الباب التاسع
المجموعة الثامنة

obeikandl.com

obeikandl.com

الباب التاسع

" المجموعـــة الثامنة "

عناصر المجموعة الثامنة (الغـــازات الخاملـــة)

	الهيليوم	النيون	الأرجون	الكريبتون	الزينزن	الرادون
الرمز	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
المدار الخارجي	$1s^2$	$3s^2.3p^6$	$4s^2.4p^6$	$5s^2.5p^6$	$6s^2.6p^6$	$6s^2.6p^6$
النسبة المئوية بالجو	5.2×10^{-4}	1.8×10^{-3}	0.93	1.1×10^{-4}	9×10^{-6}	6×10^{18}
نصف قطر الذرة	0.12	0.16	0.19	0.20	0.22	-
طاقة التأين الأول	+2370	+2080	+1520	+1350	+1170	+1040
الكثافة	0.179	0.900	1.784	3.749	5.897	-
درجة الانصهار	-	-249	-189	-157	-112	-71
درجة الغليان	-269	-246	-186	-152	108	-62

مقدمـــــة :-

نجـد أن جميـع عناصـر الغـازات النبيلـة توجـد فـي الجـو، وأكثرهـا وجـودًا هـو الأرجـون الـذي يوجـد بكميـات ضـئيلة ويوجـد الهيليـوم عـادة مصـاحبًا للمـواد الباعثـة لجسـيمات α مثـل حجـر بجبلنـد **Pitchblende** (الـذي يحتـوي علـى اليورانيـوم) ، إذ أن جسـيمات α تكتسـب الالكترونـات مـن الغـازات الجويـة لتكـوين غاز الهيليوم .

والـرادون هـو نـاتج التحـول الإشـعاعي للراديـوم ولـه ثلاثـة نظائر هـي ^{219}Rn و ^{220}Rn و ^{222}Rn والتـي هـي نفسـها نشـطة إشـعاعيًا، حيـث تنحـل إلـى عنصـر البولونيـوم . وأكثـر النظـائر اسـتقرارًا للـرادون هـو ^{222}Rn ذو عمـر النصـف الـذي يسـاوي **3.825** يومًـا. كما يلي :

$$^{226}_{88}Ra \xrightarrow{t^{1/2}=1622\ years} {}^{22}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$$

$$^{226}_{86}Rn \xrightarrow{t^{1/2}=3.825\ days} {}^{218}_{84}Po + {}^{4}_{2}He$$

الخـواص العامـــة :

باستثناء الهيليـوم ، الـذي لديـه إلكترونـان فقـط يمـلآن المسـتوى الكمـي الرئيسـي الأول ، أي $1s_2$ فـإن للغـازات النبيلـة تركيبـاً الكترونيًـا خارجيًا مستقرًا وهو ns^2np^6. وإنه بسبب هذه المسـتويات الخارجيـة الممتلئـة

بالالكترونات ، يكون للغازات النبيلة ميل قليل لتكوين روابط كيميائية ، ويكون لها أيضا طاقات تأين عالية للغاية .

كما إن الصفات الفيزيائية لهذه العناصر تبين بصورة عامة ترابطًا منتظمًا ينجسم مع ازدياد الكتلة الذرية النسبية . وهذه العناصر أحادية الذرة وتكون ذرات تميل لأن تكون الأكبر (بمقارنة أنصاف الأقطار التساهمية) وذلك في دوراتها الخاصة .

وإن التأثير المتبادل بين ذرات هذه الغازات هو في حدة الأدني ، كما أن إسالتها صعبة ، وهذه صفات تنعكس من خلال مدى درجة الحرارة القصير لحالتها السائلة وكذلك تنعكس من حقيقة أن لها درجات غليان أقل بكثير من درجات غليان مركبات ذات كتل جزيئية مقارنة .

وفي الواقع ، إن القوى المتبادلة بين الذرات هي من الصغر بحيث لا يمكن جعل الهيليوم بحالة صلبة عند الضغط الجوي العادي . وهو يسال عند درجة حرارة 268.97- درجة مئوية (4.18 درجة مطلقة) ويسلك كسائل عادي عند تبريده إلى درجة حرارة 270.97- درجة مئوية (2.18 درجة مطلقة) وعند هذه الدرجة الحرارية يتحول إلى سائل يمتلك الغاز (سائل خارق) يسمى بالهيليوم II.

ولهذا السائل الفريد صفات فريدة وهو ذو أهمية في أعمال البحث التي تجري في درجات حرارية منخفضة. وله توصيل حراري تعادل 800-600 مرة من توصيل النحاس ، وذو لزوجة تعادل 1/1000 من لزوجة غاز الهيدروجين، وذو قابلية غريبة في الجريان نحو الجهة العليا من جدران الإناء الذي يحتويه. وفي

الحالة الصلبة تتبني غازات النيون والأركون والكربتون والزينون تتبني تركيب الشكل المكعبي ذي الرص المحكم .

استعمالات الغازات الخاملة :-

تستعل الغازات الأخف في هذه المجموعة بصورة واسعة في أنابيب التفريغ حيث أن ألوانها المميزة تجعلها مهمة بصورة خاصة في الإشارات الملونة. كما تستعمل بطريقة مشابهة في الأنابيب الضوئية المتوهجة المستعملة في إضاءة الطرق والشوارع، وفي حالة النيون الذي له صفات اختراق الضباب ويستعمل كثيرًا في أعمال الطيران .

ويجد الهيليون استعمالاً في المفاعلات النووية التي تبرد بواسطة الغازات حيث يعمل كجسم خامل، وكذلك لا يصبح نشطًا إشعاعيًا. يستعمل مزيج الأوكسجين والهيليوم من قبل الغواصين، حيث أن للهيليوم صفة تميزه عن النايتروجين بكونه لا يمتص بسهولة في التيار الدموي. والاستعمال الرئيسي للأركون هو في تكوينه جوًا خاملاً في أعمال اللحام التي تتطلب منع حصول التأكسد كما في لحام الألمنيوم مثلاً .

تحضير مركبات الغازات النبيلة :-

إن المركبات الوحيدة المعروفة للغازات النبيلة، حتى السنوات القريبة الماضية، كانت مركبات قفصية فمثلاً، أمكن تكوين مركبات مائية للغازات النبيلة الأثقل مثل $Xe.6H_2O$ (الصيغة الوضعية التقريبية) ، أمكن تكوينها عند تصلب الماء في جو من الغاز النبيل ، وفي حالة الغازات الأخف يحدث تكوين مثل هذه المركبات فقط تحت ظروف من الضغط الكبير. وينشأ موقف مشابه عند تسليط

ضغط (10 إلى 40 ضغط جوي) على محلول مائي للكويتول (benzene-1.4-diol) في جو من الارجون، أو الكربتون، أو الزينون، حيث تتكون بلورات قفصية مستقرة تتفق مع الصيغة الوضعية 3quinol:1noblegas (3 جزئيات من الكونيول إلى جزئية واحدة من الغاز النبيل) .

وبدأ إنتاج مركبات غازات نبيلة موثوقة منذ الاكتشاف الذي قام به من بارتلت N.Bartlett، الذي استفاد من ملاحظة كون المركب PtF_6 عاملاً مؤكسدًا قويًا يستطيع أن يحول الأوكسجين الجزيئي إلى المركب الأيوني $O_2^+[PtF_6]^-$، وذكر أنه بسبب تشابه طاقة التأين الأولى للأوكسجين والزينون كما يلي :

$$O_2(g) \longrightarrow O_2^+(g) + e; \Delta H = 1177 kJmol^{-1}$$

$$Xe(g) \longrightarrow Xe^+(g) + e; \Delta H = 1169 kJmol^{-1}$$

ولقد سلك الزينون طريقًا مشابهًا. في عام 1962 ، قام بارتلت بتفاعل بخار المادة PtF_6 ذي اللون الأحمر الغامق مع الزينون عديم اللون وحصل على مسحوق أصفر اعتقد بأنه $Xe^+[PtF_6]^-$، ولكن فيما بعد وجد بأنه يحتوي على مزيج من الفلوريدات المعقدة للزينون .

ومنذ هذا الاكتشاف الأول ، فقد حصل على ثلاثة فلوريدات للزينون وهي XeF_2 و XeF_4 و XeF_6 وذلك بواسطة التخليق المباشر للعناصر، عند 400 مْ لمدة ساعة في إناء من النيكل ثم تبرد بسرعة على أن نأخذ حجم واحد من الزينون مع خمسة كما يلي :

$$Xe(g) + 2F_2(g) \longrightarrow XeF_4(s)$$

وتبين أن طاقة التأين الأقل للرادون مقارنة بطاقة تأين الزينون، يجب، على أساس هذا المعيار، أن تجعل مركبات الرادون أسهل تحضيرًا، ولكن بسبب قصر عمر نصف الرادون النشط إشعاعيًا، لم يتحقق تحضير مركباته تجريبيًا، باستثناء مركب فلوريد واحد فقط لم يعرف تركيبه .

وبسبب طاقات التأين الأعلى للغازات الأخف، فإن تكوين مركبات تتضمن هذه العناصر يكون صعبًا جدًا، والمركبان الوحيدان اللذان لهما أهمية هما KrF_2 و KrF_4 .

ولهذا فإن كيمياء الغازات النبيلة هي كيمياء الزينون لدرجة كبيرة، وقد أمكن في الوقت الحاضر فصل عدد كبير من مركباته تشير إلى حالات تأكسد ما بين 2 إلى 8 .

وفي جميع مركباته المعروفة جيدًا، وجد أن الزينون يرتبط دائمًا إما بواحد أو بكلا العنصرين ذوا الكهروسالبية الأكبر، وهما الفلور والأوكسجين .

كيمياء مركبات الزينون :

الفلوريدات XeF_2 و XeF_4 و XeF_6 :

هذه الفلوريدات الثلاثة هي الأفضل تشخيصًا وتمييزًا لمركبات الزينون. وجميعها توجد بشكل مواد صلبة بيضاء أو عيدمة اللون عند الدرجات الحرارية العادية ولكن فوق درجة حرارة 42 مئوية فإن XeF_6 ذو لون أصفر شاحب، سنصهر عند درجة حرارة 46 مئوية ليكون سائلاً أصفر وبخارًا .

وجميع الفلوريدات الثلاثة تختزل بواسطة الهيدروجين، معطية الغاز النبيل وفلوريد الهيدروجين، مثل ما يلي :

$$XeF_2 + H_2 \longrightarrow Xe + 2HF$$

ويحدث لها مع الماء تحلل مائي سريع، ولكن بينما ثنائي الفلوريد يعطي الأوكسجين والزينون وأيونات الفلوريد ، فإن XeF_4 و XeF_6 يكونان XeO_3 بعد التبخر، مثل ما يلي :

$$XeF_6 + 3H_2O \longrightarrow XeO_3(aq) + 6HF$$

ومن بين الفلوريدات الثلاثة ، يعتبر XeF_6 هو الأكثر فعالية إلى حد بعيد. وهو يكون مع أوكسيد السليكون (IV) المركب زينون أوكسي رباعي فلوريد، $XeOF_4$، وهو سائل متطاير عديم اللون. كما يلي :

$$2XeF_6 + SiO_2 \longrightarrow 2XeOF_4 + SiF_4$$

ثلاثي أوكسيد الزينون:

إن ثلاثي أوكسيد الزينون هو مركب صلب غير متطاير وعديم اللون وهو مادة حساسة ومتفجرة خطيرة. لكن ، محلولاً مائيًا منها هو ذو استقرار مقبول ويسلك كحامض أحادي قاعدية ضعيف، مثل محاليل بقية مركبات الزينون ، وكعامل موكسد ، يحرر الكلور من الكلوريدات ، والبروم من البروميدات ، ....الخ ،جنبًا إلى جنب مع عنصر الزينون. وإذا جعل المحلول قاعديًا قويًا، تتكون الأيونات $[HxeO4]^-$ غير مستقر ويتجزأ لا نسبيًا ببطء :

$$2[HxeO_4]^- (aq) + 2OH^- (aq) \rightarrow Xe + [XeO_6]^{4-}(aq) + O_2 + 2H_2O$$
$$Xe(+6) \qquad\qquad Xe(O) \quad Xe(+8)$$

ولقد أمكن فصل مركبات برزينات **perxenates** مستقرة مثل $Na_4XeO_8.8H_2O$ وهي من بين أقوى العوامل المؤكسدة المعروفة .

تركيب بعض مركبات الزينون :

يشير الدليل الفيزيائي أن للمركبين XeF_2 و XeF_4 تركيبًا خطيًا ورباعيًا مستويًا على التوالي. أما التركيب المضبوط للمركب XeF_6 فلم يوضح بصورة تامة للآن، لكنه عمومًا يعتبر ذا ترتيب منحرف من ثماني الوجوه ، ربما يتضمن إعادة ترتيب جزيئية، وهو يوصف أحيانًا بكونه جزئية لينة **floppy**. بين تحليل الأشعة السينية أن للمركب XeO_3 تركيبًا هرميًا ثلاثيًا .

تفاعلات الزينون :

1- مع الفلور :

الزينون يتفاعل مباشرة مع الفلور ولكن مركبات الأكسجين يمكن الحصول عليها من مركبات فلوريد الزينون. وبعض المركبات تكون مستقرة جدًا ويمكن الحصول عليها بكميات كبيرة. ويوجد ثلاث تفاعلات للفلور مع الزينون ولكن بالنسبة للكريبتون فيوجد تفاعل واحد فقط كما يلي :

$$Xe + F_2 \xrightarrow{400\ C,1\ atm} XeF_2 \text{ (في وفرة من الزينون)}$$

$$Xe + 2F_2 \xrightarrow{600\ C,6\ atm} XeF_4 \qquad (Xe : F_2 = 1 : 5)$$

$$Xe + 3F_2 \xrightarrow{300\ C,60\ atm} XeF_6 \qquad (Xe : F_2 = 1 : 20)$$

$$Kr + F2 \longrightarrow KrF_2$$

ومركبات XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 مركبات مستقرة، عديمة اللون متبلرة ولكنها نشطة جدًا وصلبة وهي من أقوى العوامل المؤكسدة المعروفة حتى الآن في كلاً من الوسط الحمضي أو القاعدي وفي كلا الحالتين XeF_2 اختزال إلى Xe مثل ما يلي :

$$2HCl\ (aq) + XeF_2\ (aq) \longrightarrow Xe + Cl_2 + 2HF\ (aq)$$

$$4OH^-\ (aq) + 2XeF_2\ (aq) \rightarrow 2Xe + O_2 + O_2 + 4F_2(aq) + 2H_2O$$

والفلوريدات تتفاعل مع الهيدروجين وتتحلل لتعطي غاز الزينون وحامض فلوريد الهيدروجين كما يلي :

$$XeF_2 + H_2 \longrightarrow 2HF + Xe$$

$$XeF_4 + 2H_2 \longrightarrow 4HF + Xe$$

$$XeF_6 + 3H_2 \longrightarrow 6HF + Xe$$

بينما تتفاعل فلوريدات الزينون مع أحماض لويس لتكون فلوريدات الزينون الكاتيونية كما يلي :

$$XeF_2 + SbF_5 \longrightarrow XeF^+SbF_6^-$$

ويمكن القول أن فلوريدات الزينون هي مركبات مانحة للفلور وتعطي متراكبات أيونية تساهمية في نفس الوقت بنسب مختلفة. كما يتضح من المعادلات التالية :

$$XeF_2 + MF_5 \longrightarrow XeF^+MF_6^-$$

$$XeF_2 + 2MF_5 \longrightarrow XeF^+M_2F_{11}^-$$

$$2XeF_2 + MF_5 \longrightarrow (Xe_2F_3)^+MF_6^-$$

$$XeF_4 + MF_5 \longrightarrow XeF_3^+MF_6^-$$

$$XeF_6 + MF_5 \longrightarrow XeF_5^+MF_6^-$$

obeikandi.com

حيث أن M = As, Sb, Ir, I وفي كل الحالات كاتيون فلوريد الزينون يكون مصاحب بقنطرة F^- مع الأنيون .

2- مع الأكسجين :

غالبًا ما تكون المجموعات التي تكون روابط زينون – أكسجين أحادية التكافؤ مثل ($-OSO_2F$, $-OteF_5$, $-OIOF_4$) ولها كهروسالبية عالية جدًا وتقترب من كهروسالبية الفلور بالإضافة أنها ناتجة من أحماض مثل ($HOSO_2F$, $HOTeF_5$, $HOIOF_4$) ويمكن الحصول على هذه المركبات يتفاعل XeF_2 مع الحامض المناسب بنسبة 1:1 أو 1:2 وهي كما يلي :

$$F\text{-}Xe\text{-}OteF_5,\ Xe(OteF_5)_2,$$

$$F\text{-}XeOSO_2F,\ Xe(OSO_2F)_2,$$

$$F\text{-}Xa\text{-}OIOF_4,\ Xe(OIOF_4)_2$$

أما أكسيد الزينون XeO_3 (كادة متفجرة ، لونها أبيض) فيمكن الحصول عليها من التحلل المائي لكلاً من XeF_4 أو XeF_6 حيث يتحللا بعنف مكونان XeO_3 كما يلي :

$$3XeF_4 + 6H_2O \longrightarrow XeO_3 + 2Xe + 12HF + 3/_2O_2$$

$$XeF_6 + 6H_2O \longrightarrow XeO_3 + 6HF$$

$$6XeF_4 + 12H_2O \longrightarrow 2XeO_3 + 4Xe + 3O_2 + 24HF.$$

وتبين أن مركب ثالث أكسيد الزينون XeO_3 خطر للغاية حيث أنه يسبب إنفجار شديد ومكنه في الوسط القاعدي مثل NaOH يعطي زينات الصوديوم .

حيث أن زينات الصوديوم التي رقم تأكسد الزينون بها سداسي Xe(VI) يتحلل ببطء ليعطي بيرزينات الصوديوم التي رقم تأكسد الزينون بها ثماني Xe(VIII) كما يلي :

زينات الصوديوم : $XeO_3 + NaOH \rightarrow Na+[HxeO_4]^-$

بيرزينات الصوديوم :

$$2Na[HxeO4] + 2NaOH \rightarrow Xe + O_2 + H_2O + Na4(XeO6)$$

ومركب أكسي فلوريد الزينون $XeOF_4$ يمكن الحصول عليه بتفاعل كمية ضئيلة من الماء مع XeF_6. كما يلي :

$$XeF6 + H2O \longrightarrow XeOF4 + 2HF$$

ويتكون هذا المركب أيضًا عندما يتفاعل XeF_6 مع الزجاج SiO_2 كما يلي :

$$Xe\,F_6 + SiO_2 \longrightarrow XeOF_4 + SiF_4$$

وأيضًا يتفاعل XeF6 مع XeO_3 كما يلي :

$$XeO_3 + 2XeF_6 \longrightarrow 3XeOF_4$$

بينما مركب رباعي أكسي فلوريد الزينون XeO_4F_2 فيمكن الحصول عليه بتفاعل $XeOF_4$ مع XeO_3 كما يلي :

$$XeO_3 + XeOF_4 \longrightarrow 2XeO_4F_2$$

3- مع النيتروجين :

المركبات التي تحتوي على روابط الزينون – نيتروجين حضرت حديثًا ومنها $F\text{-}Xe\text{-}N(SO_2F)_2$ وذلك بتفاعل XeF_2 مع $HN(SO_2F)_2$ كما يلي :

$$XeF_2 + HN(SO_2F)_2 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CN}, 0^\circ\text{C}} F\text{-}Xe\text{-}N(SO_2F)_2 + HF$$

وهذا المركب صلب وقد تم إثبات المركب بصورة قاطعة عن طريق X-ray .

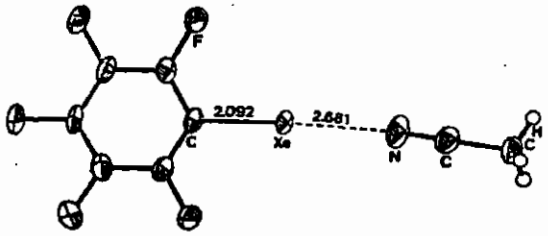
ويمكن تفاعل HCN مع $XeF^+AsF_6^-$ في حمض HF ليعطي مركب $HCN\text{-}XeF^+AsF_6^-$ حيث أن HCN يعتبر قاعدة لويس و XeF^+ يعتبر حامض لويس كما يلي :

$$HCN: + XeF^+AsF_6^- \longrightarrow HCN\text{-}XsF^+AsF_6^-$$

4- مع الكربون :

محاولات عديدة تمت للحصول على مركبات تحتوي على روابط الزينون – كربون ولكنها بأت بالفشل وكانت محاولة الحصول على هذه المركبات هامة لأنه إذا اثبتا وجود هذه الروابط فسوف يفتح مجالاً جديدًا وهو مركبات الغازات النبيلة مع المركبات العضوية وقد تم حديثًا جدًا الحصول على أول مركب يحتوي على رابطة الزينون – كربون وهو أيون $[C_6F_5Xe^+]$ وذلك بتفاعل XeF_2 مع $B(C_6F_5)_3$ في وجود CH_3CN كمذيب .

$$XeF_2 + B(C_6F_5)_3 \rightarrow [C_6F5Xe+][B(C_6F_5)_3F^-] + ...$$



" الأسئلـــــة "

1- تكلم عن أفراد مجموعة الغازات الخاملة (النبيلة) من حيث:

أ- المدار الأخير ب- الكثافة

ج- درجة الانصهار د- درجة الغليان

2- اشرح بالتفصيل الخواص العامة للغازات النبيلة .

3- وضح أهم إستعمالات الغازات الخاملة .

4- بين بالمعادلات أهم طرق تحضير مركبات الغازات النبيلة .

5- بين بالشرح والمعادلات فلوريدات الزينون .

6- أذكر أهم التفاعلات الخاصة لغاز الزينون مع الفلور .

7- وضح بالمعادلات كيف يمكن أن تتفاعل فلوريدات الزينون مع الهيدروجين .

8-اشرح بالمعادلات تفاعلات الأكسجين مع الزينون وما هي أهم المركبات الناتجة

9- هناك بعض المركبات التي تحتوي على روابط الزيتون – نيتروجين .

10- وضح بالرسم شكل المركب الذي يحتوي على رابطة الزينون – كربون .

obeikandl.com