كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : كيمياء لا عضوية ٤

المحاضرة :العاشرة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 4

القسم النظري

لطلاب السنة الرابعة

قسم الكيمياء

المحاضرة العاشرة

مدرس المقرر
د. تمارة شهرلي

العام الدراسي
2024-2025

المجموعة الأولى IB مجموعة النحاس والفضة والذهب

تضم هذه الفصيلة IB العناصر الآتية : النحاس Cu(29) والفضة Ag(47) والذهب Au(79) . وتتصف عناصر هذه الفئة بوجود إلكترون واحد في الطبقة الخارجية و(١٨) إلكتروناً في الطبقة ما قبل الخارجية ·

		K	L		M			N				O			P			
	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1										$3s^2 3p^6 3d^{10} . 4s^1$
Ag	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1						$4s^2 4p^6 4d^{10} . 5s^1$
Au	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1			$5s^2 5p^6 5d^{10} . 6s^1$

التوزيع الإلكتروني لعناصر فئة النحاس

يتضح من التوزيع الإلكتروني إن كل ذرة من هذه الفصيلة تحتوي إلكتروناً فردياً في مدار S خارج مدارات d المملوءة مثل عناصر المعادن القلوية وتختلف عن المعادن القلوية باحتوائها (١٨) إلكتروناً في الطبقة ما قبل الخارجية بينما تحتوي المعادن القلوية ، باستثناء الليثيوم على (٨) إلكترونات في الطبقة ما قبل الأخيرة .

وتختلف خواص عناصر فئة النحاس اختلافاً واضحاً عن خواص العناصر القلوية ، ويعود السبب في هذا الاختلاف إلى أن مدارات d المملوءة أقل فعالية بكثير من البنية الإلكترونية لغاز خامل في حجب مدار S الخارجي عن الشحنة النووية . ولذا فإن قيم كمون التشرد الأول لعناصر فئة النحاس (e.v-9.2 +7.6) أعلى منها في المعادن القلوية (e.v3.9-5.4) أما قيم كمون التشرد الثاني والثالث لعناصر مجموعة النحاس

فأخفض بكثير من القيم المقابلة لها في المعادن القلوية، وهذا يفسر وجود حالات أكسدة لها أعلى من 1+ وهي 2+ , 3+. كما يفسر ولو جزئياً اتصافها بخواص العناصر الانتقالية مثل وجود شوارد ملونة وبارامغناطيسية في حالة الأكسدة (II) و(III) .

ونورد فيما يأتي بعض أهم الاختلافات بين خواص عناصر فئة النحاس وخواص المعادن القلوية :

١ – لا تتأثر عناصر فئة النحاس بالهواء الجوي و خاصة الذهب والفضة فهما لا يصدأان أما النحاس فيتأكسد قليلاً .

٢ – لا تتأثر عناصر فئة النحاس بالماء أو البخار .

٣ – كثافة هذه العناصر أكبر بكثير من كثافة العناصر القلوية .

٤ – تقع عناصر فئة النحاس بعد الهيدروجين في السلسلة الكهركيميائية فهي لا تتفاعل مع الحموض غير المؤكسدة .

٥ – توجد بشكل حر في الطبيعة ، أو على شكل مركبات سهلة الإرجاع .

هذا وتعد عناصر فئة النحاس قليلة الفعالية الكيميائية ويعزى ذلك للسببين الآتيين :

١ – يظهر في ذرات هذه العناصر بوضوح أثر التغلغل لإلكترونات S داخل الغمامة الإلكترونية التي تحتها مباشرة d(n–1) وفي حالة الذهب f(n–2) .

٢ – بسبب الانكماش d والانكماش لـ f و d بحالة الذهب فإن أنصاف أقطار ذرات هذه المجموعة أصغر من أنصاف أقطار المعادن القلوية :

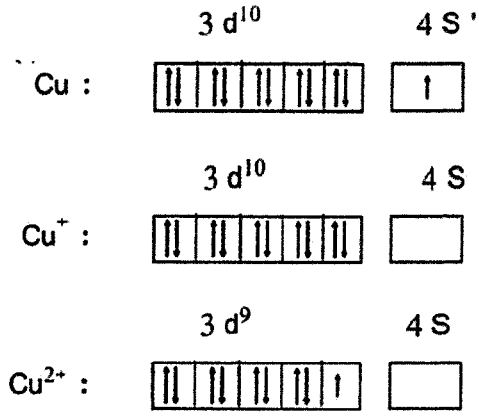
$$R_K > R_{Cu} \quad و \quad R_{Rb} > R_{Ag} \quad و \quad R_{Cs} > R_{Au}$$

كما أن شحنة نواته أكبر وبالنتيجة فإن هذين العاملين يؤديان إلى ارتفاع قيمة كمون التشرد الأول مما يؤدي إلى انخفاض في كهرجابيته أي إنخفاض في فعاليته كمعدن . وعند المقارنة بين عناصر الفصيلة الثلاثة يتبين أنها متشابهة في قابليتها للطرق والسحب ، وجودتها في ناقلية الحرارة والكهرباء وتشكيلها للمعقدات . كما تتشابه بعدم تأثرها بالهيدروكسيدات القوية .

النحاس: Cu

Z=29 الوزن الذري = 63.542

البنية الإلكترونية ' [K][L][M].4S



وجوده في الطبيعة:

يوجد النحاس بشكل حر في الطبيعة وعلى شكل مركبات وفلزات معدنية مختلفة وتبلغ نسبته في الطبيعة 0.1% . يوجد النحاس في مركبات طبيعية أهمها الفلزات :

١ – Cu_2S : تحتوي على 79.8% نحاس ، لونها فضي مسود .

٢ – Cus : تحتوي على 66.5% نحاس .

٣– Cu_2O الكوبريت تحتوي على 88.8% نحاس ، بلورات مكعبية الشكل لونها أحمر

٤ – $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ أو $Cu(OH_2)$, $CuCO_3$ تحتوي على 57.4 % نحاس ، لونها أخضر .

الخواص الفيزيائية والكيميائية للنحاس :

النحاس معدن أحمر اللون ذو لمعان معدني . وينتمي النحاس إلى المعادن الثقيلة كثافته ($8.96gr/cm^3$) بنيته البلورية مكعبية متمركزة الوجوه ، نظائره الطبيعية قليلة . وناقل جيد للحرارة والكهرباء يأتي بالمرتبة الثانية بعد الفضة . لا يتأكسد بالهواء الجاف ولكنه يتأثر بالهواء الرطب والحاوي على CO_2 وتكون الأكسدة سطحية في معظم الحالات حيث تتشكل طبقة خضراء من كربونات النحاس الأساسية : الزنجار الأخضر "

$$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow Cu_2CO_3(OH)_2 \; ; [CuCO_3.Cu(OH)_2$$

ولا يتحد النحاس مباشرة مع الأوكسجين ولكن بالتسخين يؤدي ذلك إلى تشكل أكسيد النحاس (II) الأسود :

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{T=300C^\circ} 2CuO$$

وبالتسخين إلى درجات حرارة أعلى حوالي $1000C^\circ$ فإنه يتحول إلى أكسيد النحاس (I) الأحمر الآجري :

$$4Cu + O_2 \xrightarrow{1000C^\circ} 2Cu_2O$$

ولا يحرر النحاس الهيدروجيني من الماء أو الحموض لأنه يقع تحت الهيدروجين في السلسلة الكهركيميائية .

تفاعل النحاس مع الحموض :

آ – تفاعل النحاس مع الحموض الممددة :

بما أن الكمون القياسي للنحاس موجب ، فهو لا يتفاعل مع حمضي كلور الماء والكبريت الممددين ، ولكنه يتأثر بوجود مؤكسد مثل الأكسجين ويتم التفاعل على مرحلتين:

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2CuO$$

$$2CuO + 4HCl \rightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O$$

بالجمع :

$$2Cu + 4HCl + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2CuCl_2 + 2H_2O$$

وتكون الآلية نفسها بالنسبة للتفاعل مع حمض الكبريت :

$$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2CuSO_4 + 2H_2O$$

أما تفاعل النحاس مع حمض الآزوت الممدد فإنه يتم التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

ب – تفاعل النحاس مع الحموض المركزة :

رغم أن الكمون القياسي للنحاس موجب إلا أنه يتفاعل وببطء مع حمض كلور الماء المركز والساخن وينطلق الهيدروجين والسبب في ذلك هو نقصان شوارد Cu^+ المتشكلة بفعل تشكل الشوارد المعقدة الآتية :

$$[CuCl_4]^{3-} \ , \ [CuCl_3]^{2-} \ , \ [CuCl_2]^-$$

ويتفاعل النحاس بسهولة مع حمض الأزوت المركز ومع حمض الكبريت المركز والساخن :

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

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

بعض تفاعلات النحاس :

– يُرجع النحاس المعدني وبدرجة الحرارة العادية أكسيد الآزوت (IV) وأكسيد الآزوت (II) في الدرجة $200C^\circ$:

$$2Cu + NO_2 \xrightarrow{\Delta} Cu_2O + NO$$

$$4Cu + 2NO \xrightarrow{\Delta\ 200C^\circ} 2Cu_2O + N_2$$

– مع النشادر :

$$Cu + 4NH_4OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 3H_2O$$

أهم مركبات النحاس :

يشكل النحاس مجموعتين مختلفتين من المركبات ، مركبات النحاس ثنائي التكافؤ هي أكثر عدداً من المجموعة الثانية مجموعة مركبات النحاس أحادية التكافؤ :

كما يُشكل النحاس ثلاثي التكافؤ بعض المركبات ولكنها قليلة نسبة لمركبات النحاس أحادي أو ثنائي التكافؤ.

مركبات النحاس الثنائي :

١ – أكسيد النحاس (II) CuO :

CuO مسحوق أسود يُسمى أحياناً بالنحاس الأسود وهو بارا مغناطيسي ويتم الحصول عليه بتسخين النحاس بجو من الأكسجين :

$$Cu + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\Delta} CuO$$

أو بتسخين هيدروكسيد النحاس ، أو كربوناته وبعض أملاحه :

$$Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} CuO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} CuO + H_2O$$

هذا ويُرجع أكسيد النحاس إلى النحاس بوجود بعض المرجعات مثل :

H_2 , C , CO , Be .....

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O + 30K.Cal$$

$$2CuO + C \rightarrow 2Cu + CO_2 + 20K.Cal$$

$$3CuO + 2Fe \rightarrow 3Cu + Fe_2O_3$$

$$3CuO + 2Al \rightarrow 3Cu + Al_2O_3$$

٢ – هيدروكسيد النحاس (II) $Cu(OH)_2$:

$Cu(OH)_2$ عبارة عن مادة زرقاء اللون جلاتينية القوام . يُحضر بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم إلى محاليل أملاح النحاس الثنائي :

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

هيدروكسيد النحاس (II) صعب الانحلال في الماء يملك خواص أساسية ضعيفة فهو ينحل في الحموض مشكلاً أملاحاً :

$$Cu(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$$

وفي الأسس المركزة والساخنة :

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \xrightarrow{\Delta} Na_2[Cu(OH)_4]$$

$$Cu(OH)_2 + 2NH_4OH \xrightarrow{\Delta} [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$$

يستعمل محلول هيدروكسيد النحاس النشادري كمحل للسيلولوز عند صناعة الحرير الصناعي ، وكعامل مثبت للأصباغ .

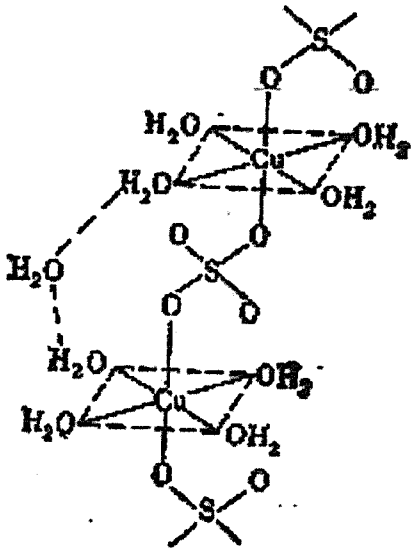
٣ – كبريتات النحاس $CuSO_4$:

وهي عبارة عن مسحوق عديم اللون إذا كان جافاً ، وينقلب لونه إلى الأزرق عندما يمتص الماء ، ويستحضر في المخبر من خلال حل أكسيد النحاس في حمض الكبريت الممدد . أو بتسخين خراطة النحاس مع حمض الكبريت المركز :

$$CuO + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{مخفف}} CuSO_4 + H_2O$$

$$Cu + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

تتبلور كبريتات النحاس من محلولها المائي على شكل بلورات زرقاء شفافة متحدة مع خمس جزيئات من الماء $CuSO_4.5H_2O$ (الزاج الأزرق) . يأخذ المركب $CuSO_4.5H_2O$ بنية معقدة حيث تلعب إحدى جزيئات H_2O دور جسر رابط بواسطة الروابط الهيدروجينية بين $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ مع $(SO_4)^{2-}$ وفق الشكل التخطيطي الآتي :



٤ – معقدات النحاس (II) :

تأخذ الحالة Cu(II) عدداً تسانديا أعظمياً مساوياً ستة ، بحيث يوافق معقدات ذات بنية ثمانية الوجوه وبنية إلكترونية وفق ما يأتي :

$$[\sigma]^{12}, [\Pi(d)]^{6}, [\sigma^*_{Z^2}]^{2}, [\sigma^*_{x^2-y^2}]^{1}$$

معاكس للرابط معاكس للربط غير رابطة رابط

وجد على المدار $\sigma^*_{dx^2-y^2}$ إلكترون واحد فقط لذلك نجد أن الرابطة Cu-L المتشكلة على حساب المدار الرابط $\sigma^*_{dx^2-y^2}$ أمتن من تلك المتشكلة على حساب المدار الرابط d_{Z^2} والحاوي على إلكترونين وبعبارة أخرى ترتبط المرتبطات الأربع في المستوي XY مع النحاس بصورة أمتن من ارتباط المرتبطتين المتوضعتين على المحور Z . لذلك تكون المسافة بين ذرات النحاس والمرتبطات في المستوي XY أقصر من الروابط الأخرى بين النحاس Cu والمرتبطات المتوضعة على المحور Z. وأحياناً يكون هذا الاختلاف كبيراً بحيث ينظر إلى معقدات Cu(II) كمعقدات مربعة مستوية .

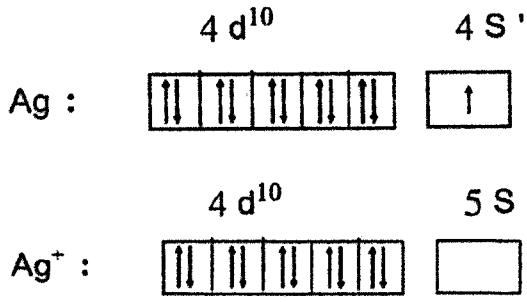
الفضة :

الفضة Ag

Z = 47

الوزن الذري = 107.870

البنية الإلكترونية Ag : [K] [L][M] $4S^2 4P^6 4d^{10}.5S^1$



وجوده في الطبيعة:

توجد الفضة في الطبيعة بشكل حر أو على شكل مركبات وتتواجد في أمريكا وأستراليا والمكسيك .

إن أهم مركبات الفضة في الطبيعة هي :

١ – Ag_2S كبريتيد الفضة وتحتوي على 87.1% فضة .

٢ – Ag_3AsS_3 وتحتوي على 65.4% فضة .

٣ – Ag_3SbS_3 وتحتوي على 68.4% فضة .

٤ – AgCl وتحتوي على 75.3% فضة .

٥ – $8(Ag,Cu)_2S.Sb_2S_3$ وتحتوي على 62.1-74.9% فضة .

الخواص الفيزيائية والكيميائية :

الفضة : معدن لين وكثافته $10.5gr/cm^3$ ويحتل المرتبة الثانية بين المعادن بعد الذهب في قابليته للسحب ، ويُعدّ معدن الفضة أفضل ناقل للحرارة والكهرباء بين جميع المعادن . لا تتأكسد الفضة في الهواء ولكن يتفاعل الكبريت مع الفضة بالدرجة $179C^o$ مشكلاً كبريتيد الفضة الأسود ويتفاعل كبريتيد الهيدروجين مع الفضة بوجود أكسجين الهواء والماء وفي درجة حرارة الغرفة :

$$2Ag + H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Ag_2S + H_2O$$

تتفاعل الهالوجينات بوجود الضوء والرطوبة مع الفضة المعدني . مشكلة هاليدات الفضة (AgF , AgCl , AgBr , AgI) . لا تتحل الفضة في حمض كلور الماء الممدد ولكنها تتفاعل ببطء مع حمض كلور الماء المركز والساخن .

$$2Ag + 4HCl \xrightarrow{\text{مركز}, \Delta} 2H[AgCl_2] + H_2^{\uparrow}$$

وتتحل الفضة بسهولة في حمض الآزوت المركز والساخن وحمض الكبريت المركز والساخن وفي محاليل سيانيدات المعادن القلوية بوجود الهواء :

$$Ag + 2HNO_3 \xrightarrow{\text{مركز}, \Delta} AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$

$$3Ag + 4HNO_3 \xrightarrow{\text{ممدد}, \Delta} 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$2Ag + 4NaCN + H_2O + \frac{1}{2}O_2 = 2Na[Ag(CN)_2] + 2NaOH$$

أهم مركبات الفضة :

١ – أكسيد الفضة Ag_2O :

Ag_2O : عبارة عن مسحوق بلوري ديا مغناطيسي ، له نمط تبلور مكعبي ولونه بني مسود ويسود ببطء في الضوء . يتفكك بالتسخين بالدرجة $200C^o$ إلى عناصره . يتم الحصول على أكسيد الفضة من تفاعل نترات الفضة مع هيدروكسيد الصوديوم :

$$2AgNO_3 + 2KOH \rightarrow Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O$$

ويُعدّ أكسيد الفضة مؤكسد قوي بالنسبة لمركبات الكروم الثلاثي :

$$5Ag_2O + Cr_2O_3 \rightarrow 2Ag_2[CrO_4] + 6Ag$$

$$3Ag_2O + 2Cr(OH)_3 + 4NaOH = 2Na_2[CrO_4] + 6Ag + 5H_2O$$

٢ – نترات الفضة " حجر جهنم " $AgNO_3$:

نترات الفضة عبارة عن مادة بلورية عديمة اللون جيدة الانحلال في الماء.

وتستحضر نترات الفضة بإذابة الفضة في حمض الآزوت الممدد :

$$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

إن نترات الفضة تسود عند تعرضها لضوء الشمس بخاصة إذا كانت موضوعة على اليد أو على الزجاج أو على قطعة من القماش . وذلك لتكون الأجزاء الدقيقة للفضة من إرجاع نتراتها .

تستعمل نترات الفضة بكميات كبيرة في معامل أفلام التصوير لتحضير بروميد الفضة وكلوريدها ويوديدها وتستعمل أيضاً في الطلاء بالفضة (الطلي الغلفاني) ولصنع حبر ثابت وفي صناعة المرايا .

٣ – هاليدات الفضة :

هي الأملاح الناتجة من اتحاد الهالوجينات مع الفضة مثل :

AgCl : كلوريد الفضة ، أبيض اللون لا ينحل في الماء ، ينحل في محلول نشادري .

AgBr : بروميد الفضة ، أصفر شاحب لا ينحل في الماء وسط الانحلال في محلول نشادري .

AgI : يوديد الفضة ، أصفر اللون لا ينحل في الماء ضعيف الانحلال في المحلول النشادري . يتشكل كلوريد الفضة على شكل راسب أبيض عند إضافة محلول أحد الكلوريدات إلى محلول نترات الفضة :

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl_{\downarrow} + NaNO_3$$

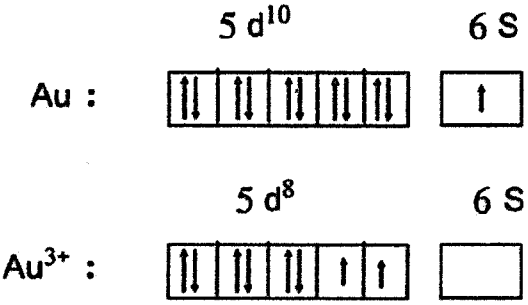
إذا عرضت هاليدات الفضة للضوء فإن لونها سوف يتغير تدريجياً (تصبح سمراء اللون) مطلقة الهالوجينات ، وذلك لأن الضوء يؤثر فيها فيجعلها قابلة للإرجاع إلى دقائق الفضة الصغيرة ، ولذلك تستعمل هذه الهاليدات في صنع أفلام التصوير الضوئي وأوراقه.

الذهب :

العدد الذري = 79

الوزن الذري = 196.967

البنية الإلكترونية : K.L.M.N.0.6S '



يُعد الذهب من أقدم المعادن التي عرفها الإنسان ، ويوجد في الطبيعة بشكل حر وبشكل حبيبات صغيرة مع الرمل ، كما يتواجد في فلزات الحديد والنحاس والرصاص وغيرها وعلى شكل مركبات الذهب التلوري . ونذكر فيما يأتي أهم فلزات الذهب :

$AuTe_2$, $(Au,Ag)Te_2$, $(Au,Ag)Te_4$, $(Au,Ag)_2Te$.

الخواص الفيزيائية والكيميائية للذهب :

الذهب معدن أصفر لماع ، ويأتي الذهب في المرتبة الأولى في قابليته للسحب والطرق والتصفيح من بين جميع العناصر ، حيث نستطيع الحصول على سلك طوله (2KM) من غرام واحد من الذهب . أما ناقليته للحرارة فأقل بمرتين الفضة وناقليته الكهربائية أكبر بـ 38.5 مرة من ناقلية الزئبق . يشكل الذهب سبائك مع المعادن الآتية : Ag , Cu , Sn , Hg , Pb , Zn . ومن وجهة نظر كيميائية يُعد الذهب عنصراً غير فعال ، فهو لا يتأثر بالهواء ، والأكسجين أو الكبريت في حين إنه يتفاعل مع الهالوجينات بالتسخين ، فمع الكلور يحصل التفاعل الآتي :

$$2Au + 3Cl_2 \xrightarrow{150^{\circ}C} 2AuCl_3$$

مركبات الذهب :

آ - مركبات الذهب الحادي :

١ - **أكسيد الذهب Au_2O :** عبارة عن مركب أزرق اللون أو مسحوق بنفسجي غير ثابت . ويتفكك عند الدرجة $225C^o$ وفق المعادلة :

$$3Au_2O \rightarrow 4Au + Au_2O_3$$

٢ - **كلوريد الذهب (I) : AuCl**

عبارة عن مسحوق لا بلوري أصفر اللون ضعيف الانحل في الماء ويكون عبارة عن دايمير Au_2Cl_2 يتم الحصول على كلوريد الفضة من تفاعل غاز الكلور مع الذهب المسخن حتى الدرجة ($254-282C^o$)

$$Au + \frac{1}{2}Cl_2 \rightleftharpoons AuCl 8K.cal$$

ب - مركبات الذهب الثنائي :

أُثبت تجريبياً أن مركبات الذهب (II) تتألف من مزيج من مركبات الذهب (I) ومركبات الذهب (III) ونذكر من هذه المركبات AuO أو $Au[AuO_2]$, Au_2Cl_4 .....

جـ - مركبات الذهب الثلاثي :

١ - **كلوريد الذهب (III) (دايمر Au_2Cl_6) :**

عبارة عن مادة بلورية لونها أحمر روبيني لماعة تنحل في الماء والكحول والأثير وتتفكك بالتسخين لأعلى من $175C^o$ ويتم الحصول على كلوريد الذهب (III) من خلال التفاعل المباشر ما بين الكلور والذهب :

$$2Au + 3Cl_2 \xrightarrow{245-260C^o} Au_2Cl_6$$

٢ - **نترات الذهب $Au(NO_3)_3.nH_2O$:**

بلورات صفراء اللون ، تتفكك تحت تأثير الضوء أو الهواء الرطب :

$$Au(NO_3)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons AuOOH + 3HNO_3$$

انتهت المحاضرة