كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : لا عضوية٢

المحاضرة : السادسة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الكبريت

* مركبات الكبريت: 1- كبريتيد الهيدروجين H_2S (S^{-2})

$$(CH_3COO)_2Pb + H_2S \longrightarrow PbS\downarrow + 2\,CH_3COOH$$

H_2S: نكشف عنه بورقة مبللة بـ $KMnO_4$ محمضة بحمض الكبريت أو عن طريق خلات الرصاص يتشكل راسب أسود من كبريتيد الرصاص.

S^{-2}: رقم الأكسدة هي 2- وبالتالي هي أقوى حامة أكسدة للكبريت وبالتالي يلعب دومة دور مرجع.

2- الكبريتيات:

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$ (كبريتيد الحديدي)

تحضر هذه المركبات (الكبريتيات) بطرق عدة منها (1) التفاعل المباشر بين العنصر والكبريت أو بترسيبها بإضافة H_2S أو Na_2S أو $(NH_4)_2S$ (2) إلى محاليل أملاح المعادن فيترسب الكبريتيد الموافق كما عرفنا سابقاً أما كبريتيات العناصر القلوية والقلوية الترابية والأمونيوم تذوب بالماء لإعطاء الشاردة S^{-2} حسب المعادلة:

$$Na_2S \longrightarrow 2Na^+ + S^{-2}$$

لكن S^{-2} أيون لحمض ضعيف لذلك يتميه في الماء على مرحلتين:

المرحلة الأولى: $S^{-2} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$

المرحلة الثانية: $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$

لذلك تكون محاليل هذه الأملاح قلوية. (أي المجموعة الأولى والثانية فقط) (Na_2S, CaS)

* تتفاعل محاليل الكبريتيات (القلوية) مع الكبريت وتشكل ما يسمى بمتعدد الكبريتيد وهذا ما يوضح ميل الكبريت لتشكيل سلاسل مثلاً:

إضافة الكبريت إلى كبريتيد الصوديوم يعطي عديد كبريتيد الصوديوم :

$Na_2S + (n-1)S \longrightarrow Na_2S_n$ عديد كبريتيد الصوديوم

عند إضافة حمض إلى عديد الكبريتيدات لا ينطلق H_2S فإنه يتجمع في أسفل الوعاء سائل زيتي من عديد كبريتيد الهيدروجين وهي مركبات غير ثابتة تتفكك إلى الكبريت وكبريتيد الهيدروجين

$H_2S_{(n)} \longrightarrow H_2S + (n-1)S$

3- ثنائي أوكسيد الكبريت SO_2 : رقم الأكسدة (+4) $(-2 \times 2 = -4)$.

* أرقام أكسدة الكبريت : (6، 4، 2، 0، -2)

* يقتلك فاعل مؤكسد ومرجع لأنه يمتلك هذه الأرقام الأكسدة

* أيضاً عند تفاعل SO_2 مع H_2SO_4 المركز يعطي تفاعل أكسدة وإرجاع .

* يكون مؤكسد عندما يتحد مع الهيدروجين :

$H_2 + S \longrightarrow H_2S$

* ويكون مرجع مع المؤكسدات القوية مثل البرمنغنات مع H_2SO_4 (المركز)

مع MnO_2

① يتكون ثنائي أكسيد الكبريت من احتراق الكبريت في الهواء أو الأكسجين حسب التفاعل الآتي :

$S + O_2 \longrightarrow SO_2$

$\longrightarrow$ قليل من SO_3

② من حرق الكبريتيدات الموجودة في الهواء :

$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

وبعض مجرية من تفاعل حمض الكبريت المركز مع النحاس حسب المعادلة :

$Cu + 2H_2SO_4$ (المركز) $\longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

ثنائي أكسيد الكبريت غاز عديم اللون ذو رائحة واضحة مخنقة يتكاثف بسهولة إلى سائل عديم اللون عند الدرجة ($-10^{\circ}c$) يذوب في الماء بشكل جيد حيث (يذيب حجم واحد من الماء 40 حجم من الغاز بالدرجة 20°)

يعطيه الخصائص هو الزوج الحر الإلكتروني

~~x~~ تلعب هذه الجزيئة دور مانح للإلكترونات وهي ذات قطبية عالية لذلك يتميز SO_2 بسهولة . /لماذا يتميز بسهولة ولماذا قطبي/

درجة أكسدة الكبريت في هذا المركب (+4) وهي درجة متوسطة لذلك يمكن أن يكون مؤكسداً ومرجعة يميل يحول إلى درجة أكسدة قد تكون/صفر أو 2 أو 2- أو أعلى (6)/مع الهيدروجين يلعب دور مؤكسد.

درجة أكسدة

$$\overset{0}{H_2} + \overset{+4}{SO_2} \longrightarrow \overset{0}{S} + \overset{-1}{2H_2O}$$

مؤكسد مرجع

ومع المؤكسدات القوية مثل برمنغنات البوتاسيوم يلعب دور مرجع حسب المعادلة:

$$\overset{7}{2KMnO_4} + \overset{+4}{5SO_2} + 2H_2O \rightarrow \overset{+2}{2MnSO_4} + K_2SO_4 + \overset{+6}{2H_2SO_4}$$

وهي الطريقة المستعملة للكشف عن SO_2 بوضع ورقة مبللة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم الحمضي حمض الكبريت المخفف، فإزالة لون البرمنغنات البنفسجي دليل على وجود SO_2

S^{-2} ← فلان الرصاص ($(CH_3COO)_2Pb$)

SO_2 ← $KMnO_4$ مبللة بـ H_2SO_4 مخفف

Cl^- ← نترات الفضة $AgNO_3$ ، راسب أبيض

$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$

ماهي كواشف الأنواع التالية؟

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

- يتأكسد الـ SO_2 بالأكسجين بوجود وسيط من هاليد أكسيد الفاناديوم V_2O_5 إلى SO_3 حسب المعادلة:

$$SO_2 + O_2 \xrightarrow[V_2O_5]{550\ C^\circ} 2SO_3$$

يذوب الـ SO_3 في الماء معطياً حمض الكبريتي H_2SO_3 وهو متوسط القوة الحامضية

$$H_2O + SO_3 \rightleftarrows H_2SO_3$$

ومنه الإحالية مشابهة فعند تحنين محلول حمض الكبريتي ينطلق غاز الـ SO_2 مع قليل من بخار الماء لكن أملاحه ثابتة وتتحضر من تمرير SO_2 في المحاليل القلوية فيتشكل لدينا نوعان من الأملاح حسب المعادلات التالية:

$$NaOH + SO_2 \rightarrow NaHSO_3$$

$$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

وهي أملاح حمض متوسط القوة الحامضية فعند إضافة حمض قوي ينطلق SO_2 حسب المعادلة:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O \quad \text{(هام)}$$

- حمض الكبريتي وأملاحه الكبريتيات SO_3^{2-} (الكبريتات SO_4^{2-})

يمكن أن تكون مؤكسدات أو مرجعات لكن دورها كمرجعات يكون الغالب بسبب وجود الزوج الإلكتروني حول ذرة الكبريت حسب المعادلات:

$$K_2Cr_2O_7 + 3K_2SO_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$Fe(SO_4)_3 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

* أهم استخدامات SO_2 :

1) تحضير حمض الكبريت

2) تحضير الألوان مثل الصوف والحرير والقطن

3) يعقم المنتجات الغذائية السائلة مثل العصائر واللحوم والخمائر الضارة.

4) تحضير أكسيد الكبريت SO_3 وحمض الكبريت H_2SO_4 :

$$CuSO_4 + (NH_4)_2S \rightarrow CuS + (NH_4)_2SO_4$$

(ملح)

$$SO_2 + Zn \rightarrow ZnS + O_2$$

(مؤكسد) (مرجع)

$2x-2 = 2 \Rightarrow x = 1$

4 0 2- 0

سؤال: كيف تحضر SO_3 ؟ (من SO_2 مع O_2 بعين طرق)

- تحضر تجاريا أكسيد الكبريت صناعيا من أكسدة SO_2 بوجود محفز V_2O_5 مثل أكسيد الفاناديوم أو البلاتين الناعم.

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[550\,c^\circ]{V_2O_5} 2SO_3$$

- وتحضر مخبريا من تفكك الحراري لكبريتات الحديد أو الرصاص حسب التفاعلات:

$$Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{\Delta} Fe_2SO_3 + 2SO_3$$

$$PbSO_4 \xrightarrow{\Delta} PbO + SO_3$$

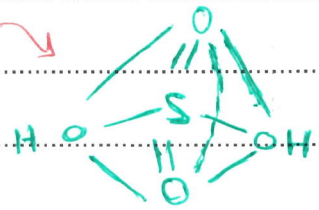
* تحضير أكسيد الكبريت الفيزيائية: سائل في الدرجة العادية من الحرارة وعديم اللون ذو رائحة واخزة (مخرشة) للجهاز التنفسي، سائل مرجع (جيد)، كثافته حوالي $1,92\ g/cm^3$ يغلي عند الدرجة $44,7\ c^\circ$ أو $44\ c^\circ$ ويتجمد عند الدرجة $16\ c^\circ$ (أو $16,8\ c^\circ$).

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

يتفاعل SO_3 مع الماء بتفاعل ناشر للحرارة وبالتالي يمكن تحضير حمض الكبريت: سوائل زيتي عديم اللون يتجمد عند الدرجة $10,3\,C^\circ$ عندما يكون حمض الكبريت ينطلق SO_3 منه يطبع تركيزه $98,30\,\%$ ويقال له هنا المدخن (حمض الكبريت المدخن) لأن انطلق منه SO_3 عندما يغلي هذا المحلول $338\,C^\circ$، وحمض الكبريت المركز التجاري $96,5\,\%$ بكثافة قدرها $1,84 g/cm^3$ ← يعني أعلى تركيز ($98,3\,\%$) قام مضفله

- لجزيئة حمض الكبريت بنية رباعية الوجوه كما هو موضح بالشكل.

الشكل الفراغي لـ H_2SO_4



* حمض الكبريت صناعياً من أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت SO_2 بأكسجين الهواء بوجود عادة مناسبة من خامس أكسيد الفاناديوم (V_2O_5) حسب المعادلة:

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[V_2O_5]{550\,C^\circ} 2SO_3$$

* نلاحظ أكسيد الكبريت الناتج يكون في الحالة الغازية فلا يمكن طبعه بالماء اختصاصه لذلك نذيبه في حمض الكبريت المركز ($96,5\,\%$ إلى $98\,\%$ أو $98,3\,\%$) فنحصل على بيروحمض الكبريت (حمض الكبريت الثاري) حسب المعادلة:

$$H_2SO_4 + SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_7$$

بيروحمض الكبريت (حمض الكبريت الثاري)

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

بعضها يعيد للحصول على حمض الكبريت بالتركيز المطلوب .

* يتمتع حمض الكبريت بأربع خواص وهي : (صفات حمض الكبريت) هام

(1) صفات حمضية لأنه يحرر بروتونات في المحاليل H^+ (يطلق البروتونات)

(2) صفات مؤكسدة (3) نازع للماء (جره للماء)

(4) مذيب قطبي (5) متأين

* تأين حمض الكبريت على مرحلتين :

ثابت التوزن

① مرحلة $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$ $Ka_1 = 10^3$

② مرحلة $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{-2}$ $Ka_2 = 10^{-2} \times 1.3$

القوة الحامضية لهذا الحمض تكتسب من التأين الأول لذلك يعتبر حمضاً قوياً فيتفاعل مع القلويات لإعطاء نوعين من الأملاح : أملاح حامضية وأملاح معتدلة حسب المعادلات :

حامضي

$H_2SO_4 + NaOH \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$

$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

معتدل

يتفاعل حمض الكبريت الممدد مع معدن الحديد فيتشكل : (أي الحديدي Fe +3)

$H_2SO_4 + Fe \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2$

فيتفاعل حمض الكبريت مع المعادن التي تقع فوق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية عندما يكون ممدداً فينطلق غاز H_2 مثال

$3H_2SO_4 + 2Fe \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$

$H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$

الهيدروجين هو المؤكسد بالحموض الممددة .

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

ملاحظة: يقوم البروتون H^+ بدور المؤكسد والمعدن بدور المرجع

علل: أواني الرصاص لا يتم التفاعل بسبب تشكل طبقة واقية من كبريتات الرصاص الغير منحلة في H_2SO_4 (حمض الكبريت)

لكن عندما يكون الحمض مركزاً يتفاعل مع جميع المعادن حيث يقوم أيون SO_4^{2-} بدور المؤكسد فينطلق SO_2 ولدينا حالتين:

(1) مع المعادن الغير فعالة (التي تقع تحت الهيدروجين):

$$Cu + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{مركز}} CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

(2) مع المعادن الفعالة: مثل الصوديوم أو المغنزيوم فإنه يمكن أن يعطي بالإضافة لـ SO_2 كنتيجة إرجاع الأيون SO_4^{-2} كل من SO_2 أو S أو H_2S وذلك حسب تركيز الحمض حسب المعادلات التالية:

$$Zn + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{شديد التركيز}} ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$3Zn + 4H_2SO_4 \xrightarrow{\text{متوسط التركيز}} 3ZnSO_4 + S + 4H_2O$$

$$4Zn + 5H_2SO_4 \xrightarrow{\text{ضعيف التركيز}} 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

$$Zn + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{مخفف}} ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

* في حال وجود عدة درجات أكسدة للعنصر فإن حمض الكبريت المخفف يعطي ملحاً بدرجة الأكسدة الدنيا بينما حمض الكبريت المركز يعطي الملح بدرجة الأكسدة العليا.

تركيز مرتفع ⇐ أكسدة مرتفعة

تخفيف ⇐ أكسدة منخفضة

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

$$Fe + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{مخفف}} FeSO_4 + H_2$$

$$2Fe + 6H_2SO_4 \xrightarrow{\text{مركز}} Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

يؤكسد حمض الكبريت المركّز العديد من اللافلزات مثل الكربون والكبريت حسب المعادلات التالية:

$$C + 2H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

$$S + 2H_2SO_4 \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$

يؤكسد أيونات البروميد واليوديد حسب المعادلات:

$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

$$8HI + H_2SO_4 \rightarrow 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$

× حمض الكبريت المركز شره مبدأ للماء لذلك يستخدم كمادة ماصّة للرطوبة وضاغطة لتجفيف الغازات بتمريرها فيه كذلك يمكن أن ينزع الماء البلورة عن بعض كبريتات الفلز المائية مثل حمض الكبريت المركز وينقلب اللون من أزرق (كبريتات الفلز المائية) إلى اللون الأبيض (كبريتات الفلز اللامائية) كما أنه ينزع ماء التركيبات التالية:

(1) ينزع الماء من جزيئتي كحول لإعطاء إيثر:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

(2) ينزع الماء من جزيئتي حمض الخل لإعطاء أنهيدريد الخل حسب المعادلة:

$$2CH_3COOH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3-CO-CO-CO-CH_3 + H_2O$$

(3) ينزع الماء من السكر محوّله إلى كربون

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2SO_4} 11C + 11H_2O$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

* طاقة الإماهة: هي الطاقة الناتجة لتميّه جزيئات الماء حول جزيئات الصوديوم.

* ملاحظة: عندما يغلى حمض الكبريت في الماء تنتشر كمية كبيرة من الحرارة بسبب تشكل أيونات مميهة لذلك يجب الحذر عند تحضير الحمض حيث يصب الحمض على الماء وليس العكس بكميات صغيرة مع دعم دفعات مع التحريك والانتظار بين الدفعة والأخرى.

* إذا كان هناك ارتفاع في درجات الحرارة حيث يبرد المحلول ويتم استخدم حمض الكبريت المركز كمذيب: تأين جزيئات تأين ذاتياً كالآتي:

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

وتسمّى هذه الأملاح بالكبريتات وهناك نوعان:

① كبريتات حمضية: HSO_4^-

② كبريتات معتدلة: SO_4^{2-}

* معظم أملاح الكبريتات منحلة بالماء باستثناء كبريتات الرصاص، كبريتات الزئبق (بالماء) الستورنيوم $SrSO_4$، $PbSO_4$، $BaSO_4$، $CaSO_4$

* كاشف الكبريتات هي شوارد الباريوم تشكل:

$$SO_4^{-2} + Ba^{+2} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$$

راسب أبيض

سؤال الوزارة: ما يقصد بملح الملح المضاعف واكتب صيغته المجملة واعط مثال:

تشكل أيونات الكبريتات أملاحاً مضاعفة وهي الأملاح التي تتشكل عندما يترك محلول ملحي لكبريتات عنصرين فترة من الزمن فتتشكل بلورات من كبريتات العنصرين وفي أغلب الأحيان تكون مميهة ومثال على ذلك أملاح الشب مثل: شب الحديد.

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

* الصيغة العامة لأملاح الشب: $M^1N^3(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

M^1: K^+ أيون البوتاسيوم أو الأمونيوم NH_4^+ — هام

N^3: Al^{+3} , Fe^{+3}

شب الألمنيوم $KAl_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ — الكريستالات جميع الألمنيوم والبوتاسيوم

شب الحديد $NH_4Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ — جميع الحديد والأمونيوم

(5) ثيو حمض الكبريت ($H_2S_2O_3$)

يحضر ثيو حمض الكبريت من تفاعل الكبريت مع كبريتيت الصوديوم ويتشكل لدينا $Na_2S_2O_3$ وهو محض غير ثابت ولكن أملاحه ثابتة ويمكن الحصول عليه أيضاً من إضافة HCl إلى الملح بفعل:

$$S + Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

$$2HCl + Na_2SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_3 + 2NaCl$$

الحمض غير ثابت يتفكك فور تشكيله ولا سيما في وسط حمض حسب التفاعل التالي:

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2O + SO_2 + S$$

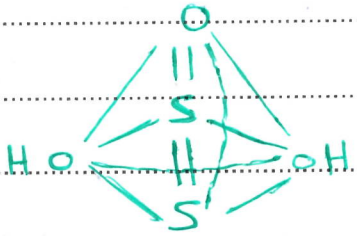
تعتبر أملاح الثيوكبريتات من المرجعات المهمة المستخدمة في معايرة الأكسدة والإرجاع في المعايرة اليودية (مثال):

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

في هذا الحمض وأملاحه هناك ذرة كبريت عوضاً عن ذرة أكسجين تكون هذه الذرة بدرجة أكسدة 2- (مثل الأكسجين) والذرة الثانية مركزية بدرجة أكسدة 6+ ودرجة الأكسدة 2+ عائدة إلى درجة أكسدة متوسطة بين 2- و 6+ يوضح الشكل التالي البنية الفراغية للحمض

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

البنية الفراغية لـ $H_2S_2O_3$ ⟸



(بيروكسو)

6 حمض صفة أوكسو ثنائي حمض الكبريت (بيراوكسو حمض ثنائي الكبريت)

: $H_2S_2O_8$

$H_2S_2O_8$ يحضر من تمرير تيار كهربائي في محلول حمض الكبريت 50 % يتأكسد الأيون HSO_4^- الموجود في المصعد بفقد الإلكترون حسب المعادلة:

$$2HSO_4^- \longrightarrow H_2S_2O_8 + 2e^-$$

تستخدم أملاح هذا الحمض كمؤكسدات في الكيمياء التحليلية (تحديد المنغنيز في الخلائط المعدنية بأكسدته إلى البرمنغنات MnO_4^-)

(البنية الفراغية لجزيئة $H_2S_2O_8$)

انتهت المحاضرة

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مكتبة A to Z