كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء لاعضوية٢

المحاضرة : التكملة بعد الاولى/عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2026

32

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

الفصل الثالث

المجموعة السابعة (الهالوجينات)

تتألف المجموعة السابعة من العناصر التالية : الفلور (F) ،الكلور(Cl)، البروم (Br) ، اليود (I) ، و الأستاتين (At) و هو عنصر مشع. تسمى عناصر هذه المجموعة بالهالوجينات ، و هذه التسمية يونانية المنشأ ، إذ تعني كلمة هالوجين باليونانية مولد الأملاح .

تأخذ الطبقات الإلكترونية التكافؤية لذرات هذه العناصر البنية الإلكترونية (*electronic configuration*) ns^2np^5 حيث $n=2,3,4,5,6$ على الترتيب.

لذا فإن عناصر هذه المجموعة تحتاج إلى إلكترون واحد فقط لتكمل مثمنها الإلكتروني ، وهذا ما تستطيع ان تحققه إما عن طريق كسب إلكترون و تشكيل شاردة سالبة (شاردة الهاليد X^-)كما هو الحال في المركبات $NaI,NaBr,NaCl,NaF$ أو عن طريق تشكيل رابطة مشتركة أحادية كما في جزيئات الهالوجينات نفسها على سبيل المثال: F_2 ,Cl_2 , Br_2 , I_2.بالإضافة إلى درجة الأكسدة (-1) و التي تعتبر الأكثر شيوعا لهذه العناصر، فإن هذه العناصر باستثناء الفلور منها تستطيع أن تأخذ درجات الأكسد$+1,+3,+5, +7$ و يعود السبب في عدم قدرة الفلور على أخذ درجات الأكسدة الموجبة إلىكهرسلبيته العالية (يعتبر الفلور العنصر الكثر كهرسلبية على الإطلاق) و لعدم وجود مدارات d في الطبقات الإلكترونية للفلور.

تتناقص الفعالية الكيميائية للهالوجينات بالانتقال من أعلى المجموعة إلى أسفلها، ومن أهم الخواص الكيميائية التي تتغير وفق تلك القاعدة نذكر الكهرسلبية و

القوة المؤكسدة ، إذ يستطيع كل عنصر أن يزيح الذي يليه من مركباته كما هو واضح من المعادلات التالية :

$$2KCl + F_2 \rightarrow 2KF + Cl_2$$
$$2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2$$
$$2KI + Br_2 \rightarrow 2KBr + I_2$$

أما بالنسبة لتناقص الكهرسلبية من الأعلى إلى الأسفل فيظهر بشكل جلي في مركبات هذه العناصر مع الهيدروجين كما هو موضح في المخطط التالي :

ازدياد قطبية الرابطة (ازدياد الطبيعة الشاردية للرابطة)

$$HF\ ,\ HCl\ ,\ HBr\ ,\ HI$$

تناقص قطبية الرابطة (ازدياد الطبيعة المشتركة للرابطة)

أولاً: الكلور و مركباته.

3-1. مقدمة.

الكلور غاز أصفر مخضر، ذو رائحة واخذة ، شديد السمية إذ لاتتجاوز النسبة المسموح بوجودها في الهواء ($0.001mg/l$) و لهذا يجب دائما تحضير الكلور تحت الساحبة. يغلي الكلور في الدرجة $-34C^\circ$ و يتجمد في الدرجة $-101C^\circ$ ، ينحل $3,4$ حجم من الكلور في حجم واحد من الماء في الدرجة $8C^\circ$ ، ويسمى المحلول الناتج عن انحلال الكلور في الماء بماء الكلور، و يمكن أن نلخص عملية انحلال الكلور في الماء بالمعادلة التالية :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + HCl$$

إذ يؤدي الكلور في هذه العملية تفاعل أكسدة و إرجاع ذاتية (*disproportionation*) كما هو واضح أعلاه .

يعتبر الكلور عنصر فعال جداً إذ يتفاعل مع معظم العنـــاصر تقريبـــاً باســـتثناء الأكسجين والآزوت و الكربون .

ينحل الكلور في الدرجات العادية من الحرارة في القلويات حســـب المعـــادلات التالية :

$$Cl_2 + 2KOH \rightarrow KCl + KOCl + H_2O$$
$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$
$$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

أما مع القلويات الحارة فيعطي أملاح الكلورات بدلاً من أملاح الـــهيبوكلوريت ، فمع ماءات الصوديوم مثلاً تتلخص العملية بالتفاعل :

$$6NaOH + 3Cl_2 \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

يتفاعل الكلور مع الهيدروجين مشكلاً كلوريد الهيدروجين وفق المعادلة التاليـــة :

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

كما يمكن تحضير كلوريد الهيدروجين بتسخين حمض الكبريت المركز مع ملـــح كلوريد الصوديوم حسب التفاعل التالي :

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$

يحضر الكلور مخبرياً بأكسدة HCl أو $NaCl$ بواسطة أحد المـــواد المؤكســـدة التالية: $MnO_2 , PbO_2 , KMnO_4 , K_2Cr_2O_7 , KClO_4$

تتم عملية الأكسدة في حال استخدام $NaCl$ بوجود حمض الكبريت. يمكـــن أن نلخص هذه التحولات بالتفاعلات التالية :

$$4HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$
$$2NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Cl_2 + 2NaHSO_4 + 2H_2O$$
$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 2KCl + 7H_2O$$

يحضر الكلور في الصناعة بالتحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم المركز ، و تشرح هذه العملية بالتفاعلات التالية :

يتشرد كلوريد الصوديوم في الماء وفق المعادلة :

$$2NaCl \rightleftarrows 2Na^+ + 2\,Cl^-$$

على المهبط $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

على المصعد $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

في المحلول $2Na^+ + 2OH^- \rightarrow 2NaOH$

3-2 القسم العملي .

3-2-1. المواد و الأدوات اللازمة .

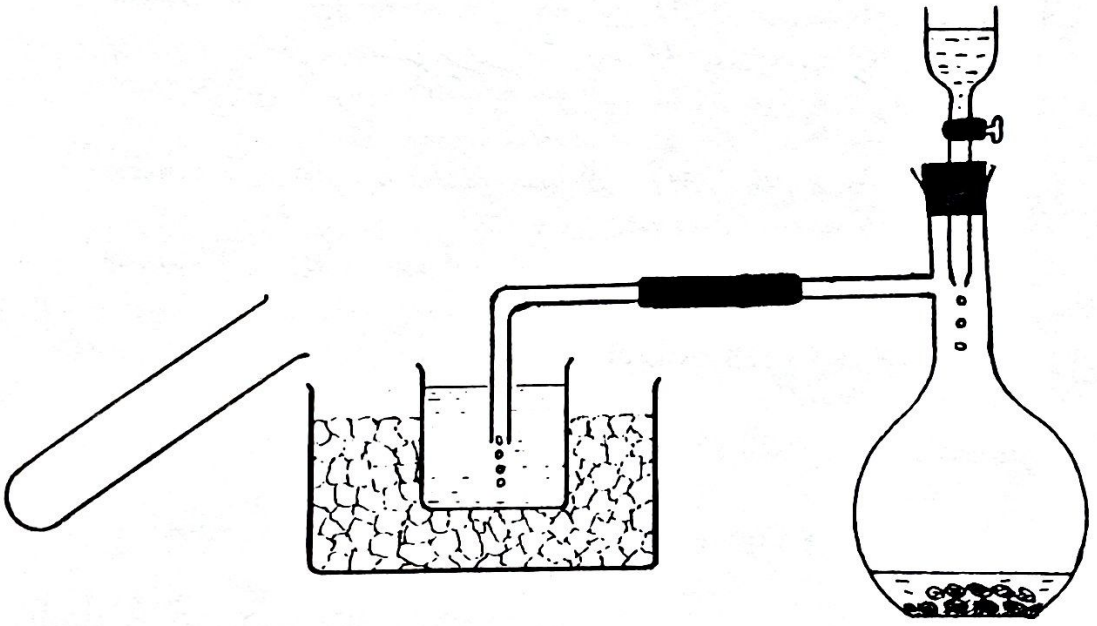
أرلنماير تفريغ ، قمع تنقيط ، قمع شوكي ، وصلة مطاطية ، بيشر ، حوض زجاجي ، بوتقة ، معوجة مع سدادة زجاجية ، بوتقة بورسلان ، حوجلة ، انابيب اختبار ، قضيب زجاجي ، زجاجة ساعة ، صفيحة زجاجية ، حمام رملي ، برمنغنات البوتاسيوم ، حمض كلور الماء المركز ، حمض الكبريت المركز ، هيدروكسيد الصوديوم (10%) هيدروكسيد البوتاسيوم، محلول هيدروكسيد الكالسيوم ، محلول بروميد البوتاسيوم ، محلول يوديد البوتاسيوم، محلول ثيوسلفات الصوديوم ، ملح مور ، ورق عباد الشمس الأزرق، قطع صوديوم ، مسحوق التوتياء ، برادة نحاس ، مغنزيوم ، برادة حديد ، قطع فوسفور أصفر ، مسحوق الأنتموان ، ثيوسيانات البوتاسيوم ، نترات الفضة ، كبريتيد الأمونيوم ، كبريتيد الصوديوم ، نيله ، كبريتات المنغنيز ، كلورات البوتاسيوم ، فوق كلورات البوتاسيوم ، هيبوكلوريت

الكالسيوم ، محلول خلات الرصاص ، أكسيد النحـــاس ، أكســيد النيكــل ، كلوريد المنغنيز ، محلول النشادر المركز و الممدد ، حمض الكـبريت $2N$ ، كربونات الصوديوم ، كلوريد المغـــنزيوم ، كلوريــد الألمنيــوم ، كلوريــد السيليكون ، كلوريد الفوسفور ، كلوريد الحديد ، ثنـــائي اكســيد المنغنــيز ، رباعي كلوريد الكربون، كلوروفورم ، إيتر ، يود صلب ، بارافين، فلوريـــد البوتاسيوم ، حمض الفوسفور .

3-2-2. تحضير الكلور .

تحضير الكلور بتأثير برمنغنات البوتاسيوم على حمض كلور الماء المركــز.

اجمع الجهاز المبين في الشكل /3-1/ .



الشكل /3-1/ تحضير الكلور من تأثير برمنغنات البوتاسيوم على حمض كلور الماء

ضع حوالي $20gr$ من برمنغنات البوتاسيوم في أرلنماير التفريغ و ثبت قمــع التنقيط كما هو مبين في الشكل /3-1/. صب في قمع التنقيط حمض كلـــور الماء المركز. ضع في بيشر ســعة $100ml$ حوالــي $50ml$ مــن محلــول

هيدروكسيد الصوديوم 10% ثم جهز الحوض الذي يحوي مزيج الجليد و الماء و ملح الطعام .

حضر تسع أنابيب اختبار فارغة و جافة .

حضر المحاليل التالية لإجراء التجارب :

- ضع في أنبوب اختبار محلول هيدروكسيد الصوديوم و سخنه بلطف مع الاحتفاظ به حاراً إلى حين قرقرة غاز الكلور فيه .
- ضع في أنبوب اختبار محلول هيدروكسيد الكالسيوم و سخنه بلطف مع الاحتفاظ به حاراً إلى حين قرقرة غاز الكلور فيه .
- أضف إلى أنبوب اختبار حوالي 5ml من محلول بروميد البوتاسيوم
- أضف إلى أنبوب اختبار حوالي 5ml من محلول يوديد البوتاسيوم
- أضف إلى أنبوب اختبار حوالي 3ml من محلول ثيوسلفات الصوديوم .
- أضف إلى أنبوب اختبار حوالي 5ml من محلول ملح مور
- أضف إلى بيشر سعة 100ml حوالي 50ml من الماء .

اغمس نهاية أنبوب الانطلاق في البيشر الذي يحوي محلول هيدروكسيد الصوديوم للتخلص من الكلور الزائد عن التجربة و لتحضير ماء جافيل و لا تخرج نهاية أنبوب الانطلاق من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلا عند الحاجة إلى جمع غاز الكلور .

ابدأ بتنقيط حمض كلور الماء المركز فوق برمنغنات البوتاسيوم قطرة قطرة و ذلك بفواصل منتظمة بحيث تؤمن تياراً منتظماً من غاز الكلور .

قد نحتاج إلى كمية كبيرة نوعاً ما من حمض كلور الماء المركز لإملاء أنابيب الاختبار جميعها بغاز الكلور لذا يفضل في البداية إضافة 30ml من

حمض كلور الماء المركز إلى قمع التنقيط و عند الحاجة يمكن إضافة كمية أخرى من الحمض كافية لاستكمال ما تبقى من التجارب .

يمكن عند الرغبة في الحصول على كلور نقي ، إضافة زجاجتي غسيل بين وعاء التفاعل و أنبوب جمع الغاز ، الأولى تحوي الماء و الثانية تحوي حمض الكبريت المركز .

اجمع غاز الكلور في الأنابيب التسعة الأولى و ذلك بإزاحة الهواء و احتفظ بالأنابيب مغلقة و موجهة إلى الأعلى .

قرقر غاز الكلور في محلول هيدروكسيد الصوديوم الساخن و راقب ما يجري ، اكتب معادلة التفاعل الجاري .

قرقر غاز الكلور في محلول هيدروكسيد الكالسيوم الساخن و راقب ما يجري. اكتب معادلة التفاعل الجاري ، احتفظ أيضاً بالأنبوبين السابقين .

قرقر غاز الكلور في الأنبوب الذي يحوي محلول بروميد البوتاسيوم و في الأنبوب الذي يحوي محلول يوديد البوتاسيوم حتى يتغير اللون. اكتب معادلات التفاعلات الحاصلة .

قرقر غاز الكلور في الأنبوب الذي يحوي ثيوسلفات الصوديوم و راقب ما يجري اكتب معادلة التفاعل الجاري .

قرقر غاز الكلور في الأنبوب الذي يحوي ملح مور وراقب تغير اللون و اكتب معادلة التفاعل .

قرقر غاز الكلور حوالي خمس دقائق في البيشر الذي يحوي الماء و احتفظ بالمحلول و ماء الكلور الناتج لإجراء التجارب اللاحقة .

حال الانتهاء من جمع الغاز اغمر فوهة أنبوب الانطلاق في محلول هيدروكسيد الصوديوم و أوقف تنقيط حمض كلور الماء .

3-2-3. خواص الكلور و تفاعلاته .

أ- خذ أنبوب اختبار مملوء بالكلور، ضع خلفه ورقة بيضاء ، لاحظ لون غاز الكلور. انزع السدادة و ارم في الأنبوب ورقة عباد شمس زرقاء مبللة بالماء. لاحظ تغير لون الورقة إلى الأحمر ثم زوال لونها. كيف يمكن أن تفسر ذلك ؟. سبب تحول ش الذي يخرج الوسط من المحلول

ما هي برأيك التغيرات التي تطرأ على ورقة عباد شمس زرقاء جافة عند وضعها في أنبوب يحتوي غاز الكلور النقي و الجاف تماما ؟.

ب – الخواص المؤكسدة للكلور :

- خذ قليلا من مسحوق الإنتموان و ضعها على قضيب زجاجي و القها في انبوب اختبار يحتوي غاز الكلور . ماذا يحصل ؟ اكتب معادلة التفاعل الجاري .

- خذ قطعة صغيرة من الفوسفور الأصفر في ملعقة احتراق . ادخلها و هي باردة في الانبوب الذي يحوي غاز الكلور. لاحظ ماذا يجري . اكتب معادلة التفاعل الجاري .

- اقتطع قطعة صغيرة من الصوديوم و نظفها بواسطة ورقة صنفرة و ضعها على ملعقة احتراق نظيفة. سخن قطعة الصوديوم بلطف وادخلها في انبوب اختبار يحوي غاز الكلور. راقب ما يجري و اكتب معادلة التفاعل الجاري .

- سخن قليلا من برادة النحاس على ملعقة احتراق وادخلها في انبوب يحوي غاز الكلور ، راقب ما يجري و اكتب معادلة التفاعل الجاري .

- سخن قليلا من برادة الحديد على ملعقة الاحتراق وادخلها في انبوب اختبار يحوي غاز الكلور . راقب ما يجري واكتب معادلة التفاعل الجاري .

- خذ محلول ملح مور واكشف به عن شوارد الحديد الثلاثي و ذلك بإضافة قطرتين أو ثلاثة من محلول ثيوسيانات البوتاسيوم . ماذا تلاحظ ؟ اكتب معادلة التفاعل الجاري .

- خذ الأنبوب الذي يحتوي محلول بروميد البوتاسيوم وراقب ظهور سائل مميز للون البروم فيه بعد أن قرقرت غاز الكلور فيها . في حال عدم ظهور ذلك السائل يمكن اضافة حوالي *1 ml* من رباعي كلوريد الكربون . خض المحلول الذي في الأنبوب جيداً . فسر ما يجري و اكتب معادلات التفاعلات الجارية .

تخلص من الطور المائي العلوي بواسطة ماصة (يجب التعامل بحذر) ثم فرغ محتوى الأنبوب الباقي (طور رابع كلور الكربون مع البروم) في انبوب اختبار يحوي محلول مشبع من يوديد البوتاسيوم . راقب ما يجري واكتب معادلات التفاعلات الجارية .

- اتبع نفس الخطوات السابقة مع الأنبوب الذي يحوي محلول يوديد البوتاسيوم . راقب وفسر ما يجري .

- اكتب معادلة التفاعل الجاري بين ثيوسلفات الصوديوم و الكلور .

ج – تخريب الكلور للمواد العضوية :

ضع قطعة صغيرة من الشمع على ملعقة احتراق. أشعل الشمعة و أدخلها في أنبوب يحوي غاز الكلور. راقب ما يجري و اكتب معادلة التفاعل الجاري .

يتميز الكلور بميله الشديد للهيدروجين ، فهو يستطيع أن يخرب المواد العضوية كالشمع و البترول و التربنتين و كذلك بقية الفحوم الهيدروجينية محولا إياها إلى الكربون ، و مشكلا كلوريد الهيدروجين .

3-2-4. خواص ماء الكلور .

- خذ من البيشر الذي يحوي ماء الكلور بضع مليمترات و اغمس بها ورقة عباد شمس زرقاء و راقب تغير اللون إلى الأحمر ، ثم زوال اللون. كيف تفسر ذلك ؟ .

- ضع في أنبوب اختبار $5ml$ من ماء الكلور ثم أضف إليها كمية من محلول نترات الفضة حتى تشكل الراسب. ما لونه و ماهو ؟. اكتب معادلة التفاعل الجاري .

- أضف إلى أنبوب ثالث يحوي ماء الكلور بضع نقاط من محلول هيدروكسيد الصوديوم ، ثم هز الأنبوب بمحتوياته. علل سبب زوال رائحة ماء الكلور. هل تستطيع بالاعتماد على هذه التجارب تحديد تكوين ماء الكلور ؟.

- خذ أنبوب اختبار و صب فيه $3ml$ من محلول كبريتيد الهيدروجين. أضف إلى المحلول قليلا من ماء الكلور. ماذا تلاحظ ؟. اكتب معادلة التفاعل الجاري .

- جرب تأثير ماء الكلور على كل من المحاليل التالية :

محلول بروميد البوتاسيوم ، محلول يوديد البوتاسيوم ، محلول ملح مور ، ماذا تستنتج بالنسبة لخواص ماء الكلور ؟.

3-2-5. الأملاح الأكسيجينية للكلور .

أ- جرب الفعل القاصر لهيبوكلوريت الصوديوم (ماء جافيل) الذي حصلت عليه وذلك بتأثيره على قطعة نيلة أو قطعة قماش ملونة .

- الخواص المؤكسدة لماء جافيل .

اسكب ثلاث نقاط من كبريتات المنغنيز ، و صب فوقها ثلاث نقاط من محلول هيبوكلوريت الصوديوم. ما هو الراسب المتشكل. انتبه إلى لون الغاز المنطلق و اكتب المعادلات مع التفاعلات النصفية .

ب- الخواص المؤكسدة لكلورات البوتاسيوم .

ضع بلورتين من كلورات البوتاسيوم في وعاء خزفي و صب فوقها نقطتين من حمض الكبريت المركز. كرر نفس الشيء و لكن باستخدام حمض كلور الماء المركز. قارن النتيجتين .

ج- مقارنة الخواص المؤكسدة لأملاح هيبوكلوريت و الكلورات و فوق الكلورات .

اسكب في ثلاثة أنابيب اختبار ثلاث نقاط من محلول يوديد البوتاسيوم ، صب فوقها على الترتيب نقطتان من المحاليل التالية:

هيبوكلوريت الصوديوم ، و في الأنبوب الثاني كلورات البوتاسيوم (أوبلورتان) ، و في الأنبوب الثالث فوق كلورات البوتاسيوم. هل تحدث في الأنابيب الثلاث عملية أكسدة لشاردة اليوديد ؟. هل يفيدنا التفاعل في عملية الكشف عن شاردة اليوديد ؟ .

صب في الأنبوبين اللذين يحويان كلورات البوتاسيوم ، و فوق كلورات البوتاسيوم نقطتان من حمض الكبريت. أين يجري التفاعل؟. رتب الفعل المؤكسد لهذه المركبات .

د- خواص هيبوكلوريت الكالسيوم .

لهيبوكلوريت الكالسيوم أهمية عملية كبيرة (كمادة قاصرة ، و كمادة لامتصاص الغازات ، و مؤكسد رخيص الثمن) و له تسمية أخرى هي المسحوق القاصر و بسبب وجود $Ca(OCl)_2$ دائماً مع $CaCl_2$ يكتب المسحوق القاصر بالشكل $CaCl(OCl)$.

- خذ كمية صغيرة جداً من $CaCl(OCl)$ و أضف لها خمس نقاط ماء و حرك الأنبوب جيداً ، ثم أضف قطعة ملونة أو ورقة عباد الشمس الزرقاء. هل يقوم المسحوق القاصر بفعل القصر ؟ .

- صب $1ml$ من حمض كلور الماء المركز فوق كمية قليلة من المسحوق القاصر. ما هو الغاز المنطلق؟. اكتب معادلة التفاعل .

-صب في أنبوب اختبار نقطتان من محلول خلات الرصاص وضع فوقها قطعة صغيرة من المحلول القاصر (يتشكل أكسيد الرصاص). ما هو الغاز المنطلق ؟ [يكتب المسحوق القاصر في المعادلة بالشكل $Ca(OCl)_2$] .

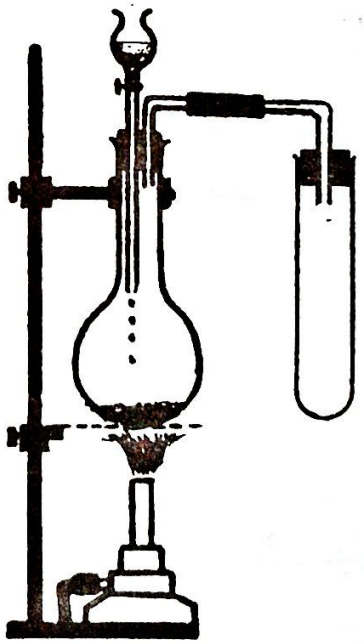
-امزج المسحوق القاصر $(CaOCl_2)$ مع CuO أو NiO وسخن المزيج بحذر شديد. كيف تتأكد من طبيعة الغاز المنطلق ؟ (يحدث تفكك هيبوكلوريت الكالسيوم) .

-حضر هيدروكسيد المنغنيز بتأثير هيدروكسيد الصوديوم على كلوريد المنغنيز، ثم حضر محلول مشبع من الملح القاصر الذي حصلت عليه (عند التحضير). صب عدة نقاط من المحلول المشبع فوق هيدروكسيد المنغنيز (راسب) ماذا يحدث ؟. اكتب معادلة التفاعل (يتشكل MnO_2) .

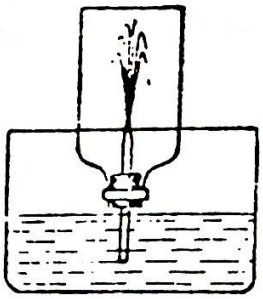
3-2-6- غاز كلوريد الهيدروجين و حمض كلور الماء.

ضع في حوجلة $20gr$ من ملح الطعام كما هو مبين في الشكل /3-2/ يضاف فوق ملح الطعام و على دفعات حمض الكبريت المركز (ذو الكثافة $1.84gr/cm^3$) يجب أن يضاف في البداية بضع قطرات من حمض الكبريت المركز .

اجمع الغاز المنطلق في زجاجة جافة تماماً سعة $50ml$ ثم أحكم إغلاقها بواسطة سدادة يخترقها أنبوب شعري توجه رأسه المؤنفة إلى داخل الزجاجة ثم انقل الزجاجة مع السدادة الحاوية على الأنبوب الشعري و نكسه في حوض يحوي الماء كما هو مبين في الشكل /3-3/ ثم لاحظ كيف يندفع الماء كالنافورة داخل الزجاجة .



الشكل/3-2/



الشكل/3-3/

أ- قرب من فوهة أنبوب الانطلاق ورقة جافة من عباد الشمس الأزرق. ماذا تلاحظ ؟ بلل الورقة و قربها من فوهة أنبوب الانطلاق وسجل

أحمد

ملاحظاتك و مشاهداتك. ما لون و رائحة غاز كلورريد الـــهيدروجين و مـــا مدى قدرته على الانحلال في الماء ؟.

ب-أدخل قضيب زجاجي مبلل بمحلول نشادري مركز في الأنبـــوب الـــذي يحوي غاز كلوريد الهيدروجين. ماذا تلاحظ ؟ .

ج-تأكد من الخاصة الحمضية عند حمض HCl من خـــلال تـــأثيره علـــى المشعرات (*indicators*) .

د-ادرس إمكانية حلول حمض كلور الماء محل أملاح الحموض الضعيفـــة. يمكن تجريب ذلك على كربونات الصوديوم. اكتب معادلة التفاعل .

ه-ما هو تأثير كل من حمض كلور الماء الممدد و المركز على النحـــاس و الحديد و التوتياء؟. اكتب معادلات التفاعل .

و-أضف $5ml$ من محلول نترات الفضة إلى $2ml$ من حمض كلور المـــاء الممدد. ما لون الراسب المتشكل ؟.أبن (*decant*) الرشاحة و أضـــف إلـــى الراسب محلول النشادر الممدد. هل يذوب الراسب ؟ .

3-2-7. أملاح الكلوريد .

أ-جرب فعل الماء على الكلوريدات .

زن $0.1gr$ من كلوريد الصوديوم و المغـــنزيوم و الألمنيـــوم و الســـيليكون والفوسفور ، و ضعها في أنابيب منفصلة. صب فوقـــها $1ml$ مـــن المـــاء المقطر وخض الأنابيب جيداً. بين ما هو تأثير كل من المحاليل الناتجة علـــى المشعرات. سجل نتائجك .

ب- إرجاع كلوريدات المعادن .

أدخل في انبوب اختبار من ثلاث إلى أربع نقاط من محلولي يوديد و بروميد البوتاسيوم وصب فوقها على الترتيب ثلاث نقاط مـــن أي محـــل عضـــوي.

ثالثاً : اليود .

3-5. مقدمة .

اليود مادة صلبة في الشروط العادية و له رائحة مميزة ، شديد السمية. يتصعد في الدرجة العادية من الحرارة ، لذا يحفظ في أمكنة باردة و في زجاجات معتمة. ينحل اليود بشكل ضعيف في الماء ففي الدرجة $20C^o$ ينحل $0.3gr$ فقط في ليتر من الماء ، بينما يزداد انحلاله بشدة بوجود يوديد البوتاسيوم ، و يعزى السبب في ذلك إلى تشكل المركب المعقد KI_3 في المحلول المائي المركز لـ KI و ذلك وفق المعادلة التالية :

$$KI + I_2 \rightarrow KI_3$$

ينحل اليود بشكل جيد في المحلات العضوية مثـــل C_2H_5OH , CH_3OH $(CH_3)_2CO$, $(C_2H_5)_2O$ ويكون لمحاليل اليود في هذه المركبات لون أســـمر داكن أما في المحلات CCl_4 , CS_2 , $CHCl_3$ لون بنفسجي .

يتفاعل اليود بشكل مباشرمع عدد من المعادن و اللامعادن ويمكن الحصول علـى يوديد الهيدرجين بطريقة مشـــابهة تمامـــاً لطريقـــة الحصـــول علـــى بروميـــد الهيدرجين:

$$PI_3 + 3H_2O \rightarrow 3HI + H_3PO_3$$

حيث يتعذر الحصول على HI بتاثير حمض الكبريت على يوديد الصوديـــوم و ذلك لكون يوديد الهيدرجين مرجع قوي يتأكسد لحظة تشكله بحمـــض الكـــبريت وفق المعادلة التالية :

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

يحضر اليود مخبرياً بأكسدة شوارد اليوديد بثاني أكسيد المنغنيز ووجود حمـــض الكبريت المركز ، وذلك وفق المعادلة التالية :

$$2KI + MnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$$

3-6. القسم العملي

3-6-1. المواد و الأدوات اللازمة .

بيشر ، زجاجة ساعة ، هاون ، صفيحة زجاجية ، أنابيب اختبار ، بوتقة خزفيـــة يوديد البوتاسيوم، ثنائي أكسيد المنغنيز ، حمض كبريت مركز ، يـــود صلـــب ، كلوروفورم ، رابع كلور الكربون ، إيتر ، ثيوســـلفات الصوديـــوم ، توتيـــاء ، فلوريد البوتاسيوم ، بارافين ، محلول مشبع لحمض الفوســـفور ، ورقـــة عبـــاد الشمس الزرقاء ، بروميد البوتاسيوم .

3-6-2. تحضير اليود .

امزج $2gr$ من يوديد البوتاسيوم مع $2gr$ من ثنائي أكسيد المنغنيز و ذلك بعد طحن كل منهما على حدة في هاون وضع المزيج في بيشر ثم أضف إلى المزيج $1,5Cm^3$ من حمض الكبريت المركز (ذو الكثافة $1.84g/cm^3$) غط البيشر بزجاجة ساعة كبيرة تحوي على قطع ثلج وسخن المزيج بلطف باستعمال لهب ضعيف. ما لون بخار اليود ؟. يتجمع اليود على السطح البارد للساعة. اكتب معادلة التفاعل واجمع اليود في زجاجة ساعة ، و بعد أن يجف في جو الغرفة احفظه في قنينة .

3-6-3. خواص اليود .

أ-تأثير الحرارة .

ضع بلورتان من اليود في أنبوب اختبار وسخن الأنبوب و هو بشكل أفقي. ماذا يتشكل على جدران الأنبوب ؟. فسر ذلك .

ب-جرب ذوبان اليود في الماء. خذ ثلاث بلورات من اليود و أضفها إلى أنبوب يحوي 10 مل ماء وخض الأنبوب جيداً و بقوة. ماذا تلاحظ ؟ .

ج-جرب ذوبان اليود في يوديد البوتاسيوم .

د-حضر ثلاث أنابيب و اسكب في كل منها على التوالي: $2ml$ من الكلوروفورم ، $2ml$ من رابع كلور الكربون ، $2ml$ من الأثير وأضف لها جميعها بلورة من اليود. خض الأنابيب جيداً سجل ألوان المحاليل .

ص-أضف ثلاث بلورات من ثيوسلفات الصوديوم إلى اليود السائل. قارن النتيجة التي حصلت عليها مع النتائج التي حصلت عليها من تفاعل ثيوسلفات الصوديوم مع البروم و الكلور ؟ .

ض-تأثير اليود على المعادن .

الفصل الثالث
الأوكسجين

1.3. مقدمة:

تحوي القشرة الأرضية على الأوكسجين بنسبة 47% وزناً، و المحيطات على 89%، ويشكل الأوكسجين 20.95% من حجم الهواء، فهو يدخل في تركيب الماء و الفلزات و النباتات و الحيوانات و كل كائن حي.

يوجد الأوكسجين في الطبيعة على شكل جزيئة ثنائية الذرة O_2 وهي جزيئة ذات خواص بارا مغناطيسية، لأنها تحتوي على إلكترونين فرديين على المدار المعاكس للارتباط π^* $(\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_p^2\pi_p^4\pi_p^{*2}\sigma_p^{*0})$.

رتبة الرابطة تساوي 2 لهذا تعد جزيئة الأوكسجين ثابتة (طاقة الرابطة 117Kcal/mol)، ولكي تتفكك إلى ذرات يجب تسخينها إلى ما فوق الدرجة 2000°C، أو بتمرير شرارة كهربائية في وعاء يحوي غاز الأوكسجين تحت ضغط منخفض يساوي 1mm.Hg.

الأوكسجين الذري جسم مؤكسد أقوى بكثير من الأوكسجين الجزيئي.

2.3. تحضير الأوكسجين:

يحضر الأوكسجين صناعياً بتقطير الهواء تقطيراً مجزأ بعد تمييعه حيث يتبخر النتروجين بالدرجة (-195°c) ويبقى الأوكسجين سائلاً عند الدرجة (-183°c) مع بقية من غاز الأرغون لأن درجة غليانه مقاربة للأوكسجين(-186°c).

يحضر الأوكسجين مخبرياً طرق عدة:

1- من تفكك أكسيد الزئبق:

$$2HgO \xrightarrow{\Delta} 2Hg + O_2$$

2- من تفكك الماء الأوكسجيني بوجود وسيط من ثنائي أكسيد المنغنيز MnO_2:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O + O_2$$

الوسط القلوي يزيد من هذا التفكك.

3- التفكك الحراري للنترات:

$$2KNO_3 \xrightarrow{\Delta} 2KNO_2 + O_2$$

4- التفكك الحراري لكلورات البوتاسيوم بوجود وسيط من ثنائي أكسيد المنغنيز وهي الطريقة الأكثر استخداماً:

$$2KClO_3 \xrightarrow[\Delta]{MnO_2} 2KCl+3O_2$$

3.3. خواص الأوكسجين:

الأوكسجين غاز عديم اللون والرائحة. أثقل من الهواء بقليل، يذوب بكميات محدودة في الماء (يذيب 100 حجم ماء في الدرجة صفر المئوية 4.9 حجماً من الأوكسجين وفي الدرجة 20^oc 2.1 حجماً)، ذائبية الأوكسجين في الماء تعطي سبب الحياة للأسماك والأشنيات في مياه البحار والأنهار والبحيرات، آلية ذوبان الأوكسجين في الماء هي التبعثر، حيث تتوضع جزيئات الغاز في الفراغات الموجودة بين جزيئات الماء، وترتبط هذه الجزيئات مع الماء بروابط ضعيفة من نوع فاندرفالس، لذلك تتناقص انحلالية الأوكسجين في الماء بزيادة درجة الحرارة، ويمكن طرد الأوكسجين تماماً من الماء عند الغليان ويسمى الماء في هذه الحالة ماءً خالياً من الأوكسجين.

تتعلق فعالية الأوكسجين بدرجة الحرارة، ففي الدرجات المرتفعة من الحرارة يكون كبير الفعالية، يتفاعل الأوكسجين مع العناصر الأخرى بتفاعل ناشر للحرارة:

$$2Ca + O_2 \longrightarrow 2CaO \quad \Delta H=-303.8\ KCal/mol$$

$$4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3 \quad \Delta H=-800.6\ KCal/mol$$

$$Si+O_2 \longrightarrow SiO_2 \quad \Delta H=-210.8\ KCal/mol$$

$$4P+5O_2 \longrightarrow P_4O_{10} \quad \Delta H=-720\ KCal/mol$$

لا يتفاعل بسهولة مع النتروجين و الهالوجينات بشكل مباشر.

مكتبة A to Z

4.3. الأكاسيد النظامية أو العادية :

هي المركبات التي يأخذ فيها الأوكسجين رقم الأكسدة (2-) بحيث يساهم الأوكسجين بإلكترونين مع العناصر الأخرى. مع أن الأوكسجين شديد الكهرسلبية فإنه لا يشكل الشاردة O^{-2} إلا مع العناصر شديدة الكهرجابية ففي معظم مركباته يرتبط بصورة مشتركة أو يستقبل زوجا إلكترونيا من ذرة مانحة برابطة تساندية (يبقى رقم أكسدته 2-).

تختلف طبيعة هذه الأكاسيد بالانتقال في الجدول الدوري من اليسار إلى اليمين بشكل تدريجي من أكاسيد قاعدية إلى مترددة إلى حمضية لنأخذ على سبيل المثال أكاسيد عناصر الدور الثالث:

العنصر	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
الأكسيد	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
الخواص	قلوي قوي	قلوي ضعيف	مذبذب	حمضي ضعيف	حمضي متوسط	حمضي قوي	حمضي قوي

وتظهر هذه الخواص عند تفاعل هذه الأكاسيد مع الماء، فالأكاسيد القلوية تعطي هيدروكسيدات (قلوي) عند تفاعلها مع الماء:

$$Na_2O + H_2O \longrightarrow 2NaOH$$

أما الأكاسيد الحمضية فإنها تعطي حموض:

$$P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$$

أما الأكاسيد المترددة فلا تتفاعل مع الماء، لكن يمكن إظهار هذه الخاصة بأنها تتفاعل مع الحموض و القواعد:

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

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

الومينات الصوديوم

مكتبة A to Z

5.3. العمل المخبري:

1.5.3. المواد والأدوات المستخدمة:

محلول كلوريد الألمنيوم (0.5)،محلول حمض كلور الماء (0.5)،محلول هيدروكسيد الصوديوم 30%.

سلك حديد، شريط مغنيزيوم، قطع فحم، ثنائي أكسيد المنغنيز MnO_2 ، كلورات البوتاسيوم $KClO_3$، زهر الكبريت S، أكسيد ألمنيوم Al_2O_3، أكسيد الباريوم BaO، أكسيد الكالسيوم CaO، أكسيد النحاس CuO، أكسيد الرصاص PbO، أكسيد الرصاص PbO، أكسيد التوتياء ZnO، ورق عباد الشمس.

أنابيب اختبار، حوض مائي، أنابيب توصيل زجاجية، ملعقة مخبرية، أنبوب زجاجي سميك أو دورق مخروطي سعة 100ml لتسخين كلورات البوتاسيوم، حامل معدني، ماسك، زجاجات ساعة.

$KClO_3 \xrightarrow[MnO_2]{D} KCl + O_2$

2.5.3. تحضير الأكسجين:

1- زن حوالي 12g من كلورات البوتاسيوم $KClO_3$ الصلبة وحوالي 3g من ثنائي أكسيد المنغنيز MnO_2 النقي واسحق كُلاً منهما على حدة ثم اخلطهما بشكل جيد.

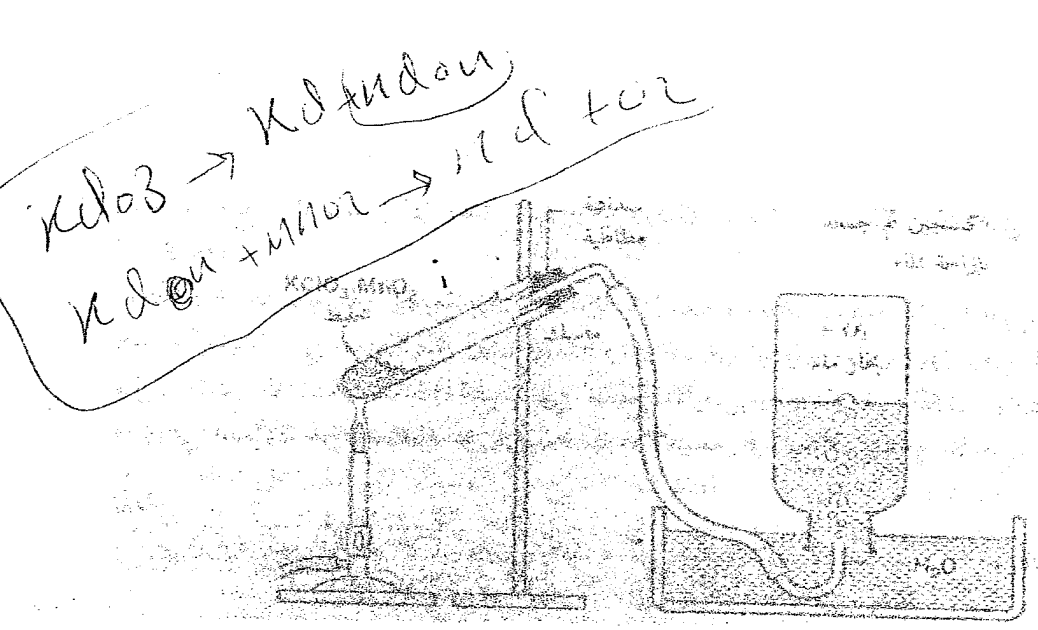
2- خذ قليلاً من الخليط في أنبوب اختبار (يجب أن يكون جافاً تماماً) وسخن بلطف وتأكد من عدم حدوث شرارة أو انفجار.

3- ضع الخليط في أنبوب اختبار سميك (يجب أن يكون جافاً تماماً) وأغلق الأنبوبة بسدادة تمر منها أنبوبة انطلاق ذات نهاية معكوفة كما في الشكل (3.1).

4- سخن بلطف مع تحريك اللهب على جدار الأنبوب المحتوي على الخليط واجمع الغاز باستخدام أنابيب مملوءة بالماء ونكسها فيرتفع الغاز بإزاحة الماء واترك في أحد الأنابيب قليلاً من الماء مع غاز الأوكسجين.

5- عند تمام ملء الأنابيب المطلوبة بالأوكسجين، أوقف التسخين وارفع طرف أنبوبة الانطلاق من الحوض المائي حتى لا يعود ماء الحوض إلى وعاء التفاعل الساخن فينكسر.

A to Z مكتبة



الشكل (3.1): جهاز تحضير الاوكسجين

3.5.3. دراسة خواص الأكسجين:

1- لاحظ لون غاز الأوكسجين ورائحته (إذا كان نقيا فليس له لون ولا رائحة) .

2- خذ أحد أنابيب الأوكسجين الحاوية على قليل من الماء وأضف إليه ورق عباد الشمس وأغلقها ورجها، هل تغير لون ورق عباد الشمس؟ ماذا تستنتج ؟

3- سخن قطعة فحم ممسوكة بملقط حتى الاحمرار على اللهب ثم أدخلها في أحد الأنابيب المملوءة بالأكسجين ولاحظ شدة الاحتراق ، وبعد انتهاء الاحتراق أضف قليلاً من قطرات الماء وبعض قطرات محلول عباد الشمس-لاحظ اللون وسجل مشاهداتك واكتب معادلات التفاعل .

4- بلل طرف أنبوب زجاجي بالماء واغمسه في زهر الكبريت ليعلق به بعض الكبريت ثم أشعل هذا الكبريت على اللهب الخفيف واغمسه بسرعة في أنبوب مملوء بالأكسجين ولاحظ اللهب الأزرق، أضف قليلاً من الماء وبعض قطرات محلول عباد الشمس وسجل مشاهداتك واكتب معادلات التفاعل .

5- لف سلك حديد حول قضيب زجاجي وسخن على اللهب حتى الاحمرار ثم أدخله في أنبوب مملوء بالأوكسجين-لاحظ زيادة توهج الحديد ، ثم أضف قليلاً من الماء وبعض قطرات محلول عباد الشمس وسجل مشاهداتك واكتب معادلات التفاعل .

6- لف شريطاً من الماغنيسيوم حول قضيب زجاجي وسخنه على لهب حتى الاحمرار ثم أدخله في أنبوب مملوء بالأوكسجين-لاحظ الوهج (لا تطل النظر إليه

لأنه ضار بالعين)–أضف قليلاً من الماء وقطرات من محلول عباد الشمس وسجل مشاهداتك واكتب معادلات التفاعل .

4.5.3. دراسة خواص الأكاسيد

1.4.5.3. تفاعل الأكاسيد مع الماء :

باستخدام زجاجات ساعة، اختبر تفاعل الأكاسيد المتوفرة في المختبر مع الماء المقطر بإضافة حوالي 2ml من الماء المقطر على قليل من الأكسيد، ثم اختبر المحلول الناتج بواسطة ورق عباد الشمس وسجل مشاهداتك، اكتب معادلات التفاعل.

2.3.5.3. تفاعل الأكاسيد مع الحموض:

ضع حوالي 0.1g من كل من الأكاسيد المتوافرة في المختبر في أنابيب اختبار منفصلة وصب عليها حوالي 2ml حمض كلور الماء 2M، إذا لم يتم التفاعل على البارد سخن وسجل مشاهداتك، اكتب معادلات التفاعل.

3.3.5.3. تفاعل الأكاسيد مع القلويات:

ضع حوالي 0.1g من كل من الأكاسيد المتوافرة في المختبر في أنابيب اختبار منفصلة وصب عليها حوالي 2ml محلول هيدروكسيد الصوديوم 30%، إذا لم يتم التفاعل على البارد سخن وسجل مشاهداتك، اكتب معادلات التفاعل.

ملاحظة:

إذا لم يتفاعل أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 مع الحموض و القلويات (أكسيد مذبذب ومقاوم). نحضر هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$، وذلك بإضافة ماءات الأمونيوم الممددة على محلول يحتوي الشاردة Al^{+3}. ثم ندرس الخواص المذبذبة لهيدروكسيد الألمنيوم، بتفاعله مع الحموض والقلويات.

$NH_4OH + Al^{+3} \rightarrow Al(OH)_3$

A to Z مكتبة

أسئلة وتمارين

1. عدد طرق تحضير الأوكسجين مخبرياً مع كتابة المعادلات.
2. ما هو دور MnO_2 في تحضير الأوكسجين من تفكك كلورات البوتاسيوم.
3. أملأ الجدول التالي بحيث يكون العنصر من الدور الثالث ومرتبة بحسب تزايد العدد الذري.

خواص الوسط	تفاعل أكسيد العنصر مع الماء	صيغة أكسيد العنصر بأعلى درجة أكسدة	عنصر من الدور الثالث

4. احسب وزن كلورات البوتاسيوم اللازم لتحضير 3 لتر من الأوكسجين بالشرطين النظاميين.
5. اعطي أمثلة لمركبات الأوكسجين بمختلف درجات الأكسدة مع تسميتها.

مكتبة A to Z

6. علل ما يلي:

أ. أن الأوكسجين يشكل مركبات تحتوي على شوارد من الشكل O_2^{-n} أو المجموعة -(O-O)-.

ب. تسمى أملاح فوق أكسيد الهيدروجين الذي يمتلك خواص حمضية بفوق الأكاسيد .

ت. فوق الأكاسيد مركبات الأوكسجين بدرجة أكسدة (1−)لا تحتوي الشاردة O^{-1}.

ث. الأكاسيد التي لا تذوب في الماء لا تتمتع دائماً بخواص مذبذبة.

ج. لا يتفاعل Al_2O_3 مع الحموض والأسس إلا إذا كان محضر حديثاً.

ح. السيليكا SiO_2 تتفاعل مع القلويات ولا تتفاعل مع الحموض.

مكتبة A to Z

الفصل الرابع
فوق الأكاسيد
وفوق أكسيد الهيدروجين

1.4. مقدمة :

يكون الأوكسجين في مركبات فوق الأكاسيد بدرجة أكسدة (1-)، تتشكل هذه المركبات بشكل رئيس مع عناصر المجموعة الأولى والثانية باستثناء البيريليوم، كما تتشكل مع بعض العناصر الانتقالية والهيدروجين (الماء الأوكسجيني) ومع بعض الأحماض. تحتوي هذه المركبات على الأيون O_2^{2-} (ليس هناك أيون O^{1-}) وتحضر إما من فعل الأوكسجين على العناصر أو من فعل الماء الأوكسجيني على الهيدروكسيدات. أهم هذه المركبات، فوق أكسيد الهيدروجين الذي يسمى بالماء الأوكسجيني.

يتشكل الماء الأوكسجيني كمركب انتقالي لدى حرق الهيدروجين، لكن نظراً لارتفاع درجة حرارة لهب احتراق الهيدروجين يتفكك الماء الأوكسجيني فور تشكله إلى ماء و الأكسجين، تم إثبات ذلك بتوجيه لهب الهيدروجين المحترق على قطعة من الثلج تم ملاحظة آثار من الماء الأوكسجيني على الجليد، يتشكل أيضاً من تأثير الهيدروجين الذري على الأوكسجين.

2.4. تحضير الماء الأوكسجيني:

يحضر الماء الأوكسجيني صناعياً طرق عدة منها:

1.2.4. التحليل الكهربائي لكبريتات الأمونيوم الحامضية NH_4HSO_4:

يتشكل على القطب الموجب بيروكسو ثنائي كبريتات الأمونيوم الحامضية الذي يتميأ بتفاعله مع الماء لإعطاء الماء الأوكسجيني و كبريتات الأمونيوم الحامضية NH_4HSO_4 من جديد:

$$2HSO^-_4 \longrightarrow S_2O_8^{-2} + 2H^+ + 2e$$

A to Z مكتبة

$$S_2O_8^{2-}+2H_2O \longrightarrow 2HSO_4^-+H_2O_2$$

2.2.4. من أكسدة ايزوبروباتول:

$$CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3+O_2 \longrightarrow CH_3COCH_3+H_2O_2$$

أما مخبرياً فيحضر من فعل حمض الكبريت المخفف و البارد على فوق أكسيد الباريوم:

$$BaO_2+H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2O_2$$

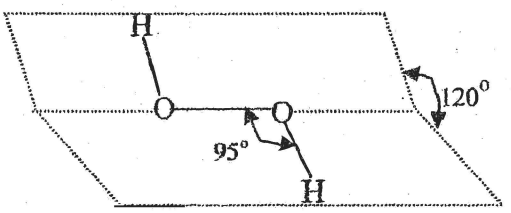
3.4. خواص الماء الأكسجيني:

الماء الأكسجيني النقي سائل عديم اللون لزج القوام لاحتوائه على روابط هيدروجينيه كثافته $1.45\ gr/cm^3$ يغلي في الدرجة 152.1^oc ويتجمد في الدرجة - 0.48^oc قليل الثبات يتفكك مع انتشار كمية كبيرة من الطاقة:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2+197.5KJ$$

محاليله المائية أكثر ثباتاً، يمكن حفظها لفترات طويلة في أوان عاتمة، وفي أماكن باردة، تتفكك محاليله المائية ببطء، يتسرع هذا التفكك بالتسخين أو بوجود وسيط مثل ثنائي أوكسيد المنغنيز MnO_2 أو بوجود معدن الحديد أو المنغنيز. في لحظة التفكك يتشكل الماء والأوكسجين الذري الأكثر فعالية من الجزيئي لهذا يعد الماء الأكسجيني مادة قاصرة للألوان.

يوضح الشكل الآتي البنية الفراغية لجزيئة H_2O_2:



نلاحظ من هذا الشكل أنها جزيئة غير خطية، لذلك تعد جزيئة قطبية بعزم يساوي (μ=2.13D)، وقطبيتها أكبر من قطبية جزيئة الماء H_2O، ويعود ذلك إلى أن استقطابية المجموعة (-O-O-) أكبر من استقطابية ذرة الأوكسجين في جزيئة H_2O لذلك يتأين الماء الاوكسجيني في المحاليل المائية بشكل أفضل من الماء نفسه :

$$H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+ \quad Ka_1 = 1.4.10^{-12}$$

$$HO^-_2 \rightleftharpoons O_2^{-2} + H^+ \quad Ka_2 = \text{مهمل}$$

عملياً لا تتم المرحلة الثانية من التأين لأن ثابت تأين الماء أكبر من ثابت تأين المرحلة الثانية لكن إضافة قلوي إلى المحلول يزيح التوازن إلى اليمين فيسمح للمرحلة الثانية أن تتم.

لهذا يملك الماء الاوكسجيني خواص حمضية ضعيفة فيتفاعل مع القلويات معطياً أملاح فوق أكاسيد مثلا:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow BaO_2 + H_2O$$

رقم أكسدة الأوكسجين في الماء الأوكسجيني يبلغ (1-)، وهو رقم أكسدة متوسط بين رقم الأكسدة للأوكسجين في الماء (2-)، ورقم أكسدة الأوكسجين الحر (0)، لهذا يتمتع بخواص مؤكسدة ومرجعة كما توضح المعادلات النصفية الآتية:

في وسط حمضي:

مؤكسد $\quad H_2O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O \quad e^0 = +1.77v$

مرجع $\quad H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e \quad e^0 = -0.68v$

في وسط قلوي:

مؤكسد $\quad H_2O_2 + 2e \rightleftharpoons 2OH^- \quad e^0 = +0.88v$

مرجع $\quad H_2O_2 + 2OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O + 2e \quad e^0 = -0.076v$

مكتبة A to Z

من قيم كمونات المساري القياسية نلاحظ أن القوة المؤكسدة والمرجعة للماء الأوكسجيني تكون أكبر في الوسط الحمضي.

كمثال على التفاعلات التي يدخل فيها الماء الأوكسجيني كمؤكسد:

$$KNO_2 + H_2O_2 \longrightarrow KNO_3 + H_2O$$

$$2KI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2KOH$$

وكمثال على التفاعلات التي يدخل فيها كمرجع:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

يستخدم الماء الأكسجيني في تبييض الثياب و الفرو و كمعقم في الطب (محلول 3%)كما يستخدم في تعقيم الأغذية (في التعليب) وفي تعقيم البذور قبل زراعتها (في الزراعة).

مكتبة A to Z

4.4. العمل المخبري:

1.4.4. المواد والأدوات المستخدمة:

محلول يوديد البوتاسيوم (0.5N)، محلول كبريتيد الصوديوم أو الأمونيوم (0.5N)، محلول كربونات الصوديوم (0.5N)، محلول برمنغنات البوتاسيوم (0.1N)، محلول كلوريد الحديد (III) (0.5N)، محلول خلات الرصاص (0.5N)، محلول نترات الفضة الممددة.

محلول حمض كبريت (2N)، محلول هيدروكسيد الصوديوم (2N)، محلول مشبع من هيدروكسيد الباريوم، محلول نشادر (2N)، ماء أوكسجيني 20% حجماً، ورق عباد الشمس.

ثنائي أكسيدُ المنغنيز، فوق أكسيد الصوديوم، فوق أكسيد الباريوم.

أنابيب اختبار، كأس كيميائي سعة 250ml.

2.4.4. تفاعلات فوق الأكاسيد:

1- ضع قليلا من Na_2O_2 في أنبوب اختبار جاف ثم أضف إليها قطرات عدة من الماء المقطر واختبر الغاز الناتج (O_2) بواسطة عود ثقاب مشتعل ، اختبر المحلول بورق عباد الشمس ، اكتب معادلة التفاعل .

2- ضع حوالي 2ml من H_2O_2 في أنبوب اختبار وأضف قليلاً من MnO_2 واختبر الغاز الناتج بواسطة عود ثقاب مشتعل ، سجل مشاهداتك واكتب معادلة التفاعل .

3.4.4. تحضير الماء الأكسجيني:

1- خذ 20ml من محلول حمض الكبريت 2N في كأس كيميائي.

2- برد المحلول بشكل جيد بوضع الكأس في حوض يحتوي ماء وثلج.

3- زن حوالي 5g من فوق أكسيد الباريوم المميه (أو 3g فوق أكسيد الباريوم اللامائي)، وضعه في كأس كيميائي سعة 250ml.

4- بلل فوق الأكسيد ببضع قطرات من الماء(أضف 5ml ماء في حال استخدام فوق أكسيد الباريوم اللامائي).

5- أضف على دفعات الحمض المبرد مع التحريك المستمر والتبريد إذا لاحظنا ارتفاعاً في درجة الحرارة. بعد الانتهاء من إضافة الحمض يجب التأكد من أن المحلول ضعيف الحموضة.

6- اترك الناتج بضع دقائق حتى يستقر الراسب.

7- افصل الراسب عن الرشاحة بالإبانة.

الرشاحة عبارة عن محلول ممدد للماء الأوكسجيني. يحفظ لإجراء بعض التجارب لاحقاً. اكتب معادلة التفاعل.

4.4.4. دراسة خواص الماء الأوكسجيني:

1.4.4.4. تفكك الماء الأوكسجيني وفعله القاصر:

أولاً: تأثير طبيعة الوسط على تفكك الماء الأوكسجيني:

1- ضع في كأس كيميائي سعة 250ml حوالي 200ml ماء وسخن على حمام مائي أو على لهب ضعيف، إلى الدرجة 50-60°c.

2- خذ ثلاثة أنابيب اختبار وضع في كل منها حوالي 5ml من محلول الماء الأوكسجيني قوته 20% حجماً.

3- أضف إلى الأنبوب الأول بضع قطرات من محلول حمض الكبريت الممدد 2N، وعلق في المحلول ورقة عباد الشمس. أضف إلى الأنبوب الثاني بضع قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم 2N، وعلق في المحلول ورقة عباد الشمس. أترك الأنبوب الثالث معتدلاً، وعلق في المحلول ورقة عباد الشمس.

4- ضع الأنابيب الثلاثة في الماء الدافئ (50-60°c) في وقت واحد. راقب ما يحدث. سجل ملاحظاتك.

ثانياً: تأثير الوسيط على تفكك الماء الأوكسجيني:

1- خذ أنبوب اختبار وضع فيه حوالي 5ml من محلول الماء الأوكسجيني قوته 20% حجماً.

2- أضف بضع قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم 2N إلى أن يصبح المحلول قلوياً.

3- أضف كمية ضئيلة من مسحوق ثنائي أكسيد المنغنيز MnO_2. ماذا تلاحظ؟ قرب من فوهة الأنبوب عود ثقاب على وشك الانطفاء. ماذا تلاحظ.

2.4.4.4. الخواص المؤكسدة للماء الأوكسجيني:

أولاً: أكسدة كبريتيد الرصاص:

1- ضع في أنبوب اختبار حوالي 2ml من محلول نترات أو خلات الرصاص.

2- أضف إليه حوالي 2ml من محلول كبريتيد الصوديوم أو الأمونيوم.

3- سخن بلطف إلى أن يتشكل راسب أسود.

4- افصل الرشاحة عن الراسب بالإبانة.

5- اضف إلى الراسب الأسود حوالي 2ml من محلول الماء الأوكسجيني قوته 20% حجماً، اتركه قليلاً، (سخن قليلاً إذا لم يحدث تغير). ماذا يحدث. اكتب التفاعلات التي تحدث وعدلها بطريقة المعادلات النصفية.

ثانياً: أكسدة شاردة اليوديد:

1- ضع حوالي 2ml من محلول يوديد البوتاسيوم في أنبوب اختبار.

2- أضف حجماً مماثلاً من حمض الكبريت الممدد.

3- اضف بضع قطرات من محلول الماء الأوكسجيني قوته 20% حجماً. ماذا تلاحظ؟ اكتب التفاعلات التي تحدث وعدلها بطريقة المعادلات النصفية.

ثالثاً: أعد تجربة أكسدة شاردة اليوديد باستخدام محلول الماء الأوكسجيني الذي حضرته.

3.4.4.4. الخواص المرجعة للماء الأوكسجيني:

أولاً: إرجاع شاردة الفضة:

1- ضع في أنبوب اختبار حوالي 2ml من محلول نترات الفضة.

2- أضف محلول الأمونيا الممدد نقطة فنقطة حتى انحلال الراسب الذي يتشكل.

3- أضف محلول الماء الأوكسجيني قوته 20% حجماً نقطة فنقطة حتى تحرر معدن الفضة.

4- افحص الغاز المنطلق بعود ثقاب على وشك الانطفاء. ما هو هذا الغاز؟ اكتب التفاعلات التي تحدث وعدلها بطريقة المعادلات النصفية.

الفصل الخامس

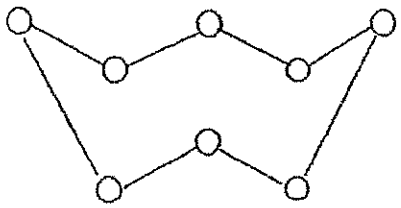
الكبريت

1.5. مقدمة:

تبلغ نسبة الكبريت في القشرة الأرضية 0.01%، يوجد الكبريت في الحالة الحرة في باطن الأرض، أو على شكل مركبات، من أهمها الكبريتيدات مثل (ZnS البلند)، (PbS الغالين) (FeS_2 البيريت) و $FeCuS_2$ وهي الفلزات المستخدمة للحصول على المعادن المرتبطة بالكبريت، كذلك يوجد الكبريت على شكل كبريتات أهمها كبريتات الكالسيوم المائية ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ الجص)، كما يوجد في النفط و الغاز الطبيعي.

للكبريت أشكال تآصلية عدة، والشكل التآصلي الثابت بدرجة حرارة الغرفة هو الكبريت المعيني، والذي يرمز له بالشكل α(a=b=c) والزوايا تختلف عن 90^o، و نحصل على هذا الشكل من إذابة الكبريت بثنائي كبريت الكربون CS_2، ثم يترك المحلول كي يتبخر فنحصل على بلورات صفراء ثمانية الوجوه، كثافة الكبريت في هذا الشكل $2.06g/cm^3$ ودرجة انصهاره 112.8^oC، يبقى هذا الشكل للكبريت ثابتاً حتى الدرجة 95.5^oC حيث يتحول بعدها إلى شكل آخر وهو الكبريت الموشوري (أحادي الميل)($a \neq b \neq c$,$\gamma=\alpha=90^o$ و$\beta \neq 90^o$) يرافق هذا التحول انتشار كمية صغيرة من الحرارة(0.1 kcal/mol) ونقصان صغير في الحجم، نحصل على هذا الشكل بصهر الكبريت ثم تركه يبرد فنلاحظ تشكل بلورات ابرية صفراء ذات شكل موشوري كثافة هذا الشكل $1.96g/cm^3$ وينصهر في الدرجة 119^oC.

وقد تبين من تعيين الوزن الجزيئي للكبريت في كلا الشكلين أن كل جزيء يتألف من ثماني ذرات S_8 و تأخذ هذه الجزيئة شكلاً حلقياً ترتبط الذرات فيما بينها بروابط مشتركة، طول الرابطة فيها $2.21\mathring{A}$ و الزاوية بين كل رابطتين 105.4^o كما هو موضح في الشكل الآتي:



حلقة الكبريت ثماني الذرة

ترتبط الجزئيات فيما بينها في البنية البلورية بروابط ضعيفة من نوع فاندرفالس لذلك درجة انصهار الكبريت منخفضة.

يخضع الكبريت لتغيرات مهمة إذا سخن حتى الغليان، ففي الدرجة $112.8^{o}C$ ينصهر متحولاً إلى سائل أصفر رجراج، وبمتابعة التسخين يصبح لونه بنياً مع ميل إلى الحمرة، و في الدرجة $200^{o}C$ يصبح لزجاً إلى حد إذا قلبنا الأنبوب لا ينسكب الكبريت منه، بمتابعة التسخين حتى الدرجة $300^{o}C$ تعود حركته وتقل اللزوجة، لكن يبقى اللون عاتماً، يغلي في الدرجة $444.6^{o}C$ ليعطي أبخرة برتقالية . تفسر هذه التغيرات التي تطرأ على الكبريت بعد انصهاره كالآتي: عند الانصهار نحصل على سائل يحتوي على الحلقات الثمانية الذرة، وبزيادة درجة الحرارة تتكسر هذه الحلقات لإعطاء سلاسل ثمانية الذرة تحتوي في طرفيها مكان الكسر على إلكترونين فرديين (جذر حر ثنائي)، ترتبط هذه السلاسل المؤلفة من ثمانية ذرات مع بعضها لإعطاء سلاسل طويلة، يصل طولها الأعظمي عند الدرجة $200^{o}C$، لذلك تكون لزوجته عند هذه الدرجة عظمى، بعد هذه الدرجة تتحطم هذه السلاسل من جديد لإعطاء سلاسل أقصر S_8 مرة أخرى عند درجة الغليان، إذا سخن بخار الكبريت تتحطم السلاسل ثمانية الذرة تدريجياً لإعطاء جزئيات أصغر من S_8، S_6 بعدها S_4 بعدها S_2، ولا يعطي S_2 إلا في الدرجات الحرارة العالية، جزيئة الكبريت S_2 تشبه جزيئة الأوكسجين بأنها بارا مغناطيسية ونوابة في الماء (بالتبريد السريع للكبريت عندما يكون على شكل S_2 نحصل على كبريت لونه بني فاتح يسمي بالكبريت الذواب ويستخدم في الزراعة كمبيد فطري).

4.5. العمل المخبري:

1.4.5. المواد والأدوات المستخدمة:

محلول ثيوكبريتات الصوديوم (0.5N)، محلول كلوريد الكروم (III) (0.5N)، محلول نترات الفضة الممددة، محلول كلوريد الباريوم (0.5N)، محلول برمنغنات البوتاسيوم (0.5N)، محلول خلات الرصاص (0.5N)، محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (0.5N)، محلول كبريتيد الصوديوم أو الأمونيوم (0.5N).

ثيوكبريتات الصوديوم الصلبة، بيروكسو ثنائي كبريتات الأمونيوم، كبريتيت الصوديوم، زهر الكبريت، برادة نحاس، مسحوق التوتياء، مسحوق الألمنيوم، قطع قصدير، مسحوق الحديد، قطع رصاص، شريط مغنيزيوم، قطع كربون، فوسفور أحمر.

محلول حمض كلور الماء (2N)، محلول حمض الكبريت (2N)، محلول حمض الآزوت (2N)، حمض كلور الماء المركز، حمض الكبريت المركز، حمض الآزوت المركز، محلول هيدروكسيد الصوديوم 10%، ثنائي كبريت الكربون، ماء الكلور ماء البروم.

ورق عباد الشمس، فينول فتالئين، أحمر الميتيل.

أنابيب اختبار، زجاجة ساعة، قمع زجاجي، قضيب زجاجي، دورق مخروطي سعة 500ml، دورق مخروطي سعة 100ml، أسطوانة مدرجة.

2.4.5. تحضير أشكال الكبريت:

أولاً: الكبريت الغروي

1- أذب بلورات من ثيوكبريتات الصوديوم المائية في كمية قليلة من الماء وذلك في أنبوب اختبار. أحمض محلولاً ممدداً من HCl أو H_2SO_4. يظهر عكر في المحلول نتيجة انفصال الكبريت الغروي. حدّد لون المعلق الناتج واكتب معادلة التفاعل الحاصلة.

2- خذ محلول كبريتيد الهيدروجين (إذا لم يتوافر، يمكن أخذ كبريتيد الصوديوم أو الأمونيوم) في أنبوبي اختبار، ثم أضف إلى أحد الأنبوبين كمية من ماء الكلور المحضر حديثاً، وإلى الثاني ماء البروم. يتشكل في كلا الأنبوبين محلول غروي من

الكبريت نتيجة أكسدة شاردة S^{-2} إلى الكبريت الحر. اكتب معادلتي الأكسدة والإرجاع للتفاعلين.

3- أعد التجربة السابقة باستخدام حمض الآزوت كمؤكسد لشاردة S^{-2}. اكتب معادلة الأكسدة والإرجاع للتفاعل معداً أن نتيجة إرجاع شاردة NO_3^- هي NO.

ثانياً: الكبريت المعدني

1- ضع كمية من الكبريت النقي والجاف في أنبوب اختبار.

2- أضف حوالي 2ml من ثنائي كبريت الكربون CS_2.

3- خض الأنبوب بشكل جيد حتى الانحلال التام للكبريت.

4- أفرغ المحلول على زجاجة ساعة، وغطِ المحلول بقمع ثم ضعها تحت ساحبة الهواء حتى يتبخر CS_2 بشكل كامل.

5- تفحص خلال عدسة مكبرة أو تحت مجهر مكبر الكبريت المتشكل على هيئة ثمانيات وجوه. ارسمها وحدّد لونها.

3.4.5. دراسة تحولات الكبريت عند درجات حرارة مختلفة:

1- ثبت أنبوب اختبار على حامل معدني.

2- ضع حوالي ثلث حجم الأنبوب من زهر الكبريت.

3- سخن تدريجياً على مصباح الغاز.

4- راقب التحولات التي تتم على الكبريت مع ارتفاع درجة الحرارة وسجل هذه التحولات ثم فسرها.

5- أخرج كمية من السائل اللزج (عندما يصل الكبريت إلى اللزوجة العظمى) بواسطة قضيب تحريك زجاجي وبردها بسرعة تحت ماء الصنبور. اختبر الخواص المطاطية لهذا الشكل من الكبريت (يسمى بالكبريت المطاطي).

4.4.5. دراسة خواص الكبريت:

أولاً: الخواص المؤكسدة للكبريت (تجرى التجربة تحت ساحبة الهواء)

يستطيع الكبريت أكسدة المعادن متحولاً إلى درجة الأكسدة (-2).

1- خذ 2g من مسحوق النوشادر وامزجه جيداً مع 1g من الكبريت.

2- ضع المزيج على شبكة اسبستوس (في مكان واحد على شكل كومة).

79

3- أشعل المزيج بعود ثقاب أو بواسطة مصباح الغاز.

يحدث عندئذ وميض شديد(يحدث التفاعل مترافقاً بانتشار كمية كبيرة من الحرارة).

يتشكل كبريتيد التوتياء ZnS على شكل غمامة بيضاء ترتفع إلى الأعلى.

4- يمكن إعادة التفاعل باستخدام مزيج من 1g من مسحوق الألمنيوم و 1.5g من الكبريت.

اكتب تفاعلي الأكسدة والإرجاع الموافقين.

ثانياً: الخواص المرجعة للكبريت

1- ضع كمية صغيرة (بحجم حبة العدس) من الكبريت في أنبوب اختبار.

2- أضف حوالي 2ml من حمض الآزوت المركز.

3- سخن محتويات الأنبوب حتى الغليان.

يتأكسد الكبريت إلى أيون الكبريتات، ويرجع حمض الآزوت إلى أكسيد الآزوت NO.

4- اكشف عن شاردة الكبريتات بإضافة محلول كلوريد الباريوم.

اكتب معادلة الأكسدة والإرجاع وتفاعل الكشف عن أيون الكبريتات.

5- يمكن إعادة التجربة باستخدام حمض الكبريت المركز لأكسدة الكبريت. في هذه الحالة يكون ناتج تفاعل الأكسدة والإرجاع SO_2. يكشف عنه بإزالة لون ورقة ترشيح مبللة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم المحمض. اكتب معادلة الأكسدة والإرجاع وتفاعل الكشف عن SO_2.

ثالثاً: تفاعل الكبريت مع القلويات بتفاعل أكسدة وإرجاع ذاتية

1- خذ كمية صغيرة (بحجم حبة العدس) من الكبريت في أنبوب اختبار.

2- أضف حوالي 2ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10%.

3- سخن حتى الغليان.

يتحول الكبريت بتفاعل أكسدة وإرجاع ذاتية متحولاً إلى S^{-2} و SO_3^{-2}.

4- اقسم محتوى الأنبوب في أنبوبين.

5- أضف للأنبوب الأول نقاطاً عدة من محلول نترات الرصاص للكشف عن أيون S^{-2} بعد تحميض الوسط.

6- أضف إلى الأنبوب الثاني نقاطا عدة من محلول برمنغنات البوتاسيوم للكشف عن أيون SO_3^{-2} بعد تحميض الوسط.

اكتب، معادلة الأكسدة والإرجاع وتفاعلي الكشف عن S^{-2} و SO_3^{-2}.

أهم استخدامات غاز SO_2 هي:

1. تحضير حمض الكبريت.
2. قصر الصوف والحرير والقش.
3. تعقيم المنتجات الغذائية السائلة بقتل الفطريات و العفن والخمائر الضارة.

3.3.5. ثلاثي أكسيد الكبريت و حمض الكبريت:

يحضر ثلاثي أكسيد الكبريت صناعياً من أكسدة SO_2 بأوكسجين الهواء باستخدام مادة وسيطة مثل البلاتين الناعم أو خماسي أكسيد الفاناديوم:

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

يحضر مخبرياً من التفكك الحراري لكبريتات الحديد أو الرصاص:

$$Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3 + 3SO_3$$

$$Pb\,SO_4 \xrightarrow{\Delta} PbO + SO_3$$

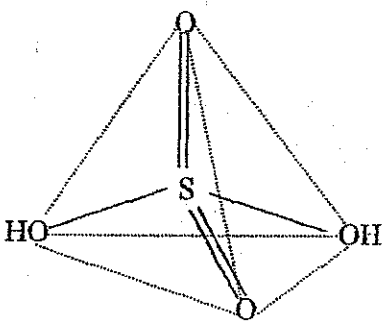
ثلاثي أكسيد الكبريت النقي سائل في الدرجة العادية من الحرارة عديم اللون رجراج كثافته 1.92g/cm، يغلي عند الدرجة 44.7^oc ويتجمد عند الدرجة 16.8^oc.

يتفاعل SO_3 مع الماء بتفاعل ناشر للحرارة:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \quad \Delta H^o = -79.4\ kJ/mol$$

حمض الكبريت اللامائي سائل زيتي عديم اللون يتجمد بالدرجة 10.3^oc، عندما يسخن ينطلق منه SO_3 حتى يصبح تركيزه 98.3%، ولا يغير من هذا التركيز، درجة غليان هذا المحلول 338^oc، تركيز حمض الكبريت التجاري 96.5% بكثافة قدرها $1.84g/cm^3$.

لجزيئة حمض الكبريت بنية رباعية الوجوه كما هو موضح في الشكل الآتي:



الشكل الفراغي لجزيئة حمض الكبريت

يحضر حمض الكبريت صناعياً من أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت SO_2 بأوكسجين الهواء بوجود مادة حفازة من V_2O_5 حسب المعادلة الآتية:

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[550°c]{V_2O_5} 2SO_3$$

ثلاثي أكسيد الكبريت الناتج يكون في الحالة الغازية فلا يستطيع الماء امتصاصه لذلك يذاب في حمض الكبريت المركز (96-98%) فنحصل على بيرو حمض الكبريت (حمض الكبريت الناري) حسب المعادلة الآتية:

$$H_2SO_4 + SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_7$$

بعدها يمدد للحصول على حمض الكبريت بالتركيز المطلوب.

يتمتع حمض الكبريت بأربع خواص وهي:

1. صفات حمضية لأنه يحرر بروتونات في المحاليل H^+.
2. صفات مؤكسدة.
3. نازع للماء (شره للماء).
4. مذيب.

يتأين حمض الكبريت على مرحلتين في المحاليل:

$$H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^- \quad K_{a1} = 10^3$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{-2} \quad K_{a2} = 1.3x10^{-2}$$

القوة الحمضية لهذا الحمض تكتسب من التأين الأول لذلك يعد حمضاً قوياً فيتفاعل مع القلويات لإعطاء نوعين من الأملاح الحمضية والمعتدلة:

$$H_2SO_4 + NaOH \longrightarrow NaHSO_4 + H_2O$$

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

يتفاعل مع المعادن التي تقع فوق الهيدروجين في السلسلة الكهركيميائية عندما يكون ممدداً (يقوم البروتون H^+ بدور المؤكسد) فيطلق الهيدروجين:

$$Zn + \underset{\text{ممدد}}{H_2SO_4} \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

مع الرصاص لا يستمر التفاعل بسبب تشكل طبقة واقية من كبريتات الرصاص غير منحلة في حمض الكبريت.

عندما يكون الحمض مركزاً يتفاعل مع جميع المعادن بحيث يقوم الأيون SO_4^{-2} بدور المؤكسد فيطلق SO_2 (مع المعادن غير الفعالة مثل النحاس):

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

أما مع المعادن الفعالة مثل التوتياء أو المغنيزيوم فإنه يمكن أن يعطي بالإضافة إلى SO_2 كنتيجة إرجاع الأيون SO_4^{-2} ، S أو H_2S وذلك بحسب تركيز الحمض:

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

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

$$4Zn + \underset{\text{قليل التركيز}}{5H_2SO_4} \longrightarrow 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

في حال وجود عدة درجات أكسدة للعنصر فإن حمض الكبريت الممدد يعطي ملحاً بدرجة الأكسدة الدنيا بينما نحصل مع الحمض المركز على الملح بدرجة الأكسدة العليا:

$$Fe + \underset{\text{مخفف}}{H_2SO_4} \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$

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

يؤكسد حمض الكبريت المركز العديد من اللامعادن مثل الكربون والكبريت:

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

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

يؤكسد كذلك أيونات مثل البروميد و اليوديد :

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

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

حمض الكبريت المركز شره جداً للماء، لذلك يستخدم كمادة ماصة للرطوبة وخاصة لتجفيف الغازات بتمريرها فيه، كذلك يمكن أن ينزع ماء البلورة، عند وضع كبريتات النحاس المائية في حمض الكبريت المركز، ينقلب اللون من أزرق (لون كبريتات النحاس المائية) إلى اللون الأبيض (لون كبريتات النحاس اللامائية) كما أنه ينزع ماء التركيب:

ينزع الماء من جزيئتي كحول لإعطاء إيثر:

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

ينزع الماء من جزيئتي حمض لإعطاء بلا ماء الحمض مثال حمض الخل:

$$\underset{\text{حمض الخل}}{2CH_3COOH} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{بلا ماء حمض الخل}}{CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3} + H_2O$$

ينزع الماء من السكر ويحوله إلى كربون :

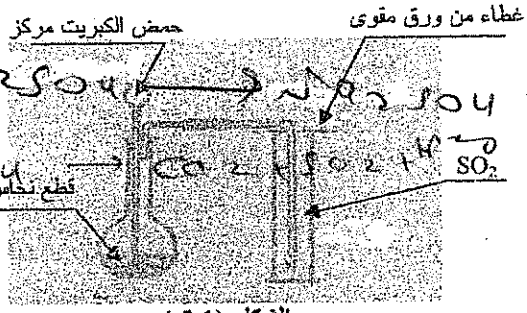
6- أضف إلى الأنبوب الثاني نقاطا عدة من محلول برمنغنات البوتاسيوم للكشف عن أيون SO_3^{-2} بعد تحميض الوسط.

اكتب معادلة الأكسدة والإرجاع وتفاعلي الكشف عن S^{-2} و SO_3^{-2}.

5.4.5. تحضير ثنائي أكسيد الكبريت SO_2 ودراسة خواصه:

أولاً: تحضير ثنائي أكسيد الكبريت بإرجاع H_2SO_4:

1- ضع في دورق سعة 500ml المبين بالشكل (5.1) 5g من برادة أو رقائق النحاس.



الشكل (5.1)

جهاز تحضير O_2

2- أضف بواسطة قمع التنقيط حوالي 20ml من حمض الكبريت المركز.

3- اجمع غاز SO_2 المنطلق في أسطوانة.

4- أغلق الأسطوانة بعد امتلائها بصفيحة زجاجية واحتفظ بها لإجراء التفاعلات اللاحقة.

اكتب معادلة الأكسدة والإرجاع للتفاعل.

ثانياً: تحضير ثنائي أكسيد الكبريت بتأثير H_2SO_4 على أملاح الكبريتيتات:

1- ضع في الدورق الذي استخدمته في التجربة السابقة حوالي 5g من كبريتيت الصوديوم Na_2SO_3.

2- بلّلها قليلاً بالماء ثم أضف بواسطة قمع التنقيط حوالي 20ml من حمض الكبريت المركز عل دفعات قليلة.

3- اجمع غاز SO_2 كما في التجربة السابقة.

سجل ملاحظاتك واكتب معادلة التفاعل. هل هو تفاعل أكسدة وإرجاع؟

$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$

حمض كبريتي

$H_2SO_3 \longrightarrow H^+ + HSO_3^-$

$HSO_3^- \longrightarrow H^+ + SO_3^{2-}$

ثالثاً: انحلالية ثنائي أكسيد الكبريت SO_2

1- نكس الأسطوانة المملوءة بغاز ثنائي أكسيد الكبريت في كأس كيميائي يحتوي 50ml ماء.

2- انزع غطاء الأسطوانة ولاحظ صعود الماء التدريجي في الأسطوانة.

3- خذ في أنبوب اختبار قليلاً من المحلول الناتج واختبر الوسط بورقة عباد الشمس.

4- لاحظ الرائحة القوية لهذا المحلول. ما هذه الرائحة؟

- اكتب معادلة التفاعل المرافقة للانحلال.

- اكتب معادلات التأين المرحلية لحمض الكبريتي.

- اكتب معادلة التفاعل المرافقة لتفكك حمض الكبريتي.

رابعاً: دراسة الخواص المرجعة لثنائي أكسيد الكبريت:

مع ماء الكلور والبروم واليود

1- ضع في ثلاثة أنابيب اختبار ما يقارب 1ml من محلول SO_2 الذي حضرته.

2- أضف إلى الأنبوب الأول نقاطاً عدة من ماء الكلور.

3- أضف إلى الأنبوب الثاني نقاطاً عدة من ماء البروم.

4- أضف إلى الأنبوب الثالث نقاطاً عدة من ماء اليود.

ماذا تلاحظ؟ اكتب معادلات الأكسدة والإرجاع للتفاعلات (ناتج أكسدة حمض الكبريتي هو حمض الكبريت) يمكن الكشف عن وجود حمض الكبريت بواسطة محلول كلوريد الباريوم. اكتب معادلة الكشف عن H_2SO_4 بالشكل الشاردي.

مع كرومات البوتاسيوم

1- ضع في أنبوب اختبار ما يقارب 1ml ثنائي كرومات البوتاسيوم.

2- أضف نقاطاً عدة من محلول ممدد لحمض الكبريت.

3- أضف إلى المزيج السابق حوالي 2ml من محلول SO_2 الذي حضرته أو محلول كبريتيت الصوديوم Na_2SO_3.

4- لاحظ تغير اللون.

اكتب معادلة الأكسدة والإرجاع للتفاعل مبيناً دور شاردة الكبريتيت في هذا التفاعل.

$H_2SO_4 + SO_2 + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow K_2SO_4 + 2Cr^{+3}(SO_4)_3 + H_2O$

$SO_2 + H_2SO_4 + KMnO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$ (3)

$SO_3^{-2} \rightarrow SO_4^{-2} + 2$

$MnO_4^{-} + 2 \rightarrow Mn^{+2}$

مع برمنغنات البوتاسيوم

أعد التجربة السابقة باستخدام برمنغنات البوتاسيوم بدلاً من ثنائي كرومات البوتاسيوم وأجب عن الأسئلة نفسها.

ملاحظة: يستخدم هذا التفاعل للكشف عن SO_2 وشاردة الكبريتيت SO_3^{-2}.

(ج)

مع نتريت الصوديوم

1- ضع في أنبوب اختبار ما يقارب 1ml من محلول SO_2 الذي حضرته أو محلول كبريتيت الصوديوم Na_2SO_3.

$Na_2SO_3 + NaNO_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + NO + NaOH$

$SO_3^{-2} \rightarrow SO_4^{-2}$

$NO_2^{-} \rightarrow NO$

2- أضف نقاطاً عدة من محلول نتريت الصوديوم $NaNO_2$

3- سجل مشاهداتك.

4- اكشف عن شوارد الكبريتات.

H_2O_2

اكتب معادلة الأكسدة والإرجاع للتفاعل.

(ب)

مع فوق أكسيد الهيدروجين

1- ضع في أنبوب اختبار ما يقارب 1ml من محلول SO_2 الذي حضرته أو محلول كبريتيت الصوديوم Na_2SO_3.

$Na_2SO_3 + H_2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$

$SO_3^{-2} \rightarrow SO_4^{-2} + 2H^+ + 2e^-$

$2e^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$ (الأكسدة)

$SO_3^{-2} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{-2} + H_2O$ (الإرجاع)

2- أضف نقاطاً عدة من محلول 5% فوق أكسيد الهيدروجين (الماء الأكسجيني).

3- أكشف عن شوارد الكبريتات.

اكتب معادلة الأكسدة والإرجاع للتفاعل.

خامساً: دراسة الخواص المؤكسدة لثنائي اكسيد الكبريت:

1- ضع في أنبوب اختبار ما يقارب 1ml من محلول SO_2 الذي حضرته.

2- أضف نقاطاً عدة من محلول كبريتيد الهيدروجين H_2S.

3- سجل مشاهداتك.

اكتب معادلة الأكسدة والإرجاع للتفاعل مبيناً دور شاردة الكبريتيت في هذا التفاعل.

6.4.5. دراسة خواص حمض الكبريت:

أولاً: دراسة الخواص الحمضية لحمض الكبريت

(وهي التفاعلات التي يتم فيها استبدال البروتون الحمضي)

(1) نستخدم بعض من محلول الكبريت المخفف

$H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2$ (83)

~~H_2SO_4~~

2 تأثير حمض الكبريت المركز على المعادن؟

$C + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{مركز}} CO_2 + SO_2 + H_2O$

$C \longrightarrow CO_2$
$SO_4 \longrightarrow SO_4^{-2}$] أيضاً تفاعل

1- خذ في أنابيب اختبار قليلاً من حمض الكبريت الممدد، وادرس تأثيره على المشعرات: عباد الشمس، فينول فتالين، أحمر الميتيل،...الخ.

2- ادرس تأثير حمض الكبريت الممدد على المعادن: توتياء، ألمنيوم، قصدير، مغنيزيوم، حديد، نحاس، الرصاص. هل يتم التفاعل مع جميع هذه المعادن؟ فسر عدم حدوث أو توقف التفاعل مع بعض المعادن. اكتب معادلات التفاعلات الحاصلة.

3- ضع في أنبوب اختبار حوالي 2ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم الممدد، وأضف بضع قطرات من المشعر فينول فتالين، أضف بعدها بالتنقيط البطيء محلولاً ممدداً من حمض الكبريت. لاحظ تغير لون المشعر عند نقطة التعادل.

ثانياً: دراسة الخواص المؤكسدة لحمض الكبريت

1- ادرس تأثير حمض الكبريت المركز على المعادن: توتياء، ألمنيوم، قصدير، مغنيزيوم، حديد، نحاس، الرصاص. هل يتم التفاعل مع جميع هذه المعادن؟ فسر عدم حدوث أو توقف التفاعل مع بعض المعادن. اكشف عن الغاز المنطلق في التفاعلات جميعها. اكتب معادلات التفاعلات الحاصلة.

2- ادرس تأثير حمض الكبريت المركز على اللامعادن: كربون، كبريت، فوسفور. اكتب معادلات التفاعلات.

3- دراسة ناتج إرجاع شاردة الكبريتات بتغير تركيز الحمض

ثالثاً: شراهة حمض الكبريت المركز للماء

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

1- خذ عود ثقاب واغمس طرفه في حمض الكبريت المركز. لاحظ تفحمه. اكتب معادلة تفاعل نزع الماء من السيليلوز.

2- مرّر على ورقة بيضاء قضيباً مبلّلاً بمحلول حمض الكبريت المركز. ماذا تلاحظ؟

3- ضع في كأس كيميائي حوالي 3g من السكر المبلّل قليلاً بالماء، ثم ضع الكأس في وعاء يحوي على الرمل. أضف ما يقارب 1ml من حمض الكبريت المركز واخلطه مع السكر. ماذا تلاحظ؟ اكتب معادلة تفحم السكر.

4- ضع قليلاً من كبريتات النحاس المائية على زجاجة ساعة، ثم بلّلها بحمض الكبريت المركز. ماذا تلاحظ بعد فترة من الزمن؟ فسر ذلك.

7.4.5. الكشف عن شوارد الكبريتيت SO_3^{-2} و الكبريتات SO_4^{-2}:

1- خذ ثلاثة أنابيب اختبار. ضع في الأول كمية من محلول يحتوي شاردة الكبريتيت SO_3^{-2}، وفي الثاني كمية من محلول يحتوي شاردة الكبريتات SO_4^{-2}، ثم ضع في الأنبوب الثالث مزيجاً من الشاردتين SO_3^{-2} و SO_4^{-2}.

2- أضف إلى الأنابيب الثلاثة قطرات من محلول برمنغنات البوتاسيوم المحمضة بحمض الآزوت الممدد.

لاحظ اختفاء لون قطرات البرمنغنات في الأنبوبين الأول والثالث. فسر ذلك واكتب معادلة التفاعل.

3- حضر المحاليل نفسها الواردة في الخطوة (1).

4- أضف بالتنقيط إلى الأنابيب الثلاثة محلول كلوريد الباريوم.

لاحظ تشكل راسب في الأنابيب الثلاثة. اكتب معادلات التفاعلات.

5- أبن الرشاحة ثم أضف بالتنقيط إلى الأنابيب الثلاثة الحاوية على رواسب محلول مركز من حمض كلور الماء.

لاحظ ذوبان الراسب بشكل كامل في الأنبوب الأول، وعدم ذوبانه في الأنبوب الثاني، أما في الأنبوب الثالث فيحدث انحلال جزئي.فسر ذلك واكتب معادلة التفاعل.

$Na_2S_2O_3$

8.4.5. دراسة خواص ثيوكبريتات الصوديوم:

أولاً: مع حمض الكبريت

1- ضع في أنبوب اختبار قليلاً من محلول ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$.

2- أضف محلول حمض الكبريت الممدد.

ما الراسب المتشكل؟ ما هو الغاز المنطلق وكيف نكشف عنه؟ اكتب معادلة التفاعل.

حدّد المؤكسد والمرجع في التفاعل.

ثانياً: مع ماء الكلور

1- ضع في أنبوب اختبار قليلاً من محلول ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$.

2- أضف بالتنقيط ماء الكلور.

اكتب معادلة التفاعل، آخذاً بعين الاعتبار أن حمض الكبريت هو ناتج التفاعل.

$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + S\downarrow + H_2O$

SO_2

$2NaS_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$

مكتبة A 2 Z قرطاسية . محاضرات كلية العلوم 0931497960

الفصل السادس

الآزوت

1.6. مقدمة :

الآزوت لا معدن، يختلف في خواصه عن باقي عناصر المجموعة اختلافاً واضحاً لكونه أكثر عناصر المجموعة كهرسلبية، وأن حجم ذرته صغير وأنه لا يحوي مدارات d ولا يملك إلا أربعة مدارات في الطبقة التكافئية، لذلك يشكل الآزوت كحد أعظمي أربع روابط في الوضع الهجيني sp^3 كما في (NH_4^+)، أو روابط ثلاثية في مركبات الهاليدات والأوكسجين ، لكن في هذه الحالة يحدث طنين بين صيغ عدة تتضمن روابط مضاعفة تحتوي نوع π (يستعمل مدارات الأربعة) يأخذ أرقام الأكسدة من (3-) وحتى (5+) لكن لا يأخذ إلا التكافؤ الرباعي كحد أعظمي عند اشتراك مداراته الأربعة بروابط مشتركة وتساندية (حمض الآزوت).

يتواجد الآزوت في الطبيعة في الحالة الحرة، حيث يشكل العنصر الأساسي في الهواء 78.2% حجما. ويتواجد على شكل أملاح مثل نترات الصوديوم $NaNO_3$ على شكل طبقات على شواطئ شيلي، لذلك سميت بنترات شيلي، ويشكل النتروجين العنصر الرئيس في المواد البروتينية، لذا يدخل في تركيب الكائنات الحية الحيوانية والنباتية، كما أن آزوت الهواء يتحول إلى أشكال تستفيد منها النباتات عن طريق تثبيته بواسطة بعض البكتريا المتواجدة على جذور بعض النباتات، كذلك في الطبيعة خلال العواصف الرعدية والبرق يتحد الآزوت والأكسجين لتشكيل أول أكسيد النتروجين NO الذي يتحول بوجود الأكسجين إلى NO_2 الذي يذوب بدوره بمياه الأمطار (أمطار حمضية) مشكلا حمض الآزوت الذي يذوب في التربة ويتفاعل مع مكوناتها ليشكل أسمدة صالحة لتغذية النباتات.

يحضر الآزوت صناعيا من الهواء بالتقطير المجزأ بعد تمييعه، يمكن التخلص من الأكسجين بتمريره على النحاس المسخن، يكون الآزوت في هذه الحالة مشوبا بالغازات النبيلة.

مخبريا يحضر من تفكك نتريت الأمونيوم حسب التفاعل:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{\Delta} N_2 + 2H_2O$$

نتريت الأمونيوم مادة متفجرة، لذلك يستعمل بدلاً عنها مزيج من نتريت الصوديوم وكلوريد الأمونيوم:

$$NaNO_2 + NH_4Cl \xrightarrow{\Delta} N_2 + NaCl + 2H_2O$$

هناك طرق أخرى لتحضير الآزوت، مثل تسخين آزيد الصوديوم أو بتمرير غاز النشادر فوق أكسيد النحاس المسخن:

$$2NaN_3 \xrightarrow{\Delta} 2Na + 3N_2$$

$$3CuO + 2NH_3 \xrightarrow{\Delta} N_2 + 3Cu + H_2O$$

2.6. خواص الآزوت:

الآزوت غاز عديم اللون والرائحة والطعم، ذائبيته قليلة في الماء، أخف من الهواء بقليل، صعب التميع، يتميع بالدرجة 77°K (-196°c)، يتجمد بالدرجة 63°K (-210°c).

الآزوت الحر: جزيئة ثنائية الذرة N_2 خاملة كيميائيا نظرا لثبات الرابطة الثلاثية N≡N (رابطة من نوع σ ورابطتان من نوع π)، الطاقة اللازمة لكسر روابط هذه الجزيئة يساوي 212 kcal (طاقة لكسر روابط جزيئة الأوكسجين 117kcal والهيدروجين 103 kcal)، فلا تتفاعل هذه الجزيئة بالدرجة العادية من الحرارة إلا مع عنصر الليثيوم.

يمكن تنشيط الآزوت إما بالتسخين أو باستخدام وسيط أو بالتفريغ الكهربائي، الآزوت المنشط يكون إما بالشكل الذري أو الجزيئي مكتسبا بعض الطاقة التي أضعفت الرابطة N≡N، في هذه الحالة يدخل الآزوت في تفاعلات مع المعادن و H_2 كجسم مؤكسد ومع الأكسجين والفلور كجسم مرجع:

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO$$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

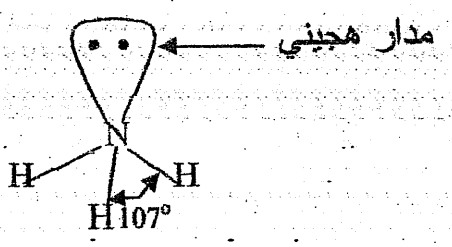
$$N_2 + 3Mg \longrightarrow Mg_3N_2$$

3.6. مركبات الآزوت:

سندرس بعض المركبات المهمة للآزوت:

1.3.6. النشادر:

يأخذ هذا المركب بنية هرمية رباعية الوجوه نتيجة الوضع التهجيني sp^3 للآزوت، ترتبط ثلاث ذرات هيدروجين مع ثلاثة مدارات مهجنة، يبقى على المدار الهجيني الرابع زوج إلكتروني غير منقسم موجه باتجاه رأس من رؤوس رباعي الوجوه، لهذا تعد جزيئة النشادر جزيئة مانحة للإلكترونات (أساس لويس).



وجود الزوج الكتروني على المدار الهجيني وقطبية الرابطة N-H تساعد في تشكيل قوى تجاذب هيدروجينية، لذلك يتميع (يسال) هذا الغاز بسهولة $(-33.4°C)$ لإعطاء النشادر السائل، وهو سائل رجراج يمكن استعماله كمذيب قطبي لأنه يتأين ذاتيا.

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

بحيث يسلك الأيون NH_2^- سلوك الأساس مثل OH^- والأيون NH_4^+ سلوك الحمض مثل H_3O^+.

النشادر شديد الانحلالية بالماء، يذوب 1300 لتر منه في ليتر واحد من الماء عند الدرجة صفر، تنخفض الذوبانية بارتفاع درجة الحرارة، يتمتع محلول النشادر في الماء بخواص قلوية ضعيفة.

$$NH_{3(aq)} + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$$

ثابت هذا التأين 1.8×10^{-5}

يحضر النشادر مخبريا من فعل القلويات القوية على أملاح الأمونيوم:

$$NH_4Cl + KOH \longrightarrow NH_3 + KCl + H_2O$$

أو

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

إن المحاليل المائية للنشادر تعطي وسطا قلوياً ضعيفاً، تتفاعل مع الحموض لإعطاء أملاح الأمونيوم:

$$NH_3 \cdot H_2O + HCl \longrightarrow NH_4Cl + H_2O$$

يستعمل هذا التفاعل للكشف عن النشادر حيث تتشكل أبخرة بيضاء عند تقريب قضيب مبلل بـ HCl_{aq} إلى الوعاء الحاوي على النشادر.

تترسب هيدروكسيدات المعادن الانتقالية غير المنحلة عند إضافة هيدروكسيد الأمونيوم (محلول النشادر) إلى محاليل أملاح هذه المعادن لكن في بعض الحالات زيادة محلول النشادر يذيب الهيدروكسيد نتيجة تشكيل معقد ذواب في الماء، مثلا : بإضافة هيدروكسيد الأمونيوم إلى محلول نترات الفضة يتشكل راسب من هيدروكسيد الفضة:

$$NH_4OH + AgNO_3 \longrightarrow \underset{\text{راسب}}{AgOH} + NH_4NO_3$$

الزيادة في هيدروكسيد الأمونيوم يؤدي إلى تشكل معقد منحل وذوبان الراسب:

$$2\,NH_4OH + \underset{\text{راسب}}{AgOH} \longrightarrow \underset{\text{معقد منحل}}{[Ag(NH_3)_2]OH} + 2H_2O$$

تتمتع جزيئة النشادر بقدرة على منح الإلكترونات نتيجة وجود الزوج الإلكتروني على ذرة الآزوت ولهذا تلعب دور أساس لويس فتتفاعل مع المركبات الآخذة للإلكترونات مثل BF_3:

$$H_3N: + BF_3 \longrightarrow H_3N:BF_3$$

كما تشكل معقدات (مركبات تساندية) باستناد عدد من الجزيئات النشادر إلى أيون عنصر انتقالي مثل:

$$Co^{+3} + 6NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{+3}$$

يتمتع كذلك النشادر بخواص إرجاعية لأن الآزوت في درجة أكسدته الدنيا (3-)، فإنها ترجع أكسيد النحاس:

$$2NH_3 + 3CuO \longrightarrow N_2 + 3Cu + 3H_2O$$

يتأكسد بالكلور:

$$8NH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow 6NH_4Cl + N_2$$

ويستعمل هذا التفاعل للكشف عن الكلور، حيث يقرب قضيب زجاجي مبلل بالنشادر من وعاء انطلاق الكلور فتتشكل أبخرة بيضاء من NH_4Cl.

يحترق النشادر بالأوكسجين لإعطاء شعلة خضراء حسب التفاعل:

$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

أما باستخدام وسيط من البلاتين فإن النشادر يتأكسد بوجود الهواء بالدرجة 1000^oc إلى NO وهو أساس صناعة حمض الآزوت كما سنرى لاحقاً:

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[1000^oc]{Pt\ (\text{وسيط})} 4NO + 6H_2O$$

4.6. العمل المخبري:

1.4.6. المواد والأدوات المستخدمة:

محلول كبريتات الحديدي أو ملح مور (0.5N)، محلول مشبع من كبريتات الأمونيوم، محلول مشبع من كلوريد الأمونيوم، محلول مشبع من نتريت الصوديوم، محلول كلوريد النحاس (II) (0.5N)، محلول برمنغنات البوتاسيوم (0.5N)، محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (0.5N)، محلول يوديد البوتاسيوم (0.5N)، محلول بروميد البوتاسيوم (0.5N)، محلول كبريتيد الصوديوم أو الأمونيوم (0.5N).

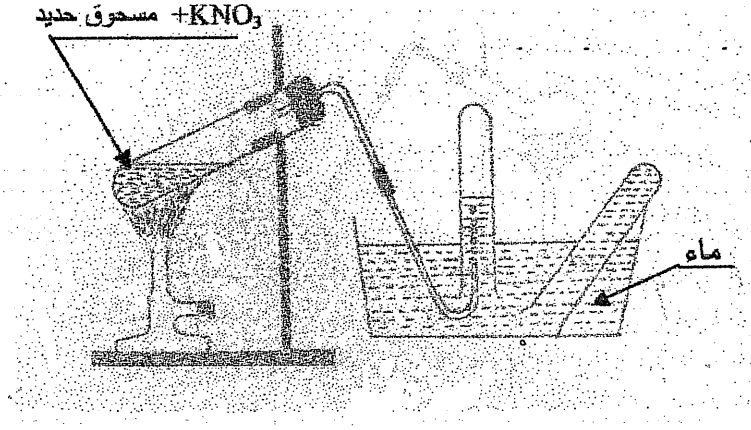
نترات البوتاسيوم الصلب، هيدرو فوسفات الأمونيوم الصلب، كربونات الأمونيوم الصلب، كلوريد الأمونيوم الصلب، نترات الصوديوم الصلب، كبريتات النحاس المائية الصلبة، قطع توتياء، قطع قصدير، مسامير جديد، برادة حديد، برادة نحاس، شريط مغنيزيوم، قطع كربون، زهر الكبريت.

محلول حمض الآزوت 33%، حمض كلور الماء المركز، حمض الكبريت المركز، حمض الآزوت المركز، محلول حمض الكبريت (2N)، محلول هيدروكسيد الصوديوم (2N)، محلول النشادر (2N)، الفينول فتالئين.

أنابيب اختبار، ماصة، دورق مخروطي للتفريغ، أنابيب للاستخدام كأنابيب انطلاق، دورق مخروطي سعة 100مل وسعة 250 مل، حوض مائي.

2.4.6. تحضير الآزوت:

أولاً: من إرجاع نترات البوتاسيوم بالحديد:



الشكل (6.1)

تحضير الآزوت بإرجاع نترات البوتاسيوم بالحديد

1- ضع في أنبوب اختبار ذي جدار سميك حوالي 1g من مسحوق الحديد (برادة الحديد).

2- أضف 1g من نترات البوتاسيوم KNO_3.

3- أخلط المزيج جيدا وأغلق الأنبوب بسدادة ينفذ منها أنبوب انطلاق معكوف كما كما هو موضح بالشكل (6.1)،ينتهي طرف أنبوب الانطلاق تحت أنبوب مملوء بالماء ومنكس في حوض مائي.

4- سخن المزيج على مصباح الغاز حتى انطلاق غاز الآزوت.

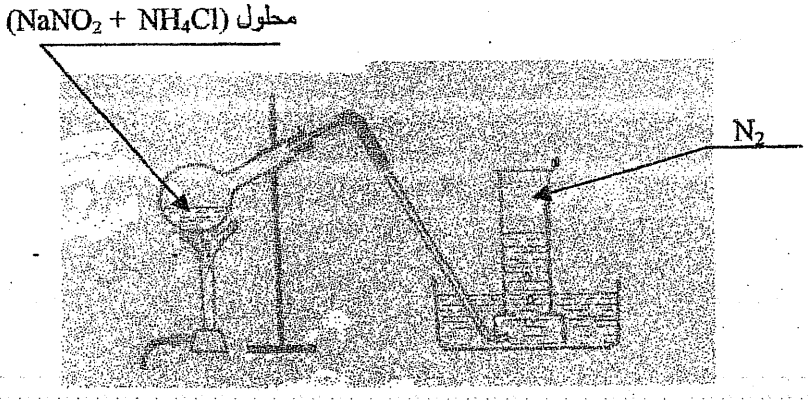
5- اجمع غاز الآزوت بإزاحة الماء في أنابيب اختبار.

6- أغلق الأنابيب بسدادات مطاطية قبل إخراجها من الماء، احتفظ بها لإجراء التجارب.

اكتب معادلة التفاعل (النواتج أكسيد الحديد وأكسيد البوتاسيوم والآزوت).

ثانياً: من تفكك نتريت الأمونيوم

نستخدم الجهاز الموضح بالشكل(6.2):



الشكل (6.2): تحضير الآزوت من تفكك نتريت الامونيوم

1- يوضع في الدورق الكروي 15ml من محلول مشبع لكلوريد الأمونيومNH_4Cl، يضاف 15ml من محلول مشبع من نتريت الصوديوم أو (6g من نتريت الصوديوم و 4.5g من كلوريد الأمونيوم في 50ml ماء مقطر)

2- سخن الدورق في البداية بلطف ثم بشدة واجمع الغاز الناتج بإزاحة الماء كما هو موضح في الطريقة السابقة.

ثالثاً: دراسة خواص الآزوت

1- قرب شظية مشتعلة (عود ثقاب مشتعل) من فوهة أحد الأنابيب و اختبر اشتعاله – ماذا تلاحظ؟ .

2- أشعل شريطاً من المغنيزيوم وأدخله في الأنبوب الثاني للآزوت، ماذا تشاهد؟ اكتب معادلة التفاعل .

3.4.6. تحضير غاز النشادر:

أولاً: من ثنائي هيدرو فوسفات الأمونيوم

1- ضع في أنبوب اختبار جاف حوالي 1g من هيدرو فوسفات الأمونيوم.

2- سخن الأنبوب على مصباح الغاز.

3- شم بحذر الغاز المنطلق.

قرب من فوهة الأنبوب ورقة ترشيح مبلّلة بمحلول فينول فتالئين.

سجل ملاحظاتك. اكتب معادلة التفاعل.

ثانياً: من كربونات الأمونيوم

اتبع نفس الخطوات في التجربة السابقة باستخدام كربونات الأمونيوم عوضاً عن هيدرو فوسفات الأمونيوم. اكتب معادلة التفاعل.

ثالثاً: من كلوريد الأمونيوم

1- ضع في أنبوب اختبار جاف ما يقارب 0.5g من كلوريد الأمونيوم.

2- أضف حوالي 3ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم 2N.

اكشف عن الغاز المنطلق بالطرق نفسها التي اتبعتها في التحضير الأول.اكتب معادلة التفاعل.

4.4.6. دراسة خواص النشادر وشوارد الأمونيوم:

أولاً: الكشف عن النشادر

1- ضع في كأس كيميائي قليلاً من محلول حمض كلور الماء المركز.

2- بلّل بحذر حواف الكأس بالحمض.

3- أعد الحمض الزائد من الكأس إلى الزجاجة.

4- اسكب في جفنة قليلاً من محلول النشادر المركز.

5- غطِ الجفنة بقلب الكأس المبلّل بحمض كلور الماء المركز عليها.

صف الظاهرة التي تلاحظها ثم فسرها. اكتب معادلة التفاعل.

ثانياً: تشكيل معقدات نشادرية

1- خذ أنبوبي اختبار، ضع في الأول قليلاً من محلول أحد أملاح النحاس(II)، وفي الثاني قليلاً من محلول أحد أملاح النيكل(II).

2- أضف إلى كلا الأنبوبين بالتنقيط محلول النشادر المركز لغاية انحلال الراسبين المتشكلين.

سجل ملاحظاتك. اكتب معادلتي التفاعلين.

ثالثاً: إرجاع ماء البروم

1- ضع في أنبوب اختبار نقاط عدة من ماء البروم.

2- أضف كمية مكافئة من محلول النشادر المركز.

كيف يتغير لون ماء البروم؟ اكتب معادلة التفاعل معداً أن النشادر يتأكسد إلى الآزوت الحر.

رابعاً: إرجاع البرمنغنات

1- ضع في أنبوب اختبار نقاطاً عدة من محلول برمنغنات البوتاسيوم.

2- أضف كمية مكافئة من محلول النشادر المركز.

3- سخن المزيج على نار هادئة.

كيف يتغير لون المحلول؟ اكتب معادلة التفاعل معداً أن النشادر يتأكسد إلى الآزوت الحر، وترجع البرمنغنات إلى ثنائي أكسيد المنغنيز.

خامساً: حلمهة أملاح الأمونيوم

1- خذ أنبوبي اختبار، ضع في الأول قليلاً من محلول كلوريد الأمونيوم المركز، وفي الثاني قليلاً من محلول كبريتات الأمونيوم المركز.

2- حدد قيمة pH الوسط باستخدام ورق مشعر.

اكتب معادلة الحلمهة. أي الملحين (الكلوريد أم الكبريتات) يخضع للحلمه بدرجة أكبر؟ ولماذا؟

سادساً: مع كاشف نيسلر

1- ضع في أنبوب اختبار نقاطاً عدة من محلول كلوريد الأمونيوم.

2- مدد بالماء حتى منتصف الأنبوب.

3- أضف قليلاً من كاشف نيسلر (كاشف نيسلر عبارة عن محلول قلوي لرباعي يوديد زئبقات(II) البوتاسيوم $K_2[HgI_4]$). ماذا تلاحظ؟ يحدث التفاعل الآتي:

$$NH_4^+ + 2[HgI_4]^{2-} + 4OH^- \longrightarrow [O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2]I\downarrow + 7I^- + 3H_2O$$

5.4.6. تحضير أكاسيد الآزوت:

أولاً: تحضير N_2O:

1- اخلط جيداً 3g من كبريتات الأمونيوم مع 4g من نترات الصوديوم وضع المزيج في أنبوب سميك الجدران وأوصله كما بالشكل (تحضير الآزوت)

2- سخن واجمع الغاز الناتج بإزاحة الماء في أنابيب عدة كما هو موضح في جمع الآزوت.

3- اختبر خواص الغاز بإدخال شظية متوهجة في إحدى أنابيب الغاز الذي تم جمعه ولاحظ كيف يزيد توهجها.

4- جرب إدخال الكبريت و الكربون و المغنيسيوم المشتعل فيزيد التوهج مما يدل على تفكك هذا الأكسيد N_2O وتكوين أكاسيد هذه العناصر والنيتروجين. اكتب معادلات التفاعلات الناتجة.

ثانياً تحضير أكسيد النيتروجين NO:

يحضر هذا الغاز في الجهاز المستخدم لتحضير الهيدروجين.

1- ضع 5g من برادة النحاس في دورق كروي.

2- أضف عبر قمع التنقيط حوالي 30ml من حمض الآزوت HNO_3 (33%)، وإذا كان التفاعل بطيئاً يمكن إسراعه بالتسخين.

3- اجمع الغاز الناتج (NO) في خمسة أنابيب كبيرة بإزاحة الماء.

4- قرب شظية مشتعلة من الأنبوب الأول الحاوي علي NO ، ماذا يحدث ؟ اكتب معادلات التفاعلات .

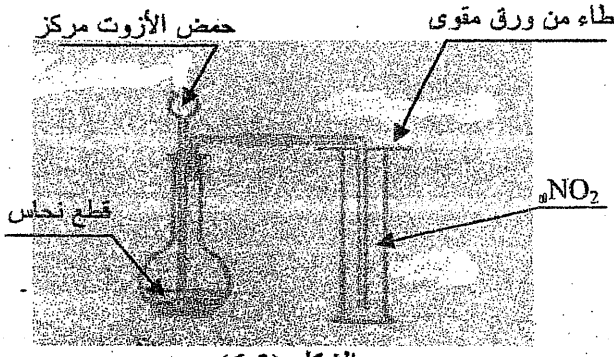
5- أدخل شريط مغنيزيوم مشتعل في الأنبوب الثاني الحاوي علىNO، ماذا يحدث ؟ اكتب معادلات التفاعلات .

6- مرر غاز NO في أنبوب اختبار يحتوي محلول مشبع من كبريتات الحديدي المحمض بحمض كلور الماء HCl، كيف يتغير لون المحلول ؟ اكتب معادلة التفاعل.

7- سخن المحلول السابق. ماذا تلاحظ؟ اكتب معادلة التحول.

ثالثاً: تحضير ثنائي أكسيد الآزوت NO_2:

1- ضع حوالي 2g من برادة النحاس في دورق كروي مسطح القاع وأغلقه بسداده ينفذ منها قمع وأنبوبة انطلاق كما بالشكل (6.3).



الشكل (6.3)

جهاز تحضير NO_2

2- أضف 10ml من حمض HNO_3 مركز من قمع التنقيط.

3- اجمع الغاز في أنابيب بإزاحة الهواء وغطها بغطاء من الكرتون..

4- أدخل عود ثقاب مشتعل في إحدى أنابيب NO_2. ماذا تلاحظ ؟

5- أعد الفقرة (4) مع الكبريت والمغنيزيوم المتوهجين. ماذا تلاحظ؟ اكتب معادلات التفاعلين.

6.4.6. دراسة الخواص المرجعة لحمض الآزوتي وأملاحه:

أولاً: مع حمض الكبريت

1- ضع في أنبوب اختبار قليلاً من محلول نتريت الصوديوم المركز.

2- أضف محلول حمض الكبريت الممدد.

3- برد المزيج.

لاحظ تغير لون المحلول. اكتب معادلة التفاعل.

ثانياً: مع ثنائي كرومات البوتاسيوم و برمنغنات البوتاسيوم

1- ضع في أنبوب اختبار قليلاً من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم.

2- أضف محلول حمض الكبريت الممدد.

3- أضف محلول نتريت الصوديوم المركز.

4- سخن المزيج.

لاحظ تغير لون المحلول. اكتب معادلة التفاعل.

أعد التجربة السابقة باستخدام محلول برمنغنات البوتاسيوم بدلاً من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم. سجل ملاحظاتك واكتب معادلة التفاعل.

ثالثاً: مع ماء البروم

1- ضع في أنبوب اختبار نقاطاً عدة من ماء البروم.

2- أضف بالتنقيط محلول نتريت الصوديوم.

ماذا تلاحظ؟ اكتب معادلة التفاعل.

رابعاً: مع يوديد البوتاسيوم و بروميد البوتاسيوم

1- ضع في أنبوب اختبار قليلاً من محلول نتريت الصوديوم.

2- أضف محلول حمض الكبريت الممدد.

3- أضف محلول يوديد البوتاسيوم.

لاحظ تحرر اليود. اكتب معادلة التفاعل.

أعد التجربة السابقة باستخدام محلول بروميد البوتاسيوم بدلاً من محلول يوديد البوتاسيوم. سجل ملاحظاتك واكتب معادلة التفاعل.

7.4.6. دراسة خواص حمض الآزوت:

(تجرى هذه التجارب تحت ساحبة الهواء)

1- ضع في جفنة خزفية 1-2ml حمض الآزوت المركز ثم أضف إليها 2-1 قطرة من حمض الكبريت المركز و باستخدام الماصة، يضاف بحذر 3-2 نقطة من زيت التربنتين أو أية مادة قابلة للنترتة. ماذا تلاحظ ؟

2-استخدم خمسة أنابيب اختبار وضع في كل منها 2ml من حمض الآزوت المركز:

أ- ثبت الأنبوب الأول على حامل وسخنه وأدخل في أثناء التسخين شظية مشتعلة من الكربون، ماذا تلاحظ ؟

ب- في الأنبوب الثاني ضع قطعة زهر الكبريت ثم سخن حتى نهاية التفاعل، برد ثم اكشف عن وجود حمض الكبريت واكتب معادلة التفاعل.

ج - سخن الأنبوب الثالث وضع فيه قطعة من الصوف. ماذا تلاحظ ؟

د- مرر غاز كبريتيد الهيدروجين في الأنبوب الرابع أو أضف كبريتيد الصوديوم أو الأمونيوم، ماذا يتشكل ؟ اكتب معادلة التفاعل .

ه - ضع في الأنبوب الخامس كمية بسيطة من كبريتات النحاس ، فسر انحلالها في حمض الآزوت ثم اكتب معادلة التحول.

3- جرب تأثير حمض الآزوت المركز على التوتياء Zn والقصدير. اكتب معادلات التفاعلات .

4- نظف مسمارين حديديين من الصدأ واغسلهما بالماء وجففهما بورقة ترشيح ثم ضع أحدهما في أنبوب اختبار به حمض الآزوت المركز والأخر في أنبوب اختبار يحتوي على محلول كبريتات النحاس و بعد ثلاث إلى أربع دقائق ارفع المسمار الأول وضعه في الأنبوب الذي يحتوي على محلول كبريتات النحاس الذي كنت وضعت به المسمار الآخر نفس الفترة الزمنية وقارن بين المسمارين - في أي من الأنبوبين حدث إرجاع للنحاس ؟ (تتشكل طبقة من أكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4 عند وضع المسمار في حمض الآزوت المركز، والتي تمنع من استمرار تأكسده

ويصبح غير فعال). من المعادن التي تتحول إلى غير فعالة بعد وضعها في حمض الآزوت المركز الألمنيوم والكروم والكوبالت والبيريليوم.

6- ضع في أنبوبي اختبار 2-3ml من محلول كبريتات الحديدي، ثم أضف إلى أحدهما كمية مماثلة من حمض الآزوت المركز وأغل لمدة ثلاث دقائق ثم برد ثم أضف إلى كل من الأنبوبين2-3 قطرة من ثيوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم -ماذا تلاحظ ؟ اكتب معادلة التفاعل.

7- تفاعل الكشف عن حمض الآزوت: ضع في أنبوب اختبار 1ml من محلول مشبع لكبريتات الحديدي و3ml حمض الكبريت المركز، برد المزيج ثم اسكب بحذر فوقه على جدران أنبوب الاختبار 2-1ml من محلول HNO_3 (1:1) فيتشكل على السطح الفاصل بين السائلين حلقة بنية من المركب المعقد $[Fe(H_2O)_5NO]SO_4$. اكتب معادلة التفاعل-إحدى المعادلات لإرجاع حمض الآزوت إلى NO والثانية لتشكيل المعقد ، ويستخدم هذا التفاعل للكشف عن حمض الآزوت.

8.4.6. التفكك الحراري للنترات:

أولاً: تفكك نترات البوتاسيوم

1- ضع في أنبوب اختبار جاف قليلاً من نترات البوتاسيوم.

2- ثبت الأنبوب عمودياً على حامل معدني.

3- سخن الأنبوب بحذر على مصباح إلغاز.

4- أدخل بحذر قطعة فحم متوهجة في الأنبوب.

ماذا تلاحظ؟ ما هو الغاز المنطلق؟ اكتب معادلات التفاعلات الحاصلة.

أولاً: تفكك نترات الأمونيوم

أجرينا هذا التفكك عند تحضير غاز N_2O.

A 2 Z مكتبة
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
0931497960

أسئلة وتمارين

1. علل ما يلي:

أ. الآزوت أقل فعالية من الأوكسجين.

ب. أن جزيئة النشادر جزيئة مانحة للإلكترونات.

ت. يعد النشادر السائل مذيب قطبي.

ث. محلول النشادر يذيب هيدروكسيد الفضة الراسب.

ج. يلعب النشادر دور مرجع.

ح. يجمع غاز N_2O بإزاحة الماء.

خ. ينحل غاز NO في محلول كبريتات الحديدي ولا ينحل في الماء.

د. لا يجمع NO بإزاحة الهواء.

ذ. جزيئة NO بارا مغناطيسية.

ر. ينحل غاز NO_2 في الماء والقلويات بتفاعل أكسدة وإرجاع ذاتية.

ز. يعد حمض الآزوتي وأملاح النتريتات مؤكسدات ومرجعات.

س. لا يستخدم حمض الآزوت حتى الممدد في تحضير الهيدروجين.

ش. لا يستخدم نتريت الأمونيوم بل مزيج من كلوريد الأمونيوم و نتريت الصوديوم في تحضير الآزوت في المختبر.

ص. يتشكل ضباب عند تقريب قضيب مبلل بحمض كلور الماء من وعاء يحوي محلول النشادر.

2. أكمل المعادلة الآتية ثم احسب وزن النحاس اللازم لتحضير 2 لتر من غاز NO:

$$Cu + HNO_3 \longrightarrow$$

3. احسب حجم محلول حمض كلور الماء 0.1N اللازم لطرد النشادر من 0.8g نترات الأمونيوم، اكتب المعادلة الحاصلة.

4. ماذا يحدث عند إضافة حمض الآزوت المركز إلى محلول Na_2S؟ وهل يحدث تغير بالتسخين؟ اكتب المعادلات الحاصلة.

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
0931497960

مكتبة AtoZ

مكتبة AtoZ

فرع 1
تجمع الكليات(كلية العلوم)
فرع 2
الكورنيش الشرقي جانب MTN

طباعة محاضرات ـ قرطاسية

Mob:0931 497 960