows 2O_3 \qquad \Delta H_f = +143\ KJ/moL$$

لجزيء الأوزون البنية الآتية:

### 9-3-2- الحصول على العناصر القلوية:

يمكن الحصول على العناصر إما من التحليل الكهربائي لمصهورات كلوريداتها وهي مناسبة للحصول على الليثيوم والصوديوم. أو بإرجاع أملاحها بمعدن مرجع قوي، وهي مناسبة للحصول على البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم. فالصوديوم يتم الحصول عليه من التحليل الكهركيميائي لمصهور مزيج من كلوريد الصوديوم 40% (درجة انصهاره 800°C) مع كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ بنسبة 60% بهدف تخفيض درجة انصهار ملح الطعام، حيث ينصهر المزيج عند الدرجة 580°C باستخدام خلية داونز (Downs Cell) المبينة في الشكل (9-2):




**الشكل (9-2) خلية دوانز (Downs) مع خلية التفاعل**

التفاعل الإجمالي الحاصل: $2NaCl \longrightarrow 2Na + Cl_2$

المطلوب اكتب تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية الحاصلة في خلية التفاعل.

أما بقية العناصر فيمكن تحضيرها من مركباتها كما في التفاعلات الآتية:

$$K_2CO_3 + 2C \longrightarrow 2K + 3CO$$

$$2RbCl + Ca \longrightarrow 2Rb + CaCl_2$$

### 9-3-3- الخصائص الكيميائية للعناصر القلوية وأهم مركباتها:

**التفاعل مع الهيدروجين:** تتفاعل العناصر القلوية مع الهيدروجين لتشكل الهيدريدات تبعاً التفاعل الآتي:

$$2M + H_2 \longrightarrow 2M^+ H^- \qquad M(Li,Na,K,Rb,CS)$$

والتفاعل الحاصل ما هو إلا تفاعل أكسدة وإرجاع.في حالة الليثيوم يحتاج التفاعل إلى درجات حرارة أعلى من (600°C) أما في البقية فيتم في درجات حرارة أقل من

(600°C). جميع الهيدريدات الناتجة مركبات بلورية بيضاء اللون ولجميعها بنية مكعبية (مشابهة لبنية NaCl).

**التفاعل مع الهالوجينات:** تتفاعل العناصر القلوية مع الهالوجينات بشدة ويصحب التفاعل انفجار لتتشكل هاليدات قلوية ذات ثباتية عالية، كما في التفاعل الآتي:

$$2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$$

وهي أكثر المركبات شاردية، وتملك بنية مكعبية. ويمكن أن تنتج من تفاعل HX مع الهيدروكسيدات أو الكربونات الموافقة. تذوب جميع الهاليدات القلوية في الماء، ما عدا LiF الذي فهو قليل الذوبان. وتزداد الذوبانية من الصوديوم حتى السيزيوم.

**التفاعل مع الأكسجين:** تتفاعل العناصر القلوية مع الأكسجين لينتج مزيج من الأكاسيد كما في التفاعلات الآتية:

$$6Li + 2O_2 \longrightarrow 2Li_2O + Li_2O_2$$ آثار

$$6Na + 2O_2 \longrightarrow 2Na_2O + Na_2O_2$$

$$7M + 3O_2 \longrightarrow 2M_2O + M_2O_2 + MO_2$$

أعلى الأكسيد فوق الأكسيد الأكسيد

حيث أن M (K , Rb , Cs)

وبالتالي فإن حالة الأكسدة (-2) ليست الحالة الأكثر ثباتاً لهذه الأكاسيد ما عدا $Li_2O$ والسبب يعود إلى صغر حجم شاردة الليثيوم. تتحلمه الأكاسيد وفوق الأكاسيد وأعلى الأكاسيد بشدة بالماء فمثلاً:

$$Li_2O + H_2O \longrightarrow 2LiOH$$

$$Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2O_2$$

$$2KO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2O_2 + O_2$$

**التفاعل مع الآزوت:** الليثيوم الوحيد يتفاعل مع الآزوت ببطء في درجات الحرارة العادية وبسرعة في الدرجات الأعلى ليشكل النتريد كما في التفاعل الآتي:

$$6Li + N_2 \longrightarrow 2Li_3N$$

**التفاعل مع الهواء الرطب:** عند تعرضها للهواء الرطب يختفي بريقها لتشكل طبقة بيضاء من الهيدروكسيد والكربونات.

**التفاعل مع الماء:** الليثيوم لا يتفاعل بشكل عنيف، أما البقية فتتفاعل بشدة حيث تنصهر