الجامعة السورية الخاصة
كلية هندسة البترول

الجامعة السورية الخاصة
SYRIAN PRIVATE UNIVERSITY

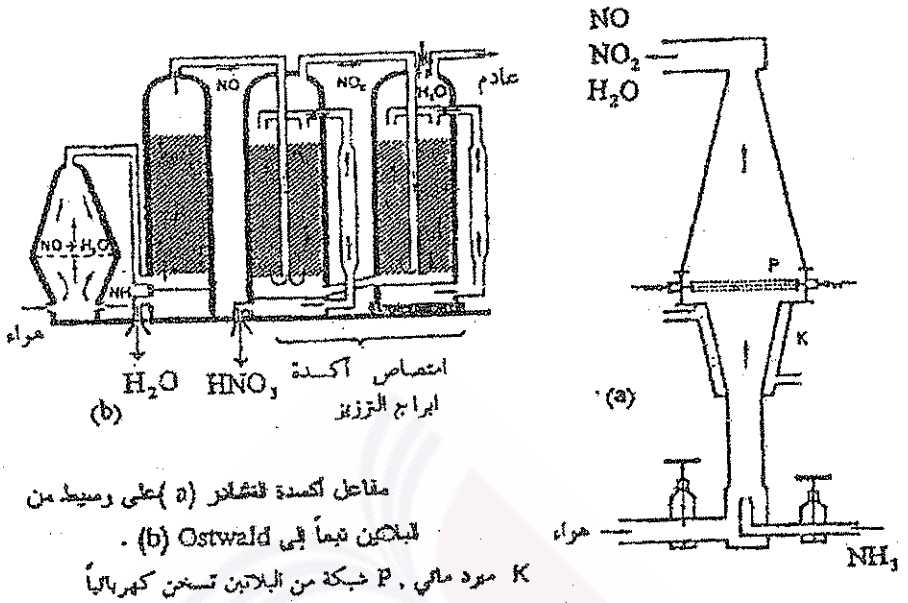
الكيمياء العامة واللاعضوية

الدكتور: جليل ضمد غليم

العام الدراسي 2017-2018

المحاضرة (11)

2019-2018



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:

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

يفصل الفوسفور الأبيض (P_4) بالتقطير.

يتحول الفوسفور الأبيض النقي بالتسخين إلى سائل عديم اللون حيث يتبلور في نظام مكعبي أما الصلب يحتوي على جزيئات P_4 غير منقسمة ولها بنية رباعي وجوه تتصل بعضها مع بعض بقوى فاندرفالس، كما يوجد الفوسفور بشكل ذرات ثنائية P_2 أو رباعية P_4 أو أكثر (بوليميرية). الفوسفور الأبيض لين كالشمع ويذوب في CS_2، وهو سام. درجة انصهاره 44 °C ودرجة غليانه 275°C. يبين الجدول (9-9) أشكال الفوسفور المتعددة وأهم خصائصها:

الجدول (9-9) أشكال الفوسفور وأهم خصائصها

	الفوسفور الأبيض	الفوسفور الأحمر	الفوسفور الأسود
الكثافة g/cm^3	1.84	2.36	2.67
درجة الانصهار °C	44	620	587
درجة الاشتعال	60	300-400	-
السمية	سام جداً	غير سام	غير سام
استخداماته	سام للفئران	أعواد الكبريت	-
الفعالية	عالية مع الأكسجين	خامل كيميائياً	خامل كيميائياً

9-7-2-3- مُركبات الفوسفور وبعض تفاعلاته:

1- مركبات الفوسفور الهيدروجينية: أهمها PH_3 الفوسفين وهو غاز عديم اللون سام يشبه غاز النشادر، يمكن الحصول عليه مخبرياً تبعاً للتفاعلين الآتيين:

$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \longrightarrow PH_3 + 3NaH_2PO_2$$

$$Mg_3P_2 + 6H_2O \longrightarrow 2PH_3 + 3Mg(OH)_2$$

حيث يمكن اختبار غاز PH_3 بوساطة ورقة مبللة بنترات الفضة تبعاً لاختبار Gutzeit، حسب التفاعلات الآتية:

$$HPO_3^{2-} + 3Zn + 8H^+ \longrightarrow PH_3 \uparrow + Zn^{2+} + 3H_2O$$

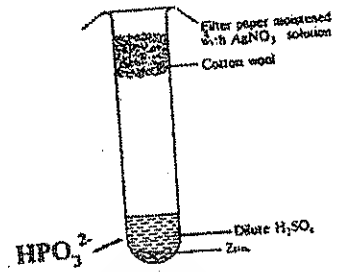
$$PH_3 \uparrow + 6Ag^+ + 3NO_3^- \longrightarrow Ag_3P.3AgNO_3\downarrow + 3H^+$$

أصفر Yellow

$$Ag_3P.3AgNO_3\downarrow + 3H_2O \longrightarrow 6Ag\downarrow + H_3PO_3 + 3H^+ + 3NO_3^-$$

أسود Black

يتم اختبار الفوسفين حسب اختبار (Gutzeit) تبعاً للشكل (9–16):



الشكل (9–16) اختبار Gutzeit [2] للكشف عن PH_3

2– مركبات الفوسفور الهالوجينية : توجد هاليدات الفوسفور (III) و(V) في الشروط العادية بحالات مختلفة فمثلاً PF_3 و PF_5 بشكل غاز و PCl_3 و PBr_3 بشكل سوائل، أما PI_3 وPBr_5 وPCl_5 فهي مركبات صلبة.

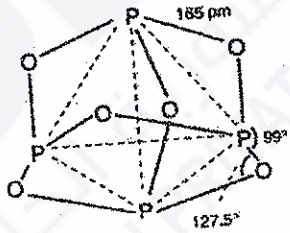
3 – أكاسيد الفوسفور وبعض حموضه الأكسجينية:

– ثلاثي أكسيد الفوسفور (P_4O_6) P_2O_3: يمكن الحصول على الأكسيد من احتراق الفوسفور P_4 في جو من الأكسجين :

$$P_4 + 3O_2 \longrightarrow P_4O_6 \qquad \Delta H = -1640.6\ KJ/moL$$

وهو عديم اللون، سام جداً (درجة انصهاره 23.9°C ودرجة غليانه 175.4°C) .

يوضح الشكل (9–17) بنية P_4O_6:



الشكل (9–17) بنية الأكسيد P_4O_6

يعطي عند انحلاله في الماء حمض الفوسفوري تبعاً للتفاعل الآتي:

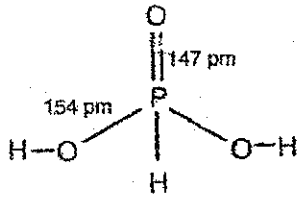
$$P_4O_6 + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_3$$

حمض الفوسفوري مركب صلب أبيض ينحل في الماء ليعطي حمضاً ضعيفاً:

$$H_3PO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3^+O + (H_2PO_3)^- \qquad K_1 = 5.1 \times 10^{-2}$$

$$H_2PO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + (HPO_3)^{2-} \qquad K_2 = 1.8 \times 10^{-7}$$

للحمض H_3PO_3 البنية الجزيئية الموضحة في الشكل (9–18):

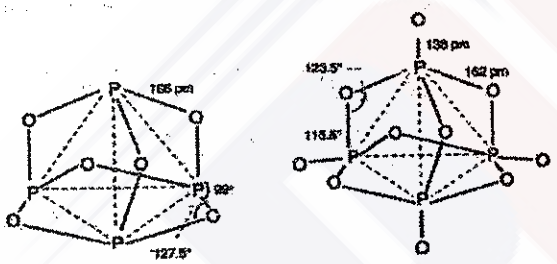


الشكل (9–18) البنية الجزيئية لـــــــــ H_3PO_3

– خماسي أكسيد الفوسفور P_2O_5 (P_4O_{10}): يتشكل من احتراق الفوسفور في جو من الأكسجين:

$$P_4 + 5O_2 \longrightarrow P_4O_{10} \qquad \Delta H = -2980\ KJ/moL$$

يوضح الشكل (9– 19) بنية P_4O_{10}:



الشكل (9–19) بنية الجزيئة P_4O_{10}

P_4O_{10} عديم اللون يتصاعد في الدرجة 358.9°C وعند انحلال P_4O_{10} في الماء يتشكل حمض الفوسفور (المستخدم في مجال الأغذية):

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

أما حمض الفوسفور الذي يُستخدم كسماد طبيعي فيُستحصل بمعالجة الفوسفات الخام مع حمض الكبريت تبعاً للتفاعل الآتي:

$$3H_2SO_4 + Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

حمض الفوسفور السائل يملك لزوجة عالية، وهذا يعود بشكل كبير إلى الارتباط الهيدروجيني.حمض الفوسفور مادة صلبة عديمة اللون وذو انحلالية جيدة في الماء وهو حمض ضعيف، ثلاثي الوظيفة الأساسية:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_3^+O \qquad K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3^+O \qquad K_2 = 6 \times 10^{-8}$$

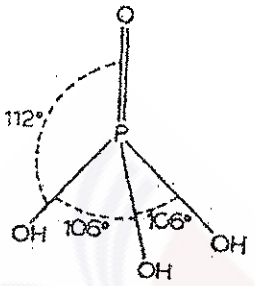
$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PO_4^{3-} + H_3^+O \qquad K_3 = 5 \times 10^{-13}$$

الأملاح التي تملك الصيغ M_3PO_4 ، M_2HPO_4 ، MH_2PO_4 معروفة، وعندما تنحل في الماء تعطي محاليل أساسية بسبب تفاعلات الحلمهة كما يأتي:

$$PO_4^{3-} + H_2O \longrightarrow HPO_4^{2-} + OH^-$$

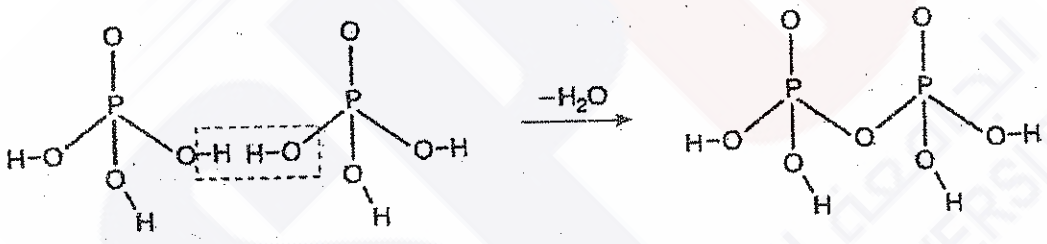
$$HPO_4^{2-} + H_2O \longrightarrow H_2PO_4^- + OH^-$$

لحمض الفوسفور H_3PO_4 أو ما يُعرف بأورثو حمض الفوسفور البنية الآتية:

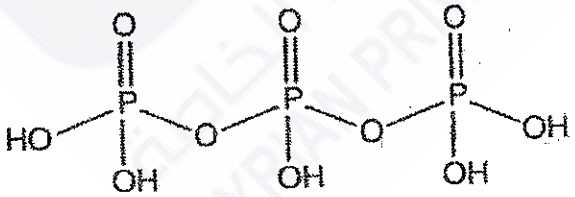


نزع جزيء ماء من جزيئي حمض الفوسفور يؤدي إلى تشكل $H_4P_2O_7$ (بيرو حمض الفوسفور أو ثنائي حمض الفوسفور)، كما في التفاعلات الآتية:

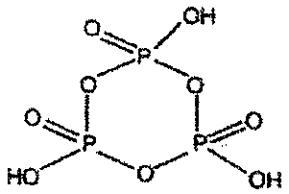
$$4H_3PO_4 + P_2O_5 \longrightarrow 3H_4P_2O_7$$



وبنزع جزيء ماء من $H_4P_2O_7$ و H_3PO_4 يتشكل $H_5P_3O_{10}$ أو ما يعرف ثلاثي متعدد حمض الفوسفور، والذي له البنية الآتية:



وهناك صوديوم ثلاثي متعدد الفوسفات: $Na_5P_3O_{10}$ وهو من أهم أملاح حموض الفوسفوريك المتعددة، والتي تستخدم في المنظفات السلفونية حيث تلعب دور في تشكيل معقدات مع شوارد Mg^{2+} و Ca^{2+} لمنع ظهور صابون غير منحل في الماء القاسي.
أيضاً، يوجد نوع آخر من متعدد حموض الفوسفور هو ثلاثي ميتا حمض الفوسفوريك، وهو عبارة عن حلقي ثلاثي من HPO_3 ذي التركيب $H_3P_3O_9$ المبين بالصيغة الآتية:



9-7-2-4- أهم استخدامات حمض الفوسفور وأملاحه: يستخدم حمض الفوسفور في عدة مجالات منها: الأطعمة – المشروبات وفي إنتاج الأسمدة. أما أملاحه مثل Na_3PO_4 فتستخدم في تنظيف سطوح المعادن وإذابة الشحوم، ويستخدم Na_2HPO_4 كمادة حافظة في المواد الغذائية (أجبان ، لحوم و معجنات) وغيرها.

9-7-3- الزرنيخ ، الأنتموان والبزموت:

9-7-3-1- وجودها في الطبيعة وطرائق الحصول عليها:

الزرنيخ As: لا يوجد بشكل حر وإنما في مركباته وأهمها الأكاسيد والكبريتيدات As_2S_3، As_2O_5 . يمكن الحصول عليه من إرجاع الأكاسيد تبعاً للتفاعل الآتي:

$$2As_2O_5 + 5C \longrightarrow 4As + 5CO_2$$

للزرنيخ عدة أشكال: الزرنيخ الأصفر وله بنية الفوسفور الأبيض. والزرنيخ الرمادي المعدني وهو الأكثر ثباتاً.

الأنتموان Sb: يُمكن الحصول عليه بإرجاع مركباته كما في التفاعلات الآتية:

$$Sb_2S_3 + 5O_2 \longrightarrow Sb_2O_4 + 3SO_2$$

$$Sb_2O_4 + 4C \longrightarrow 2Sb + 4CO$$

يوجد الأنتموان الأصفر الأقل استقراراً من As_4 و P_4 ويتكون من Sb_4 وهو ثابت عند درجة حرارة 90°C-، يستخدم الأنتموان في بعض الخلائط المعدنية لزيادة قساوتها.

البزموت Bi: يوجد في الطبيعة بشكل حر وبشكل كبريتيد Bi_2S_3 وأكسيد Bi_2O_3 وهو معدن براق لونه أبيض محمر. يمكن الحصول عليه من حرق أحد فلزاته فيتشكل ثلاثي أكسيد البزموت الذي يتم إرجاعه بوساطة الكربون:

$$2Bi_2S_3 + 9O_2 \longrightarrow 2Bi_2O_3 + 6SO_2$$

$$Bi_2O_3 + 3C \longrightarrow 2Bi + 3CO$$

9-7-3-2- مركبات الزرنيخ، الأنتموان والبزموت وبعض تفاعلاتها:

1- المركبات الهيدروجينية للزرنيخ، الأنتموان والبزموت:

الأرسين AsH_3 غاز سام عديم اللون، رائحته تشبه رائحة الثوم، السيتبين SbH_3 وهو غاز سام عديم اللون ذو رائحة كريهة جداً.

2- المركبات الهالوجينية للزرنيخ ، الأنتموان والبزموت:

منها الهاليدات الثلاثية الآتية: $AsCl_3$، $SbCl_3$، $BiCl_3$ والهاليدات الخماسية SbF_5، ASF_5 وهي مركبات قابلة للانحلال كما في التفاعل الآتي:

$$AsCl_3 + 3H_2O \xrightarrow{HCl} H_3AsO_3$$

3- أكاسيد الزرنيخ، الأنتموان والبزموت وبعض حموضها:

As_4O_6: يملك بنية مشابهة لبنية P_4O_6 ينحل الأكسيد ببطء في الماء الساخن معطياً حمض الزر نيخي (Arsenious acid) تبعاً للتفاعل الآتي:

$$As_4O_6 + 6H_2O \rightleftarrows 4H_3AsO_3$$

وهو حمض ضعيف غير معروف إلا في الوسط المائي ويتشرد كما يأتي:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2AsO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + HAsO_3^{2-} \rightleftarrows 3H^+ + AsO_3^{3-}$$

As_4O_{10}: يُستحصل بنزع الماء من حمض الزرنيخ H_3AsO_4:

$$4H_3AsO_4 \rightleftarrows As_4O_{10} + 6H_2O \text{ ،}$$

يمكن الحصول على حمض الزرنيخ H_3AsO_4 من تفاعل ثلاثي أكسيد الزرنيخ As_2O_3 مع حمض الآزوت، أو من تفاعل الزرنيخ الحر مع حمض الآزوت تبعاً للتفاعلات الآتية:

$$As_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 4NO_2$$

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 3H_3AsO_4 + 5NO$$

حمض الزرنيخ مادة عديمة اللون، قوته الحمضية تعادل قوة حمض الفوسفور.

وله أملاح تأخذ عدة أشكال منها: الزرنيخات Na_3AsO_4، هيدروالزرنيخات Na_2HAsO_4 وتتمتع الزرنيخات وحمض الزرنيخ بخصائص مؤكسدة في الوسط الحمضي كما يأتي:

$$Na_3AsO_4 + 2KI + H_2SO_4 \longrightarrow Na_3AsO_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Sb_4O_6 : ينتج من أكسدة الأنتموان تبعاً للتفاعل الآتي :

$$4Sb + 3O_2 \longrightarrow Sb_4O_6$$ لون أزرق

له بنية تشبه بنية كل من P_4O_6 و As_4O_6 وفي الدرجة 570°C يتحول إلى شكل بلمري :

$$Sb_4O_6 \rightleftarrows Sb_4O_6$$

بنية معينة (Rhombic) (Cubic)

للأكسيد Sb_4O_6 صفات مترددة فهو يتفاعل مع الحموض والأسس:

$$Sb_4O_6 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 2Sb_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

$$Sb_4O_6 + 4NaOH + 6H_2O \longrightarrow 4Na\,[Sb\,(OH)_4]$$

$$Sb_4O_6 + 4NaOH \longrightarrow 4NaSbO_2 + 2H_2O$$

Bi_2O_3: يتمتع بخصائص أساسية فقط، ينحل في الحموض مشكلاً أملاح البزموت الثلاثي:

$$Bi_2O_3 + 6H - Hal \rightleftarrows 2BiHal_3 + 3H_2 \qquad Hal\ (F\ ,\ Cl\ ,\ Br\ ,\ I)$$

تشكل شاردة Bi^{3+} مع هيدروكسيدات المعادن القلوية الهيدروكسيد:

$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Bi(OH)_3 \downarrow$$

$$Bi\,(OH)_3 \longrightarrow Bi^+OOH^- + H_2O$$

راسب البزموتيل

$$2BiO(OH) \xrightarrow{\Delta} Bi_2O_3 + H_2O$$