الكيمياء اللاعضوية

المرحلة الثانية / الفصل الدراسي الاول

المحاضرة الأولى **٢٠١٩/ ٢٠٢٠** **د. محمد حامد سعيد**

المصادر :-

1- Advanced Inorganic Chemistry by F.Albert Cotton ,Geoffrey Wilkinson , Carlos A. Murillo , Manfred Bochmann ; Sixth Edition 2009

2- Concise Inorganic Chemistry by J.D.Lee ; Fifth Edition 2011

٣- الكيمياء اللاعضوية الجزء الثاني الدكتور نعمان سعد الدين النعيمي واخرون ١٩٧٨

٤- الكيمياء اللاعضوية الدكتور عصام جرجيس سلومي(جامعة الموصل)

المفردات للفصل الدراسي الاول :-

١- الحوامض والقواعد ٢- الجدول الدوري

٣- الهيدروجين ومركباته ٤- كيمياء الفلزات القلوية

٥- كيمياء الفلزات الترابية القلوية ٦- كيمياء المجموعة ١٣ الالمنيوم

What is Inorganic Chemistry?

Organic chemistry is defined as the chemistry of hydrocarbon compounds $C_nH_mX_k$ (X = nonmetal). *Inorganic chemistry*can be broadly described as the chemistry of "everything else". As can be imagined, the inorganic realm is extremely broad.
*Organometallic chemistry*bridges both areas by considering compounds containing carbon-metal bonds.

ماهي الكيمياء اللاعضوية ؟

اذا كانت الكيمياء العضوية تعرف بانها العلم الذي يدرس المركبات الهيدروكاربونات (اي مركبات الهيدروجين + الكاربون) اذا يمكن تعريف الكيمياء اللاعضوية بانها الكيمياء التي تعنى بدراسة كل المركبات الاخرى عدا مركبات الهيدروكاربونات واضح ان المنطقة التي يغطيها هذا التعريف واسعة جدا وتشمل العديد من المركبات الكيميائية ، بينما تمثل الكيمياء العضوية الفلزية الجسر الذي يربط بين هاتين المنطقتين(العضوية واللاعضوية) فهي تشمل المركبات العضوية التي تحتوي على اصرة مع فلز اللاعضوي .

الحوامض والقواعد Acids and Bases

تحتل الأحماض والقواعد مساحة كبيرة في التفاعلات الكيميائية الهامّة خاصة في المحاليل ، فملح الطعام ناتج عن تفاعل مركب حامضي، مع مركب قاعدي، وكثير من الأطعمة تحتوي على الحوامض ، وخاصّة الحمضيّات وهي تتميز بطعمها الحامضي ، أمّا القواعد فتتميز بطعمها المر وملمسها الزلق كما انها تؤثر في الكواشف فتحول لون ورقة عباد الشمس من الاحمر الى الازرق وهي تستخدم على نحو واسع في البناء، وكذلك في تصنيع الصابون والمنظفات والأسمدة الزراعيّة ، ويمكن تلخيص الصفات العامة للحوامض والقواعد بالجدول التالي

ت	صفات الحوامض	صفات القواعد
١-	لها طعم حامضي	لها طعم قاعدي مر وملمس انزلاقي
٢-	محاليلها المائية موصلة للتيار الكهربائي	محاليلها المائية موصلة للتيار الكهربائي
٣-	تغير لون ورقة عباد الشمس من الازرق الى الاحمر	تغير لون ورقة عباد الشمس من الاحمر الى الازرق
٤-	تتفاعل مع المواد الفعالة وتحرر الهيدروجين	لها ملمس صابوني في طبيعتها
٥-	تختفي الصفات الحامضية عند تفاعلها مع القواعد (تتعادل)	تختفي الصفات القاعدية عند تفاعلها مع الحوامض (تتعادل)

الحامض هو مركب كيميائي، ويمكن الحصول عليه من مصادر مختلفة، فهو إمّا أن يكون نباتيّاً، أو حيوانيّاً، أو من أصل معدني، والنوعان الأولان يستخدمان في الغذاء، وهما هامّان لصحة الإنسان، أمّا الأحماض المعدنيّة فهيه سامّة، وحارقة للجلد.

يمكن تصنيف الحوامض بحسب قوتها الى نوعان رئيسيان هما حامض قوي، وحامض ضعيف، ويعتمد هذا التصنيف على درجة تأين الحامض في الماء، فكلّما كانت الأيونات متفككة في الماء أكثر، اعتبر أكثر قوة.

خواصّ محاليل الأحماض:- تمتاز المحاليل الحامضيّة بعدة خصائص أهمها:

١- موصلة للتيّار الكهربائي، وكلّما كان الحامض أقوى زادت قابليته لتوصيل الكهرباء.

٢- يتغير لونه مع الكواشف مثل الميثيل، والفينوفثالين، وبالتّالي يمكن التّأكد من نوع المحلول فيما إذا كان حمضيّاً بسهولة عن طريق تغيّر لونه.

٣- تتفاعل مع الفلزّات بقوة، وتنتج غاز الهيدروجين.

القاعدة هي مركب كيميائي ، يذوب في الماء لتنتج محلولاً قاعديّاً، لها انتشار كبير، واستخدامات كثيرة وتختلف قوّة المحلول القاعدي باختلاف عدد الأيونات المتحللة منه في الماء، فكلّما زادت مجموعة الهيدوكسيد في الماء كان المحلول أقوى.

خواصّ محاليل القواعد :-تمتاز المحاليل القاعديّة بعدّة خصائص، أهمها:

١- موصلة للتيّار الكهربائي، وتزاد قابليتها للتوصيل كلما زاد عدد الأيونات المتحللة في الماء.

٢- يتغيّر لونها مع الكواشف، وبالتّالي يمكن الكشف عنها بسهولة من خلال تغيّر لونها بعد إضافة المحاليل الكاشفة.

تفاعل الحامض مع القاعدة: من أبرز التفاعلات الكيميائيّة هو تفاعل الحامض مع القاعدة، وينتج عنه ملح، وماء، وذلك بعد اتحاد باستبدال أيون الهيدروجين في الحامض بأيون موجب.

نظريات الأحماض والقواعد:

لافوازيه Lavoisier (١٧٧٧ م): اقترح أن الأحماض تحتوي الاوكسجين (Oxy- compounds) .

ديفي Davy (١٨١٦م): اكتشف أن حامض الهيدروكلوريك (HCl) لا يحتوي على الأوكسجين، فهذا يعني قصور نظرية لافوازيه. واقترح ديفي أن الأحماض تحتوي على الهيدروجين.

الكيميائي الالماني ليبج Liebig (١٨٣٨م):عرف الحامض بأنه المركب الكيميائي الذي يحتوي على الهيدروجين الذي يمكن أن يحل محله عنصر فلزي.

بعد ذلك ظهرت العديد من النظريات لتفسير السلوك الحامضي او القاعدي للمركبات بالاعتماد على تركيب هذه المواد لكن وهناك ثلاث نظريات حديثة لتعريف الحوامض والقواعد هي

١- مفهوم (concept) أرهينيوس

٢ مفهوم برونشتد- لوري

٣-مفهوم لويس.

اولا : مفهوم ارهينيوس :- Arrhenius Concept

وجد هذا المفهوم في عام ١٨٨٧ م بموجبه يمكن تعريف الحامض بانه : مادة تحرر ايون الهيدروجين (H^+) في المحاليل المائية اي عند اذابتها في الماء . حيث تتأين جميع هذه المركبات في الماء لتعطي ايون الهيدروجين (H^+) ومجموعة اخرى سالبة

$$HA \xleftrightarrow{water} A^{-1} + H^{+1}$$

من الامثلة على المركبات التي تعتبر حوامض ارينيوس

HCl , HI , HBr ,HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4

يمكن ان نكتب معادلة تفكك HCl في الماء

$$HCl \xrightarrow{H2O} H^+ + Cl^-$$

القاعدة : مادة تحرر ايون الهيدروكسيد (OH^-) في المحاليل المائية اي عند اذابتها في الماء

$$BOH \xleftrightarrow{water} OH^{-1} + B^{+1}$$

من الامثلة على المركبات التي تعتبر من قواعد ارهينيوس

$NaOH$, KOH ,$Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$

حيث تتأين جميع المركبات السابقة لتعطي ايون الهيدروكسيد(OH^-) عند اذابتها في الماء ومجموعة اخرى موجبة ومن امثلة ذلك

$$NaOH_{(s)} \xrightarrow{H_2O} OH^- + Na^+$$

$$KOH_{(s)} \xrightarrow{H_2O} OH^- + K^+$$

يسمى التفاعل بين الحامض والقاعدة بتفاعل التعادل (Neutralization reaction) وهو يتضمن تفاعل بين ايون H^+ و ايون OH^- لينتج جزيئة ماء كما يتضمن تكوين ملح من تفاعل الايونات الاخرى الموجودة في المحلول ، مثلا تفاعل حامض الهيدروكلوريك مع قاعدة هيدروكسيد الصوديوم ينتج ملح كلوريد الصوديوم و ماء

$$NaOH + HCl \longleftrightarrow NaCl + H_2O$$

لابد لنا ان نذكر بان ايون H^+ لا يوجد بشكل ايون منفرد حر في الماء فهو يتحد مع جزيئات المذيب ويهدرجها لينتج ايون الهيدرونيوم H_3O^+

$$H^+ + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+_{(aq)}$$

ما هو ايون الهيدرونيوم الموجب H_3O^+ ؟

وفق مفهوم ارهينيوس للحامض انه المادة التي تعطي ايون H^+ في المحاليل المائية . الهيدروجين الموجب هو عبارة عن بروتون فقد الكترون ولأيمكن ان يوجد ايون الهيدروجين منفرد بسبب صغر حجمة وارتفاع كثافته الشحنة الموجبة علية لذلك يرتبط ايون الهيدروجين الذي يحتوي على اوربتال فارغ بذرة الاوكسجين التي تحتوي على زوج من الالكترونات من جزيئة الماء ليكون معه رابطة تساهمية تناسقية فيتكون ايون الهيدرونيوم الموجب.

$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$$

اذا عند تفكك حامض HCl في الماء تكتب المعادلة كما يلي

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

الدليل على صحة نظرية ارهينيوس جاء من حرارة التفاعل (ΔH^0) بالنسبة لتفاعل التعادل بين حامض قوي وقاعدة قوية الذي هو بالحقيقة تفاعل بين ايون الهيدرونيوم H_3O^+ وايون الهيدروكسيل OH^- والذي يجب ان ينتج حرارة متساوية لانتاج مول واحد من جزيئة الماء حيث وجد عمليا ان هذه القيمة تساوي (-55.9Kjl/mol)

<u>اوجه القصور في تعريف ارهينيوس Limitations of Arrhenius Concept</u>

١- عجز عن تفسير الخواص القاعدية لمحاليل بعض المواد التي لاتحتوي على الهيدروكسيد (OH^-) مثل الامونيا NH_3

٢- عجز عن تفسيرالسلوك الحامضي والقاعدي لسلوك بعض الاملاح التي لها خواص حامضية وقاعدية مثل

KCN , CH_3COOH , NaF

٣- اقتصر تعريفة على المحاليل المائية فقط

مثلا HCl لا يعد حامضا لأنه غاز حسب مفهوم ارهينيوس رغم انه له سلوك حامضي ولا يعد غاز NH_3 قاعدة على الرغم كونهما يتفاعلان في الوسط المائي وينتج عن تفاعلهما ملح كلوريد الامونيوم NH_4OH كما يتفاعلان في الحالة الغازية وينتج الملح دون ان يتأين HCl_g لتعطي H^+ ودون ان تتأين NH_{3g} ليعطي OH^-

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl$$

يمكن اعادة كتابة معادلة تفكك الماء بالشكل التالي

$$H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^-$$
$$H^+ + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

$$H_2O + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

في الحقيقة فان الماء هنا يعاني من تفاعل تعادل وان تركيز ايون H^+ يساوي تركيز ايون OH^-

$[H^+] = [OH^-]$

بناء على ذلك يمكن اجراء تعديل Modified لمفهوم ارهينيوس ليصبح بالشكل التالي

الحامض :- هو المادة التي تزيد من تركيز ايون الهيدروجين في المحلول لذلك يكون SO_2

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \longleftrightarrow H_3O^+ + HSO^-_4$$

القاعدة :- هي المادة التي تزيد من تركيز ايون OH^- في المحلول وعلية يمكن اضافة الامونيا مثلا كقاعدة حسب مفهوم ارهينيوس

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4OH \longleftrightarrow NH^+_4 + OH^-$$

قاعدية الحامض :- Basicity or Protocity of an Acid

هي صفة لتحديد قوة اتحاد الحوامض بالقواعد وتقدر بعدد ذرات هيدروجين الحامض التي يمكن احلال فلز او ايون قاعدي محلها لمول واحد من الحامض اعتمادا على تفاعل التفكك . فاذا تم احلال ذرة هيدروجين واحدة يسمى احادي لقاعدة (monobasic) واذا كان احلال لذرتين يسمى ثنائي (dibasic) وهكذا. تتفكك (dissociate) الحوامض متعددة البروتونات (polyprotic asids) بخطوات متعددة .

Acid	Dissociation	Basicity
HCl	$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$	1 [Monoprotic]
HNO_3	$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$	1 [Monoprotic]
CH_3COOH	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	1 [Monoprotic]
H_2SO_4	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	
	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	
	$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$	2 [Diprotic]
H_3PO_4	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	
	$H_3PO_4 \rightleftharpoons 3H^+ + PO_4^{3-}$	3 [Triprotic]
H_3PO_3	$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^-$	
	$H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-}$	
	$H_3PO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + HPO_3^{2-}$	2 [Diprotic]
H_3PO_2	$H_3PO_2 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_2^-$	1 [Monoprotic]

واضح من الجدول أعلاه بان قاعدية الحوامض ليس من الضروري ان تمثل عدد ذرات الهيدروجين الموجودة في جزيئة واحدة من الحامض لكنها تساوي عدد ذرات الهيدروجين التي يمكن احلالها او استبدالها لمول واحد من الحامض . بشكل عام تسمى الحوامض (polybasic or polprotic) عندما يستبدل فيها اكثر من ذرة هيدروجين واحدة في المحلول المائي .

حامضية القاعدة :- Acidity or Hydroxicity of a Base

حامضية القاعدة هي عدد ايونات الهيدروكسيل التي يمكن استبدالها الموجودة في جزيئة واحدة من القاعدة في عملية التفكك . تُعرف أيونات أيون أوهايو OH التي تتحرر ١ أو ٢ أو ٣ على التوالي باسم أحادي هيدروكسي (monohydroxic) أو ثنائي هيدروكسي (dihydroxic) أو ثلاثي هيدروكسي (trihydroxic) . مثال للقواعد الاحادية (هيدروكسيد الصوديوم ، هيدروكسيد الامونيوم ، هيدروكسيد البوتاسيوم) اما الثنائية مثلا (هيدروكسيد الكالسيوم ، هيدروكسيد الباريوم) وهكذا التي تحتوي على اكثر من ايون هيدروكسيد تسمى متعددة الهيدروكسيد (polyhydroxic)

ملاحظة :- يمكن تعريف حامضية القواعد ايضا بانها عدد ايونات الهيدروجين التي يمكن ان تستقبلها جزيئة واحدة من القاعدة .

قوة الحوامض والقواعد :- Strength of Acids and Bases

تمكن ارهينيوس من تصنيف الحوامض القوية والضعيفة باعتبارها كهربائية وفق موصليتها للتيار الكهربائي بحيث ان :

الحامض القوي :- هو الجزيء الذي يتاين بشكل عالي في المحاليل المائية ومحاليلها موصل قوي للتيار الكهربائي

الحمض الضعيف :- هو الجزيء الذي بشكل قليل في المحاليل المائية ومحاليلها موصل ضعيف لتيار الكهربائي

تكمن اهمية مفهوم ارهينيوس انه استطاع تفسير السلوك الحامضي والقاعدي لكثير من الحوامض والقواعد في المحاليل المائية .

تعتمد قوة الحوامض والقواعد حسب مفهوم ارهينيوس اساسا على عملية التاين او على مفهوم ثابت التوازن . فمثلا يكون يكون ثابت توازن الحامض (K_a) يساوي

$$K_a = \frac{[H^+]\,[X^-]}{[HX]}$$

وللقاعدة (k_b) يساوي

$$K_b = \frac{[B^+]\,[OH^-]}{[BOH]}$$

فالحامض الذي يتأين بشكل كبير في المحلول يعطي عدد اكبرمن ايونات الهيدروجين في المحلول يعرف بالحامض القوي Strong Acid قيمة K_a لهذا الحامض تكون اعلى من 0.1 مثلا (HCl ,HNO_3,H_2SO_4) هذه حوامض قوية جدا بينما قيمة K_a للحوامض الضعيفة يكون قلية جدا مثلا $1.8X10^{-5}$ للحوامض مثل (, CH_3COOH H_3PO_3,H_2CO_3, H_3BO_3) بمعنى اخر ان عملية التاين في الحوامض الضعيفة تكون قليلة جدا وان معظم المادة تبقى غير متفككة . وينطبق نفس هذا المفهوم على القواعد القوية والقواعد الضعيفة .