كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء لاعضوية٢

المحاضرة : الخامسة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

الكبريت :

الوجود في الطبيعة : يوجد الكبريت على شكل كبريت لسيابي حر في بعض المواد تؤدي الى وجودها بأشكال متعددة نتيجة اختلاف تركيبها البلوري عن تشابه تركيب الكيمياء

تبلغ نسبة الكبريت في القشرة الأرضية حوالي 0.01% يوجد الكبريت في باطن الأرض او على شكل مركبات اهمها الكبريتيدات ZnS كبريت الزنك (البلند) ، PbS كبريت الرصاص (الغالين) ، FeS2 كبريت الحديد (البيريت) ، FeCuS2 كبريت الحديد والكبريت النحاس

كما يوجد الكبريت على شكل كبريتات اهمها كبريتات الكالسيوم $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (الجص) ، كما يوجد في الغاز الطبيعي والنفط

ويمتلك اشكال صلبة مثل: ① الكبريت المعيني ② الكبريت الموشوري (احادي الميل)

① الكبريت المعيني ⓐ اضلاعه $a = b = c$ وزواياه $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

ⓑ الكبريت الموشوري ⓐ اضلاعه $a \neq b \neq c$ وزواياه $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ؛ $\beta \neq 90^\circ$

ⓑ درجة حرارة التحول: احد عليه بدرجة الحرارة التي يتحول الكبريت المعيني الى الكبريت الموشوري بشكل تدريجي

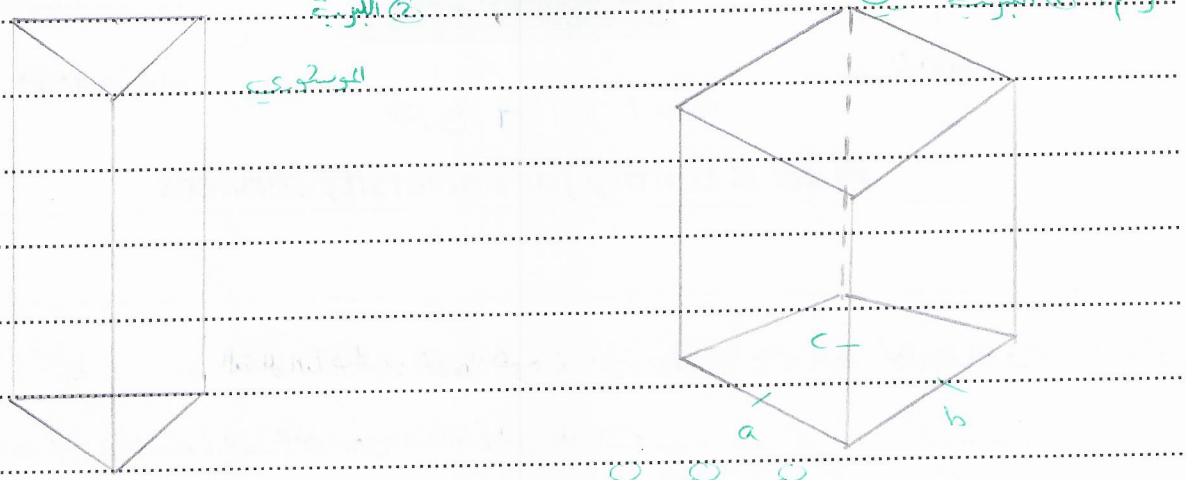
ⓒ شكل البلورات: شفافة الوجوه صفراء اللون (كبريت الكبريت) ⓒ بلورات غائمة الوجوه لكن بشكل ابري صفراء اللون

ⓓ الكثافة: $\rho = 2.06\ g/cm^3$ ⓓ $\rho = 1.96\ g/cm^3$

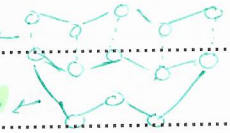
درجة الانصهار: $T = 112.8^\circ C$ ⓔ $T = 119^\circ C$

ⓔ الحجم: الحجم الذري الشكل الثاني الابري ⓔ الحجم صغير

الرسم: ① البنية المسبق ② البنية الموشوري



• البنية يكون بشكل ثماني الكلفة (ذراته موجود في الحالة الـ S) ، وقد تبين من تعيين الوزن الجزيئي للبنية من كل الشكلين انه كل جزيء يتألف من ثماني ذرات S_8 وأخذ هذه الجزيئة شكلاً حلقياً (تاج جلسة) ترتبط هذه الذرات فيما بينها بروابط مشتركة برابطة طولها 2.21Å والزاوية بين كل رابطتين 105.6° كما الشكل التالي ، وترتبط هذه الجزيئات (البنية مع البنية) فيما بينها بروابط ضعيفة النوع فاندرفالس لذلك درجة انصهار البنية منخفضة



← يخضع البنية لتفاعلات مهمة بدأ تسخين حتى الغليان ، ففي الدرجة 112.8°C يتصرف معقولاً الى سائل اصفر برتقالي ومتابعة التسخين يصبح لونه بنياً مع ميل الى الحمرة ، وفي الدرجة 200°C يصبح لزجاً لدرجة ما حتى اذا قلبنا الانبوب الذي يحوي منه البنية لا ينسكب البنية منه ومتابعة التسخين حتى الدرجة 300°C تقل لزوجة وتقل اللزوجة لكن يبقى اللون قاتماً ، يغلي في الدرجة 444.6°C لتعطي ابخرة برتقالية نارنجية وتعتبر هذه التفاعلات التي تطرأ على البنية كالآتي :

(جزيء حر ثماني)

عند الانصهار يحصل على سائل ثمانية الذرة تحوي في طرفها على الكبريتين فريدين ترتبط هذه السلاسل المؤلفة من ثمانية ذرات مع بعضها لاعطاء سلاسل طويلة يصل طولها الاعظمي عند الدرجة 200°C لذلك تكون لزوجته عند هذه الدرجة العظمى بعد هذه الدرجة تتحطم هذه السلاسل من جديد لاعطاء سلاسل اقصر من S_8 فاذا سخن بخار البنية تتحطم هذه السلاسل ثمانية الذرة تدريجياً لاعطاء جزيئات اصغر منها $S_7 \rightarrow S_6 \rightarrow S_5 \rightarrow S_4 \rightarrow S_3$ ولن يحصل على S_2 في درجات الحرارة العالية وتتصرف أبخرة البنية مغناطيسية وذوابة في الماء ويشبه الأوكسجين في ذلك لكن الحصول عليه بخار البنية S_2 بتبريد سريع فنحصل على كريات لونه بني غامق يسمى البنية الذوابة ويسمى كبيت فاندري في

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

الزراعة

الكبريت: الكبريت غير قابل للذوبان في الماء لكن يذوب في المذيبات العضوية

عند تسخين الكبريت السائل في الدرجة 200°C اشتعل على الكبريت الطاقي وهو عبارة عن كتلة صلبة

صفراء

اسئلة: كيف اشتعل على الكبريت الطاقي / ذوبان / البرمي / موشوري / ناوبلكس ؟

الخواص الكيميائية للكبريت:

① مع الاكسجين: الكبريت في الدرجات المرتفعة من الحرارة يتحد بسهولة في الهواء ليعطي SO_2

بشكل رئيسي و SO_3 بشكل ثانوي $S + O_2 \longrightarrow SO_2 + SO_3$

② مع المعادن: يتحد بشكل مباشر عندما يكون مخلوطا مع معظم المعادن مثل الحديد والنحاس والالمنيوم محررا طاقة

كبيرة من الحرارة حسب التفاعل: $Fe + S \longrightarrow FeS +$ حرارة

والتفاعل: $2Al + 3S \longrightarrow Al_2S_3 +$ حرارة

③ مع اللامعادن: يتحد الكبريت مع اللامعادن بشكل اضعف من المعادن

$C + 2S \longrightarrow CS_2$ / $Cl_2 + S \longrightarrow SCl_2 + S_2Cl_2 + SCl_4$

④ مع الفلور: يأكسد الكبريت اي درجة الكسدة الطاقي +6

$3F_2 + S \longrightarrow SF_6$

⑤ مع الهيدروجين (H): يحدث كبريتيد الهيدروجين حسب المعادلة: $S + H_2 \longrightarrow H_2S$ مطهر

⑥ مع الحوض الاوكسجينية: $\overset{0}{S} + H_2\overset{+6}{S}O_4 \longrightarrow \overset{+4}{S}O_2 + H_2O$

مرجع — مؤكسد — الكبريت اجاع اي

مؤكسد الـ S من 0 الى +6 يرجع الـ O من +6 الى +4

$\overset{0}{S} + H\overset{+5}{N}O_3 \xrightarrow{\text{تركيز}} H_2SO_4 + \overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O$

مرجع ضعيف — مؤكسد

الكبريت يرفع الكبريت اي اعلى درجة اكسدة له

⑦ مع القلويات الساخنة: يدخل الكبريت مع القلويات الساخنة في تفاعل اكسدة واجاع ذاتي لاعطاء $S_2O_3^{2-}$ و S^{2-}

$6\,NaOH + 3S \longrightarrow \underset{\text{كبريتيت الصوديوم}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{كبريتيد الصوديوم}}{2Na_2S} + H_2O$

لكن مع زيادة النواتج: ① $Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$ ② $Na_2S + (n-1)S \longrightarrow Na_2S_n$

متعدد كبريتيد الصوديوم

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

• مركبات الكبريت:

① كبريتيد الهيدروجين والكبريتيدات:

1- تفاعل الكبريت مع الهيدروجين ← $H_2 + S \xrightarrow{\Delta} H_2S$

2- من تأثير الحموض الحمدة على كبريتيدات المعادن ← $FeS + 2HCl \longrightarrow H_2S + CuCl_2$

$2HCl + ZnS \longrightarrow H_2S + ZnCl_2$

$FeS + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S + FeSO_4$

• تفاعل الكبريت مع الهيدروجين في درجات الحرارة العالية لاعطاء H_2S لكن يحضر بشكل عام من تأثير الحموض الحمدة على كبريتيدات المعادن مثل كبريتيد الحديد / كبريتيد الزنك / كبريتيد النحاس من التفاعلات السابقة

لكن ما هي خواص H_2S الفيزيائية؟

غاز عديم اللون رائحته واضحة تشبه البيض الفاسد يسيل هبا تتميع بالدرجة $-61^\circ C$ ويتجمد بالدرجة $-85.6^\circ C$ تحرق بالهب ازرق حسب المعادلة التالية:

• تفاعل كبريتيد الهيدروجين مع الأوكسجين مشكلا ثنائي أكسيد الكبريت وماء

$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$

• اما اذا كانت نسبة الأوكسجين غير كافية يحصل على الكبريت حسب المعادلة:

$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2S + 2H_2O$

قليل الذوبانية في الماء حيث ان حجما واحدا من الماء يذيب 2.6 حجم من الغاز وذلك في الدرجة 20 ويعطي محلولا حمضيا ضعيفا حيث يتأين في الماء على مرحلتين وفق المعادلات على مرحلتين:

$H_2S \rightleftharpoons HS^- \quad K_a = 6 \times 10^{-8}$ ① مرحلة أولى ... $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \quad K_a = 1 \times 10^{-14}$ ② مرحلة ثانية

التأين الثاني ضعيف جدا بسبب وجود فائض من H^+ الناتج عن التأين الأول بشكل أكبر

• يؤثر H_2S في المحاليل الحمضية لمعظم كبريتيدات المعادن باستثناء المعادن القلوية والقلوية الترابية ولهذا التأثير أهمية كبيرة في الكيمياء التحليلية نظرا لتباين أغلبية كبريتيدات المعادن واختلاف لونها

مثال: معادلة تفاعل الزنك

① $H_2S + ZnNO_3 \longrightarrow ZnS + HNO_3$

كبريتيد الزنك

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

② $H_2S + CuSo_4 \rightarrow CuS + H_2So_4$

③ $FeSo_4 + H_2S \rightarrow FeS + H_2So_4$

هاد الفلاد FeS البرمن CuS و CuS يترسب اما FeS الترسب بل بخل

$M + H_2S \rightarrow MS_n +$ ..... حلا هضة عامة

ملاحظة: نفس النظر عن نوعية الحمض المشكل يترسب كبريتيد النحاس لانه كبريتيد النحاس لايتحد في الماء ولا في الحوامض الحمدة (يترسب) بينما عند اجراء H_2S في محلول اي املاح الحديد لايترسب FeS لان كبريتيد الحديدي لايذوب في الماء لكنه يذوب في الحوامض الحمدة ويتفاعل ارضيا مباشرة هباء الادلال لهذه المركبات ← هباء ادلال كبريتيد النحاس اصعب من هباء ادلال كبريتيد الحديد

$FeS + H_2So_4 \longrightarrow \times$ ✱ لاتنسى اي التفاعلات لاينتاج بريد الكبريتيد

ملتبع ولا يريد ان يتفاعل

ابيئلة: كيف اعمل على كبريتيدات المعادن / لماذا لا اعمل على كبريتيدات المعادن باستخدام المعادن العلوية و القلوية الترابية / ما الحسنة استخدام الكبريتيدات في الكيمياء التحليلية

اخواص الكيميائية لـ H_2S : لايرجع اكثر من 2-

يتجه كبريتيد الهيدروجين بقدرة ارجاعية كبيرة الكبريتيد يريد الكبسة 2- الدنيا) ويتأكسد بشروط الحرية T و PH و P و C ويعطي H_2So_4 / So_2 / S حسب المعادلات التالية

① مع الكلور: $Cl_2 + H_2S \rightarrow 2HCl + S$

② مع البرمنغنات

$KMnO_4 + 3H_2So_4 + 5H_2S \rightarrow 2MnSo_4 + 5S + K_2So_4 + 8H_2O$

③ مع حمض الكبريت: $H_2So_4 + H_2S \rightarrow So_2 + S + 2H_2O$

(+6 ، -2 ، 0 ، +4) — مؤكسد — مرجع

عند تمرير H_2S الى محلول الكبريت المركز سوف تتأكسد ذرة الكبريت في H_2S الى S بينما ترجع بقية الكبريتات So_4^{2-} في محلول الكبريت الى So_2

$H_2So_4 + H_2S \rightarrow So_2 + S + H_2O$ ① / $H_2S + CuSo_4 \rightarrow CuS + H_2So_4$ ②

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

و يكتشف عادة عن كبريتيد الهيدروجين بو اسطة ورقة ترشيح مبللة بخلات الرصاص حيث يتشكل

لدينا راسب اسود من كبريتيد الرصاص حسب المعادلة التالية (.....)

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S \longrightarrow PbS + 2CH_3COOH$$

راسب اسود

$$Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow PbS$$

الايونين يكتشفان عن طريقها ..... كبريتيد الرصاص

$S^{2-} = H_2S$ الكاشف عنه جوهر ..... الرصاص

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مكتبة A to Z