# الفسفور

# Phosphorous

White and red phosphorus (P)

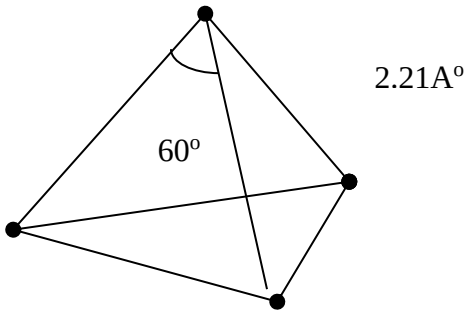
**يحضر الفسفور الابيض من تسخين الفوسفات مع السليكا و الفحم الحجري :-**

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 \longrightarrow 6CaSiO_3 + P_4O_{10}(g)$$
$$P_4O_{10}(g) + 10C \longrightarrow P_4(g) + 10CO$$

**حيث يتكثف بخار الفسفور على هيئة مادة صلبة بيضاء (تسامي).**

**<u>صور الفسفور</u> :-**

**(١) الفسفور الابيض :- له البنية $P_4$ هرم ثلاثي يتألف من أربعة مثلثات كل مثلث منها متساوي الزوايا (٦٠) درجة وطول الاواصر (أضلاع المثلث) متساوية 2.21 انكستروم .**




**والفسفور الابيض هو الصورة الابسط تحضيراً واكثر حالة ثرموديناميكية قياسية للعنصر الا انها ليست الاكثر استقراراً من بين صور الفسفور الاخرى .**

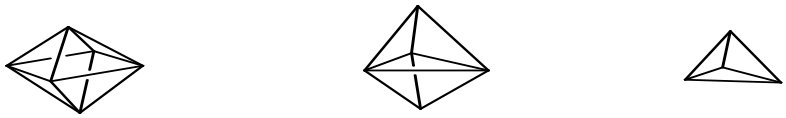
**(٢) الفسفور الاحمر :- ينتج من تسخين أو تشعيع الفسفور الابيض وهو متعدد غير معروف البنية .**

**(٣) الفسفور الاسود :- يحضر من البلورة الدقيقة للفسفور الابيض أو ضغطه بشدة وهو أكثر صور الفسفور استقراراً وله البنية $P_{24}$ .**

**البنية الالكترونية للفسفور هي** $^{15}P....1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3.....3p_x^1...3p_y^1...3p_z^1$

**للفسفور العديد من الحالات التأكسدية وله تكافؤ متعدد ( ٣ ، ٤ ، ٥ ، ٦ ) .**

| التكافؤ | نوع الاوربيتال أو التهجين | الشكل الهندسي | المركب |
|---|---|---|---|
| ٣ | P مع وجود مزدوج الكتروني | هرم ثلاثي | $PH_3$ |
| ٤ | $Sp^3$ | رباعي السطوح | $POCl_3; PH_4^+$ |
| ٥ | $Sp^3d$ | ثنائي الهرم مثلث القاعدة | $PCl_5; PF_5$ |
| ٦ | $Sp^3d^2$ | ثماني السطوح | $PCl_6^-; PF_6^+$ |



**<u>مركبات الفسفور</u> :-**

**(١) مع عناصر الزمرة الاولى والثانية ليكون الفوسفيدات :-**

$$CaO + 2P_4 \longrightarrow 2Ca_3P_2 + P_4O_6$$

**(٢) مع عناصر الزمرة الثالثة ليكون مركبات مثيرة لانها مشابهة الكترونياً للسليكون والجرمانيوم ولها نفس البنية البلورية فكل ذرة فسفور محاطة باربعة ذرات من الزمرة الثالثة التي تحتل مواقع اركان رباعي السطوح المنتظم وجميع هذه المركبات تنصهر بدرجات حرارة اعلى من (١٠٠٠) درجة مئوية .**

**(( تتشابه مع السليكون والجرمانيوم في كونها أشباه موصلات ))**

**(٣) مع العناصر اللافلزية لتكوين مركبات تساهمية ذات صفات وبنيات مختلفة منها الاكاسيد والهاليدات .**

**(٤) يتفاعل الفسفور الابيض مع الاوكسجين تلقائياً :-**

**أ- فاذا كانت كمية الاوكسجين محدودة يتكون $P_4O_6$ .**

**ب-اذا كانت كمية الاوكسجين وفيرة يتكون $P_4O_{10}$ الذي يكتب عادةً $P_2O_5$ خامس أوكسيد الفسفور الذي يتفاعل مع الماء بشدة لذلك يستخدم كمجفف أو ماص للماء.**

**استخدامات مركبات الفسفور :-**

**(١) سماد كيمياوي للنباتات وتسمى بالاسمدة الفوسفاتية والسوبرفوسفات .....**

**(٢) يستخدم ثلاثي الصوديوم متعدد الفوسفات $Na_5P_3O_{10}$ (STPP) في مساحيق الغسيل كمادة مذيبة للدهون في الماء (لازالة البقع الدهنية من الملابس والاواني المختلفة).**

**(٣) في ازالة العسرة حيث تستخدم مادة تدعى تجارياً بالكالجون (ميتافوسفات الصوديوم) ذات التركيب $(NaPO_3)_n .....n = 150$ كما يستخدم كمانع للصدأ في الحديد قبل صبغه وكمانع حرائق للانسجة والسجاد .**

**(٤) تستخدم فوسفات الصوديوم في مسحوق خميرة العجين مع بيكاربونات الصوديوم والمعجنات والكيك .**

**(٥) يستخدم حامض الفسفوريك واملاحه في الصناعات الغذائية .**

**أنواع حوامض الفسفور الاوكسجينية :-**

**عند تفاعل $P_4O_{10}$ أو $P_2O_5$ مع الماء يتكون :-**

**أ. اذا كانت كمية الماء قليلة يتكون حامض الميتافسفوريك $(HPO_3)_n$ .**

**ب. اذا كانت كمية وفيرة من الماء فيتكون حامض البيرفسفوريك $H_4P_2O_7$ وحامض الاورثوفسفوريك $H_3PO_4$ وهو نفسه حامض الفسفوريك ويمكن تحضيره من مفاعلة حامض الكبريتيك مع العظام او الصخور الفوسفاتية :-**

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow 3CaSO_4.2H_2O \downarrow + 2H_3PO_4$$

$$2H_3PO_4 \xrightarrow{-H_2O} H_4P_2O_7 \xrightarrow{\Delta = 320^oC(-H_2O)} (HPO_3)_n$$

**اما حامض الاورثوفسفوروز $H_3PO_3$ فيحضر من التحلل المائي لثلاثي كلوريد الفسفور $PCl_3$ . يعتبر حامض الاورثوفسفوروز من الحوامض الثنائية القاعدة لان الهيدروجين الثالث يرتبط بآصرة مع الفسفور وليس حامضياً كما في حامض الفسفوريك .**

$$H_3PO_3 \Leftrightarrow H^+ + H_2PO_3^- .....k_1 = 1.6 \times 10^{-2}$$

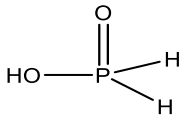
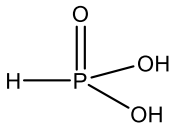
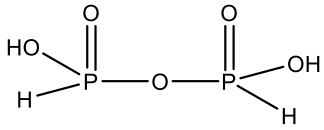
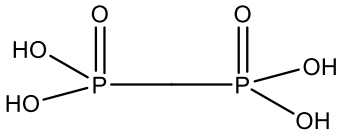
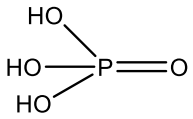
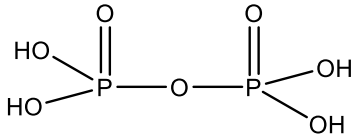
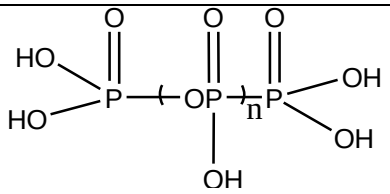
$$H_2PO_3^- \Leftrightarrow H^+ + HPO_3^= .....k_2 = 7 \times 10^{-7}$$

**كما يوجد حامض آخر هو حامض تحت الفسفوروز فيه هيدروجين حامضي واحد $H_3PO_2$**

$$H_3PO_2 \Leftrightarrow H^+ + H_2PO_2^- .....k = 1 \times 10^{-2}$$

**ويحضر من أكسدة $PH_3$ بواسطة اليود في الماء في محيط حامضي ضعيف .**

**والجدول التالي يوضح بعض الحوامض الاوكسجينية للفسفور :-**

| | | |
|---|---|---|
| (١) | تحت الفسفوروز |  |
| (٢) | الفسفوروز |  |
| (٣) | بيرفسفوروز |  |
| (٤) | تحت الفسفوريك |  |
| (٥) | اورثوفسفوريك |  |
| (٦) | بيرفسفوريك |  |
| (٧) | متعدد الفسفوريك |  |
| (٨) | ميتافسفوريك | $(HPO_3)_n$ |

## هاليدات وأوكسي هاليدات الفسفور :- Halides & Oxyhalides

**تتفاعل الهالوجينات مع الفسفور لتكون نوعان من الهاليدات $PX_3$ و $PX_5$ عدا اليود الذي يكون $PI_3$ و $P_2I_4$ .**

**يكون ثلاثي فلوريد الفسفور $PF_3$ غاز سام جداً حيث يتفاعل مع هيموغلوبين الدم ليكوّن معقد في عمل مشابه لغاز اول أوكسيد الكاربون CO كما يتفاعل مع الرطوبة ببطء شديد .**

**الا ان $PCl_3$ يتحلل مائياً بشدة الى $H_3PO_3$ .**

**تتفاعل هاليدات الفسفور الثلاثية $PX_3$ التفاعلات التالية :-**

$$PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5 \ldots\ldots\ldots\ldots halides$$

$$PCl_3 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow POCl_3 \ldots\ldots\ldots\ldots oxyhalides$$

$$PCl_3 + 3NH_3 \longrightarrow P(NH_2)_3 + 3HCl$$

**ان غاز $PCl_5$ يتكون من جزيئات منفردة من $PCl_5$ الا ان $PBr_5$ في الحالة الصلبة يوجد بهيئة $PBr_4^+$ و $Br^-$ ويعود السبب في ذلك الى حجم البروم الكبير مما يؤدي الى صعوبة رص خمس ذرات بروم حول ذرة فسفور واحدة .**

**اما أوكسي هاليدات الفسفور فهي $POX_3$ حيث ان $X = F, Br, Cl$ فقط .**

**ويحضر ثلاثي فلوريد أوكسي الفسفور من خلال فلورة ثلاثي كلوريد أوكسي الفسفور :-**

$$POCl_3 + AsF_3 \longrightarrow AsCl_3 + POF_3$$