الجامعة السورية الخاصة
كلية هندسة البترول

الجامعة السورية الخاصة
SYRIAN PRIVATE UNIVERSITY

الكيمياء العامة واللاعضوية

الدكتور: جليل ضمد غليم

العام الدراسي 2017-2018

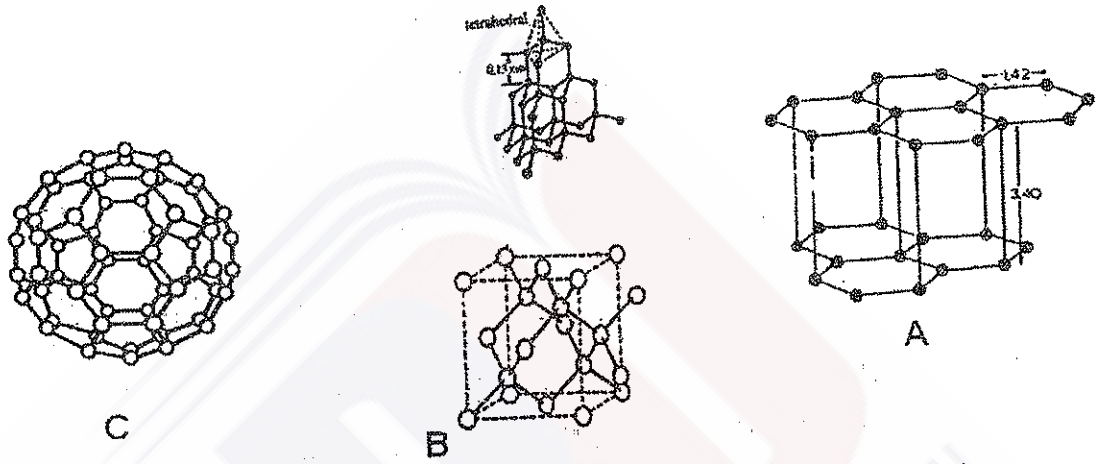
المحاضرة (10)

2019-2018

9-6-1- الكربون:

9-6-1-1- **وجوده في الطبيعة:** يوجد الكربون بعدة أشكال منها: غير متبلور كما في الفحم الحجري (Coal)، الكوك (Coke) الفحم النباتي والحيواني (Char Coal) ومنها متبلور كما في الغرافيت (A) والماس(B) وفي الـ C_{60} (Fullerene) (C).

يوضح الشكل (9-10) بنية كل من الماس والغرافيت والـ C_{60}.



الشكل (9-10) بنية كل من الماس و الغرافيت و الـ C_{60}

- يعتبر الوحيد الذي يوجد حراً في الطبيعة بشكلين متآصلين هما الماس والغرافيت. يملك الماس بنية بلورية مكعبة حيث تكون كل ذرة كربون مرتبطة مع أربع ذرات مجاورة لها بروابط مشتركة وفق بنية وباعية الوجوه حيث التهجين sp^3، وبالتالي يملك الماس قساوة عالية ودرجة انصهار مرتفعة. أما الغرافيت فهو على عكس الماس لين (طري) وناقل للتيار الكهربائي. للغرافيت بنية طبقية، حيث ترتبط كل ذرة كربون في كل طبقة مع ثلاث ذرات أخرى لتشكيل سويات (طبقات) سداسية البنية. الغرافيت أكثر ثباتاً من الماس بوجود الأكسجين كما يتضح من المعادلات:

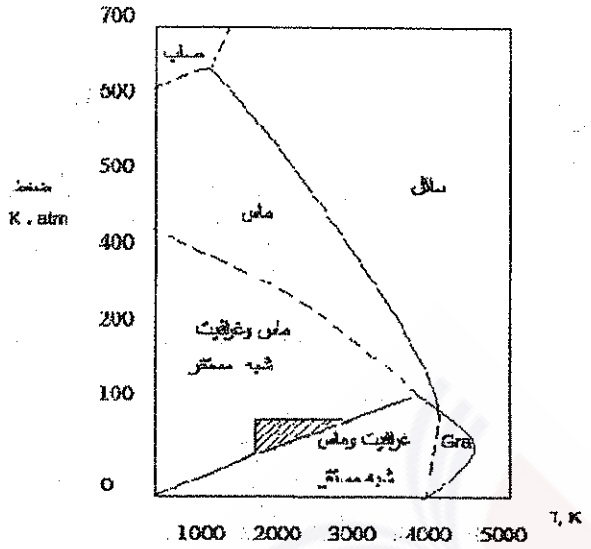
$$C_{(Diamond)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H^{\circ}_{298} = -395.4 \ KJ/moL$$

$$C_{(Graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H^{\circ}_{298} = -393.4 \ KJ/moL$$

تبلغ كثافة الماس ($3.15\ g/cm^3$) أما كثافة الغرافيت فهي ($2.22\ g/cm^3$) ويمكن للغرافيت أن يتحول إلى الماس تبعاً للتفاعل الآتي:

$$C_{(Graphite)} \xrightarrow[Fe]{t,\ P} C_{(Diamond)}$$

يوضح الشكل (9-11) مخطط طور الكربون في أشكاله المتعددة:



الشكل (9-11) مخطط طور الكربون

9-6-1-2- مركبات الكربون:

1- الكربيدات: تتشكل الكربيدات من تفاعل الكربون مع العناصر الأقل كهرسلبية من الكربون أو المشابهة له بالكهرسلبية، مثل Al_4C_3، Be_2C ، Si C.

2- الهاليدات: يشكل الكربون مع الهالوجينات الهاليدات الرباعية CX_4، والمختلطة وأهمها الفريونات (كلوروفلوروكربون) والتي تستخدم في أجهزة التبريد، وأوكسوهاليدات الكربون COX_2, تتناقص الثباتية الحرارية للهاليدات الرباعية من CF_4 إلى CCl_4 أهمها CCl_4 الذي يستخدم كمذيب للشحوم وغيرها وهو ثابت حتى الدرجة 400°C .

3- أكاسيد الكربون:

- **CO أول أكسيد الكربون:** يمكن الحصول عليه مخبرياً بنزع الماء من حمض الفورميك بتأثير حمض الكبريت الكثيف والساخن:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

- أما صناعياً فيتم الحصول عليه بإمرار الماء على فحم الكوك:

$$C + H_2O \xrightarrow{1200°C} CO + H_2$$

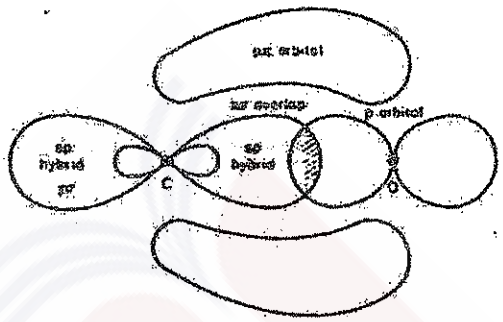
وهو غاز سام عديم اللون والرائحة قابل للاشتعال ، درجة انصهاره 205°C- ودرجة غليانه 191.5°C ، يقوم CO بدور مرجع لكثير من المركبات مثل:

$$3CO + Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

ويتفاعل مع الهيدروجين ليعطي الميتانول :

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[50°C\ ,\ 50\ atm]{ZuO\ /\ Cu} CH_3OH$$

لجزيء CO البنية الخطية IC ≡ OI وهو متماثل إلكترونياً مع الجزيئات C_2^{2-} , CN^- , و N_2 . يوضح الشكل (9-12) الارتباط في الجزيء CO حيث لدينا رابطة σ و رابطتان π:



الشكل (9-12) الارتباط في جزيء CO

- **CO_2 ثنائي أكسيد الكربون:** وهو من أهم مركبات أكاسيد الكربون، وهو غاز عديم اللون والرائحة وهو أثقل من الهواء، كثافته $1.977\ g/cm^3$، وصلب في الدرجة $56.6°C$ والضغط $5\ atm$ ويتصاعد الصلب في الدرجة $(-78.5°C)$، يسمى CO_2 الصلب بالثلج الجاف ويستخدم بشكل واسع في أجهزة التبريد . يمكن الحصول عليه تبعاً للتفاعل الآتي:

$$CO_3^{2-} + 2\ H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$$

يملك جزيء CO_2 بنية خطية غير قطبية كما يأتي:

$$\underline{\overline{O}} = C = \underline{\overline{O}}$$

وهناك صيغتان طنينيتان:

$$|\ O^+ \equiv C - \underline{\overline{O}}| \ \leftrightarrow\ |\ \underline{\overline{O}} - C \equiv O^+\ |$$

- **أهم تفاعلات CO_2:** مع القلويات ليشكل الكربونات و البيكربونات:

$$CO_2 + NaOH \longrightarrow N_2CO_3 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ NaHCO_3$$

CO_2 هو الأكسيد اللامائي لحمض الكربونيك) أيضاً محاليل CO_2 المائية تكون حمضية بشكل ضعيف تبعاً للتفاعل:

$$2\ H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_3^+O + HCO_3^-$$

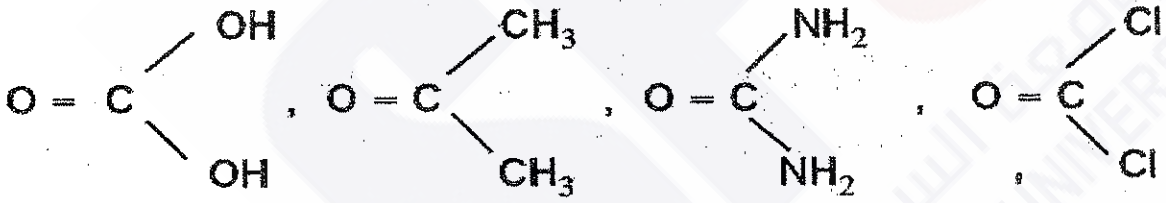
$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

عند الشروط النظامية ينحل 0.034 moL/L والقسم الأكبر من CO_2 المنحل تبقى مميهة (99.63%) والباقي من المنحل 0.37 % تشكل H_2CO_3 وبالتالي محلول ثنائي أكسيد الكربون في الماء يسلك سلوك حمض ضعيف جداً. بمقارنة ثابت التشرد الحقيقي لحمض الكربون $K_a = 2.5 \times 10^{-4}$ يكون أكبر بكثير من ثابت تشرد حمض الخل $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.

أما ثابت التشرد الملاحظ علمياً بالنسبة لجميع CO_2 الذي ينحل في الماء فيكون صغيراً مما يدل أن محلول CO_2 يسلك سلوك حمض ضعيف جداً.

$$K = \frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[CO_2]\,[H_2CO_3]} = 4.16 \times 10^{-7}$$

ويساوي ثابت التشرد الثاني الملاحظ عملياً: 4.84×10^{-11}. إذا أعطي حمض الكربون الصيغة الآتية يمكن اشتقاق المركبات الآتية بعد إبدال OH



الفوسجين ، اليوريا ، الأسيتون

4- هيدريدات الكربون: تنتج عن تفاعل الكربون مع الهيدروجين أهمها CH_4 وهي ذات طبيعة مشتركة يحقق الكربون شحنة سالبة $C^{-\delta} - H^{+\delta}$ لا يتفاعل CH_4 مع الماء إلا في شروط عالية من الحرارة والضغط:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3\,H_2 \qquad \Delta H = +\,205.5\ KJ/moL$$

5- مركبات الكربون اللاعضوية: وهي المركبات التي تحتوي على الروابط C–N وأهمها:

-حمض السيانيد: يمكن الحصول عليه تبعاً للتفاعل الآتي:

$$2CH_4 + 3O_2 + 2NH_3 \xrightarrow[\text{وسيط}]{>800^\circ C} 2HCN + 6H_2O$$

يُعتبر HCN من الحموض الضعيفة والمواد الكيميائية السامة جداً (b.p 26°C):

$$HCN + H_2O \rightleftarrows H_3^+O + CN^- \qquad K_A = 7.2 \times 10^{-10}$$

- السيانات (OCN^-) والثيوسيانات (SCN^-): السيانات مركبات ثابتة يتم الحصول عليها من أكسدة محاليل السيانيد بوساطة أكسيد مثل PbO تبعاً للتفاعل الآتي:

$$PbO + KCN \longrightarrow Pb + KOCN$$

أما ثيوسيانات المعادن القلوية مثل KSCN تُستحصل بصهر الكبريت مع سيانيد المعدن:

$$KCN + S \xrightarrow{\Delta} KSCN$$

- السيانوجين $(CN)_2$: غاز عديم اللون وسام جداً. درجة غليانه $-21.17°C$ ، ودرجة انصهاره $-27.9°C$ ، تبلغ كثافته $2.32\ g/l$، وهو يشتعل بالهواء بسرعة، قليل الذوبان في الماء $(12\ g/l)$

$$(CN)_2 + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + N_2$$

يتم الحصول عليه من تفاعل كبريتات النحاس مع سيانيد البوتاسيوم كما في التفاعل الآتي:

$$2CuSO_4 + 4KCN \longrightarrow Cu_2(CN)_2 + 2K_2SO_4 + (CN)_2$$

للسيانوجين البنية الإلكترونية الآتية:

$$\overset{1.13\,Å}{\text{I N}\equiv\text{C}} - \overset{1.37\,Å}{\text{C}\equiv\text{N I}}$$

- من أهم استخدامات الكربون استخدامه كعامل مرجع وخاصة عند تصنيع الحديد والفوسفور من إرجاع مركباتهما:

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

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \longrightarrow P_4 + 10CO + 6CaSiO_3$$

9-6-2- السيليكون:

9-6-2-1- وجوده في الطبيعة: لا يكون السيليكون حراً في الطبيعة ويأتي بعد الأكسجين من حيث سعة انتشاره في القشرة الأرضية فهو يؤلف 28% من وزنها، مركبات السيليكون واسعة الانتشار أهمها السيليكات الطبيعية مثل: الفلسبار $K_2O.\ Al_2O_3.\ 6SiO_2$ والسيليكون شبه معدن رمادي اللون، وهو نصف ناقل لذلك يدخل في مجالات الصناعة الإلكترونية، قابل للكسر، له درجة غليان عالية $2400°C$، ودرجة انصهار $1410°C$.

9-6-2-2- الحصول على السيليكون: يتم الحصول على السيليكون المستخدم في الخلائط بإرجاع السيليكا بالكربون أو كربيد الكالسيوم بوجود الحديد في فرن كهربائي:

$$SiO_2 + 2C \xrightarrow{Fe} Si + 2\ CO$$

ويمكن الحصول على السيليكون العديم الشكل بإرجاع الكوارتز بالمغنزيوم:

$$SiO_2 + 2\ Mg \longrightarrow Si + 2\ MgO$$

ويتم الحصول على سيليكون نقي جداً من التفكك الحراري لـ SiH_4:

$$SiH_4 \xrightarrow{500°C} Si + 2\ H_2$$

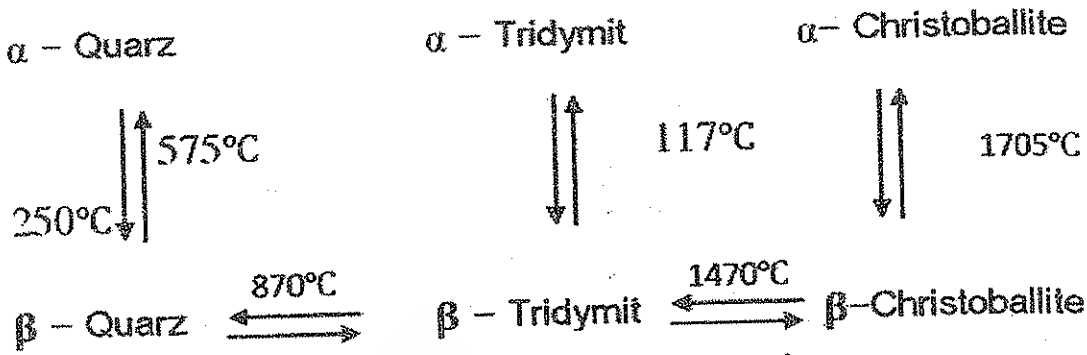
يستخدم السيليكون الكيميائي 98% لتحضير السيليكون البالغ النقاوة بعدة طرائق أهمها طريقة الصهر الموضعي (Zone-refining) حيث يسخن أحد طرفي القضيب كهربائياً فينصهر السيليكون في طبقة رقيقة وتذوب الشوائب في الصهارة وبتحريك الوشيعة ببطء من أحد طرفي القضيب إلى الطرف الآخر حيث تنتقل الشوائب مع الصهارة وتتجمع في أحد الأطراف، وتعاد هذه العملية عدة مرات للتخلص من أكبر قدر من الشوائب، حيث يقطع الجزء المحتوي على الشوائب وبالتالي نكون قد حصلنا على سيليكون بلوري بالغ النقاوة بشكليه (البلوري والعديم الشكل) العديم الشكل ما هو إلا سيليكون بلوري ناعم جداً كثافته 2.4 g/cm^3 وكثافة البلوري 2.34 g/cm^3، ويبلغ البعد Si-Si في البلورة المكعبة (2.352 Å) للسيليكون ثلاثة نظائر طبيعية ثابتة : ^{28}Si, (92.2%) (4.7%) ^{29}Si , (3.10%) ^{30}Si

9-6-2-3- مركبات السيليكون:

1-الكربيدات: أهمها كربيد السيليكون SiC له بنية الماس وهو قاس جداً ثابت كيميائياً، عديم اللون، له بنية رباعي الوجوه يستعمل كحجر في الأفران الكهربائية.

2- أكاسيد السيليكون و المركبات المتعلقة بها:

ثاني أكسيد السيليكون SiO_2: وهو عبارة عن بلا ماء حمض السيليكون وهو متعدد ثاني أكسيد السيليكون، وهو مادة صلبة في الشروط العادية وذلك بخلاف CO_2 الذي يوجد بشكل غاز، ويعود ذلك إلى عدم قدرة السيليكون على تشكيل رابطة مضاعفة في SiO_2 ولذلك يتعدد الجزيء (SiO_2). يوجد في الطبيعة بثلاثة أشكال بلورية: الكوارتز، والتريديميت، والكريستوباليت. في جميع أشكال السيليكا يقع السيليكون في مركز رباعي وجوه محاط بأربع ذرات أوكسجين SiO_4. ونميز الأشكال البنيوية الآتية:

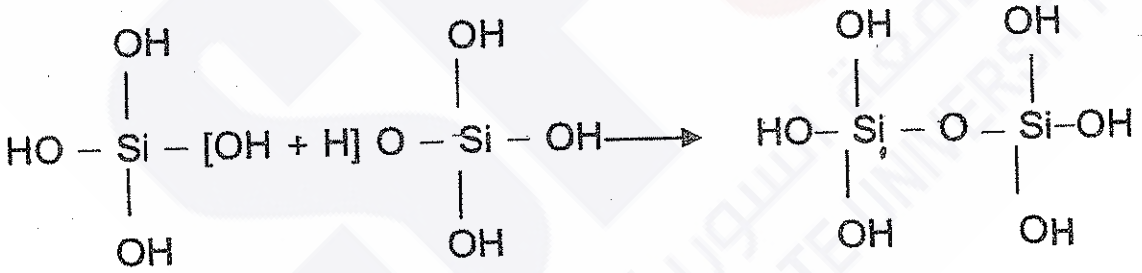


– توجد السيليكا بعدة أشكال بلورية، عديمة الشكل والمميهة، يمكن الحصول على السيليكا المميهة تبعاً للتفاعل الآتي :

$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow SiO_2 . 4H_2O$ سيليكا مميهة

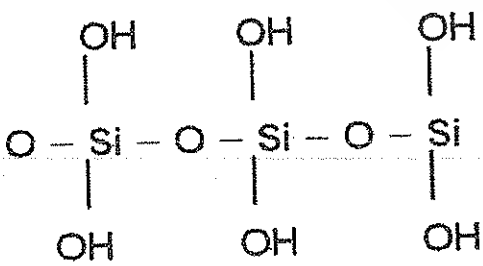
$SiCl_4 + (n+2)\ H_2O \longrightarrow SiO_2 . n\ H_2O + 4HCl$

– **حمض السيليكون $Si(OH)_4$:** حمض ضعيف ويستقر في محاليل ذوات PH=3,2 لفترة قصيرة، ثم يتضاعف معطياً حموضاً سيليكونية ضخمة الجزيء عن طريق تكاثف الماء :



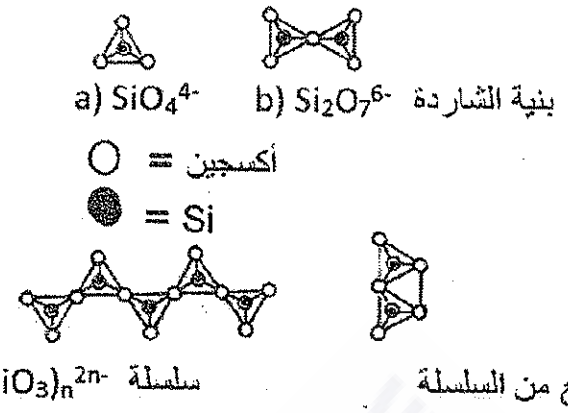
ثنائي حمض السيليكون

وباستمرار التضاعف نحصل على ثلاثي حمض السيليكون $H_8Si_3O_{10}$ وبتتابع التضاعف نحصل على الصيغة :



مينا حمض السيليكون $(H_2SiO_3)_n$

يبين الشكل (9–13) الأشكال البنيوية لبعض المركبات السيليكاتية :



الشكل (9-13) الأشكال البنيوية لبعض المركبات السيليكاتية

– **السيليكات:** تعتبر السيليكات من أهم مركبات السيليكون وهي مركبات غير منحلة في الماء ما عدا السيليكات القوية. إن الوحدة الأساسية في بنية السيليكات هي SiO_4 (رباعي الوجوه) ويمكن أن نميز عدة أنواع للسيليكات تبعاً لهذه الوحدة:

– **أورثو سيليكات:** عبارة عن وحدات منفردة أو منفصلة تحتوي على SiO_4^{4-} مثل Mg_2SiO_4.

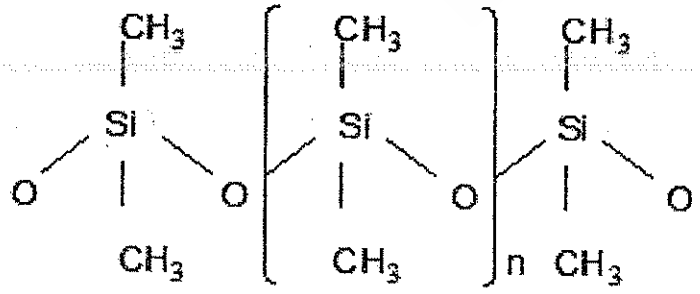
– **بيرو سيليكات:** عبارة عن وحدتين SiO_4 متصلة برأس مشترك و تحتوي على الشاردة $Si_2O_7^{6-}$ مثال: $Zn_2(OH)_2Si_2O_7$ (Hemimorphinte).

– **سيليكات سلسلية:** عبارة عن سيليكات تحتوي على عدد لا متناهٍ من الوحدات SiO_4 وتحتوي على الشاردة SiO_3^{2-} وتسمى ميتاسيليكات مثل: $LiAl(SiO_3)_2$ السبودمين

– المحاليل القوية $PH > 13$ تؤثر في السيليكا كما أن المصهورات القوية تؤثر بسرعة أكبر حيث تقوم السيليكا بدور الحمض .

$$Na_2O + SiO_2 \xrightarrow{\Delta} Na_2SiO_3$$

– **مركبات السيليكون العضوية:** السيليكونات مركبات بوليميرية سلسلية تحوي ذرات Si , O، وفق البنية الآتية:



- تتميز السيليكونات بلزوجتها وقوامها الزيتي وهي مواد عازلة وكارهة للماء ومقاومة للتأثيرات الجوية من حرارة وبرودة ولا تغير لزوجتها مع درجة الحرارة. لذلك تستخدم كشحوم عازلة، مضادات رغوة، مواد صامدة للماء، وفي الدهانات وكأغلفة للأسلاك الكهربائية وأغلفة لاصقة ولها استخدامات كثيرة في المجالات الطبية.

- **هيدريدات السيليكون:** تم الحصول على العديد من هيدريدات السيليكون والتي تعرف بالسيلانات، تبعاً لتفاعل ستوك الآتي:

$$Mg_2Si + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + SiH_4 , Si_2H_6 \quad .....$$

السيلانات بخلاف الألكانات فعالة جداً فتشتعل تلقائياً بالهواء:

$$SiH_4 + 2O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2H_2O$$

وتتحلمه بشدة بوجود قلوي تبعاً للتفاعل الآتي:

$$SiH_4 + 4H_2O \longrightarrow 4H_2 + Si(OH)_4 \ (SiO_2.2H_2O)$$

- **هاليدات السيليكون:** أهمها الهاليدات الرباعية والتي يمكن الحصول عليها من التفاعل المباشر بين السيليكون والهالوجين:

$$Si + 2X_2 \longrightarrow SiX_4$$

إن جزيئات SiX_4 الغازية هي مركبات مشتركة رباعية الوجوه، وتذوب بشكل جيد في المحلات العضوية، وهي فعالة تتحلمه بشدة و بصورة كاملة.

- **مقارنة بين فعالية CCl_4 و $SiCl_4$ مع الماء:**

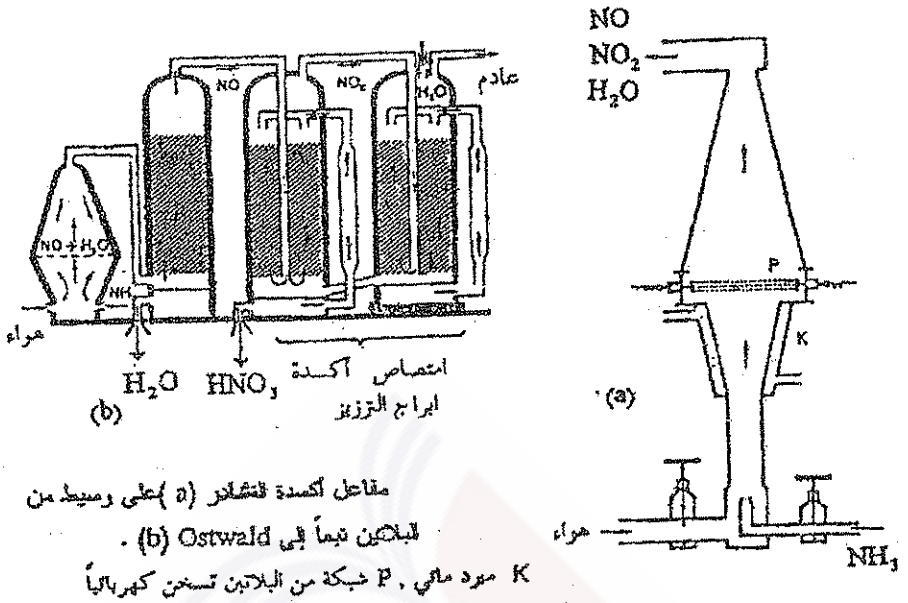
$$SiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4HCl \quad \Delta G = -278 \ KJ/moL$$

$$CCl_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4HCl \quad \Delta G = -376.2 \ KJ/moL$$

تبعاً للطاقة يجب أن يتفاعل CCl_4 بشدة مع الماء، لكننا عملياً نعلم أنه لا يتفاعل مع الماء في الشروط العادية. لذلك يمكن القول إن طاقة تنشيط تفاعل $SiCl_4$ مع الماء أقل بكثير من طاقة تنشيط CCl_4 مع الماء ولذلك يتفاعل $SiCl_4$ مباشرة مع الماء. يمكن

توضيح آلية التفاعل بين فعالية CCl_4 و $SiCl_4$:

SPU
الجامعة السورية الخاصة
SYRIAN PRIVATE UNIVERSITY



مفاعل أكسدة فنشادر (a) على وسيط من البلاتين تبعاً لـ Ostwald (b).
K مورد مائي، P شبكة من البلاتين تسخن كهربائياً

الشكل (9-15) طريقة Ostwald لتحضير حمض الآزوت HNO_3

- يشكل حمض الآزوت مع حمض كلور الماء المركز مزيجاً بنسبة 1 إلى 3 يدعى الماء الملكي الذي يذيب الذهب تبعاً للتفاعل الآتي:

$$HNO_3 + 3\ HCl \longrightarrow NO^+Cl^- + Cl_2 + 2\ H_2O$$

يدعى المركب NO^+Cl^- كلور النتروزيل الذي يلعب دور الوسيط في تفاعل الكلور مع المعدن:

$$Au + NO^+ + Cl_2 \longrightarrow Au^{3+} + NO + 2\ Cl^-$$

$$Au^{3+} + 4\ Cl^- \longrightarrow [AuCl_4]^-$$

المعادلة الإجمالية:

$$Au + HNO_3 + 4HCl \longrightarrow H^+[AuCl_4]^- + NO + 2H_2O$$

9-7-2- الفوسفور:

9-7-2-1- وجوده في الطبيعة: لا يوجد الفوسفور في الطبيعة بشكل حر، وإنما يوجد بشكل فوسفات (V) وأهم خاماته فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$، الأباتيت $Ca_5(PO_4)_3OH$، فلوروأباتيت $Ca_5(PO_4)_3F$ وغيرها يأخذ الفوسفور درجات الأكسدة 5+ 3+ ، 1+ ، 0 ، 3- ، والأكثر انتشاراً هي درجة الأكسدة 5+.

9-7-2-2- الحصول على الفوسفور: يمكن الحصول على الفوسفور في الصناعة بتسخين فوسفات الكالسيوم مع الفحم والرمل في فرن كهربائي ما بين الدرجة 1200 -1400°C، تبعاً للتفاعل الآتي:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \longrightarrow 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$$