الجامعة السورية الخاصة
كلية هندسة البترول

الجامعة السورية الخاصة
SYRIAN PRIVATE UNIVERSITY

الكيمياء العامة واللاعضوية

الدكتور: جليل ضمد غليم

العام الدراسي 2017-2018

المحاضرة (9)

2019-2018

المعادن القلوية ويشتعل الهيدروجين المتشكل تبعاً للتفاعل الآتي :

$$Na + H_2O \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2$$

التفاعل مع المركبات: تتفاعل مع غاز النشادر أو سائل الأمونيا في درجات الحرارة العالية وبوجود الوسيط إذ يتحرر الهيدروجين:

$$2Na + 2NH_3 \longrightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

9-3-4- أهم مركبات العناصر القلوية:

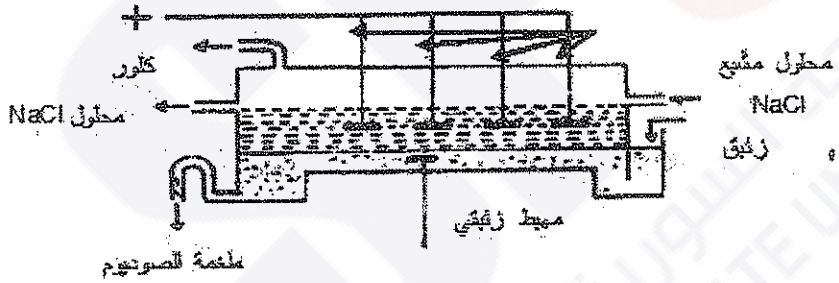
9-3-4-1-الهيدروكسيدات:

يُعتبر هيدروكسيد الصوديوم من أهمها، يمكن الحصول عليه بطرائق متعددة من:

1- التفاعل بين كربونات أو كبريتات المعدن مع $Ca(OH)_2$ أو $Ba(OH)_2$:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaOH + CaCO_3$$

2- التحليل الكهربائي لمحاليل كلوريدات العناصر القلوية مثل: كلوريد الصوديوم، حيث يتم التحليل باستخدام خلية كاستنر- كلنر أو ما تعرف بالخلية ذات المهبط الزئبقي ويكون المصعد من الغرافيت كما يوضحه الشكل (9-3):



الشكل (9-3) خلية كاستنر-كلنر

ينحل المعدن المتحرر على المهبط بالزئبق ويشكل ملغمة، تؤخذ إلى خلية التفكك حيث يتم فيها تفاعل الملغمة مع الماء بوجود وسيط من الحديد فيتفاعل المعدن القلوي مع الماء وينطلق الهيدروجين ويبقى الزئبق الذي يعاد إلى الخلية ذات المهبط الزئبقي وهكذا داخل الخلية تحدث التفاعلات الآتية:

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

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

$$Na^+ + e^- \xrightarrow{Hg} Na/\ Hg$$

$$Na/\ Hg + H_2O \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2 + Hg$$

- **هيدروكسيد الصوديوم:** مادة صلبة متبلورة كاوية للجلد، تنحل بشدة في الماء ويرافق انحلالها انتشار كمية كبيرة من الحرارة، محاليله ومصهوراته ناقلة للتيار الكهربائي، ويمتص الماء من الجو.

9-3-4-3-2- الكربونات: تُحضر بشكل عام بإمرار غاز CO_2 على محلول هيدروكسيد المعدن، كما في التفاعل الآتي:

$$2MOH + CO_2 \longrightarrow M_2CO_3 + H_2O \qquad M\ (Li\ ,\ K)$$

وهي مناسبة لتحضير كربونات الليثيوم وكربونات البوتاسيوم. أما كربونات الصوديوم Na_2CO_3 فتُحضَر بطريقة صولفي (Solvay) بشكل واسع، والتي تتلخص بالتفاعلات الآتية:

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

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NH_4^+HCO_3^-$$

$$NH_4^+HCO_3^- + Na^+Cl^- \longrightarrow Na\,HCO_3\downarrow + NH_4^+Cl^-$$

$$2(NH_4^+ + Cl^-) + CaO + H_2O \longrightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$$

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

تتبلور الكربونات على شكل $Na_2CO_3.10H_2O$. الكربونات والبيكربونات مركبات صلبة بلورية بيضاء، تزداد ذوبانية الكربونات بازدياد الوزن الجزيئي. لكربونات العناصر القلوية استخدامات واسعة جداً وخاصة كربونات الصوديوم في مجال الصناعات الغذائية وصناعة الصابون والورق غيرها.

9-3-4-3-3-النترات: يمكن الحصول عليها من تفاعل التعديل بين حمض الآزوت وهيدروكسيد أو كربون معدن قلوي:

$$2HNO_3 + K_2CO_3 \rightleftarrows 2KNO_3 + H_2O + CO_2$$

9-3-4-4- الكبريتات: أهمها كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 والتي تتشكل في أثناء تصنيع غاز كلور الهيدروجين تبعاً للتفاعل الآتي :

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

تتبلور كبريتات الصوديوم على شكل $Na_2SO_4.10H_2O$، وتستخدم كبريتات المعادن القلوية عدا الليثيوم لتحضير مركبات الشب مثل: $K\,Al(SO_4)_2.12H_2O$

9-5-1- وجودها في الطبيعة: يشكل البور 10 PPm من وزن القشرة الأرضية، أهم خاماته البوراكس $Na_2B_4O_4 . 10H_2O$ والألمنيوم يؤلف 7.5% من وزن القشرة الأرضية ويأتي في المرتبة الثالثة بعد الأوكسجين والسيليكون، لا يوجد حراً، أهم خاماته توجد مع السيليكا في الفضار والزيوليت ذي الصيغة $Na\ (Al\ Si_2\ O_6) . H_2O$ أو أكاسيد مميهة كالبوكسيت $Al_2O_3 . 12H_2O$. كما يوجد في الكريوليت Na_3AlF_6. أما بقية العناصر (Ti, In, Ga) فهي نادرة الوجود في الطبيعة فتوجد في فلزات الزنك والألمنيوم والجرمانيوم ويعتبر التاليوم أكثر انتشاراً فيوجد بشكل كباريت مع الزرنيخ مثل $TlAsS_2$:.

9-5-2- البور:

9-5-2-1- الحصول على البور و أهم أشكاله: لا يمكن الحصول عليه بشكل نقي لعدة أسباب منها: وجوده بعدة أشكال بلورية وعديمة الشكل. يمكن الحصول عليه من معالجة البوراكس بـــ HCl إذ ينتج حمض البور الذي يتحول بالتسخين إلى الأكسيد إذ يرجع بمعدن مثل Mg تبعاً للتفاعلات الآتية:

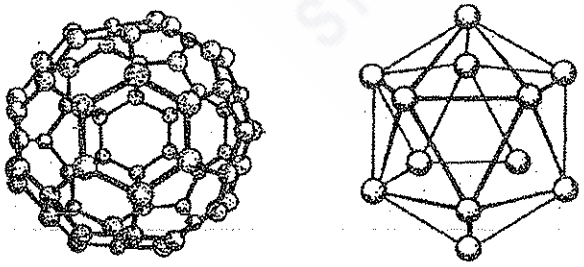
$$Na_2B_4O_7 . 10H_2O + 2HCl \longrightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl + 5H_2O$$

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

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

- أو من التفكك الحراري لبعض مركبات البور مثل : BI_3 أو B_2H_6 على سلك من التنغستين في درجات الحرارة العالية 1000°C.

يبدي البور عدة بنيات بلورية جميعها تعتمد على الوحدات ذات العشرين وجه المنتظمة (Icosahedrons). يبين الشكل (9-5) أهم البنى البلورية للبور:



الشكل (9-5) a) ايكوزاهيدرون b) بيتا بور

9-5-2-2- الخصائص الكيميائية للبور: البور ليس معدناً وهو قاس (11 حسب سلم Mohs)، والبور البلوري خامل كيميائياً بينما العديم الشكل يكون فعالاً أكثر.

أهم تفاعلاته:

- **مع الماء:** يتفاعل مع بخار الماء عند التسخين إلى الدرجة الحمراء ليعطي الأكسيد كما في التفاعل الآتي:

$$2\,B + 3H_2O \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2$$

- **مع الأحماض:** لا يتأثر البور بحمض الكبريت الممدد لكنه يتفاعل مع المركز والساخن تبعاً للتفاعل الآتي:

$$2B + 3H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} 2H_3BO_3 + 3SO_2$$

أما حمض الآزوت فيتفاعل مع البور سواء أكان ممدداً أم مركزاً لينتج حمض البور وأكاسيد الآزوت.

- **مع القلويات:** يتفاعل البور مع محلول القلويات المركزة فوق الدرجة 500°C ليشكل H_2BO_3 والهيدروجين، ومع مصهورات القلويات مثل KOH يشكل K_3BO_3 والهيدروجين:

$$B + NaOH + 2H_2O \longrightarrow NaH_2BO_3 + {}^3/_2\,H_2$$

9-5-3- مركبات البور:

9-5-3-1- هاليدات البور: يعرف للبور الهاليدات BX_3 و B_2X_4 مع جميع الهالوجينات أهمها BF_3 والذي يمكن الحصول عليه من التفاعل المباشر بين البور والفلور في درجة الحرارة العادية:

$$B + {}^3/_2\ F_2 \longrightarrow BF_3$$

تهبط قوة الهاليدات كحموض لويس حسب الترتيب الآتي:

$$BF_3 < BCl_3 \leq BBr_3$$

وهو بعكس الترتيب المتوقع من اعتبار العلاقات الفراغية في الجزيء ومن اعتبارات الكهرسلبية. ويعزى السبب في الترتيب غير المتوقع لقوة حمض لويس في هاليدات البور الحاوية لارتباط π يعزى إلى تغير التهجين من $sp^3 \longrightarrow sp^2$.

9-5-3- 2- هيدريدات البور:

1- **البورانات:** استطاع ستوك Stock ومساعدوه الحصول على الهيدريدات الآتية:

$$B_{10}H_{14}\ ,\ B_6H_{10}\ ,\ B_5H_{11}\ ,\ B_5H_9\ ,\ B_4H_{10}\ ,\ B_2H_6$$

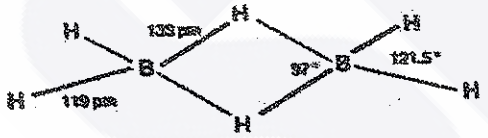
ودراسة خصائصها. وعرف حديثاً العديد من الهيدريدات الأخرى تسمى بالبورانات. ويُعد

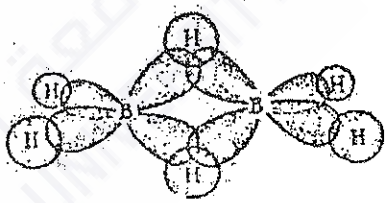
B_2H_6 ثنائي البوران أهمها. ثنائي البوران B_2H_6 غاز عديم اللون يتميع في الدرجة (– 164.8 °C) ويتجمد في الدرجة (–92.6 °C)، يمكن الحصول عليه بعدة طرائق أهمها: حلمهة بوريد المعدن:

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

2- الارتباط في البورانات: تعاني البورانات من نقص إلكتروني. وبالتالي لا يمكن تفسير الارتباط فيما بين ذراتها تبعاً لنظرية الروابط المشتركة. حيث أدخلت نظرية الروابط الثلاثية المراكز والثنائية الإلكترون B – H – B على يد العالم Longuet – Higgins بين عامي (1945–1949) لتفسير الروابط في ثنائي البوران وبعدها عممت على البورانات الأعلى.

نلاحظ في ثنائي البوران مجموعتي BH_2 ترتبط ذرة البور في كل مجموعة مع ذرتي الهيدروجين بروابط زوجية الإلكترون ويبقى هناك إلكترون لكل بور يحتل أحد المدارين الهجينيين والآن يتم تشكيل المدار الجزيئي الثلاثي المراكز من مدار ذرة الهيدروجين 1s وأحد مدارات كل ذرة بور لتشكيل الروابط الجسرية BHB كما في الشكل (9–6):





الشكل (9–6) الروابط الجسرية BHB في ثنائي البوران

9–5–3–4– نتريد البور: يعتبر $(BN)_x$ من أقدم مركبات البور النتروجينية وهو يشابه الكربون في أشكاله البلورية. يحضر مخبرياً بصهر البوراكس مع كلوريد الأمونيوم أما صناعياً بمعالجة BCl_3 مع زيادة الأمونيا عند الدرجة 750°C:

$$2n\ BCl_3 + 2n\ NH_3 \longrightarrow 2(BN)_n + 6n\ HCl$$

يعتبر الشكل السداسي الطبقي (كالغرافيت) من أهم أشكاله. يستخدم كعازل كهربائي وفي صنع الجفنات الحرارية.

9–5–3–5– المركبات الأوكسجينية للبور:

1- أكاسيد البور: يعتبر أكسيد البور B_2O_3 من أهم أكاسيد البور ويمكن الحصول عليه بالتفاعل المباشر بين البور والأوكسجين أو بنزع الماء من حمض البوريك في درجات الحرارة العالية:

$$6H_3BO_3 \underset{-6H_2O}{\overset{100°C}{\rightleftharpoons}} 2(HBO_2) \underset{-3H_2O}{\overset{\Delta}{\rightleftharpoons}} 3B_2O_3$$

يوجد الأكسيد بشكلين تآصليين : الشكل التآصلي البلوري يتكون من وحدات BO_3 ترتبط ارتباطاً شبكياً، والشكل التآصلي الحبيبي يتكون من رباعيات وجوه BO_4 .

2- **حموض البور:** يشكل البور حموضاً متعددة منها: أورثو حمض البور H_3BO_3، وحمض البوريك HBO_2 بأشكاله الثلاث أيضاً حمض متعدد البوريك وغيرها. يمكن الحصول على أورثو حمض البور H_3BO_3 إما بحلمهة مركبات البور مثل الهاليدات والهيدريدات، أو بمعالجة المحاليل المائية للبورات مثل البوراكس بالحموض المعدنية، كما توضحها التفاعلات الآتية:

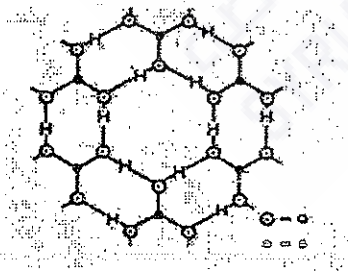
$$BCl_3 + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3\ HCl$$

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

وهو جسم صلب بلوري إبري ينصهر في الدرجة 170.9°C والضغط 4bar ، وكتلته الحجمية $1.43g/Cm^3$ وتزداد ذوبانيته بازدياد درجة الحرارة 39.9 g/l في الدرجة 20°C، ويتحول بالتسخين إلى ميتا حمض البور HBO_2 ثم إلى أكسيد البور B_2O_3:

$$H_3BO_3 \xrightarrow[-H_2O]{100°C} \alpha\text{-}HBO_2 \xrightarrow{130-150°C} \beta\text{-}HBO_2 \xrightarrow{>130°C} \gamma\text{-}HBO_2 \xrightarrow{500°C} \tfrac{1}{2}H_2O + \tfrac{1}{2}B_2O_3$$

له بنية طبقية سداسية حيث يتم ارتباط الوحدات $B(OH)_3$ بعضها مع بعض بروابط هيدروجينية كما في الشكل (9-7):



الشكل (9-7) بنية H_3BO_3

9-5-4- الألمنيوم Aluminium:

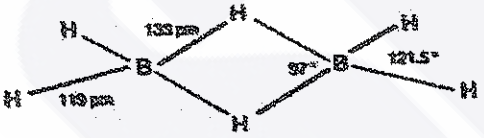
9-5-4-1- الحصول على الألمنيوم: في عام 1886 استطاع (Holl) الحصول على الألمنيوم من التحليل الكهربائي لمصهور البوكسيت بالطريقتين الآتيتين المبللة و الجافة:

B_2H_6 ثنائي البوران أهمها. ثنائي البوران B_2H_6 غاز عديم اللون يتميع في الدرجة (– 164.8 °C) ويتجمد في الدرجة (–92.6 °C)، يمكن الحصول عليه بعدة طرائق أهمها: حلمهة بوريد المعدن:

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

2- الارتباط في البورانات: تعاني البورانات من نقص إلكتروني. وبالتالي لا يمكن تفسير الارتباط فيما بين ذراتها تبعاً لنظرية الروابط المشتركة. حيث أدخلت نظرية الروابط الثلاثية المراكز والثنائية الإلكترون B – H – B على يد العالم Longuet – Higgins بين عامي (1945–1949) لتفسير الروابط في ثنائي البوران وبعدها عممت على البورانات الأعلى.

نلاحظ في ثنائي البوران مجموعتي BH_2 ترتبط ذرة البور في كل مجموعة مع ذرتي الهيدروجين بروابط زوجية الإلكترون ويبقى هناك إلكترون لكل بور يحتل أحد المدارين الهجينيين والآن يتم تشكيل المدار الجزيئي الثلاثي المراكز من مدار ذرة الهيدروجين 1s وأحد مدارات كل ذرة بور لتشكيل الروابط الجسرية BHB كما في الشكل (9–6):



الشكل (9–6) الروابط الجسرية BHB في ثنائي البوران

9–5–3–4– نتريد البور: يعتبر $(BN)_x$ من أقدم مركبات البور النتروجينية وهو يشابه الكربون في أشكاله البلورية. يحضر مخبرياً بصهر البوراكس مع كلوريد الأمونيوم أما صناعياً بمعالجة BCl_3 مع زيادة الأمونيا عند الدرجة 750°C:

$$2n\ BCl_3 + 2n\ NH_3 \longrightarrow 2(BN)_n + 6n\ HCl$$

يعتبر الشكل السداسي الطبقي (كالغرافيت) من أهم أشكاله. يستخدم كعازل كهربائي وفي صنع الجفنات الحرارية.

9–5–3–5– المركبات الأوكسجينية للبور:

1- أكاسيد البور: يعتبر أكسيد البور B_2O_3 من أهم أكاسيد البور ويمكن الحصول عليه بالتفاعل المباشر بين البور والأوكسجين أو بنزع الماء من حمض البوريك في درجات الحرارة العالية:

$$6H_3BO_3 \underset{-6H_2O}{\overset{100°C}{\rightleftharpoons}} 2(HBO_2) \underset{-3H_2O}{\overset{\Delta}{\rightleftharpoons}} 3B_2O_3$$

يوجد الأكسيد بشكلين تآصليين : الشكل التآصلي البلوري يتكون من وحدات BO_3 ترتبط ارتباطاً شبكياً، والشكل التآصلي الحبيبي يتكون من رباعيات وجوه BO_4 .

2- **حموض البور:** يشكل البور حموضاً متعددة منها: أورثو حمض البور H_3BO_3، وحمض البوريك HBO_2 بأشكاله الثلاث أيضاً حمض متعدد البوريك وغيرها. يمكن الحصول على أورثو حمض البور H_3BO_3 إما بحلمهة مركبات البور مثل الهاليدات والهيدريدات، أو بمعالجة المحاليل المائية للبورات مثل البوراكس بالحموض المعدنية، كما توضحها التفاعلات الآتية:

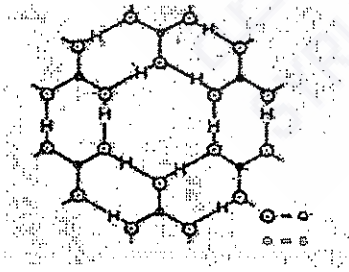
$$BCl_3 + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3\ HCl$$

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

وهو جسم صلب بلوري إبري ينصهر في الدرجة 170.9°C والضغط 4bar ، وكتلته الحجمية $1.43g/Cm^3$ وتزداد ذوبانيته بازدياد درجة الحرارة 39.9 g/l في الدرجة 20°C، ويتحول بالتسخين إلى ميتا حمض البور HBO_2 ثم إلى أكسيد البور B_2O_3:

$$H_3BO_3 \xrightarrow[-H_2O]{100°C} \alpha\text{-}HBO_2 \xrightarrow{130-150°C} \beta\text{-}HBO_2 \xrightarrow{>130°C} \gamma\text{-}HBO_2 \xrightarrow{500°C} \tfrac{1}{2}\ H_2O + \tfrac{1}{2}\ B_2O_3$$

له بنية طبقية سداسية حيث يتم ارتباط الوحدات $B(OH)_3$ بعضها مع بعض بروابط هيدروجينية كما في الشكل (9-7):



الشكل (9-7) بنية H_3BO_3

9-5 -4- الألمنيوم Aluminium:

9-5-4-1- الحصول على الألمنيوم: في عام 1886 استطاع (Holl) الحصول على الألمنيوم من التحليل الكهربائي لمصهور البوكسيت بالطريقتين الآتيتين المبللة و الجافة:

أ – **الطريقة المبللة:** وهي طريقة Bayer الألمانية، تبدأ من تنقية البوكسيت . (Fe_2O_3 ، Al_2O_3 من السيليكا وأكاسيد Fe ، Ti ... بوساطة محلول مركز ساخن من هيدروكسيد الصوديوم وبضغط عالي فيذوب Al_2O_3 ويترسب أكسيد الحديد والأكاسيد الأخرى التي تفصل بالترشيح وفقاً للتفاعلات الآتية:

$$Al_2O_3 + 3H_2O + 2OH^- \longrightarrow 2Na\,[Al(OH)_4]^-$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Fe\,(OH)_3\downarrow$$

بالترشيح يُفصل الراسب ، ويمرر غاز CO_2 في الرشاحة ليترسب $Al\,(OH)_3$:

$$2Na\,[Al(OH)_4] + CO_2 \longrightarrow 2Al\,(OH)_3\downarrow + Na_2CO_3 + H_2O$$

يفصل الراسب $Al\,(OH)_3$ ثم يسخن إلى الدرجة 1200°C فينتج الأكسيد.

ب– **الطريقة الجافة:** يتم استخدام كربونات الصوديوم وكربونات الكالسيوم تبعاً للتفاعلات الآتية:

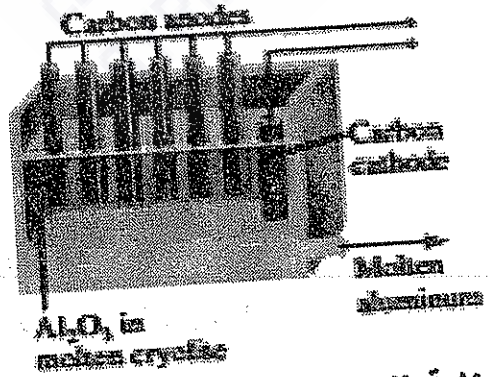
$$SiO_2 + CaCO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2$$

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O \longrightarrow 2Na\,[Al(OH)_4]^- + CO_2$$

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O \longrightarrow 2Fe\,(OH)_3.XH_2O\downarrow + CO_2 + 2NaOH$$

بالطريقة نفسها في (أ) يفصل الراسب $Al(OH)_3$ وبالتسخين ينتج الأكسيد Al_2O_3.

يوضع الأكسيد في خلية التحليل كما في الشكل (9–8) ويذاب في مصهور الكريوليت Na_3AlF_6(بنسبة 81%) لتخفيض درجة انصهار الأكسيد إلى 935°C إذ إن أكسيد الألمنيوم النقي ينصهر عند الدرجة 2050°C.



الشكل (9–8) خلية Holl للتحليل الكهركيميائي لأكسيد الألمنيوم