جامعة الفيوم
كلية التربية
شعبة الكيمياء (نظام قديم)

جامعة الفيوم
Fayoum University

المادة:كيمياء(٦)عامة٤٠٦(كيمياء عناصر الفئة –f)
الزمن : ثلاث ساعات
الدرجة الامتحان : ٧٠ درجة + ٥ أعمال سنة
تاريخ الإمتحان: ٢٠١٠/٦/٢٨م

إمتحان الفصل الدراسى الثانى
لطلبة الفرقة الرابعة للعام الدراسى ٢٠٠٩- ٢٠١٠

نموذج إجابة

السؤال الأول : (١٨ درجة)

١- كيف يمكنك فصل عنصر السيريوم كليا من خليط لأيونات اللانثانيدات المختلفة. (٥ درجة)

١. طريقة تغيير التكافؤ:

إن معظم اللانثانيدات تكون ثابتة فى المحاليل المائية على حالتها الثلاثية التكافؤ فقط ، و لكن هناك من اللانثانيدات ما هو ثابت أيضا فى حالات أخرى مع الحالة الثلاثية فى المحاليل المائية ، وهذه هى Ce^{4+} و Eu^{2+} و هذه الأيونات تختلف إختلاف واضح فى خواصها عن اللانثانيدات الثلاثية التكافؤ و هذا ما يجعل من فصلها عن سائر اللانثانيدات أمر سهل.

لذلك فإن السيريوم يمكن فصله عن سائر اللانثانيدات فصلا كليا عن طريق أكسدة خليط أيونات اللانثانيدات فى محاليلها المائية فيتأكسد السيريوم فقط إلى الحالة الرباعية ولأنه هو الأصغر و الأكبر فى الكثافة الشحنية والأقل قاعدية على الإطلاق عن سائر الأيونات الثلاثية ، فيسهل فصله كليا عن طريق الإستخلاص بالمذيب أو على هيئة راسب من يودات السيريوم الرباعى $Ce(IO_3)_4$.

٢- أذكر ما هى العناصر المتحولة من اليورانيوم ، وكيفية تخليق $_{94}Pu^{239}$. (٤ درجة)

وهى العناصر التى تلى عنصر اليورانيوم فى الجدول الدورى – أى هى العناصر ذات الأعداد الذرية التى تزيد عن ٩٢ ، وهى عناصر غير موجودة فى الطبيعة و يتم تحضيرها صناعيا بواسطة التفاعلات النووية اللاتلقائية .

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow[23\ \mathrm{min}]{\beta^-} {}^{239}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow[2.355\ \mathrm{d}]{\beta^-} {}^{239}_{94}\mathrm{Pu}$$

٣- فسر كيف يمكن أن تعمل متراكبات $[Ln(H_2O)_x]^{3+}$ كأحماض برونستيد، مع ذكر تدرج هذه الظاهرة خلال سلسلة اللانثانيدات. (٤ درجة)

إن المتراكبات المائية للانثانيدات الثلاثية تعمل كأحماض برونستد نتيجة إستقطاب أيون الفلز لمجموعة الـ OH^- من جزئ الماء و تحرير الـ H^+.

$$[Ln(H_2O)_x]^{3+} \longrightarrow [Ln(H_2O)_{x-1}(OH)]^{2+} + H^+$$

و هذه الحمضية تزداد العدد الذرى و نقص الحجم و هذا لزيادة كثافة الشحنة الموجبة على الأيون فيزيد بهذا الإستقطاب للـ OH^- و بالتالى سهولة تأين الـ H^+.

٤- قارن بين قدرة الأكتنيدات و اللانثانيدات على تكوين المتراكبات من حيث الفرق بين طبيعة المدارات 5f،4f . (٥ درجة)

إن المدار 5f يختلف فى طبيعته من حيث الحجم و الطاقة عن المدار 4f. فنجد أن المدار 5f أكبر حجما فراغيا لذلك فنجد أنه فى الأكتنيدات الأولى غير معزول عن الأوساط الخارجية بفعل المدارات التى تليه 6s , 6p كما يحدث فى حالة المدار 4f فنجده معزول عن الوسط الخارجى بفعل المدارات 5s , 5p لأنه أصغر حجما نسبا لأحجام ما يليه. كما أن طاقة المدار 5f أكبر من طاقة المدار 4f ، فنجد سهولة فى إنتقال الإلكترونات من 5f إلى 6d مما نشأ عنه تعدد لحالات تأكسد الأكتنيدات الأولى. و لكن المدار 4f له طاقة أقل فنجده مغمور تجاه النواة لشدة جذب النواة له.

أما فى الأكتنيدات الثقيلة فعرفنا أنه بزيادة الشحنة النووية من عنصر إلى الذى يليه نجد أن طاقة المدار 5f تقل بزيادة جذب النواة له فيصبح مثله مثل حالة 4f للللانثانيدات فيصبح مغمور تجاه النواة ومعزول عن الأوساط المحيطة.

هذا الفرق يتضح من خلال مقارنة طيف الرنين المغزلى للإلكترون (esr) لمركب UF_3 و المركب NdF_3 ، حيث يظهر فى UF_3 تأثر نويات الفلور بالحركة المغزلية لإلكترونات أيون الـ U^{3+} ، مما يعكس وجود تداخل بين مدارات 5f فى اليورانيوم و مدارات الفلور أى وجود صفة تساهمية للترابط بينهم فضلا على الصفة الأيونية. أما فى حالة NdF_3 لا يتضح أى تأثير من إلكترونات الـ Nd على نويات الفلور ، وهذا يدل على عدم إستخدام مدارات الـ Nd فى الترابط بحيث أصبح الترابط أيونى لا يوجد فيه أى صفة تساهمية.

مما سبق نستدل على أن قدرة الأكتنيدات الأولى لتكوين متراكبات تكون أكبر من قدرة العناصر اللانثانية.

<u>السؤال الثانى :</u> (١٨ درجة)

١) أذكر مستوى الطاقة المستقر $^{2S+1}L_J$ لكل من:

$Pm^{3+}: [Xe]4f^4$ & $Tb^{3+}: [Xe]4f^8$ (٦ درجة)

$Tb^{3+}: [Xe]4f^8$:

m_l =	٣-	٢-	١-	٠	١+	٢+	٣+
	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑

$$L = |\Sigma m_l|$$

$$L = |2+3+1+0+(-1)+(-2)| = 3 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \rightarrow F$$

$$S = n/2 = 6/2 = 3 \quad \ldots\ldots\ldots \rightarrow 2S+1 = 7$$

$$J = 3+3,\ 3+3-1, \ldots\ldots, |3-3|$$

$$J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.$$

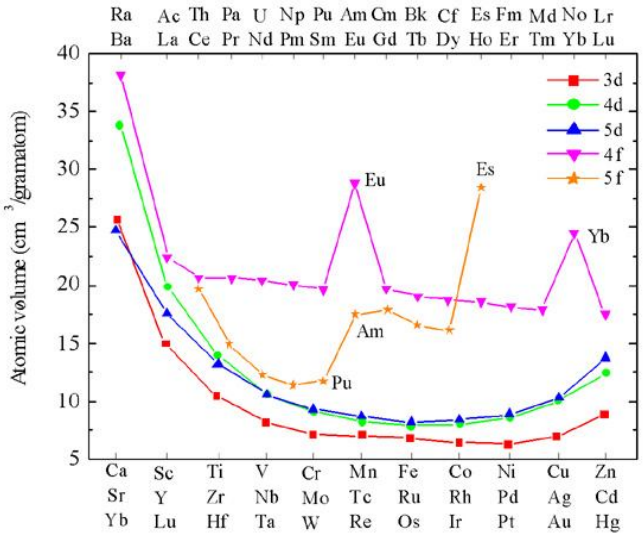
لذلك فإن مستويات الطاقة الناتجة هى $^7F_6, ^7F_5, ^7F_4, ^7F_3, ^7F_2, ^7F_1, ^7F_0$

و بتطبيق قواعد هوند نجد أن مستوى الإستقرار هو $^7F_6$.

بالمثل: $Pm^{3+}: [Xe]4f^4$

٢) ناقش العبارة الآتية: " تتشابه خواص و أنصاف أقطار الذرات للسلسلة الإنتقالية الثانية و السلسلة الإنتقالية الثالثة" . أذكر أسباب هذا التشابه وعلاقة المدار 4f بها. (٦ درجة)

يعود سبب الإنخفاض التدريجى خلال أنصاف أقطارأيونات اللانثانيدات نتيجة ضعف قدرة حجب إلكترونات المدار 4f لشحنة النواة عن ما يليها من مدارات للتكافؤ فبالتالى بزيادة العدد الذرى و عدد البروتونات فى النواة تزيد الشحنة النووية المؤثرة على مدارات التكافؤ المحددة للحجم و تقل أنصاف الأقطار الأيونية و المعدنية بالتدريج. وهذا الإنكماش اللانثانى له دور هام فى تقارب الخواص الكيميائية و الفيزيائية لعناصر السلسلتين الإنتقاليتين الثانية والثالثة كما هو مبين فى الشكل .



٣) أذكر الناتج المتوقع لـ : (٦ درجة)

أ- تسخين $LnCl_3.6H_2O$.

تعطى أكسى كلوريد اللانثانيد (تكتب المعادلة)

ب- الحرق الكامل لـ $Ce(NO_3)_3$ فى الهواء الجوى.

تعطى أكسيد السيريوم الثنائى (تكتب المعادلة)

د- عمل محلول مائى من $YbCl_2$.

يتأكسد اليتريبيوم الثنائى إلى يتريبيوم ثلاثى و يختزل الماء (تكتب المعادلة)

السؤال الثالث : (١٧ درجة)

١- فسر ظاهرة الوميض الذى تحدثه أيونات عناصر اللانثانيدات ، مع تفسير كيفية حدوثه، وما سبب تفضيل هذه الظاهرة فى أيونات Eu^{3+} & Tb^{3+}من حيث استخدامهما فى اجهزة التليفزيون الملونة. (٧ درجة)

العديد من مركبات اللانثانيدات الثلاثية تحدث وميضا إذا ما امتصت طاقة من أشعة فوق البنفسجية. و يحدث الوميض كما يلى:

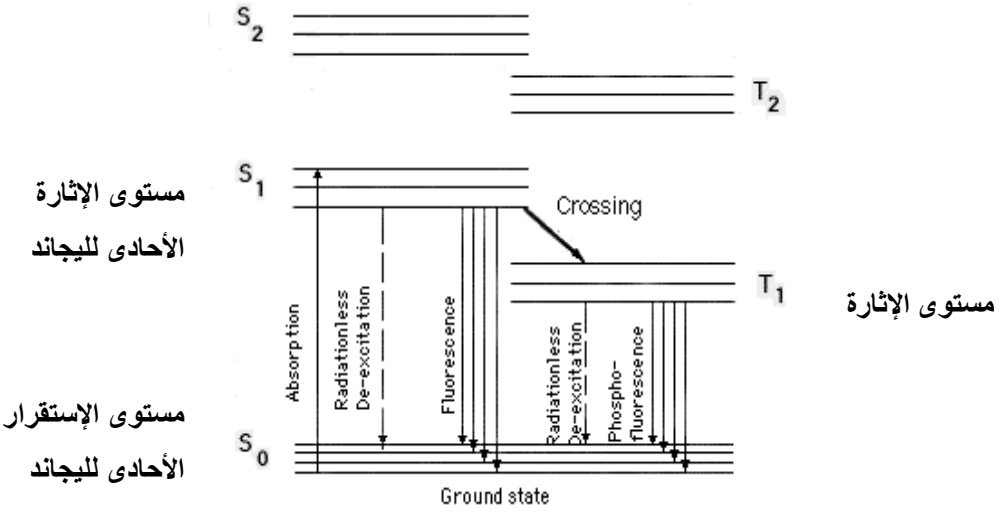
١. يحدث إنتقال إلكترونى بإثارة أحد الإلكترونات من المستوى الأحادى المستقر لليجاند إلى أحد مستويات الإهتزاز لمستوى الإثارة الأحادى له.

٢. يلى ذلك إنخفاض سريع فى الطاقة لأقل مستوى إهتزازى لمستوى الإثارة الأحادى.

٣. ثم يحدث عبور داخلى غير مشع (ISC) إلى أحد مستويات الإهتزاز لمستوى الإثارة الثلاثى لليجاند ـ الذى يوجد عند طاقة أقل قليلا من مستوى الإثارة الأحادى.

٤. بعد ذلك يحدث ISC لأقرب مستوى إثارة لأيون اللانثانيد.

٥. و أخيرا يحدث إنبعاث للطاقة المكتسبة ليستقر الإلكترون فى مستوى الإستقرار لأيون اللانثانيد الذى له نفس التعدد المغزلى لمستوى إثارة الأيون و هو ما يطلق عليه بالوميض.



وهذه العملية تكون مفضلة جدا فى أيونات Eu^{3+} و Tb^{3+} ليعطيا اللون الأحمر و الأخضر بالتوالى فى أجهزة التليفزيون الملون بسبب قرب مستوى إثارة هذه الأيونات من مستوى الإثارة الثلاثى لليجاند.

٢- ضع علامة (√) أو (×) مع تصحيح الخطأ وذكر السبب إن أمكن: (١٠ درجة)

أ- تستخدم الخواص الطيفية لـ Ln^{3+} كطريقة للتحليل الوصفى لها. (√)
لأنها مميزة لكل عنصر لكون أطياف اللانثانيدات لا تتأثر بالأيونات المحيطة لا فى ترددتها ولأنها ذات أطياف حادة

ب- عند الإحتراق الكامل لـ $Ce(OH)_3$ فى الهواء ينتج Ce_2O_3. (×)
عند الإحتراق الكامل لـ $Ce(OH)_3$ فى الهواء ينتج CeO_2. لأن السيريوم يكون ثابت فى الحالة التأكسدية الرابعة

ت- تسخين $LnF_3.½H_2O$ يعطى الفلوريد اللامائى للانثانيد. (√)

ث- أيون الـ Eu^{2+} هو الأيون الثنائى الوحيد الثابت فى المحاليل. (√)
لأن الترتيب الإلكترونى للـ Eu هو $[Xe]4f^76s^2$

ج- هيدروكسيد السيريوم يذوب فى هيدروكسيد الصوديوم مكونا متراكب. (×)
هيدروكسيد اللوتيتيوم يذوب فى هيدروكسيد الصوديوم مكونا متراكب.
لأنه أصغر اللانثانيدات حجما و أقلها قاعدية.

السؤال الرابع : (١٧ درجة)

١) قارن بين الخواص الطيفية لكل من اللانثانيدات والعناصر الإنتقالية. (١٠ درجة)

وجه المقارنة	Ln^{3+}	أيونات العناصر الإنتقالية الرئيسية
• نوع الإنتقال الإلكترونى الرئيسى	يحدث إعادة توزيع و إنتقالات بين مستويات المدار 4f المستقرة و المثارة (من f إلى f)	يحدث إعادة توزيع و إنتقالات بين مستويات المدار d المستقرة و المثارة (من d إلى d)
• الإزدواج الإهتزازى (و هو ينشأ نتيجة تأثير الأيونات المحيطة بأيون الفلز فيخل من التماثل الهندسى لمدارات أيون الفلز)	لأن المدار 4f بطبيعته معزول عن الأوساط الخارجية و منغمس داخل الأيون ، لذلك فإن تأثير الإزدواج الإهتزازى عليه يكون ضعيف جدا فلا يسمح بغير الإنتقالات من f إلى f	تأثير الإزدواج الإهتزازى كبير لكون المدار d يتأثر بدرجة كبيرة بالأيونات المحيطة به ، وهذا يخل من تماثل المدار d بما يجعله يقترب من المدار p فيسمح بإنتقالات إلكترونية من d إلى p و العكس
• قاعدة الإختيار الكهربية القطبية $\Delta l=\pm 1$	القاعدة غير منطبقة لأن الإنتقال الوحيد المسموح به هو (من f إلى f)	القاعدة منطبقة لأن الإنتقال من d إلى p و العكس مسموح به
• شدة القمة الطيفية	القمة ضعيفة لعدم إنطباق قاعدة الإختيار الكهربية القطبية	القمة قوية لإنطباق قاعدة الإختيار الكهربية القطبية
• شكل القمة الطيفية	حادة لضعف تأثير الأيونات المحيطة على أيون الفلز	عريضة لتأثير الأيونات المحيطة على أيون الفلز
	محدد و ثابت لكل أيون من	يتغير بتغير الأيونات المحيطة لأن

• مكان القمة الطيفية	اللانثانيدات و لا يتغير بتغير الأيونات المحيطة (أى أن لون الأيون لا يتغير بتغير الأيونات المحيطة و أن تأثير الإنفصام البللورى ضعيف جدا عن تأثير الإزدواج المغزلى المدارى)	تأثير الإنفصام البللورى كبير جدا عن تأثير الإزدواج المغزلى المدارى

٢) أذكر كيف تستخلص عنصر الثوريوم من خام المونازايت. (٧ درجة)

وفيها يتم معالجة المونازايت بواسطة محلول ٧٠% NaOH لعدة ساعات ثم يضاف عليها ماء ساخن فيتم الحصول على عجين من خليط من الأكاسيد المتميئة ، ثم يلى ذلك إضافة ما سبق على حمض مغلى من HCl حتى pH=3.5 التى يترسب عندها أكسيد الثوريوم الذى يتم فصله عن باقى الخليط من $LnCl_3$ غير النقى.