

### عناصر القطاع p-

### p-BLOCK ELEMENTS

عناصر القطاع p- (الجدول رقم ١, ٥) هي تلك العناصر التي يوجد آخر إلكترون لذراتها في الغلاف p وهي تبدأ بعناصر المجموعة الثالثة عشرة وتنتهي بعناصر الغازات النبيلة (المجموعة الثامنة عشرة) والتي عندها يكمل الإلكترون الأخير المستوى الإلكتروني للغلاف p. تتناول الفقرات التالية في هذا الفصل التغيرات في الخواص مع الحركة رأسياً باتجاه المجموعات السفلى في الجدول الدوري. ولكن من الملائم هنا أن نتناول اتجاهات الخواص بالحركة أفقياً عبر الجدول الدوري. ولغرض المقارنة بين هذه الاتجاهات الأفقية توجد عناصر القطاع s- في الرسم البياني. يتحكم الترتيب الإلكتروني بكمياء العناصر. كل مجموعة في الجدول الدوري لها ترتيب إلكتروني خاص بها (الجدول رقم ٢, ٥).

الجدول رقم (٥, ١). الفلزات والالافلزات (خط سميك) وأشباه الفلزات (مربعات مظلة) في القطاع-p. يحدد الشكل أيضاً حالة العناصر غير الصلبة عند درجة حرارة ٢٥°م.

B	C	N غاز	O غاز	F غاز	Ne غاز
Al	Si	P	S	Cl غاز	Ar غاز
Ga	Ge	As	Se	Br سائل	Kr غاز
In	Sn	Sb	Te	I	Xe غاز
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn غاز

الجدول رقم (٥, ٢). ترتيب المجموعة الإلكترونية لعناصر المنطقة p و s.

18	17	16	15	14	13	2	1	المجموعة
$ns^2np^6$	$ns^2np^5$	$ns^2np^4$	$ns^2np^3$	$ns^2np^2$	$ns^2np^1$	$ns^2$	$ns^1$	الترتيب

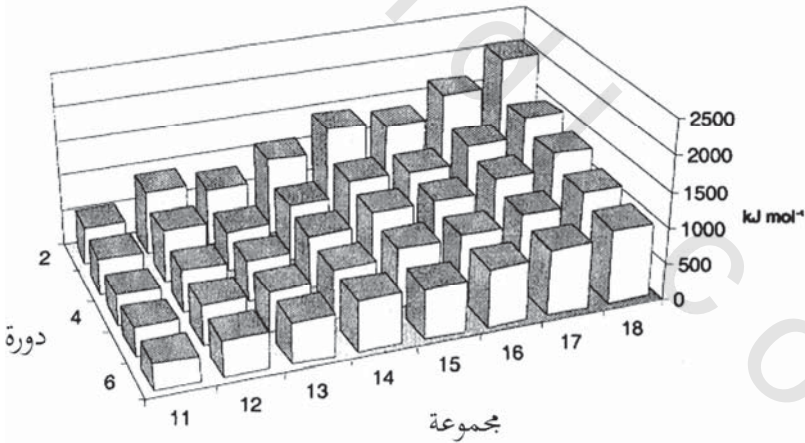
### (٥, ١) الاتجاهات خلال الجدول الدوري

#### Trends Across the Periodic Table

حدّد الفصل الأول بعض الاتجاهات الدورية العامة. عناصر القطاع-p في أسفل اليسار تكون فلزية (الفقرة ١, ٢) بينما تكون لافلزية في أعلى اليمين. وتمتلك مجموعة العناصر على القطر خواص متوسطة بينها؛ ولذلك أطلق عليها أشباه الفلزات (الجدول رقم ٥, ١). أما العناصر في الأعلى وتحديدًا جهة القمة واليمين فهي غازات. البروم وحده يكون سائلاً عند ٢٥°م والباقي صلباً.

إن طاقة التأين هي مقدار تغير الطاقة المصاحبة لتكوين الأيونات  $M^+$  من ذرات الغاز  $M$ . ويعني العدد الكبير الموجب أنه من الصعب طرد الإلكترون. وكما هو موضح في رسم طاقة التأين الأولى (الشكل رقم ٥, ١) أنها تُصبح أكثر صعوبة عند

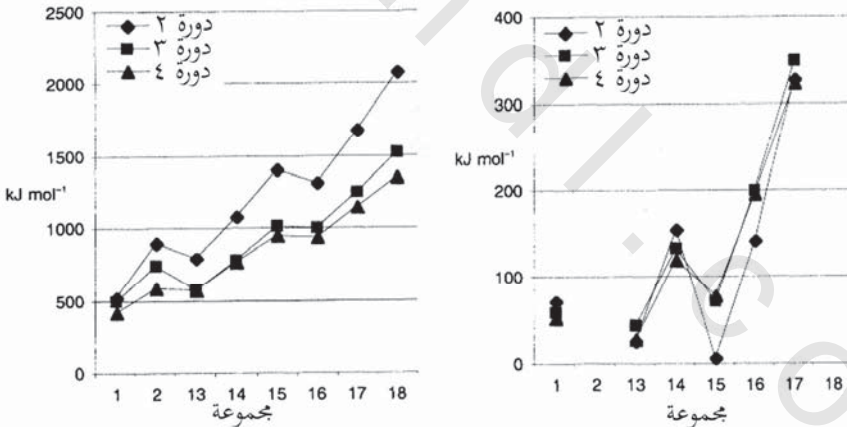
إزالة الإلكترون من عناصر القطاع-s والقطاع-p مع الحركة من اليسار إلى اليمين عبر الجدول. وفي هذا الاتجاه تزداد الشحنة النووية وبينما تُحجب إلكترونات التكافؤ من الشحنة الكلية بواسطة إلكترونات المركز، فإن محصلة الشحنة النووية الفعالة *effective nuclear charge* تزداد أيضاً. عندما تكون الشحنة الفعالة الموجبة أكبر، تتماسك الإلكترونات بقوة أكثر وتقترب أكثر من النواة. وهذا يزيد من صعوبة إزالة الإلكترونات من الذرة. يوضح أيضاً الشكل رقم (٥, ١) اتجاه طاقة التأين للانخفاض عند التحرك أسفل المجموعة. وتكون مدارات التكافؤ أكبر في العناصر الثقيلة وبالتالي تبعد الإلكترونات الموجودة فيها عن النواة. وتُحجب أيضاً عن النواة بالإلكترونات الداخلية، ويعني ذلك أنها أضعف قيماً ومن السهل إزالتها.



الشكل رقم (٥, ١). التغير في طاقة التأين الأولى لعناصر القطاع-s والقطاع-p.

يعتبر الرسم ثلاثي الأبعاد فعالاً جداً لرؤية الاتجاهات الكاملة، لكن يكشف الرسم البياني العادي "المخالفات" بطريقة أكثر وضوحاً (الشكل رقم ٥, ٢). يوضح هذا الرسم أن

الاتجاهات ليست على شكل منحنى سلس. تجد أن قيم عناصر المجموعة الثالثة عشرة أقل مما هو متوقع مقارنة بقيم المجموعة السادسة عشرة. كما أن ترتيب عناصر المجموعة الثالثة عشرة الإلكتروني هو  $ns^2np^1$ . يوجد آخر إلكترون على مدار من النوع  $p$  وتكون في المتوسط أبعد عن النواة من إلكترونات المدار  $s$ ، وتحجب إلكترونات المدار  $s$  إلكترونات المدار  $p$  عن النواة. والنتيجة هي أنه من السهل نسبياً إزالة إلكترونات  $p$  من الذرة بالترتيب  $ns^2np^1$  عنه في الترتيب  $ns^2$ . يستخدم طرح مختلف أحياناً لشرح الانخفاض في عناصر المجموعة السادسة عشرة، وهنا ترتيب المجموعة الإلكتروني هو  $ns^2np^4$ . وفي هذه الحالات يقع الإلكترون الأخير في مدار يحتوي على إلكترون بالفعل. وينتج عن ذلك تنافر الإلكترونات في المدار  $p$ . ونتيجة لهذا التنافر فإنه من السهل إزالة الإلكترون الأخير.



الشكل رقم (٥، ٢). التغير في طاقة التأين الأولى (يسار) والألفة الإلكترونية (يمين) لعناصر القطاع-s والقطاع-p.

ولأسباب مشابهة، فإن ميل الذرات لجذب الإلكترونات لتكوين الأيونات يزداد عبر الجدول (الشكل رقم ٥، ٢). ويعني ذلك أن كيمياء العناصر الموجودة على



















اليمن يسيطر عليها الميل في الحصول على إلكترون واكتساب حالة أكسدة سالبة بدلاً من فقد إلكترون. ويقل هذا الميل في المجموعات على يسار وأسفل المجموعات حيث تكون حالة الأكسدة الموجبة أكثر أهمية. إن الألفة الإلكترونية في عناصر المجموعة الخامسة عشرة منخفضة جداً - أي مقارنة بالمجموعتين الرابعة عشرة والسادسة عشرة على كل جانب، حيث نجد أنه من الصعب تكوين أيونات  $M^-$ . والترتيب الإلكتروني للمجموعة الخامسة عشرة هو  $ns^2np^3$ . يعطي اكتساب إلكترون لتكوين  $M^-$  الترتيب  $ns^2np^4$ . ويجب أن يدخل إلكترون رابع في المدار p الذي يحتوي بالفعل على إلكترون، وتدفع عقوبة من الطاقة نتيجة لذلك لأن الإلكترونين بطبيعتهما متنافران. وهذا ينتج عنه انخفاض في الألفة الإلكترونية.

### (٥، ٢) الحجم الأيوني

#### Ionic Size

في أمثلة عديدة، تُكوّن العناصر على يسار الجدول الدوري مركبات أيونية مع أيونات عناصر المجموعتين السادسة عشرة والسابعة عشرة. ويصف الشكل رقم (٥، ٣) نصف القطر الأيوني لباولينج والذي يوضح أن حجم أيون  $X^{2-}$  في المجموعة ١٦ في نفس حجم أيون  $X^-$  في المجموعة السابعة عشرة. وتصبح الأيونات أكبر عند الانخفاض مع أسفل المجموعة؛ لأنه يتم حجب حجم المدار والإلكترونات الداخلية (انظر الفقرة (٥، ١)). وهذه الاتجاهات في الأحجام لها تأثيرات على الشكل البنائي (التركيب)، وعلى سبيل المثال، في هاليدات المجموعة الأولى، حيث إن أحجام الأيونات والكاتيونات النسبية تحدد تركيب الحالة الصلبة.

		مجموعة			
		14	15	16	17
دورة	2	 260	 171	 140	 136
	3	 271	 212	 184	 181
	4	 272	 222	 198	 195
	5	 294	 245	 221	 216

الشكل رقم (٥,٣). أنصاف أقطار باولنج الأيونية للأيونات  $X^-$  (المجموعة السابعة عشر) و  $X^{2-}$  (المجموعة السادسة عشر) و  $X^{3-}$  (المجموعة الخامسة عشر) و  $X^{4+}$  (المجموعة الرابعة عشر).

### (٥,٣) الاتجاهات في صيغ الهاليدات والأكاسيد

#### Trends in Formulae of Halides and Oxides

يوضح الجدول رقم (٥,٣) صيغ فلوريدات الدورة الثانية (Li-Ne) وحالة أكسدة عناصر القطاع-s والقطاع-p. ويوضح الجدول رقم (٥,٤) و (٥,٥) عناصر الدورتين الثالثة والسادسة. في فلوريدات الدورة الثانية فإن عناصر المجموعات ١٤-١٨ تساهمية، وتتبع حكم قاعدة الثمانيات. فلوريد المجموعة الثالثة عشرة ومثالها  $BF_3$ ، تساهمي لكن عنصر البورون له ستة إلكترونات في المدار الخارجي (ثلاثة من البورون وواحد من كل فلوريد في الثلاثة). فلوريدات المجموعتين الأولى والثانية هي شبكيات أيونية (يتضح ذلك بدرجات الذوبان العالية في الجدول رقم ٥,٦) حيث إن كل أيون لديه الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل - دائماً لدى الفلوريدات الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل التالي لها (Ne) بينما يكون للكاتيونات التركيب الإلكتروني للغاز النبيل السابق لها (He). يمكن ملاحظة نمط مماثل في عناصر الدورة الثالثة لكن لاحظ أن  $SF_2$  لديه وجود عابر.

الجدول رقم (٥,٣). فلوريدات الدورة الثانية.

17	16	15	14	13	2	1	عدد الأكسدة
			CF <sub>4</sub>				+4
		NF <sub>3</sub>		BF <sub>3</sub>			+3
	OF <sub>2</sub>				BeF <sub>2</sub>		+2
						LiF	+1
F <sub>2</sub>							0

الجدول رقم (٥,٤). فلوريدات الدورة الثالثة.

17	16	15	14	13	2	1	عدد الأكسدة
	SF <sub>6</sub>						+6
ClF <sub>5</sub>		PF <sub>5</sub>					+5
	SF <sub>4</sub>		SiF <sub>4</sub>				+4
ClF <sub>3</sub>		PF <sub>3</sub>		AlF <sub>3</sub>			+3
	[SF <sub>2</sub> ]				MgF <sub>2</sub>		+2
ClF						NaF	+1
							0

الجدول رقم (٥,٥). فلوريدات الدورة السادسة.

17	16	15	14	13	2	1	عدد الأكسدة
							+6
		BiF <sub>5</sub>					+5
			PbF <sub>4</sub>				+4
		BiF <sub>3</sub>		TlF <sub>3</sub>			+3
			PbF <sub>2</sub>		BaF <sub>2</sub>		+2
				TlF		CsF	+1
							0

الجدول رقم (٥,٦). درجات انصهار فلوريدات الدورة الثانية.

درجة الانصهار °C	الصيغة
1118	LiF
1073	BeF <sub>2</sub>
144.5	BF <sub>3</sub>
89	CF <sub>4</sub>
66.5	NF <sub>3</sub>
49.3	OF <sub>2</sub>
53.53	F <sub>2</sub>

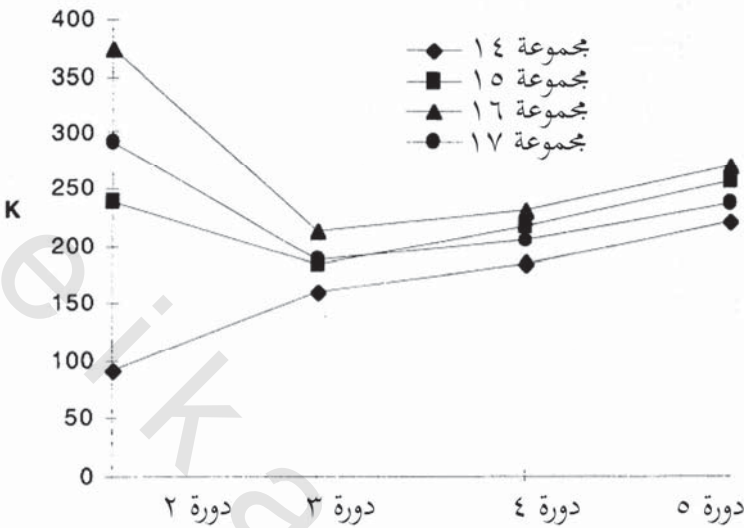
على يمين الجداول، يعتبر "توسيع قاعدة الثمانيات" واضحاً في المرة الأولى لدى  $PF_4$  و  $SF_4$  و  $ClF_3$  والتي تحوي عشرة إلكترونات (بسبب توفر مدارات d) في مدارات تكافؤ الذرة المركزية. تذهب الهاليدات العليا مثل  $SF_6$  و  $ClF_5$  أكثر مع اثني عشر إلكترون تكافؤ. وعند النزول الرأسي للمجموعات تكون تراكيب مثل  $TlF$  و  $PbF_2$  أكثر وضوحاً. ويكون لها أعداد أكسدة للقطاع-p أقل مرتين من الطبيعي. ويبدو أن إلكترونات s أقل ميلاً للمشاركة في الربط عند النزول الرأسي للمجموعات، وهذا هو ما يطلق عليه تأثير التزاوج الخامل <sup>^</sup> *inert pair effect*.

#### (٥، ٤) اتجاهات خواص الهيدريدات

##### Trends in Properties of Hydrides

يوضح رسم نقاط الغليان في هيدريدات القطاع-p (الشكل رقم ٥، ٤) أن نقاط الغليان لهيدريدات الدورة الثانية في المجموعات الخامسة عشرة والسادسة عشرة والسابعة عشرة أعلى مما هو متوقع. هذا أيضاً يعني أن الماء سائل في الطبيعة أكثر من كونه غازاً، مما يعطي الحياة شكلها المعروف. هذا الشذوذ الواضح في نقاط الغليان نتيجة الرابطة الهيدروجينية. في الماء، اختلاف السالبية الكهربية بين العنصرين بما يعني أن روابط O-H قطبية، وبالتالي يكون الهيدروجين موجب الشحنة إلى حد ما والأكسجين سالب الشحنة نوعاً ما، وهذه الشحنات الجزئية ناتجة عن وجود تجاذبات داخلية كبيرة بين الشحنات الجزئية على الجزيئات المتجاورة، ويمكن استخدام مناقشات مماثلة لتوضيح القيم الكبيرة لنقطتي غليان  $NH_3$  و  $HF$ .

<sup>^</sup> الحسابات الكمية الحديثة على العنصر ١١٤ (Uuq)، والذي يقع تحت الرصاص في الجدول الدوري، ترجح أنه يمكن نظرياً تحضير  $UuqF_4$ ، ولكن  $UuqF_2$  أقل احتمالاً بكثير.



الشكل رقم (٤, ٥). التغير في نقاط الغليان لبعض أنواع المجموعة الرئيسية MH<sub>n</sub>.

### (٥, ٥) أشكال جزيئات القطاع-p

#### Shapes of p-Block Molecules

من الواضح أن شكل الجزيء مهم. من المهم أن تعرف شكل الجزيء إذا رغبت في فهم تفاعلاته، ومن المرغوب فيه أيضاً وجود طريقة بسيطة لتوقع أشكال الجزيئات، وبالنسبة لمركبات القطاع-p، تستخدم طريقة تنافر الزوج الإلكتروني لغلاف التكافؤ (فسبير) *Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)* مجموعة بسيطة من قواعد محاسبة الإلكترونات لتنفيذ التوقع، وتعامل الجزيئات العضوية بنفس النجاح مع الجزيئات غير العضوية.

يتطلب تطبيق طريقة فسبير VSEPR بعض الافتراضات المبسطة عن طبيعة الربط. وبالرغم من هذه التبسيطات، عادة ما يتم الحصول على الشكل الصحيح. في طريقة فسبير VSEPR كما هو موضح هنا من المفترض أن الهندسة الفراغية للجزيء تعتمد فقط على التداخل بين الإلكترونات.

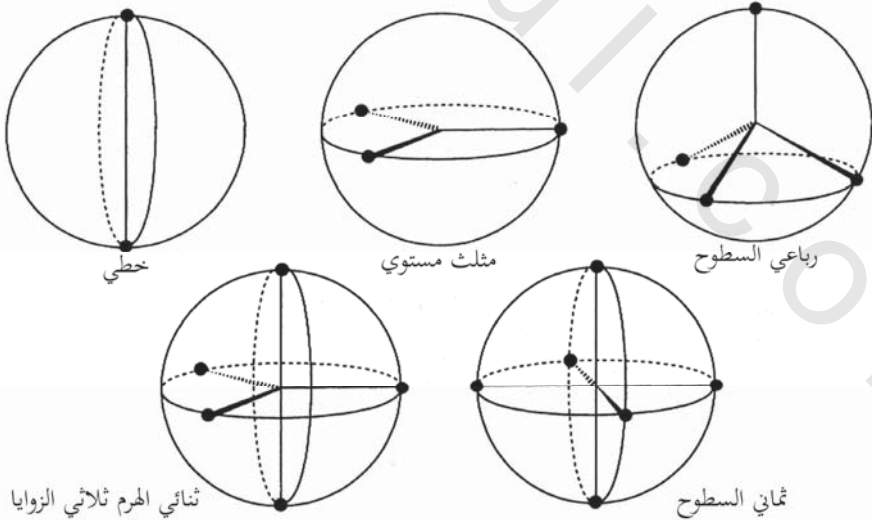
يجب الحصول على بعض المعلومات في البداية. يجب معرفة الاتصالات المختلفة للذرات في الجزيء أو بمعنى آخر أي الذرات ترتبط ببعض. والافتراضات الضمنية التي وضعتها طريقة فسيبر VSEPR هي التالية :

- ترتبط الذرات في الجزيء بأزواج إلكترونات يطلق عليها أزواج الربط *bonding pairs*. هناك أكثر من مجموعة من أزواج الربط الإلكتروني يمكنها أن تربط أي ذرتين معاً (ربط متعدد).
- يمكن لبعض الذرات في الجزيء أن يكون لديها أزواج من الإلكترونات غير مشتركة في الربط، ويطلق عليها أزواج منفردة *lone pairs* أو أزواج غير مترابطة *non-bonded pairs*.
- أزواج الربط والأزواج المنفردة حول أي ذرة في جزيء تتخذ مواضع يقل فيها تنافرها المتبادل، والمنطق هنا بسيط، شحنة أزواج الإلكترونات سالبة وسوف توجد بعيدة عن بعضها قدر الإمكان.
- تشغل الأزواج المنفردة زاوية مجسمة أكبر على النواة عن أزواج إلكترونات الربط.
- تشغل الروابط الثنائية زاوية مجسمة أكبر على النواة عن الروابط الأحادية. من المهم أن تعرف أفضل ترتيب لأي عدد من مجموعات الإلكترونات تحيط بذرة ما. وجد أن هذه الترتيبات تتخذ تكوينات فراغية بسيطة. ويشمل ذلك وضع نواة الذرة المدروسة في مركز كرة ثم وضع الأزواج الإلكترونية على سطح الكرة بحيث تبعد قدر الإمكان عن بعضها بعضاً، وغالباً ما يكون الترتيب الناتج واضحاً بشكل بديهي (الجدول رقم ٥,٧).

الجدول رقم (٥,٧). أشكال فسيبر VSEPR الهندسية الفراغية.

الشكل الهندسي الفراغي	الزوج الإلكتروني
خطي	2
مثلث مستوي	3
رباعي السطوح	4
ثنائي الهرم ثلاثي الزوايا	5
ثماني السطوح	6

بالنسبة للحالات التي بها زوجين فقط من الإلكترونيات (الشكل رقم ٥,٥) يكون الترتيب بسيطاً وأن أقل ترتيب للطاقة هو عندما تُكوّن الأزواج الإلكترونية ترتيباً خطياً مع النواة، وفي هذا الترتيب تُكون زاوية الزوج الإلكتروني - النواة - الإلكترون هي  $180^\circ$ ، وتوصف هندسة الذرة المركزية بأنها خطية *linear*.



الشكل رقم (٥,٥). ترتيبات لعدد ٢-٦ أزواج إلكترونية على سطح كرة.

تترتب ثلاثة أزواج من الإلكترونات على شكل ثلاثي *trigonally* أي تكون زوايا الربط  $120^\circ$ . قد تتوقع لأربعة أزواج من إلكترونات الربط أن يكون شكل المربع المسطح مناسباً لها، بالرغم من ذلك، زاوية الرابطة في رباعي السطوح هي  $109,5^\circ$ ، أكبر عن زوايا المربع المسطح ومقدارها  $90^\circ$ . تبعد أزواج الإلكترونات عن بعضها في الترتيب الرباعي عنه في ترتيب المربع المسطح. كما يوجد تنافر أكثر بين أزواج الإلكترونات في الشكل المربع المسطح؛ وبالتالي يكون الشكل رباعي الأسطح *tetrahedral* هو الأكثر تفضيلاً<sup>♥</sup>.

يكون التنسيق الخماسي أكثر صعوبة بقليل، وأغلب الجزيئات التي يحدد شكلها خمسة أزواج من الإلكترونات هي ثلاثية الزوايا ثنائية الهرم *trigonal bipyramidal*. كما يوجد هيكل مرشح أكثر معقولة وهو الهرم ذو القاعدة المربعة، وهذا الترتيب هو ثنائي الأسطح تزال فيه مجموعة واحدة، وتنتقل أربع مجموعات متجاورة لأسفل قليلاً لتشغل الفراغ الناتج بشكل جزئي. عملياً، هذا الشكل الهندسي غير مفضل قليلاً مقارنة بثلاثي الزوايا ثنائي الهرم.

بالنسبة لنظام التنسيق السداسي يعتبر الشكل ثنائي الأسطح *octahedral* هو الأكثر أهمية. الشكل الهندسي البديل نظرياً، وهو المنشور ثلاثي الزوايا غير مألوف. عادة ما تعتبر رابطة لويس الأحادية من النوع  $\sigma$ . تذكر أن هيكل لويس المنقط يسمح بروابط ثنائية وثلاثية بين بعض العناصر. بالنسبة لأغراض فسيير VSEPR الحسابية عادة ما تعتبر الرابطة المزدوجة أنها رابطة  $\sigma + \pi$ ، بينما دائماً ما تعامل الرابطة

♥ هناك بيتان في ثنائي الهرم ثلاثي الزوايا و هما الاستوائي والمحوري، وهما بيتان مختلفتان كيميائياً.





الثلاثية على أنها  $2\pi + \sigma$ . وتعامل الروابط الثنائية والثلاثية كمجموعات إلكترونات فردية ولا تزال تشغل محور تناسق واحداً. لذا تحدد رابطة  $\sigma$  شكل الجزيء. كل محور من الجسم التناسقي متعدد الأوجه مشغول بالرابطة  $\sigma$  (وقد تدعمها الرابطة  $\pi$ ) أو زوج واحد من التماثل  $\sigma$  وإلا قد لا يوجد المحور التناسقي؛ لذا يعتمد تحديد هندسة الجزيء على حساب عدد الإلكترونات الموجودة في مدارات  $\sigma$ ؛ لذا فإن الإلكترونات في الروابط  $\pi$  يجب أن تدرك جيداً مع الحذر من خلطها مع إلكترونات رابطة  $\sigma$ . الإجراء التالي، غير الفريد يعمل جيداً، والأمثلة التالية سوف توضحه.

١- ارسم شكل لويس البنائي للجزيء أو الأيون. سوف يتضح في الأمثلة التالية أنه يمكن إحداث بعض التبسيطات الممكنة.

٢- حدد عدد إلكترونات التكافؤ في الذرة المركزية المتعادلة.

٣- دوّن شكل لويس البنائي المعدل بتحديد جميع الذرات أو المجموعات المرتبطة بالذرة موضوع الدراسة كروابط فردية، ثنائية أو ثلاثية. يعطي الجدول رقم (٥،٨) أمثلة على هذا التحديد. كما أنه ليس من الضروري تدوين الأزواج الفردية بل ستحددها الحسابات. حدد جميع المجموعات أحادية الرابطة المذكورة كأنها روابط من نوعية زوج الإلكترونات المشتركة لمجموعات مرتبطة معينة سوف تُناقش أدناه. انتبه دائماً إلى المجموعات مثل  $O=$  و  $S=$  كروابط ثنائية على الذرة المركزية متكونة من رابطة  $\sigma$  ورابطة  $\pi$  وكلتاها روابط من زوج إلكترونين. انتبه للمجموعات مثل  $N \equiv$  و  $P \equiv$  كروابط ثلاثية حيث تتكون الرابطة الثلاثية من رابطة  $\sigma$  ورابطتين  $\pi$  وجميعها تشترك في روابط زوج الإلكترون المشترك.

٤- يحدد الإطار العام للرابطة  $\sigma$  وحده الترتيب الهندسي التناسقي، والآن أصبح من الضروري تقليل إلكترونات الذرات المركزية التي تشترك في الروابط  $\pi$ . وحيث إن

كل رابطة  $\pi$  هي زوج إلكترون مشترك مع إلكترون واحد خارج من كل ذرة،  
اطرح كل إلكترون لكل رابطة  $\pi$  بما فيها الذرة المركزية.

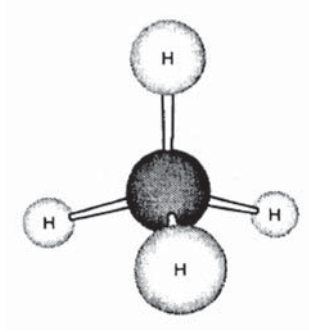
٥- أي شحنة كلية على الجزيء عادة ما تكون للذرة المركزية، حتى وإن تطلب الأمر  
تحديدها على مكان ما، وهكذا تُكوّن الشحنة السالبة إلكترونات إضافياً للذرة  
المركزية، بينما تتطلب الشحنة الموجبة طرح إلكترون واحد من حساب  
إلكترونات الذرة المركزية.

٦- اقسام عدد الإلكترونات الكلية والمرتبطة بالإطار العام للرابطة  $\sigma$  على ٢ للحصول  
على عدد أزواج إلكترونات  $\sigma$ . حدد الهندسة التناسقية وميّز بين الأيزوميرات  
(الصيغ المتشابهة).

الجدول رقم (٨، ٥). تصنيف أنواع روابط الذرة المركزية.

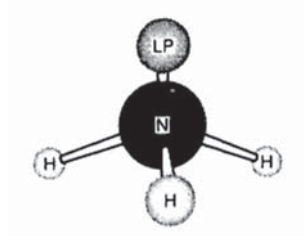
أحادية	ثنائية	ثلاثية
F, Cl, Br		
I		
OH, SH	=O, =S	
NH <sub>2</sub>	=NH, =PH	$\equiv N, \equiv P$
Me, Ph	=CH <sub>2</sub>	$\equiv CH$
H		
SiMe <sub>3</sub>		

عادة ما يبدو بيان القواعد أكثر فرضياً عن تنفيذها الفعلي؛ لذا من المناسب  
اختبار بعض العينات الحاسوبية. وتوضح حسابات الميثان أن ذرة الكربون ترتبط بثمانية  
إلكترونات من النوع  $\sigma$ . ويتطابق ذلك بأربعة أزواج من الإلكترونات المحددة للشكل.  
وبالتالي يكون شكل الكربون الهندسي رباعي السطوح. كما يوجد أربع مجموعات  
مرتبطة، وبالتالي لا توجد أزواج إلكترونات مفردة.

الشكل الهندسي للميثان،  $CH_4$ .

الميثان، $CH_4$	
$\begin{array}{c} H \\   \\ H-C-H \\   \\ H \end{array}$	شكل لويس البنائي
كربون	الذرة المركزية
4	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
4	كل 4H تساهم بإلكترون واحد
8	المجموع
4	بالقسمة على ٢ لتعطي الأزواج الإلكترونية
	أربعة أزواج إلكترونية: شكل الهرم الرباعي

للنشادر (الأمونيا) أيضاً أربعة أزواج إلكترونية والترتيب الهندسي للنيتروجين يعتمد على رباعي السطوح للأزواج الإلكترونية. يوجد ثلاث مجموعات مرتبطة وبالتالي هناك زوج مفرد واحد. وبالرغم من أن هذه الأزواج المفردة تساعد في تحديد الشكل، إلا أنها لا توصف بشكل طبيعي كجزء من الشكل؛ لذا فإن شكل النشادر هرمي *pyramidal*.

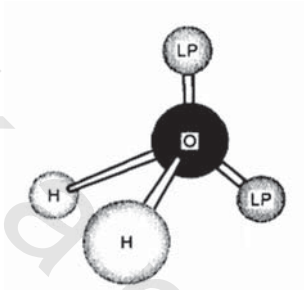


الشكل الهندسي للنشادر،  $\text{NH}_3$ .

النشادر، $\text{NH}_3$	
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	شكل لويس البنائي
نيروجين	الذرة المركزية
5	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
3	كل 3H تساهم بإلكترون واحد
8	المجموع
4	بالقسمة على 2 لتعطي الأزواج الإلكترونية أربعة أزواج إلكترونية: ترتيب الهرم الرباعي

في إلكترونات زوج الربط، يوجد إلكترونان بين النواتين والتي تجذبهما معاً. بينما يختلف الزوج المفرد إذ إنه يجذب إلى نواة واحدة، وبالتالي يتخذ موضع أقرب إلى النواة الواحدة عن إلكترونات أزواج الربط، ويكون تأثير الزوج المفرد هو تنافر الإلكترونات الأخرى حول الذرة المركزية بقوة أكثر، وهذا يعني أن الزوايا المحسّمة الفعالة التي تشغلها الأزواج الفردية أكبر من تلك التي تشغلها أزواج الربط. كما تتطلب الأزواج الفردية مساحة زاوية أكبر وتوجد قريبة من ذراتها أكثر عن أزواج الربط، وينتج عن ذلك في النشادر أن الأزواج المفردة تعطي مساحة لنفسها بدفع ثلاث ذرات الهيدروجين معاً، وتكون زوايا ربط H-N-H أقل قليلاً (١٠٦,٦) عن زاوية رباعي الأسطح المثالية (١٠٩,٥).

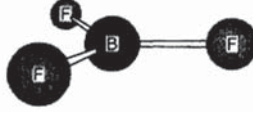
للماء أربعة أزواج إلكترونية والتناسق الهندسي *coordination geometry* للأكسجين يعتمد على الترتيب رباعي الأسطح لأزواج الإلكترونات، وحيث إنه توجد مجموعتان مرتبطتان وهناك فقط زوجان مفردان لم يذكر في الوصف، فإن شكل الماء ينحني. وتقترب الأزواج المفردة لزاوية ربط H-O-H من زاوية رباعي الأسطح المثالية إلى ١٠٤,٥°.



الشكل الهندسي للماء،  $\text{OH}_2$ .

الماء، $\text{OH}_2$	
H—O—H	شكل لويس البنائي
أكسجين	الذرة المركزية
6	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
2	كل 2H تساهم بإلكترون واحد
8	المجموع
4	بالقسمة على ٢ لتعطي الأزواج الإلكترونية
	أربعة أزواج إلكترونية: ترتيب الهرم الرباعي

ثلاثي فلوريد البورون له ستة إلكترونات تكافؤ، وهو أحد الجزئيات التساهمية النادرة نسبياً في الدورة الثانية التي لا تتفق مع قاعدة الثمانية. توجد ثلاث مجموعات مرتبطة؛ لذا لا يوجد زوج مفرد، وتتضمن ستة إلكترونات في ثلاثة أزواج إلكترونية وبالتالي تُكوّن شكلاً ثلاثي الزوايا *trigonal*.

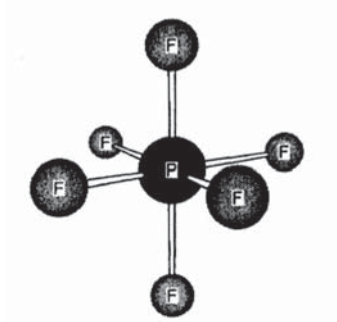


الشكل الهندسي لثلاثي فلوريد البورون،  $BF_3$ .

ثلاثي فلوريد البورون، $BF_3$	
$\begin{array}{c} F - B - F \\   \\ F \end{array}$	شكل لويس البنائي
بورون	الذرة المركزية
3	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
3	كل 3F تساهم بإلكترون واحد
6	المجموع
3	بالقسمة على ٢ لتعطي الأزواج الإلكترونية
	أربعة أزواج إلكترونية: شكل ثلاثي الزوايا

وحيث إن  $BF_3$  ينقص إلكترونين عن ترتيب قاعدة الثمانية، فإن التفاعل المميز هو التفاعل مع مانح الزوج المنفرد. كما أن قبول زوج الإلكترونات يعطي  $BF_3$  صفة حمض لويس *Lewis acid*. زوج الإلكترون من  $NH_3$  هو قاعدة لويس *Lewis base*.

بالنسبة لسداسي فلورو فوسفات،  $[PF_6]^-$  توجد ست مجموعات مرتبطة وبالتالي لا يوجد أزواج مفردة. يعتبر هذا الأيون مفيداً في التحضيرات، حيث إنه غالباً ما يساعد في بلورة الكاتيونات الضخمة عن طريق توفير حجم معقول يتناسب مع الكاتيون. لاحظ أن الشحنة السالبة لأغراض الحساب توضع في الفسفور بغرض الحساب بالرغم من أن الشحنة السالبة في الحقيقة متمركزة على الذرات السبع للأيون.

الشكل الهندسي لسداسي فلورو فوسفات،  $[\text{PF}_6]^-$ .سداسي فلورو فوسفات،  $[\text{PF}_6]^-$ 

فسفور

5

6

1

12

6

شكل لويس البنائي

الذرة المركزية

إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية

كل 6F تساهم بإلكترون واحد

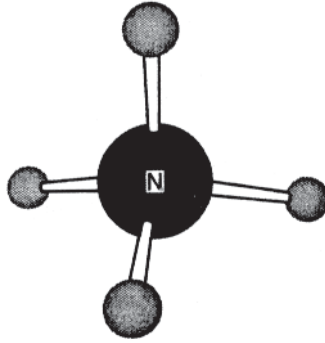
إضافة واحد إلى الشحنة السالبة على الفسفور

المجموع

بالقسمة على ٢ لتعطي الأزواج الإلكترونية

أربعة أزواج إلكترونية: شكل ثماني الأسطح

توجد أربع روابط  $\sigma$  بين أربع مجموعات هيدروجين تتصل بالنيروجين في كاتيون الأمونيوم، وتتوقع الحسابات عدم وجود أزواج مفردة على الذرة المركزية. لاحظ أن الشحنة الموجبة توضع بشكل رسمي على النيروجين بالرغم من أنها في الواقع متمركزة على الأيون كله.



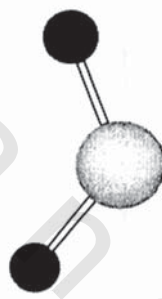
الشكل الهندسي لكاتيون الأمونيوم،  $[NH_4]^+$ .

الأمونيوم، $[NH_4]^+$	
$\begin{array}{c} H \\   \\ H-N^+-H \\   \\ H \end{array}$	شكل لويس البنائي
نيتروجين	الذرة المركزية
5	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
4	كل 4H تساهم بإلكترون واحد
-1	طرح واحد من الشحنة الموجبة على النيتروجين
8	المجموع
4	بالقسمة على ٢ لتعطي الأزواج الإلكترونية أربعة أزواج إلكترونية: شكل ترتيب الهرم الرباعي

بالنسبة لثاني أكسيد الكبريت،  $SO_2$ ، تتوقع الحسابات وجود زوج مفرد واحد على ذرة الكبريت المركزية. يمكن هنا رؤية الرابطة الثنائية في معالجة فسيير VSEPR. في هذه الحالة تكون المنافسة بين الزوج المفرد والرابطين الثنائيين مرسومة، بحيث تكون زاوية ربط  $O=S=O$  قريبة جداً من الزاوية المثالية من  $120^\circ$  عند  $119,3^\circ$ . ومن المثير للاهتمام مقارنة ذلك بتركيب ثاني أكسيد النيتروجين،  $NO_2$ . يُحدّد شكل ثاني أكسيد



النيتروجين بإلكترون واحد أقل عن ثاني أكسيد الكبريت  $SO_2$  وبدلاً من الزوج المفرد يوجد إلكترون مفرد (أي نصف زوج مفرد). وبالتالي، يتنافر هذا المدار النصف ممتلئ بشكل أقل عن المدار الممتلئ وتنفرج زاوية  $ONO$  إلى  $134^\circ$ . إضافة إلكترون إلى  $NO_2$  للحصول على  $NO_2^-$  يؤدي إلى إكمال الزوج المفرد، وبالتالي تكون زاوية  $ONO$  حادة أكثر، وفي هذه الحالة عند أقل من  $120^\circ$  (تحديداً  $115^\circ$ ).



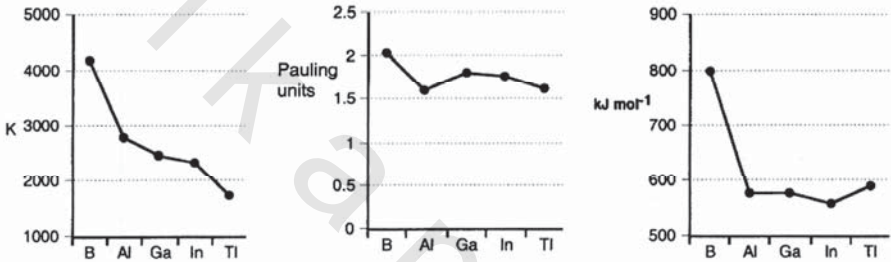
الشكل الهندسي لثاني أكسيد الكبريت،  $SO_2$ .

ثاني أكسيد الكبريت، $SO_2$	
$O=S=O$	شكل لويس البنائي
كبريت	الذرة المركزية
6	إلكترونات التكافؤ على الذرة المركزية
2	كل 20 تساهم بإلكترون واحد
-2	طرح واحد لكل إلكترون تساهم به الكبريت للرابطة باي $\pi$
6	المجموع
3	بالقسمة على 2 لتعطي الأزواج الإلكترونية
	أربعة أزواج إلكترونية: شكل ثلاثي الزوايا

(٥, ٦) عناصر المجموعة الثالثة عشرة

Group 13 Elements

لا تحمل عناصر المجموعة الثالثة عشرة أي اسم مجموعة خاص. جميع العناصر هذه المجموعة هامة لأسباب عدة. انظر الشكل رقم (٥, ٦) لاتجاهات المجموعة. هذه المجموعة هي الأعلى في الطبيعة الفلزية بين عناصر القطاع-p والبورون وحده غير فلزي.



الشكل رقم (٥, ٦). بعض الاتجاهات في عناصر المجموعة الثالثة عشرة: نقطة الغليان (يسار)، سالبية باولنج الكهربائية (وسط)، وطاقة التأين الأولى (يمين).

يوجد البورون في عدد من الأشكال التآصلية المعقدة. على سبيل المثال، يحتوي  $\alpha$  و  $\beta$  البورون بشكل المنشور السداسي المنتظم على  $B_{12}$  عشريني الوجوه مرتبطة ببعضها عبر تجاذبات من النوع B-B. أكثر المصادر المعدنية شيوعاً للبورون هو ألومينو سليكات التورمالين. يعتبر الألمنيوم معدناً مفيداً من الناحية التركيبية؛ ولذا من الطبيعي أن يكون نشطاً بشكل مرتفع. ومع ذلك، فإن أسطح الألمنيوم عادة ما تكون محمية بطبقة أكسيد خاملة. يمكن تنفيذ الأعمال الملونة على أسطح الألمنيوم بإضافة الأصباغ خلال طبقة

♦ خواص المجموعة: سالبية كهربية أقوى وعناصر ثنائية الذرة نشطة.

اسم المجموعة: لا يوجد.

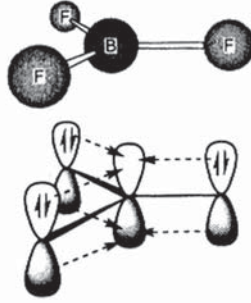
عناصر المجموعة: B, Al, Ga, In, Tl.

ترتيب المجموعة:  $ns^2np^1$ .

الأكسيد. يستخرج الألمنيوم من المناجم على نطاقات واسعة مثل البوكسيت ( $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ). يحتوي البوكسيت على شوائب من  $Fe_2O_3$  و  $SiO_2$ . وللحصول على ألمنيوم نقي يجب إزالة هذه الشوائب من البوكسيت. يتم ذلك عن طريق المعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم مما ينتج عنها محلول ألومينات الصوديوم وسليكات الصوديوم، ويتبقى الحديد على صورة صلبة، وعند نفخ ثاني أكسيد الكربون في المحلول الناتج تظل سليكات الصوديوم في المحلول، بينما يترسب الألمنيوم على صورة هيدروكسيد الألمنيوم، ويمكن ترشيحه وغسله وتسخينه للحصول على ألومينا نقية،  $Al_2O_3$ . يمكن الحصول على الألمنيوم النقي من  $Al_2O_3$  بطريقة التحليل الكهربائي، حيث إن الألمنيوم موجب الشحنة الإلكترونية.

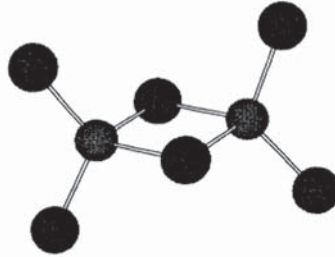
يتميز الجاليوم بدرجة حرارة ذوبانه عند حوالي  $30^\circ$  م أو أعلى من درجة حرارة الغرفة بقليل، ينصهر الجاليوم عند تدفئته بجمرة اليد. ومع ذلك، فإن نقطة الغليان مرتفعة حوالي  $2200^\circ$  م معطياً للجاليوم أكبر مدى للحالة السائلة بين كل العناصر.

جميع العناصر ما عدا البورون تُكوّن أيونات  $M^{3+}$  وتُكوّن جميعها رابطة تساهمية من جزيئات  $MX_3$  متعددة. عدد الإلكترونات في جزيئات مثل  $BF_3$  و  $AlCl_3$  هو ستة أي أن التركيب الثماني لم يكتمل. تتحدد كيمياء هذه الفصائل بميلها لاكتساب زوج إضافي من الإلكترونات للوصول إلى التركيب الثماني. في  $BF_3$  يكون البورون مثلثاً (الشكل رقم ٥,٧) كما هو متوقع من طريقة فيسيبر VSEPR. كل رابطة من روابط B-F الثلاثة روابط من النوع  $\sigma$  تحتوي على إلكترونين أي ستة إجمالاً. ثلاثة منها تنشأ من البورون وواحدة من كل ذرة من الفلور. للبورون مدار p فارغ *vacant* في خارج مستوى الجزيء. يتفاعل هذا المدار مع الكثافة الإلكترونية من إلكترونات أزواج الفلور المفردة، وتحديداً تُكوّن ذرات الفلور روابط تساهمية عكسية لمدار p الفارغ، وهذا يعني أن ترتيب الرابطة الفعال بين البورون وكل ذرة فلور أكبر بقليل من ١، وهو السبب في قصر روابط B-F الملحوظة بالفعل.



الشكل رقم (٥,٧). ثلاثي فلوريد البورون،  $BF_3$ ، وتجاذبات المدارات التي تؤدي إلى قصر رابطة B-F.

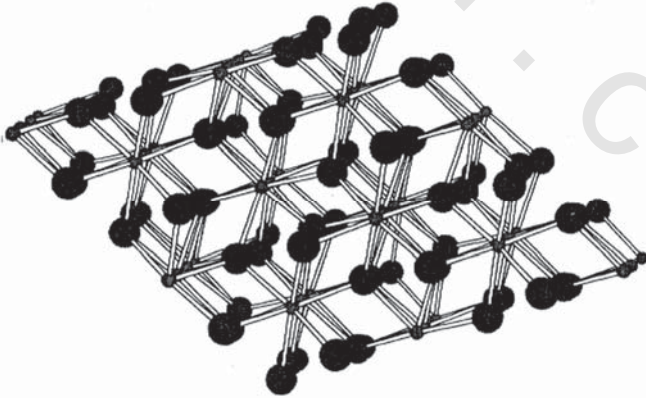
يعتبر الشكل البنائي للطور البخاري في  $AlCl_3$  مثيراً للاهتمام. عدد الإلكترونات على ذرة الألمنيوم في  $AlCl_3$  ستة، وهي أقل باثنين من التركيب الثماني. وهذا ما يجعل الألمنيوم في  $AlCl_3$  يميل إلى قبول زوج من الإلكترونات، وبعبارة أخرى يعمل كحمض لويس. يوجد العديد من الأزواج الإلكترونية على ذرات الكلور، ويصل الألمنيوم إلى التركيب الثماني عن طريق قبول زوج إلكتروني من  $AlCl_3$  المجاور. وبالتالي تتبرع مجموعة  $AlCl_3$  الأولى بزوج إلكتروني لذرة الألمنيوم الثانية. الثنائي الناتج (الشكل رقم ٥,٨) يحتوي على رابطتين جسريتين بين الكلور.



الشكل رقم (٥,٨). التركيب الجزيئي في  $AlCl_3$ .

تعتبر الألومينا  $Al_2O_3$  هي الأكثر أهمية، حيث إنها من أكبر مصادر معدن الألمنيوم. وفي الكورونديوم *corundum*، يمكن اعتبار شبكية  $Al_2O_3$  أيونية (الشكل رقم ٥, ٩) أي تتكون من أيونات  $Al^{3+}$  و  $O^{2-}$ . وتأكيداً لهذه الملاحظة توصل الألومينا المنصهرة الكهرباء. ومع ذلك، فإن أيونات الأكسيد المشوهة بالكاتيونات الثلاثية الصغيرة والعالية الشحنة من الألمنيوم تؤدي إلى تولد فيض من الكثافة الإلكترونية رجوعاً إلى الكاتيونات. في الواقع، يعتبر هذا مشاركة تساهمية. العينات البلورية الصغيرة من الكورونديوم واضحة، وإذا كانت هناك آثار لكاتيونات القطاع d مثل الحديد أو التيتانيوم في صورة شوائب تكون النتيجة حجر الياقوت الأزرق الكريم، لكن إذا كانت الشوائب من الكروم يكون الحجر الناتج هو الياقوت الأحمر (انظر الفصل السادس).

في الاتجاه لأسفل المجموعة، تميل العناصر مثل الثاليوم إلى عرض أرقام أكسدة مثل  $+1$  وكذلك  $+3$ . وهكذا يفقد  $TiCl_3$  الكلور عند تسخينه ليكون  $TiCl$ . كما أن حالة أكسدة  $Ti(I)$  تكون أكثر استقراراً من  $Ti(III)$ .



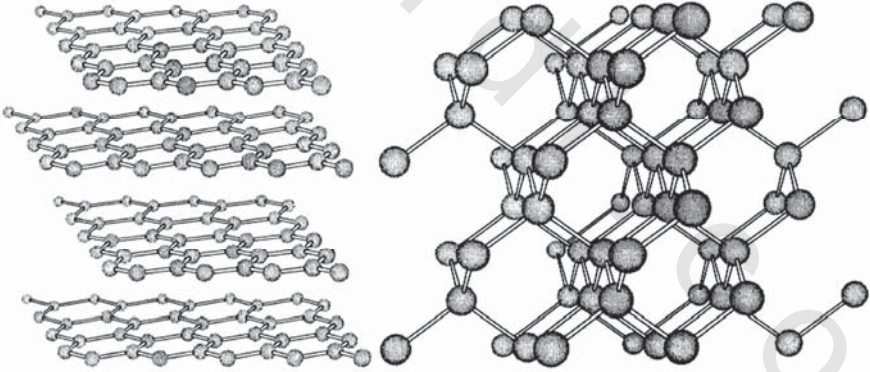
الشكل رقم (٥, ٩). تركيب الحالة الصلبة في الألومينا،  $Al_2O_3$ .

## (٥,٧) عناصر المجموعة الرابعة عشرة

## Group 14 Elements

لا تحمل عناصر المجموعة الرابعة عشرة أي اسم مجموعة خاص. جميع عناصر هذه المجموعة هامة لأسباب عدة.

يعتبر الجرافيت من أكثر أشكال الكربون شيوعاً. بينما الماس هو الأصل الثاني للكربون لكنه أقل شيوعاً بكثير. يحتوي الجرافيت على تركيب من الطبقات (الشكل رقم ٥,١٠) يرتبط فيها الكربون بثلاث ذرات كربون أخرى. المركزية على الروابط واضحة، حيث إن المسافات بين C-C متساوية وأقصر من الروابط الأحادية الطبيعية. كما يوجد شكلان من الجرافيت مرتبطان بطريقة تراكم الطبقات فوق بعضها. تتكون أشكال الكربون "غير المتبلورة" مثل السناج وسخام المصابيح من جزيئات صغيرة من الجرافيت.

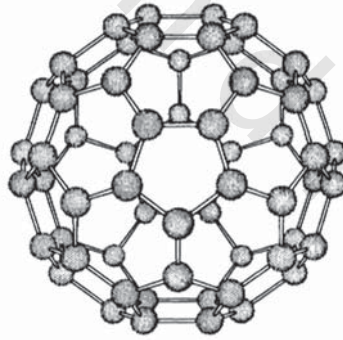


الشكل رقم (٥,١٠). ترتيب الذرات في أكثر الأشكال التآصلية شيوعاً للكربون: الجرافيت (يساراً) والماس (يميناً).

يعتبر الماس هيكل أكثر اندماجاً؛ وبالتالي أعلى في الكثافة، ويُعرف مظهر الماس جيداً وهو من أصلب المواد المعروفة، وهو مثل الجرافيت حامل نسبياً لكنه يحترق

في الهواء عند ٦٠٠-٨٠٠ م. ترتبط كل ذرة كربون بأربع في شكل رباعي السطوح؛ وبالتالي فإن كل بلورة من الماس هي تركيب شبكي فردي عملاق. من حيث المبدأ (وعملياً!) يمكن تحويل الجرافيت إلى ماس باستخدام الحرارة والضغط\*.

تم مؤخراً التعرف على شكل متأصل آخر للكربون. بينما الماس والجرافيت يمثلان تراكيب شبكية غير محدودة، فإن جزيء بوكينستر الفوليرين  $C_{60}$  من فصيلة الكربون (الشكل رقم ٥,١١). جزيء بوكينستر الفوليرين شبكة جزيئية محدودة من الخماسيات والسداسيات المدجة في كرة. التأثير مشابه جداً لأجزاء من خماسيات وسداسيات رقع الجلد المتصل ببعض ليكون كرة القدم. والفوليرين حالياً متوافر في الأسواق كما تم التعرف عليه في الغبار و الفضاء النجمي.



الشكل رقم (٥,١١). بوكينستر الفوليرين،  $C_{60}$ .

\* خواص المجموعة: سالبية كهربية أقوى وعناصر ثنائية الذرة نشطة.

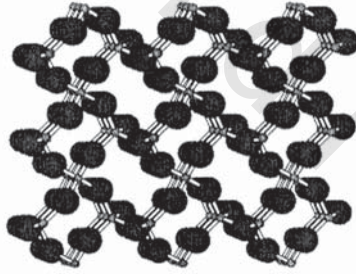
اسم المجموعة: لا يوجد.

عناصر المجموعة: C, Si, Ge, Sn, Pb.

ترتيب المجموعة:  $ns^2np^2$ .

إن أشكال العناصر الأثقل التي تطابق الجرافيت غير معروفة، وتراكيب هياكل السليكون والجيرمانيوم والقصدير الرمادي لها علاقة بهيكل الماس. في انعكاس الميل الطبيعي لزيادة الخاصية الفلزية في المجموعات السفلية، هيكل الرصاص من نوع محكم التراص المكعبي وفلزي.

بينما ثاني أكسيد الكربون،  $CO_2$ ، غاز فإن نظيره الثقيل هو  $SiO_2$  يعرف بالكوارتز أو الكريستوباليت أو الرمل العادي. ثاني أكسيد الكربون هو جزيء خطي ثلاثي الذرات، أما هيكل حالة السيليكا الصلب فيوضحه الشكل رقم (٥، ١٢) ويوضح أن كل ذرة من السليكون يحيط بها شكل رباعي السطوح مكون من أربع ذرات أكسجين. عموماً، فإن الهيكل هو شبكية جزيئية عملاقة (أو جزيء عملاق).



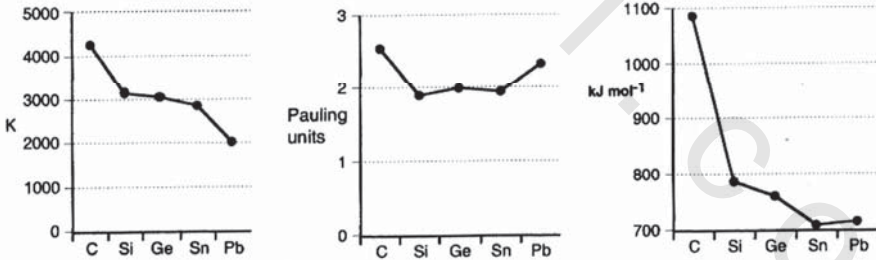
الشكل رقم (٥، ١٢). السيليكا،  $SiO_2$ .

يعتبر أكسيد السليكون مهماً في صناعة الزجاج. يصنع زجاج الصودا بإذابة السليكا (الرمل  $SiO_2$ ) مع كربونات الصوديوم  $Na_2CO_3$  والحجر الجيري  $CaCO_3$  عند حوالي ١٨٠٠ كلفن (المعادلة رقم ٥، ١ و ٥، ٢). عند التبريد، تنتج مادة شفافة مكونة من سليكات الكالسيوم والصوديوم، ويُطلق عليها زجاج الصودا.





واليوم، تُصنع كميات هائلة من هذا الزجاج كل سنة، وتوجد عدة أشكال أخرى قيد الاستخدام. على سبيل المثال، إضافة أكسيد البورون المذاب للمصهور تعطي زجاج البوروسيليكات (البيركس) الذي يمكنه تحمل درجات الحرارة العالية. ويصنع الزجاج الملون بإضافة أكاسيد المعادن إلى المصهور. وهكذا، فإن إضافة أملاح كوبالت معين إلى المصهور يعطي درجات أزرق حية. يمكن عمل الزجاج الأحمر بإضافة كبريتيد الكاديوم والسلينيوم. وأغلب الزجاج ذي الحافة لونه أخضر باهت؛ ويرجع ذلك إلى شوائب الحديد الثنائي، بينما يكون الزجاج ذو تراكيز الحديد الثنائي الأعلى أخضر غامقاً، مثل هذا الزجاج له خواص حرارية مطلوبة.



الشكل رقم (٥, ١٣). بعض اتجاهات عناصر المجموعة الرابعة عشرة: نقطة الغليان (إلى اليسار)، السالبية الكهربية لباولي (في الوسط)، وطاقة التآين الأولى (إلى اليمين).

## (٥,٨) عناصر المجموعة الخامسة عشرة

## Group 15 Elements

يشار في بعض الأحيان إلى عناصر المجموعة الخامسة عشرة بالاسم بنيكتوجينات *pnictogens*. جميع العناصر هامة، ويمكن الاهتمام بالزموث؛ لأنه أثقل العناصر التي ليس لها نظائر مشعة<sup>٤</sup>.

يشكل النيتروجين  $N_2$  (النيتروجين الثنائي) أربعة أخماس الغلاف الجوي، وحيث إنه لا يستخدم بشكل مباشر أثناء عملية التنفس إلا أنه هام؛ لأنه يخفف عنصر الأكسجين في الغلاف الجوي إلى المستوى المقبول. غاز النيتروجين غاز ثنائي الذرة برابطة ثلاثية تربط الذرتين. يوضح تمثيل لويس أن الرابطة الثلاثية مطلوبة لتسمح بتكون ثمانية الإلكترونات في كل ذرة، وتترح بشكل صحيح أن  $N_2$  يجب ألا يحتوي على إلكترونات مفردة - أي أنه دايا مغناطيسي *diamagnetic*. في حالة النيتروجين الصلب، تتراص جزيئات النيتروجين  $N_2$  (الشكل رقم ٥,١٤) بنمط يشبه عظمة السمكة.

يختلف الفسفور تماماً عن النيتروجين، حيث يوجد الفسفور في عدد من الأشكال المتأصلة مثل الأحمر، والأبيض، والأسود. ومع ذلك، هناك عدد من التعديلات الأخرى والتي لا تزال طبيعة بعض منها غير معروفة. في الطور البخاري أقل من  $800^\circ\text{C}$  يوجد الفسفور بشكل كبير في الشكل رباعي السطوح  $P_4$ ، وتوجد هذه الوحدات أيضاً في الفسفور الأبيض الصلب (الشكل رقم ٥,١٤). يبدو أن طبيعة الفسفور الأحمر والأسود أكثر تعقيداً، لكن كلا الشكلين مستقر في الهواء، بينما يجب تخزين الفسفور الأبيض تحت الماء؛ لأنه يشتعل بسرعة.

<sup>٤</sup> خواص المجموعة: سالبية كهربية أقوى وعناصر ثنائية الذرة نشطة.

اسم المجموعة: بنيكتوجينات *pnictogens*.

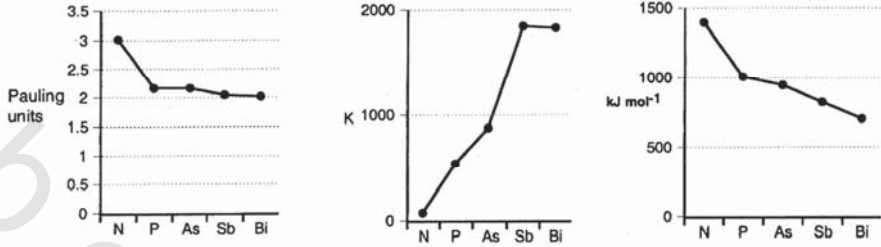
عناصر المجموعة: N, P, As, Sb, Bi.

ترتيب المجموعة:  $ns^2np^3$ .



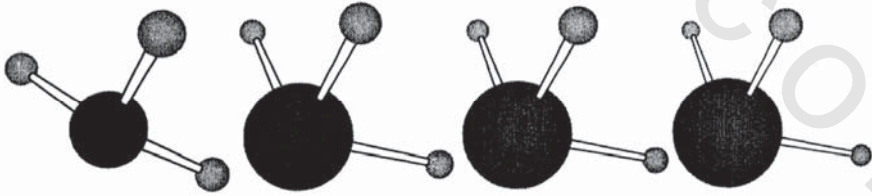
الشكل رقم (٥, ١٤). تركيب الحالة الصلبة للنيتروجين  $N_2$  (فوق) والفسفور الأبيض (تحت).

تشير الرسومات في الشكل رقم (٥, ١٥) إلى أن النيتروجين يختلف بوضوح عن أفراد المجموعة الآخرين، والتي ترتبط الكيمياء فيها ببعضها بعضاً بقوة. وتعتبر هذه الظاهرة واضحة في بعض مجموعات القطاع p الأخرى. لذا، ليس من الغريب على الكتب العلمية أن تتناول كيمياء النيتروجين في قسم مختلف عن العناصر الأقل منه. عادة ما يكون النيتروجين ثلاثي التكافؤ، بينما تظهر العناصر الأقل متعددة التكافؤ. يزداد الميل نحو السلوك الفلزّي بالاتجاه لأسفل المجموعة. يجب وجود ثلاثة إلكترونات لهذه العناصر؛ لتكتسب التركيب الإلكتروني الثماني. ومع ذلك، فإن تكلفة الطاقة الكبيرة للوصول إلى تركيب أيون  $M^{3-}$  يعني أن أيون  $M^{3-}$  نادراً، والبديل التساهمي هو الطبيعي. يمكن الحصول على ترتيب الغلاف الإلكتروني المغلق عن طريق تكوين  $M^{5+}$  لكنها غير معروفة. بالرغم من ذلك، الأملاح التي تحتوي على  $Bi^{3+}$  معروفة.



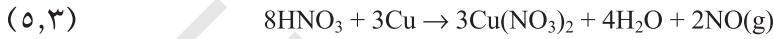
الشكل رقم (٥, ١٥). بعض الاتجاهات في عناصر المجموعة الخامسة عشرة: نقطة الغليان (يساراً)، سالبية بولنج الكهربائية (وسطاً)، وطاقة التأيّن الأولى (يميناً).

إن مركبات الهيدروجين الثنائية كلها هرمية الشكل. بينما تشير قواعد فسيبر VSEPR إلى أن جميع الأشكال البنائية (التراكيب) تعتمد على أربعة أزواج من الإلكترونات أحدها زوج مفرد، وحده الشادار لديه زوايا ربط تطابق الترتيب رباعي السطوح لأزواج الإلكترون (الشكل رقم ٥, ١٦). تقترب زوايا الربط في الأشكال الأقل من  $MH_3$  إلى  $90^\circ$  م والطريقة الوحيدة لفهم ذلك تقترح أن هذه الأزواج المفردة في المركبات الأثقل تتمركز بالقرب من الذرة المركزية مُجبرة ذرات الهيدروجين الثلاث على الاقتراب من بعضها.



الشكل رقم (٥, ١٦). زاوية الربط  $\angle H-N-H = 106.7^\circ$  في  $NH_3$  (يسار)، زاوية الربط  $\angle H-P-H = 93.4^\circ$  في  $PH_3$  (وسط يسار)، زاوية الربط  $\angle H-As-H = 92.1^\circ$  في  $AsH_3$  (وسط يمين)، زاوية الربط  $\angle H-Sb-H = 91.6^\circ$  في  $SbH_3$  (يمين).

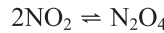
تكوّن عناصر المجموعة الخامسة عشرة عدداً من الأكاسيد الهامة. تشتمل الأكاسيد المحتوية على النيتروجين أكسيد النيتروز ( $N_2O$ ) وأكسيد النيتريك ( $NO$ ) وثاني أكسيد النيتروجين ( $NO_2$ ) ورابع أكسيد ثنائي النيتروجين ( $N_2O_4$ ). أكسيد النيتروز هو غاز خامل نسبياً. إنه يُعرف بخواصه المخدرة ("غاز الضحك"). يتكون أكسيد النيتريك في العديد من التفاعلات التي تتضمن إذابة المعادن في حمض النيتريك المركز.



لدى أكسيد النيتريك عدد فردي من الإلكترونات [ $N(5) + O(6) = NO(11)$ ]؛ لذا فهو بارامغناطيسي *paramagnetic*، ويُزال الإلكترون المفرد بسهولة، ويُعرف أيون النيتروسونيوم الناتج جيداً ( $NO^+$ ) خاصة لقدرته على تكوين روابط تناسقية كليجانند مع عناصر القطاع d. يتفاعل أكسيد النيتريك بسهولة مع الأكسجين ليكون ثاني أكسيد النيتروجين  $NO_2$  البنّي اللون والمعروف جيداً. ثاني أكسيد النيتروجين له هو الآخر عدد فردي من الإلكترونات؛ ولذا فهو بارامغناطيسي. في هذه الحالة، يتحد جزيئان من  $NO_2$  عن طريق ازدواج الإلكترونات المفردة ليكون  $N_2O_4$  عديم اللون. ♥

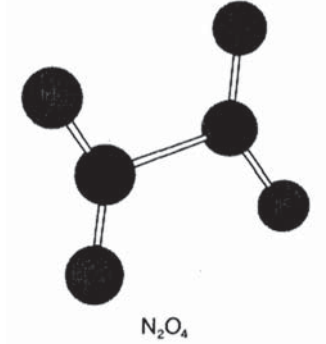
تبريد

(٥,٤)



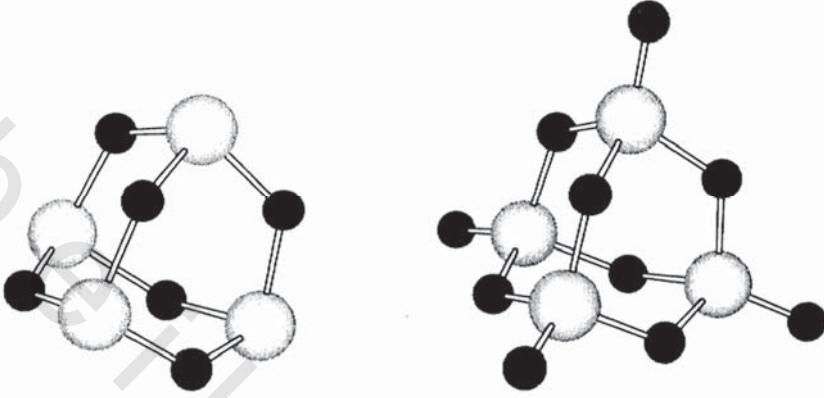
حرارة

♥ المركبات البارامغناطيسية هي تلك التي تحوي إلكترونات واحداً مفرداً على الأقل، بينما المركبات الدايا مغناطيسية هي تلك التي لا تحتوي على أي إلكترونات غير متزاوجة.



يحتوي هذا المركب على إلكترونات غير متزاوجة؛ لذا فهو دايا مغناطيسي. يوجد ثاني أكسيد النيتروجين ورابع أكسيد ثنائي النيتروجين  $N_2O_4$  في اتزان يعتمد على درجة الحرارة. عند التبريد إلى درجة التجمد يتجه التوازن لناحية  $N_2O_4$ . وفي الطور البخاري فوق  $140^\circ$  م يتجه التوازن لناحية  $NO_2$ ، بينما في البخار البارد وفي الحالة السائلة توجد مخاليط منهما.

أهم أكاسيد الفسفور هو  $P_4O_{10}$  (أكسيد الفسفور الخماسي (V) ويشار إليه بخامس أكسيد الفسفور  $P_2O_5$  في المراجع الأقدم). يتكون من جزيئات منفصلة رباعية السطوح (الشكل رقم ١٧، ٥). كل حافة من رباعي السطوح تتكون من وصلات من POP وترتبط كل ذرة P مع ذرة أكسجين أخرى. الجزيء ذو الصلة،  $P_4O_6$ ، أكسيد الفسفور (III) معروف لكنه لا يحتوي على ذرات الأكسجين النهائية. المركب  $P_4O_{10}$  عامل مجفف ممتاز حتى لدرجة نزع الماء من حمض الكبريت ليكون  $SO_3$ . تفاعل تميؤ  $P_4O_{10}$  ينتج عنه  $H_3PO_4$ ، حمض الأورثو فسفوريك أو فقط حمض الفسفور. هذا الحمض مهم ويتوافر في صورة شراب بدرجة نقاوة ٨٥٪ مع بعض الماء. إن حمض الفسفور هو حمض ثلاثي القاعدة *tribasic* ويحتوي الفوسفات على أيونات الفوسفات  $PO_4^{3-}$  رباعية السطوح وهي معروفة ومهمة. على سبيل المثال، يعتبر فوسفات النشادر سماداً مهماً.



الشكل رقم (١٧، ٥). التركيب في  $P_4O_6$  (يساراً) و  $P_4O_{10}$  (يميناً).

### (٥، ٩) عناصر المجموعة السادسة عشرة

#### Group 16 Elements

دائماً ما يُشار إلى عناصر المجموعة السادسة عشرة بالكالكوجينات *chalcogens* وجميعها هامة ما عدا البولونيوم، وهو نادر جداً. مثل عناصر المجموعة الخامسة عشرة، فإن خواص العنصر الأول، الأكسجين، مميزة عن العناصر الأقل (انظر الشكل رقم ١٨، ٥).

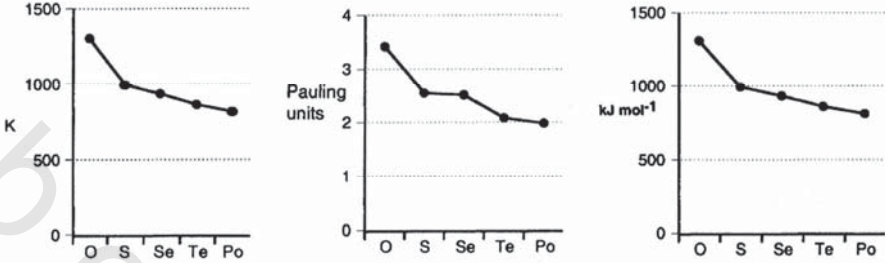
يشغل الأكسجين  $O_2$  (الثنائي) خمس الغلاف الجوي، وهو أساسي للحياة. يوجد كمية وفيرة من الأكسجين المذاب في الماء. أغلب هذا الأكسجين من أصل حيوي، خاصة من التحول البنائي الضوئي للماء إلى أكسجين عن طريق النباتات الخضراء. أغلب الأكسجين المستخدم في المعامل يتم الحصول عليه من إسالة الهواء

♥ خصائص المجموعة: سالبة كهربية عالية وعناصر نشطة.

اسم المجموعة: الكالكوجينات.

عناصر المجموعة: O, S, Se, Te, Po.

الترتيب الإلكتروني  $ns^2np^4$ .



الشكل رقم (٥، ١٨). بعض الاتجاهات في عناصر المجموعة السادسة عشرة: نقطة الغليان (يساراً)، سالبية بولنج الكهربائية (وسطاً)، وطاقة التأين الأولى (يميناً).

ويتم إمداده في أسطوانات مضغوطة. على نطاق أضيق، يمكن توليد الأكسجين بالتحلل الحراري لكlorates البوتاسيوم (المعادلة رقم ٥، ٥).



الأكسجين جزيء ثنائي الذرة برابطة ثنائية تربط الذرتين. يوضح شكل لويس أن الرابطة الثنائية مطلوب منها السماح بتكوّن ثمانية إلكترونات في كل ذرة، لكنها تقترح أن  $\text{O}_2$  يجب ألا يحتوي على أي إلكترونات مفردة (المركبات التي لا تحتوي على إلكترونات وحيدة يطلق عليها دايا مغناطيسي). في الحقيقة،  $\text{O}_2$  الأكسجين بارا مغناطيسي *paramagnetic*، أي أنه يحتوي على إلكترونات مفردة. تنتبه الرؤية الأكثر تفصيلاً عن نموذج لويس لهذه الظاهرة بنجاح. للأكسجين المسال والصلب لون أزرق باهت.

يطلق على الصورة الثانية المتأصلة *allotrope* من الأكسجين اسم الأوزون *ozone* وصيغتها  $\text{O}_3$ . والأوزون بارا مغناطيسي ولونه أزرق في الصورة السائلة. الأوزون النقي مادة متفجرة. الحالة الصلبة لونها بنفسجي-أسود. ومع أن الأوزون سام إلا أنه مهم في طبقة الغلاف الجوي الأعلى مثل طبقة الأوزون. طبقة الأوزون لها دور في امتصاص

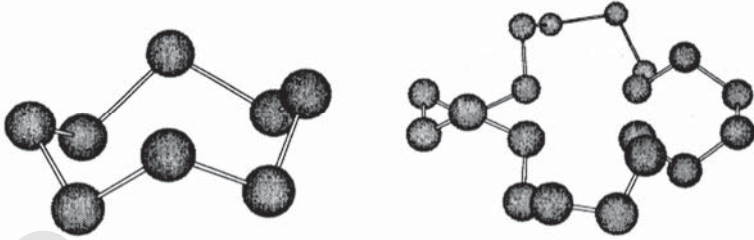


الأشعة فوق البنفسجية الضارة (٢٢٠-٢٩٠ نانومتر) ويوجد في الوقت الحالي اهتمام بالغ لظهور "ثقوب" في طبقة الأوزون فوق القطبين مما يبدو أنه قد يؤدي إلى زيادة في معدلات سرطان الجلد. بشكل جزئي، يرجع سبب ثقب الأوزون إلى إخراج غازات المبردات ومحركات المحاليل الهوائية مثل  $CF_2Cl_2$  و  $CFCl_3$  إلى الغلاف الجوي، وبسبب أكاسيد النيتروجين الخارجة من عوادم المحركات. وبمجرد صعودها إلى طبقة الغلاف الجوي الأعلى تؤدي إلى تكوّن جذور حرة مثل  $Cl\cdot$  الذي يمكنه تحفيز تحلل طبقة الأوزون (المعادلة رقم ٥,٦ و ٥,٧) وينتج الجذر  $O\cdot$  عن طريق التحلل الضوئي للأكسجين الثنائي ♦.



يوجد الكبريت في الطبيعة كعنصر حر وعلى شكل خامات. إنه عنصر هام وشائبة غير مرغوب فيها في الفحم والزيوت الخام، حيث يجب إزالته. ويوجد الكبريت العنصري في عدد من الأشكال المتأصلة، وخاصة في أشكال متعددة من  $S_8$ ، بالرغم من أن الحلقات الكبيرة مثل  $S_{12}$  و  $S_{20}$  ... إلخ معروفة (الشكل رقم ٥,١٩). عادة ما يحتوي الكبريت على شوائب من السيلينيوم والتيلينيوم في خامات الكبريت الخام، بينما لا يوجد نظير ثابت للبولونيوم. وكالعادة، فإن الميل تجاه الخواص الفلزية يزداد لأسفل المجموعة، ويمكن اعتبار البولونيوم عنصر فلزي. على سبيل المثال، الأكسيد  $PoO_2$  أيوني ويتفاعل مع  $HCl$  ليكون  $PoCl_4$ .





الشكل رقم (١٩، ٥). تركيب الحالة الصلبة في  $S_8$  و  $S_{20}$ .

الأكسجين عامل مؤكسد جيد كما يوحي اسمه، وجميع أكاسيده من العناصر معروفة تقريباً. ثاني أكسيد الكبريت،  $SO_2$ ، وثالث أكسيد الكبريت،  $SO_3$ ، لهما أهمية خاصة. الأول ملوث ينتج عن حرق الوقود الذي يحتوي على الكبريت مثل الفحم وبعض الزيوت. وبمجرد خروجه للهواء يتفاعل مع الأكسجين والماء ليكون حمض الكبريت،  $H_2SO_4$ ، الذي يذوب في السحاب مسبباً الأمطار الحمضية. والمطر الحمضي قضية سياسية كبيرة، وبينما توجد تكنولوجيا لتقليل انبعاث  $SO_2$  فإن استخدامها ما زال بعيداً عن أن يكون عالمياً. يتفاعل ثاني أكسيد الكبريت،  $SO_2$ ، مع الأكسجين تحت تأثير حفاز مثل البلاتين أو  $V_2O_5$  ليكون  $SO_3$ . وفي التصنيع، يتم امتصاص  $SO_3$  بنسبة ٩٨٪ في حمض الكبريتيك لتكوين حمض الكبريتيك البخاري، الأوليم *oleum*، الذي يخفف مرة أخرى بالماء ليكون حمض الكبريتيك النقي. هذه طريقة آمنة أكثر من تفاعل  $SO_3$  المباشر مع الماء، حيث إن هذا التفاعل طارد للحرارة بصورة كبيرة. حمض الكبريتيك هو مادة كيميائية تنتج بأطنان كبيرة كل سنة حول العالم.

حيث إن أكسيد الهيدروجين الثنائي  $H_2O$ ، الماء، ضروري للحياة على هذا الكوكب، وعلى العكس فإن مركب الكبريت المشابه،  $H_2S$ ، ليس كذلك. حقاً، كبريتيد الهيدروجين ذو الرائحة الكريهة سام أكثر من سيانيد الهيدروجين،  $HCN$ . زاوية الرابطة H-O-H تساوي ١٠٤,٥ م°؛ أي قريبة من زاوية رباعي السطوح المثالية ١٠٩,٥ م° كنتيجة

للتأثير التنافري لأزواج الإلكترونات. ومع ذلك، فإن نفس الزاوية للمتشابهات الأقل تقترب من  $90^\circ$  م ( $H-S-H, 92^\circ, H-Se-H, 91^\circ, H-Te-H, 90^\circ$ ). اقتراب هذه القيم من  $90^\circ$  م لا يعامل بصورة مرضية مع قواعد فسيير VSEPR لكن يمكنه أن يُدرك بنفس الطريقة كمماثل لنتائج عناصر المجموعة الخامسة عشرة (انظر الفقرة ٨, ٥). يقل الاستقرار الحراري للمركبات أسفل المجموعة، حيث تقل طاقات الروابط. ويوضح رسم نقاط غليان  $H_2O-H_2Te$  الزيادة المتوقعة بالاتجاه لأسفل عناصر المجموعة مع الاستثناء الواضح أن نقطة غليان الماء أعلى بكثير مما هو متوقع. وهذا لحسن الحظ، إذ إن الماء السائل يوجد في درجة حرارة ملائمة للحياة، وأصل هذه الظاهرة هي الرابطة الهيدروجينية (انظر الفقرة ٢, ٣).

يوضح الرسم في الشكل رقم (٥, ١٨) أن الأكسجين مميز إلى حد كبير عن العناصر السفلية، وأن خواص العناصر في أسفل المجموعة متشابهة إلى حد ما. يشير انخفاض السالبية الكهربية في أسفل المجموعة إلى أن العناصر السفلى أقل احتمالاً لتكوين مركبات أيونية. وتبدو حالات الأكسدة وأعداد التناسق الأعلى في أسفل المجموعة واضحة. هذا "التوسع الثماني" بعد الدورة الثانية يسمح بوجود أنواع من المركبات مثل  $SF_6$  و  $SF_4O$ .

### (٥, ١٠) عناصر المجموعة السابعة عشرة

#### Group 17 Elements

دائماً ما يشار إلى عناصر المجموعة السابعة عشرة بالهالوجينات *halogens*. توجد على صورة جزيئات ثنائية الذرة، لكنها لا توجد على صور غير متحدة في الطبيعة. جميعها هامة ما عدا الأستاتين *astatine*، فإنه غير موجود على الكوكب. في الحقيقة، القليل الذي نعرفه عن خواصه يشير إلى أنه امتداد للهالوجينات الأخف  $\diamond$ .

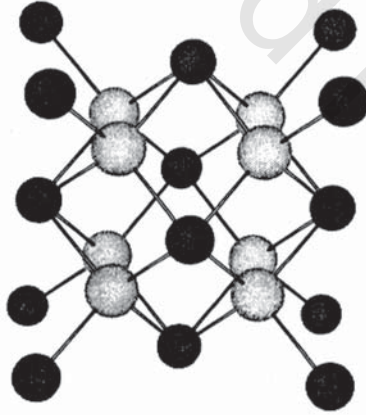
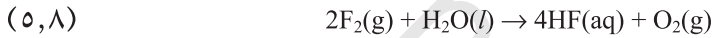
$\diamond$  خصائص المجموعة: سالبية كهربية عالية وعناصر ثنائية الذرة نشطة.

اسم المجموعة: الهالوجينات.

عناصر المجموعة: F, Cl, Br, I, At.

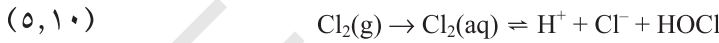
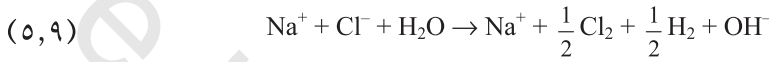
الترتيب الإلكتروني  $ns^2np^1$ .

يوجد الفلور في الطبيعة كمعادن مثل الفلوروسبار (الشكل رقم ٥،٢٠،  $\text{CaF}_2$ ). يمكن استرداده بصعوبة على صورة غاز أصفر نشط مسبب للتآكل بفعل التحليل الكهربائي لخليط مصهور ساخن من  $\text{KF}$  و  $\text{HF}$ . من الصعب تخزين الفلور؛ لأنه يتفاعل مع أغلب المعادن ما عدا الصلب وحاويات فلز المونيل *Monel metal* والتي يمكن استخدامها كسطح معدني غير متفاعل خلال تكوين أسطح الفلوريدات الحاملة. تستخدم مركبات الفلوريد المتطايرة مثل  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  كمبردات.  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  المتبلمر (رباعي فلورو الإيثان المتبلمر *polytetrafluoroethane* (PTFE) هو مقاوم لهجوم أغلب الكيماويات، وتعزل بشكل جيد، وتقدم أسطح غير قابلة للتصاق (مثل حلل الطهي غير اللاصقة)، ويتفاعل الفلور مع الماء ليكون  $\text{HF}$  والأكسجين (المعادلة رقم ٥،٨).

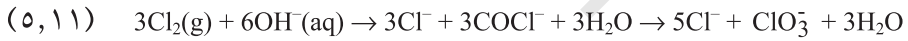


الشكل رقم (٥،٢٠). التركيب في الفلوريت،  $\text{CaF}_2$ .

يوجد الكلور بكمية كبيرة في ماء البحر، حيث يوجد على شكل أيون الكلوريد. يمكن استرداده على صورة غاز نشط له صفة التآكل ذي لون أخضر باهت من الماء المالح (محلول كلوريد الصوديوم في الماء) بالتحليل الكهربائي (المعادلة رقم ٥،٩). يذوب الكلور في الماء بصورة معقولة، لكنه يتفاعل أكثر ليكون HOCl (المعادلة رقم ٥،١٠).



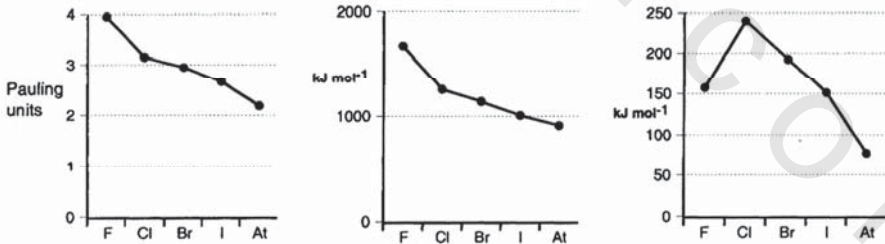
إن التفاعل مع القاعدة أسرع، وينتج عنه OCl<sup>-</sup> ولكنه بالرغم من ذلك يميل للتفاعل أكثر بواسطة تفاعل غير تناسبي ليكون الكلورات، ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> (المعادلة رقم ٥،١١). تعتبر الكلورات مثل كلورات الصوديوم قاتلة للأعشاب. مع الحرص بسبب أخطار الانفجار يمكن تحويل الكلورات إلى البيركلورات ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. تستخدم البيركلورات في بعض الأحيان في الأعمال النارية، لكنها حساسة للطرق؛ مما يتطلب الحرص في التعامل معها.



يوجد البروم أيضاً في ماء البحر على صورة ملح الصوديوم، لكن بكميات أقل بكثير من الكلوريد. يمكن الحصول عليه عن طريق معالجة ماء البحر بغاز الكلور واندفاع الهواء عبره. أساس أكسدة البروميد إلى بروم موضحة بإضافة القليل من ماء الكلور إلى المحاليل المائية للبروميد. تتحول هذه المحاليل إلى اللون البني لتكوّن أشكال البروم العنصري. إنه سائل مسبب للتآكل، متطاير ذو لون أحمر غامق في درجة حرارة الغرفة. البروم يذوب في الماء بصورة معقولة وفي عدد من المذيبات العضوية بصورة عالية.

يوجد اليود أيضاً في ماء البحر، وتستطيع بعض الأحياء البحرية تركيزه. يمكن عزله أيضاً عن طريق الأكسدة. اليود حالة صلبة بلورية سوداء اللون، ويجب تخزينها في عبوات محكمة الغلق إذ إنه يتسامى في درجة حرارة الغرفة ليعطي بخاراً يسبب التآكل متطائراً مميزاً. بينما يذوب إلى حد ما في الماء، فإنه يذوب بسهولة في بعض المذيبات العضوية. محاليله الكحولية (المحاليل الطبية لليود) مطهرة ومفيدة جداً للجروح البسيطة والتسلخات.

تنقص جميع الهالوجينات إلكتروناتً عن الترتيب الإلكتروني المكافئ الممتلئ وسيطر الميل لاكتساب هذا الإلكترون على كيميائها. يتم ذلك إما باكتساب إلكترون ليتكون الأنيون  $X^-$  أو عن طريق تكوين رابطة تساهمية مفردة. جميع الهالوجينات عالية السالبية الكهربية - وأكثرها الفلور (الشكل رقم ٥،٢١). الفلور نفسه نشط بشكل خاص. ويرجع ذلك إلى ضعف الرابطة F-F (الشكل رقم ٥،٢١) وقوة الرابطة M-F. إن ضعف الرابطة F-F مرتبط بتنافر أزواج الإلكترونات المفردة بين الذرات المتجاورة في الفلور الثنائي.



الشكل رقم (٥،٢١). بعض الاتجاهات في عناصر المجموعة السابعة عشرة: سالبية بولنج الكهربية (يساراً)، طاقة التأين الأولى (وسطاً)، طاقة تكوين الرابطة في الهالوجينات  $X_2$  (يميناً).

تذوب معظم أملاح الهاليدات في الماء، ويعتبر Pb(II) و Ag(I) حالات استثنائية. وهكذا، فإن أيونات الهاليدات في الماء يمكن الكشف عنها بإضافة القليل من نترات الفضة المائية. ينتج عن ذلك رواسب من الأبيض إلى الأصفر (AgCl أبيض، AgBr سكري، AgI أصفر) ماعدا في حالة الفلوريد. ترسب جميع أيونات الهاليدات الأربعة مع Pb(II). يعتبر بروميد الفضة مهماً في التصوير الأبيض والأسود، ويعتبر من مكونات الفيلم. يتفكك بروميد الفضة إلى الفضة عند التعرض للضوء، لكن يكون بعض الضوء مطلوباً لإنتاج ذرات الفضة ولتحفيز إنتاج العديد من ذرات الفضة. جزء من عملية التطوير تشمل المعالجة (الثبيت) مع ثيوكبريتات الفضة (hypo). وينتج عن ذلك إزالة AgBr الزائد كأيون مذاب  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ ، وتكون الفضة المتبقية في الفيلم تكون الصورة السلبية.

تكون أغلب العناصر في الجدول الدوري الهاليدات. للعناصر التي تحتوي على الهيدروجين أهمية خاصة. تختلف الهاليدات في الطبيعة من عالية التأين (المجموعة الأولى من الهاليدات مثال لذلك) (الفصل الرابع) إلى مركبات تساهمية لافته للنظر مثل  $CCl_4$ . عموماً، أعلى حالات الأكسدة الأساسية للعناصر توجد في الفلوريدات. وتشمل الأمثلة  $PtF_6$  و  $UF_6$  للأخير أهمية كبيرة. بالرغم من عدد الأكسدة الرسمي  $+6$  إلا أنها مركبات تساهمية عالية. إنها تنصهر عند حوالي  $64^\circ$  م ولها ضغط بخار بحوالي  $115$  مم في درجة حرارة الغرفة. وعلى هذا النحو، يستخدم سادس الفلوريد في عمليات انتشار الغاز لفصل نظائر اليورانيوم.

### (١١، ٥) عناصر المجموعة الثامنة عشرة

#### Group 18 Elements

دائماً ما تتم الإشارة إلى عناصر المجموعة الثامنة عشرة بالغازات النبيلة *noble gases*. إنها توجد كجزيئات أحادية الذرة على صورة منفردة في الطبيعة. وترتيب المجموعة

الإلكتروني هو  $ns^2np^6$  مما يعني أن غلاف التكافؤ ممتلئ. بينما الهليوم ( $2s^2$ ) ليس لديه أي إلكترونات في p أي أن غلاف التكافؤ ممتلئ، وأغلب الجداول الدورية تضع الهليوم فوق النيون في المجموعة الثامنة عشرة. يمكن عمل دراسة لوضع الهليوم فوق البريليوم في المجموعة الثانية (التي ترتيبها الإلكتروني أيضاً  $ns^2$ ).

غازات المجموعة الثامنة عشرة من مركبات الغلاف الجوي الموجودة بكميات ضئيلة، ويتم عزل النيون والأرجون والكريبتون والزينون عن طريق التقطير التجزيئي للهواء المسال. وبالرغم من أن الهليوم يوجد في الغلاف الجوي إلا أنه يمكن الحصول على الهليوم تجارياً من بعض آبار الغاز الطبيعي، خاصة في الولايات المتحدة الأمريكية. ويمكن أن يصل التركيز إلى ٥-٧٪، ومن المفضل أن يكون أصل الهليوم في هذه الغازات عن طريق تحليل العناصر المشعة في الصخور، وجميع نظائر الرادون مشعة ويوجد اهتمام في بعض المناطق في العالم، حيث تتسبب التهوية السيئة بالمنزل في تكون غاز الرادون (الذي يأتي من الصخور التي تُبنى عليها المنازل) \*.

العناصر كلها عديمة اللون. تزيد نقاط غليان هذه العناصر قليلاً كلما اتجهنا أسفل المجموعة (الشكل رقم ٥، ٢٢). ينفرد الهليوم بأن ليس له نقطة غليان ثلاثية - أي لا يوجد مزج أحادي للحرارة والضغط في حالة وجود الغاز في الحالات الصلبة والسائلة والغازية. وعند حوالي ٢ كلفن يتحول الهليوم ليكون شكل من  $He_{II}$  المرمز. هذه الصورة للهليوم لها خواص غريبة، وتشمل القدرة على تكوين أفلام بسمك من عدة مئات من الذرات التي تتدفق بوضوح بدون احتكاك حتى على جوانب العبوة.

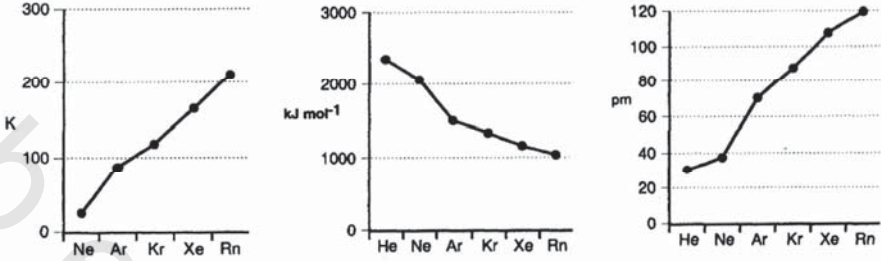
\* خصائص المجموعة: غازات أحادية الذرات خاملة بصورة عالية.

اسم المجموعة: الغازات النبيلة.

عناصر المجموعة: (He), Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

الترتيب الإلكتروني  $ns^2np^6$ .





الشكل رقم (٥،٢٢). بعض الاتجاهات في عناصر المجموعة الثامنة عشرة: نقطة الغليان (يساراً)، طاقة التأين الأولى (وسطاً)، نصف القطر الذري (يميناً).

تستخدم الغازات ملء القوارير الضوئية بألوان جميلة ومختلفة. علاوة على ذلك، تستخدم لتوفير الغازات الحاملة المستخدمة في اللحام. يستخدم الأرجون بشكل منتشر لتوفير مناخ خامل لعمل تفاعلات حساسة في المعمل، ويوجد الآن اهتمام باستخدام الغازات المسالة كمذيبات لبعض التفاعلات الخاصة.

لعناصر المجموعة الثامنة عشرة قابلية تفاعل محدودة - وبالفعل أصل كلمة الغاز النبيل ترجع إلى النقص الواضح في قابليته للتفاعل. ومع ذلك، للكيمياء اهتمام خاص بالزنيون.

يعرف الأكسجين بالتفاعل مع  $PtF_6$  لتكوين الملح البرتقالي  $[PtF_6][O_2]$ . تحتوي هذه المادة على كاتيونات  $O_2^+$  منعزلة. ميل غاز الزنيون للتأين هو نفسه في الأكسجين الثنائي، وبالتأكيد لا يتفاعل غاز الزنيون مع  $PtF_6$  بالرغم من أن هذا التفاعل معقد.

ترتبط كيمياء الزنيون بالفلوريدات وأكسي فلوريدات (الشكل رقم ٥،٢٣). والفلوريد الثنائي والرابعي متوافر عن طريق تفاعل الزنيون مع الفلور تحت ضغط عالٍ. الفلوريد السداسي متوافر أيضاً بشكل مباشر، ولكنه يتطلب ظروف ضغط كبيرة.



الشكل رقم (٥, ٢٣). بعض فلوريدات وأوكسي فلوريدات الزينون.

تتوقع نماذج فسيير VSEPR البسيطة هذه الأشكال من مركبات الزينون. وهكذا، فإن الإطار العام لروابط  $\sigma$ - في  $\text{XeF}_2$  يتحدد بعشرة إلكترونات، أي هرم ثنائي ثلاثي الزوايا. وعلى الورق يمكن وجود عدد من الأشكال المتشابهة، لكن الذي يقلل من تنافر أزواج الإلكترونات يكون به اثنان فلور في المواضع المحورية مما يجعل الجزيء خطياً رباعي الفلوريد مربعاً مستويًا. إن حالة  $\text{XeF}_2$  أكثر أهمية، ويحدد شكلها سبعة أزواج من الإلكترونات، وتشير النتائج التجريبية إلى أن حالة الهيكل الصلب معقدة جداً ومشوهة.

تتفاعل فلوريدات  $\text{XeF}_4$  و  $\text{XeF}_6$  مع الماء لتكوّن ثلاثي الأكسيد المفرق  $\text{XeO}_3$ . وهذه الخاصية الخطيرة توضح السبب أن - فقط - الكيميائيين المهرة وحدهم يمكنهم العمل مع فلوريدات الزينون، حيث إنه يمكن لكميات قليلة من الماء إنتاج  $\text{XeO}_3$ . وهذا المركب هرمي وللزينون زوج إلكترونات مفردة أحادية الاتجاه، وتفاعل  $\text{XeF}_6$  الحذر والمتحكم فيه مع الماء ينتج عنه الأوكسو فلوريد  $\text{XeF}_4\text{O}$  (المعادلة رقم ٥, ١٢)، وتفاعل هذه المادة مع  $\text{XeO}_3$  لتكوّن ثاني الأوكسيد  $\text{XeF}_2\text{O}_2$  (المعادلة رقم ٥, ١٣).



مرة أخرى، أشكال هذه المركبات يمكن توقعها بنجاح عن طريق تطبيق قواعد فسيير VSEPR. هذه المركبات لها أشكال تحددها ستة وخمسة أزواج إلكترونات مفردة على التوالي. المركب  $\text{XeF}_4\text{O}$  له زوج إلكترونني واحد؛ ولذا فإن شكله هرمي بقاعدة مربعة، بينما الشكل الهندسي الفراغي للزينون في  $\text{XeF}_2\text{O}_2$  هرم ثنائي ثلاثي الزوايا مع ليجاندات أكسيد استوائية وزوج إلكترونني مفرد.

سداسي الفلوريد  $\text{XeF}_6$  أيون فلوريد مستقبل؛ وبالتالي يتفاعل  $\text{CsF}$  ليكون الفلوروزينات السباعية، وعند التدفئة البسيطة تتحول هذه المادة إلى الفلوروزينات الثمانية المميزة  $\text{Cs}_2[\text{XeF}_8]$  (المعادلة رقم ١٤، ٥).

