

الكيمياء اللاعضوية المرحلة الثانية / الفصل الثاني

د. محمد حامد سعيد

٢٠١٨ / ٢٠١٩

المحاضرة السادسة

المجموعة الثامنة او المجموعة الصفيرية او المجموعة ١٨ (مجموعة الغازات النبيلة)

تتكون المجموعة الصفيرية او الثامنة عشر من سبعة عناصر كما موضح في الجدول ، كانت هذه المجموعة غير معروفة عندما اقترح مندلف (Mendeleev) جدولة الدوري وقت تم اضافتها الى الجدول الدوري في وقت لاحق ان وجود هذه المجموعة (المجموعة الصفيرية) قد يكون امر عادي عند الانتقال من مجموعة ذات سالبية كهربائية عالية مثل الهالوجينات ومجموعة ذات موجبيه كهربائية عالية مثل المجموعة الأولى (الفلزات القلوية). هذه المجموعة هي الوحيدة في الجدول الدوري التي يكون جميع أعضائها في الحالة الغازية وهي غير فعالة كيميائيا في الظروف الاعتيادية ولذلك يطلق عليها بالغازات الخاملة مع ذلك يمكن الحصول على بعض مركبات هذه العناصر تحت ظروف خاصة لذلك تسمى الان بمجموعة الغازات النبيلة أي انها تظهر بعض النشاط الكيميائي في ظروف خاصة ، كما انه تسمى بالعناصر الصفيرية وذلك لأنها تظهر حالة تكافؤ صفر بسبب الخمول الكيميائي .

ت	العنصر Element	رمز العنصر Symbol	الترتيب الالكتروني Electron configuration	طاقة التأين الأولى First Ionization Energy(Kj mol ⁻¹)	درجة الانصهار Melting Points (K)	درجة الغليان Boiling Points(K)
١	هيليوم Helium	² He	1s ²	2372	1	4.2
٢	نيون Neon	¹⁰ Ne	[He]2s ² 2p ⁶	2080	24.6	27.1
٣	اركون Argon	¹⁸ Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	1520	83.8	87.2
٤	كريبتون Krypton	³⁸ Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	1351	115.9	119.7
٥	كزينون Xenon	⁵⁴ Xe	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	1170	161.3	165
6	رادون Radon	⁸⁶ Rn	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	1037	202	211
7	الاونوكتيوم Ununoctium	¹¹⁸ Uuo	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁶	-----	-----	-----

باستثناء العنصرين الأخيرين المشعين (رادون والاونوكتيوم) كل عناصر المجموعة توجد في الغلاف الجوي بكميات صغيرة جدا والتي تسمى بالغازات النادرة في الغلاف الجوي ويعود السبب في الخمول الكيميائي لعناصر هذه المجموعة الى الأسباب التالية

١- كل عناصر هذه المجموعة عدا الهيليوم يمتلك ترتيب الكتروني كامل من نوع s² p⁶ في الغلاف الخارجي اما الهيليوم فان غلافه الخارجي مكتمل أيضا وهو من نوع 1s²، وبسبب الترتيب المستقر في غلاف التكافؤ لذا فان هذه العناصر ليس لها ميل لفقدان او اكتساب او مشاركة للإلكترونات مع ذرات عناصر أخرى أي قدرتها على اكتساب او فقدان الالكترونات يساوي صفر

٢- جميع الاوربتالات الموجودة في ذرات هذه العناصر ممتلئة بشكل كامل (أي تحتوي على الكترونين) أي لا يوجد الكترون منفرد يمكن ان يشكل الاصرة التساهمية وبالتالي يكون مركب تساهمي

- ٣- طاقة التأين لعناصر هذه المجموعة عالية جدا وبالتالي فان ذرات هذه العناصر ليس لديها ميل لفقدان الكترون وتكوين ايون موجب وبالتالي تكوين مركب ايوني
- ٤- السالبة الكهربائية لعناصر هذه المجموعة قليلة جدا لذلك لا تمتلك ذرات هذه العناصر ميل لاكتساب الكترون وتكوين الايون السالب وبالتالي تكوين مركب ايوني

Element	At. No.	Electronic configuration		Configuration of outer-shell
He	2	2	$1s^2$	$1s^2$
Ne	10	2, 8	$1s^2, 2s^2 2p^6$	$2s^2 2p^6$
Ar	18	2, 8, 8	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6$	$3s^2 3p^6$
Kr	36	2, 8, 18, 8	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6$	$4s^2 4p^6$
Xe	54	2, 8, 18, 18, 8	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10}, 5s^2 5p^6$	$5s^2 5p^6$
Rn	86	2, 8, 18, 32, 18, 8	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s^2 5p^6 5d^{10}, 6s^2 6p^6$	$6s^2 6p^6$
Uuo*	118	2, 8, 18, 32, 32, 18, 8	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{14}, 6s^2 6p^6 6d^{10}, 7s^2 7p^6$	$7s^2 7p^6$

الى جانب التشابه في الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي والخصول الكيميائي فان النقاط اعلاه تبرر وضع هذه العناصر ضمن مجموعة واحدة . ويلاحظ أيضا التدرج في الخواص بين عناصر هذه المجموعة بزيادة العدد الذري مثلا

- ١- جميعهم غازات عديمة اللون وعديمة الرائحة والمذاق
- ٢- لا تحترق هذه الغازات ولأتساعد على الاحتراق
- ٣- توجد جميعها في الطبيعة بصورة أحادية الذرة
- ٤- كل عناصر المجموعة تمتلك درجات انصهار وغلان واطئة وهي تزداد بزيادة العدد الذري لعناصر المجموعة . ومن ملاحظة القيم في الجدول أعلاه نلاحظ ان الهليوم يمتلك اقل درجتى انصهار وغلان ويعود السبب في ذلك الى ضعف قوى الجذب الجزيئي لكل عناصر المجموعة علما ان هذه القوى (قوى الجذب الجزيئي) تزداد مع زيادة الكتلة الذرية من الهيليوم الى الرادون لذلك تزداد درجة الانصهار والغلان بزيادة العدد الذري .
- ٥- في ركن العناصر الممتلئة يلاحظ ان نصف القطر يقل مع زيادة العدد الذري من المجموعة الأولى الى المجموعة ١٧ ومع ذلك فان نصف قطر المجموعة ١٨ (مجموعة الغازات النبيلة) التي تأتي بعد المجموعة ١٧ تكون مرتفعة بشكل استثنائي وهذا يرجع الى حقيقة توافق نصف القطر الذري مع نصف قطر فاندرفالز في مجموعة الغازات النبيلة علما ان نصف قطر فاندرفالز يكون عادتا (دائما) اكبر من نصف القطر التساهمي . يزداد نصف قطر فاندرفالز للغازات النبيلة تدريجيا مع زيادة العدد الذري من الهيليوم الى الرادون وهذا ناتج عن إضافة غلاف جديد خارجي في كل مرة .
- ٦- كل عناصر المجموعة تمتلك طاقة تأين عالية ، تقل طاقة التأين هذه مع زيادة العدد الذري في المجموعة من الهيليوم الى الرادون ، ولذلك فان طاقة التأين لعناصر هذه المجموعة هي الأعلى من بين العناصر في نفس الدورة
- ٧- تمتلك عناصر هذه المجموعة قابلية ذوبان شحيحة في الماء ، بشكل عام تزداد قابلية الذوبان مع زيادة العدد الذري
- ٨- باستثناء الهيليوم يمكن امتصاص هذه الغازات بواسطة فحم جوز الهند بدرجات حرارة مناسبة
- ٩- تعطي هذه الغازات أطياف مميزة يمكن استخدامها في التعرف عليها
- ١٠- تمتلك هذه الغازات قابلية توصيل كهربائي عالية نسبيا أي انها تنتج أضواء ملونة مميزة عند وضعها في مجال تفريغ كهربائي

١١- من الصعب نسبيا تكثيف هذه الغازات وذلك لوجود قوى فاندرفالز الضعيفة في هذه الغازات ومع ذلك يصبح التسييل (التكثيف) اسهل مع زيادة العدد الذري من الهيليوم الى الزينون مع زيادة هذه القوى بشكل تدريجا

وجودها Occurrence

الغازات النبيلة (عدا الرادون) توجد بصورة حرة ومصادرها الرئيسية هي

- ١- الهواء :- يعتبر مصدر مهم للعناصر الخمسة الأولى في المجموعة حيث تشكل نسبة ١% نسبة حجمية من حجم الهواء بشكل الاركون النسبة الأساسية اما باقي العناصر فتوجد بنسب صغيرة
- ٢- الغاز الطبيعي :- يحتوي الغاز الطبيعي الموجود في بعض المناطق (مثلا أمريكا وكندا) على نسبة تتراوح بين ٢-٧% من الهيليوم ، حيث يتم الحصول حاليا على معظم حاجتنا من الهليوم من هذا المصدر
- ٣- مياه الينابيع :- تحتوي بعض مياه الينابيع على نسبة من الهيليوم والاركون والنيون المذاب في الماء وبكميات قليلة
- ٤- المعادن المشعة :- المعادن المشعة مثل (Monazite , Cleveite , Pitchblende and Uranite) تحتوي على كميات قليلة من الهيليوم

يتم عزل الغازات النبيلة من الهواء (الغلاف الجوي) بواسطة طريقتين

أ- Chemico-physical method

ب- Physical method

استخدامات الغازات النبيلة - Uses of Noble Gases :-

- الهيليوم Helium

- ١- نظرا لان الهليوم خفيف وغير قابل للاشتعال فهو يستخدم في ملئ المناطيد والبالونات لغرض دراسة الطقس
- ٢- بما ان الهليوم غير قابل للذوبان في الدم حتى تحت الضغط العالي على العكس من النتروجين لذلك يستخدم مزيج يحتوي على ٨٠% هيليوم و ٢٠% اوكسجين بدلا من الهواء العادي لملئ قناني التنفس للغواصين ويستخدم نفس الخليط للمساعدة في التنفس للمصابين بالربو وغيرها من امراض الجهاز التنفسي
- ٣- يستخدم الهليوم في البحوث للحفاظ على درجات حرارة منخفضة جدا
- ٤- يستخدم في انتاج جو خامل
- ٥- يستخدم في ملئ إطارات الطائرات
- ٦- يستخدم لحفظ الأغذية
- ٧- يستخدم كمادة مألئة في المحولات الكهربائية
- ٨- نواة الهليوم (جسيمات الفا α - particles) تستخدم كجسيمات قاصفة في التجارب والتفاعلات الاشعاعية

- الاركون Argon

- ١- يستخدم على نطاق واسع في ملئ المصابيح الكهربائية ذات السلك المعدني المتوهج
- ٢- يستخدم أيضا لملئ الصمامات الراديوية والمقاومات والمصابيح الكهربائية (انابيب الفلورسنت) ويستخدم خليط نيون- اركون في لوحات الإعلانات الضوئية
- ٣- يستخدم في انتاج جو خامل اثناء اللحام واستخراج المعادن المختلفة

- نيون Neon

- ١- يستخدم في المصابيح وفي نشرات الاعلانات الضوئية وذلك لان اضواء النيون الحمراء او البرتقالية تكون مرئية من مسافات بعيدة وحتى في ظروف الضباب وانعدام الرؤيا . اذا تم مزج بخار الزئبق مع النيون فنحصل على توهج من لون أزرق او اخضر ، مصابيح النيون تستخدم فوق ابراج الاتصالات مهابط الطائرات واسطح السفن
- ٢- يستخدم في اجهزة السلامة لحماية المعدات الكهربائية لانه يحتوي على خاصية تحمل التيارات العالية

- الكريبتون والزينون Krypton and Xenon

- ١- تستخدم في ملئ المصابيح ذات السلك المعدني ، تعتبر هذه الغازات اكثر استخدام من الارجون ، يستخدم Krypton-85 في قياس سماكة الصفائح المعدنية والالواح البلاستيكية كما يستخدم في تنظيم الجهد في الانابيب الالكترونية

- رادون Radon

- ١- يتم استخدامه في العلاج الإشعاعي للسرطان
- ٢- يستخدم في التحقق من العيوب في المسكوكات المعدنية
- ٣- التصوير الفوتوغرافي للمواد غير الشفافة الداخلية التي تصنع بمساعدة الرادون

مركبات الغازات النبيلة Compounds of Noble Gases :-

بسبب الترتيب الإلكتروني المستقر ، وطاقة التأين العالية والالفة الإلكترونية العالية لا يتوقع ان تكون الغازات النبيلة مركبات كيميائية مع عناصر اخرى . ومع ذلك فقد اظهرت الدراسات الحديثة انه في ظل ظروف معينة تكون هذه الغازات وخاصة الغازات الاعلى في المجموعة قادرة على تكوين بعض المركبات . كانت المركبات الوحيدة المعروفة قبل عام ١٩٦٢ هي تلك التي لوحظت في انابيب التفريغ الكهربائي .

في عام ١٩٦٢ استطاع Bartlett الحصول اول مركب لغاز نبيل على شكل مادة صلبة حمراء وقد افترض له الصيغة $Xe^+PF_6^-$ ، من المعروف الان ان الصيغة هذا المركب اكثر تعقيدا من ذلك . ان كيميائ الزينون مع الفلور والاكسجين واسعة جدا كما ان للزينون مركب مع النتروجين ولكن اكثر هذه المركبات التي يرتبط فيها الزينون مع عناصر اخرى تكون غير مستقرة .

مركبات الزينون Xenon Compounds :-

يتفاعل الزينون فقط مع الفلور بشكل مباشر ويتم الحصول على مركبته مع الاوكسجين بشكل غير مباشر وذلك من تفاعل الاوكسجين مع فلوريدات الزينون بعض هذه المركبات مستقر جدا ويمكن تحضيره بكميات كبيرة والجدول الاتي يعطي بعض المركبات المهمة للزينون مع خواصها

حالة الاكسدة	المركب	الشكل	درجة الانصهار (م°)	البنية
II	XeF_2	بلورات عديمة اللون	129	خطي
IV	XeF_4	بلورات عديمة اللون	117	مربع
VI	XeF_6	بلورات عديمة اللون	49.6	معقد
	$XeOF_4$	سائل عديم اللون	46	هرم مربع
	XeO_3	بلورات عديمة اللون	-	هرمي
VIII	XeO_4	غاز عديم اللون	-	رباعي السطوح

- الفلوريدات:-

تبين دراسات الديناميكية الحرارية للتفاعلات



الفلوريدات الثلاثة مواد متطايرة وتتسامى بسهولة عند درجة $25^{\circ}C$ ويمكن حفظها في اواني من النيكل لكن XeF_4 و XeF_6 يتميان بسهولة وينبغي حفظهما حتى من الكميات القليلة جدا من الماء . يحضر ثنائي فلوريد الزينون مع كميات ناقصة من الفلور عند ضغط عال يذوب المركب في الماء ليعطي محاليل غير مقبولة الرائحة من (XeF_2) يكون التحلل المائي بطيئا في المحلول القاعدي ، لكنه سريعا بوجود القواعد



تعد هذه المحاليل عوامل مؤكسدة قوية تحول HCl الى Cl_2 ، Ce^{+3} الى Ce^{+4} ويمثل XeF_2 عامل فلورة معتدل للمركبات العضوية ، اذ يتحول البنزين الى C_6H_5F يحضر رباعي فلوريد الزينون (الذي يكون تحضيره ايسر من بقية الفلوريدات) من تسخين مزيج 5:1 من الزينون والفلور عند درجة حرارة $400^{\circ}C$ وضغط $6\ atm$ لعدة ساعات . يشابه XeF_6 مع XeF_2 باستثناء سلوكه بالنسبة للتحلل المائي ويستعمل (XeF_4) لفلورة الحلقات الرومانية في مركبات مثل التلوين

يتم الحصول على سداسي فلوريد الزينون من تفاعل رباعي فلوريد الزينون مع الفلور تحت ضغط عالي او من تفاعل مباشر للزينون مع الفلور في درجات حرارة اعلى من $250^{\circ}C$ وضغط اعلى من $50\ atm$ ، سداسي فلوريد الزينون فعال جدا مثلا مع الكوارتز



تركيب (هيكل) فلوريدات الزينون :- Structure of Xenon Fluorides

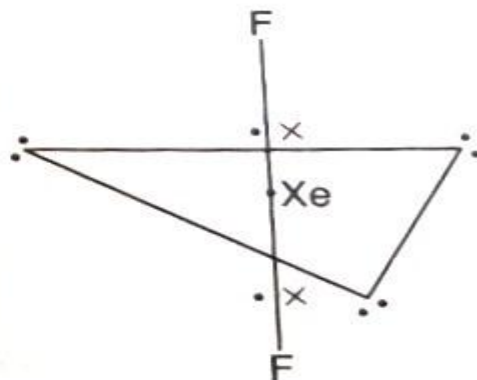
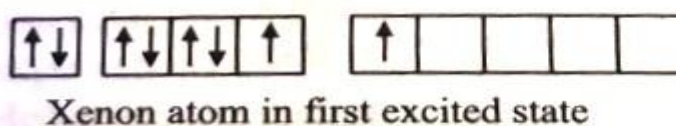
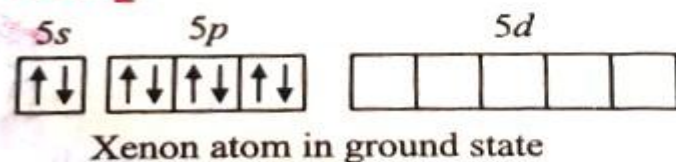
التاصر في هذه المركبات تساهمي ، يتضمن تركيبها على عدم ازدواج الكترونات في الorbitals p ونقل الالكترونات الزائدة الى اوربتالات d الخارجية. في الحالة المثارة تكون ذرة الزينون في انواع مختلفة من التهجين حسب الترتيب الالكتروني . الالكترونات غير المزدوجة (المنفردة) في الorbitالات المهجنة تكون اصرة تساهمية من نوع سيكما مع ذرات الفلور . يمكن التنبؤ بتهجين وشكل فلوريدات الزينون بمساعدة العلاقة التالية

Hybridization = $1/2$ [No. of electrons in the valence shell of central atom + No. of monovalent atoms surrounding the central atom - charge on the cation + charge on the anion]

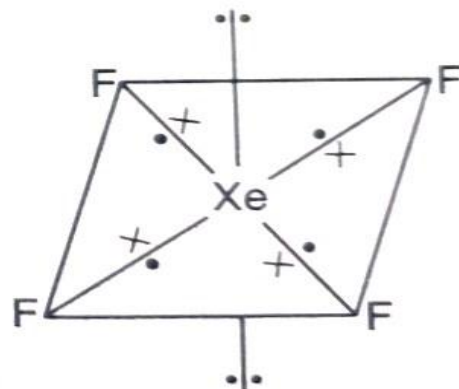
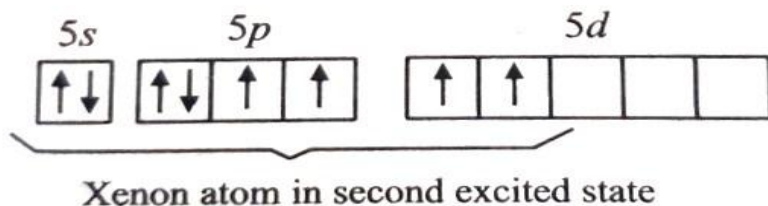
تهجين = $1/2$ [عدد الالكترونات في قذيفة التكافؤ من الذرة المركزية + عدد الذرات الأحادية التكافؤ المحيطة بالذرة المركزية - الشحنة على الكاتيون + الشحنة على الأنيون]

Molecule	Total number of orbitals undergoing hybridization	Hybridization	Shape
XeF_2	$1/2[8 + 2 - 0 + 0] = 5$	sp^3d	Linear
XeF_4	$1/2[8 + 4 - 0 + 0] = 6$	sp^3d^2	Square planar
XeF_6	$1/2[8 + 6 - 0 + 0] = 7$	sp^3d^3	Distorted octahedral

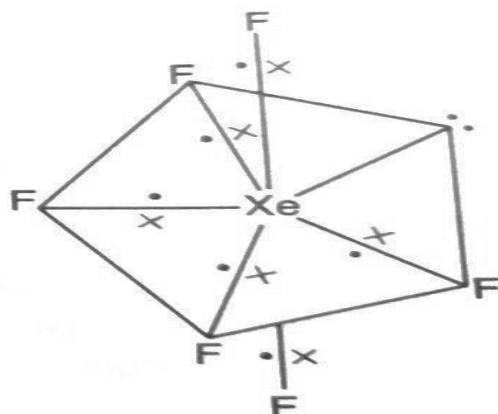
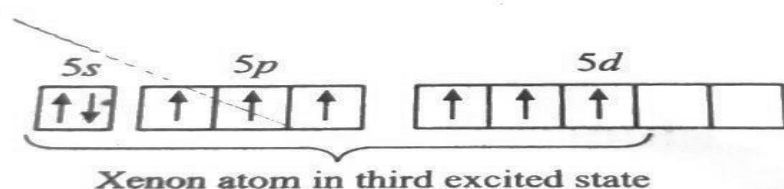
XeF_2



عند تكوين XeF_2 تاخذ الذرة المركزية تهجين من نوع sp^3d ويكون شكل الجزيئة ثنائي الهرم مثلث القاعدة (trigonal bipyramidal) . حيث تقع ذرة الزينون وذرتي الفلور على خط مستقيم في حين تشغل المزدوجات الالكترونية الثلاثة رؤوس المثلث (القاعدة المثلثية)



في XeF₄ يكون التهجين من نوع sp^3d^2 وشكل الجزيئة ثماني السطوح (Octahedral) حيث تكون ذرة الزينون والاربع ذرات فلور في المربع المستوي ويكون المزدوجان الالكترونيان على خط مستقيم عمودي على المربع المستوي مروراً بذرة الزينون المركزية .



في XeF₆ نوع التهجين للذرة المركزية (ذرة الزينون) هو sp^3d^3 وشكل الجزيئة ثنائي الهرم خماسي القاعدة (pentagonal bipyramidal) ست ذرات فلور اثنان منها على خط عمودي مع ذرة الزينون والاربع الاخرى تأخذ زوايا الشكل الخماسي في القاعدة في حين يحتل المزدوج الالكتروني الموقع الخامس في القاعدة الخماسية . بسبب وجود هذا المزدوج الالكتروني يحدث تشوه في الشكل الفراغي ، ويكون الشكل الحقيقي هو ثماني السطوح المشوه

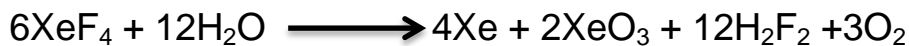
HYBRIDIZATION AND SHAPES OF XENON FLUORIDES

Molecule	No. of bonded pairs of electrons	No. of lone pairs of electrons	Total electron pairs	Hybridization	Structure	Actual shape
XeF ₂	2	3	5	sp^3d	Trigonal bipyramidal	Linear
XeF ₄	4	2	6	sp^3d^2	Octahedral	Square planar
XeF ₆	6	1	7	sp^3d^3	Pentagonal bipyramidal	Distorted octahedral

كذلك يكون الكربتون المركبات ثنائي فلوريد الكربتون KrF₂ ورباعي فلوريد الكربتون KrF₄ في الظروف الاعتيادية كذلك تم تحضير RnF₂ . ومع ذلك فشلت كل المحاولات في تحضير مركبات مماثلة للهليوم والنيون والاركون

Xenon Oxides and Xenon Oxy fluorides أكاسيد الزينون والاكسي فلوريدات الزينون

يكون الزينون نوعين من الاكاسيد هما (XeO_3 , XeO_4) ثلاثي ورباعي اوكسيد الزينون ، يحضر ثلاثي اوكسيد الزينون من التحلل المائي لرباعي فلوريد الزينون وسداسي فلوريد الزينون كما في المعادلات



اما الاوكسيد الرباعي فيحضر حسب المعادلة التالية



كما تحضر اوكسي فلوريدات الزينون حسب التفاعلات التالية



اشكال اكاسيد الزينون والاكسي فلوريدات الزينون

Shapes of Xenon Oxides and Xenon Oxy fluorides

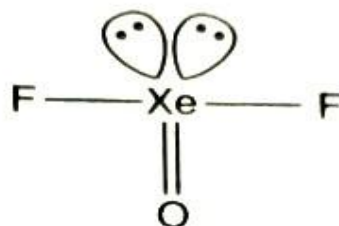
يتم التنبؤ بشكل صحيح بأشكال الاكاسيد التي تحتوي على مركبات الزينون على أساس نظرية رابطة التكافؤ ونظرية تنافر زوج الإلكترون. في هذه الحالة (الالكترونات باي) يجب طرحها في حساب العدد الإجمالي لأزواج الإلكترونات في غلاف التكافؤ من الذرة المركزية.

(i) $XeOF_2$: π bond = 1

Total number of electron pairs = 6

Number of lone pairs = 2

Shape \rightarrow T-shape geometry (sp^3d)



Structure

**Total No. of orbitals
undergoing hybridization**

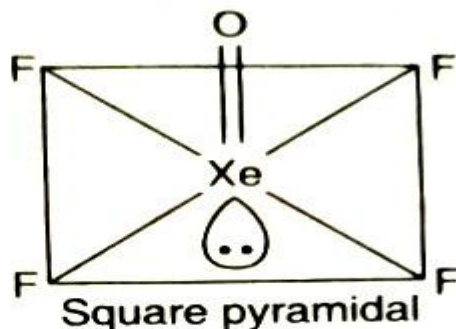
Hybridization

$XeOF_2$

$1/2[8 + 2 - 0 + 0] = 5$

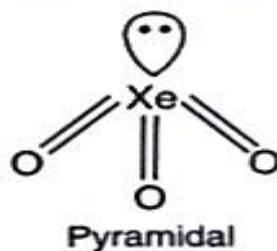
sp^3d

(ii) XeOF_4 : π bond = 1
 Total number of electron pairs = 7
 Number of lone pair = 1
 Shape \rightarrow Square pyramidal geometry (sp^3d^2)



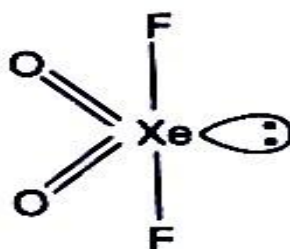
Structure	Total No. of orbitals undergoing hybridization	Hybridization
XeOF_4	$1/2[8 + 4 - 0 + 0] = 6$	sp^3d^2

(iii) XeO_3 : π bonds = 3
 Total number of electron pairs = 7
 Number of lone pair = 1
 Shape \rightarrow Pyramidal geometry (sp^3)



Structure	Total No. of orbitals undergoing hybridization	Hybridization
XeO_3	$1/2[8 + 0 - 0 + 0] = 4$	sp^3

(iv) XeO_2F_2 : π bonds = 2
 Total number of electron pairs = 7
 Number of lone pair = 1
 Shape \rightarrow Trigonal bipyramid (sp^3d)



Structure	Total No. of orbitals undergoing hybridization	Hybridization
XeO_2F_2	$1/2[8 + 2 - 0 + 0] = 5$	sp^3d