



كيمياء

عناصر المجموعة الرئيسة

المجموعة السادسة عشر

مجموعة الأكسجين

الإعداد

أكرم أمير العلي

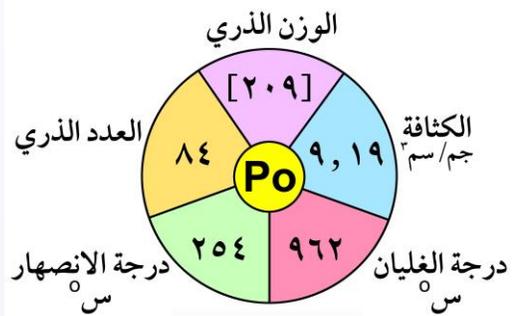
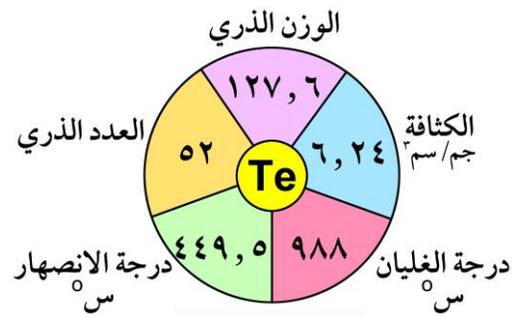
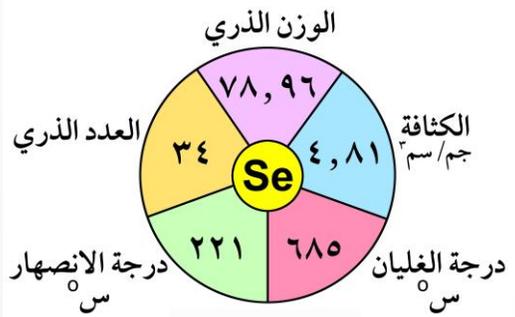
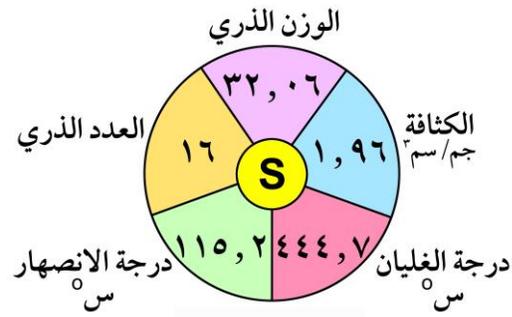
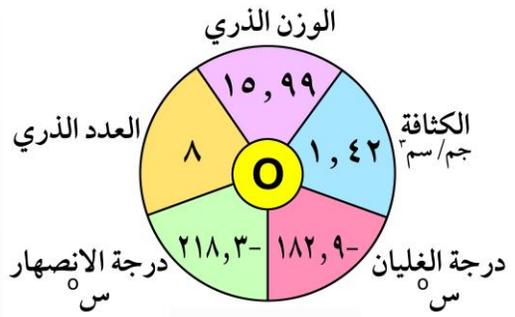
د. حامد الصاعدي

1441 - 2020

مقدمة

- ❖ تعرف عناصر هذه المجموعة باسم الكالكوجينات (مكونات الخامات)
- ❖ العناصر التي توجد في المجموعة السادسة عشر من الجدول الدوري و تشمل الأكسجين O و الكبريت S و السيلينيوم Se و التيلوريوم Te و البولونيوم Po.
- ❖ جميع عناصر هذه المجموعة تنتمي إلى القطاع p من الجدول الدوري.

العنصر	الرمز	التوزيع الإلكتروني	عدد التأكسد
أكسجين	O	$[\text{He}]2\text{S}^2 2\text{p}^4$	٢-
كبريت	S	$[\text{Ne}]3\text{S}^2 3\text{p}^4$	٦+، ٤+، ٢+، ٢-
سيلينيوم	Se	$[\text{Ar}] 3\text{d}^{10} 4\text{S}^2 4\text{p}^4$	٦+، ٤+، ٢-
تيلوريوم	Te	$[\text{Kr}] 4\text{d}^{10} 5\text{S}^2 5\text{p}^4$	٦+، ٤+، ٢-
بولونيوم	Po	$[\text{Xe}] 4\text{f}^{14} 5\text{d}^{10} 6\text{S}^2 6\text{p}^4$	٤+، ٢+



الخصائص العامة لعناصر المجموعة السادسة عشر

- 1 - يشذّ الأكسجين في خصائصه عن باقي عناصر المجموعة .
- 2 - أكثر عناصر هذه المجموعة وفرة هو الأكسجين.
- 3 - العناصر مثل الكبريت و السيلينيوم و التيلوريوم تكون مركبات مع الهيدروجين H_2S و H_2Se و H_2Te ، بحيث تكون تلك العناصر كهرسالبية و ثنائية التكافؤ .
- 4 - العناصر مثل الكبريت و السيلينيوم و التيلوريوم تكون الأكاسيد مثل SO_2 و SO_3 بحيث تكون تلك العناصر كهروموجبة و رباعية أو سداسية التكافؤ .
- 5 - أقل عناصر هذه المجموعة وفرة هو البولونيوم.
- 6 - البولونيوم عنصر مشع ، الأكسجين عنصرٌ غازي بينما باقي العناصر صلبة.
- 7 - يزداد الحجم الذري في المجموعة كلما انتقلنا فيها من أعلى لأسفل.
- 8 - طاقة التأين تقل في المجموعة من أعلى لأسفل.
- 9 - الكهرسالبة تقل بالتدرج من الأكسجين إلى البولونيوم.
- 10 - تزداد الكثافة من الأكسجين إلى البولونيوم.
- 11 - تزداد درجتي الانصهار و الغليان كلما انتقلنا في المجموعة من أعلى لأسفل.
- 12 - درجتي الانصهار و الغليان للبولونيوم أقل منها للتيلوريوم و لكنها أعلى من السيلينيوم.
- 13 - الفارق الشاسع بين درجتي الانصهار و الغليان للأكسجين مقارنة مع تلك للكبريت لأن الأكسجين غاز ثنائي الذرة ، بينما الكبريت جزيء صلب مكون من 8 ذرات.





تأصلات السيلينيوم : الأحمر
والرصاصي

14 - الخصائص الفلزية تزداد من أعلى لأسفل.

15 - الأكسجين و الكبريت و السيلينيوم لا فلزات و التيلوريوم شبه فلز و البولونيوم فلز.

16 - الأكسجين عنصر غازي ثنائي الذرة ، بينما الكبريت و السيلينيوم و التيلوريوم عناصر صلبة ثمانية الذرات.

17 - يحتل الأكسجين المرتبة الثانية من حيث الكهرسالبية بعد الفلور ، ومن المستحيل أن يظهر الأكسجين عدد تأكسد موجب إلا في حالة تفاعله مع الفلور.

18 - ذرات عناصر تلك المجموعة تحتوي على 6 إلكترونات في الغلاف الخارجي .

19 - لجميع تلك العناصر تأصلات خاصة بها .

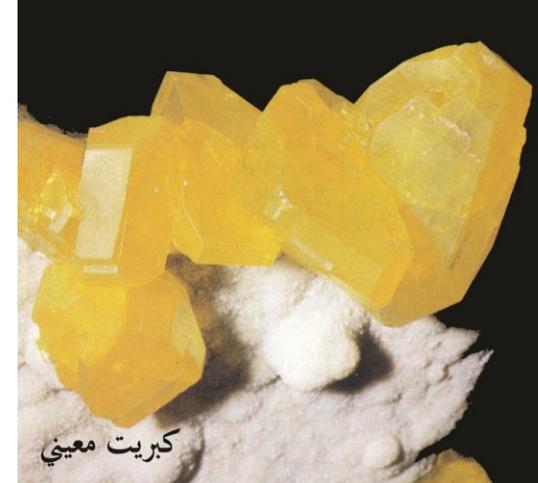
20 - تكافؤاتها تتراوح ما بين 2 إلى 6 .



سيلينيوم



تيلوريوم



كبريت معيني

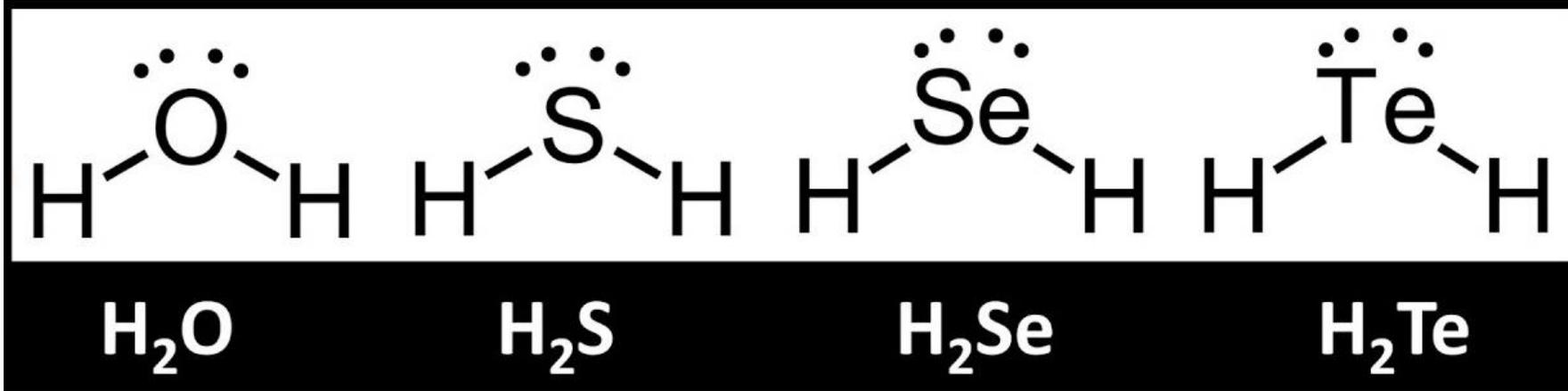


كبريت أحادي الميل

تأصلات الكبريت

هيدريدات المجموعة السادسة عشر

- ❖ تعرف مركبات عناصر المجموعة السادسة عشر المتحدة مع الهيدروجين باسم الهيدريدات ، حيث تشكل عناصر هذه المجموعة هيدريدات من نوع H_2M ، وهي مركبات تساهمية .
- ❖ بخلاف الماء فإن هيدريدات عناصر هذه المجموعة هي غازات سامة ذات رائحة كريهة و ذات تركيب هندسي منحني.

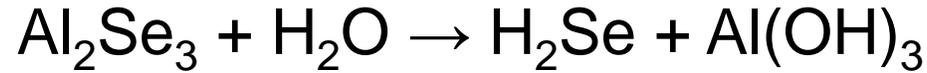
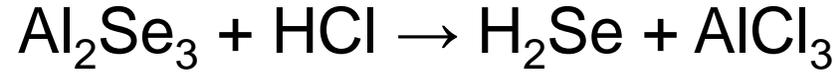
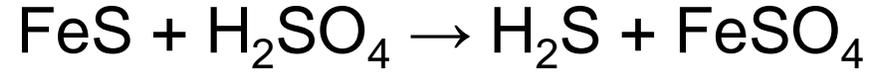


- ❖ إن قابلية العناصر لتكوين الهيدريدات تقل في المجموعة من الأكسجين إلى البولونيوم ، كما أن الإستقرارية الحرارية للهيدريدات تقل في المجموعة من H_2O إلى H_2Po و ذلك بسبب الزيادة في طول الرابطة و الانخفاض في طاقة الرابطة مع التزامن في الزيادة في الحجم الذري.



❖ يمكن تحضير الماء من خلال الإتحاد المباشر بين الماء و الهيدروجين .

❖ يمكن تحضير H_2S و H_2Se و H_2Te من خلال تفاعل الحموض مع كبريتيدات، سيلينيدات و تيلوريدات الفلز .



❖ كما يلاحظ أن درجات الغليان تقل من H_2O إلى H_2S و من ثم ترتفع



❖ كما يلاحظ أن درجة أو نسبة تطاير المواد تزداد من H_2O إلى H_2S و من ثم تنخفض إلى H_2Po .

❖ وعند دراسة الماء يلاحظ بأنه سائل عند درجة حرارة الغرفة و درجة غليانه مرتفعة بسبب الرابطة الهيدروجينية في

جزيء الماء. أما في هيدريدات عناصر المجموعة الأخرى فإن تواجد مثل تلك الرابطة لا يمكن توفرها بسبب الكهروسالية المنخفضة للذرة المركزية.

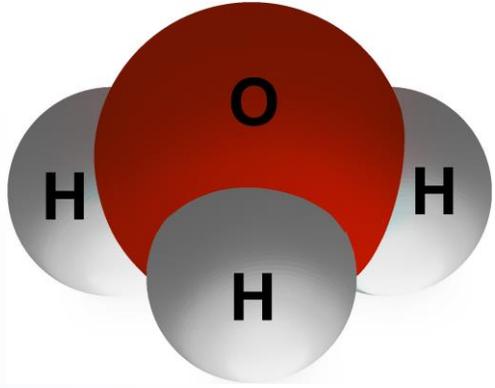
❖ و عند دراسة الخواص الإختزالية و الخصائص الحمضية لهيدريدات تلك المجموعة فإننا نلاحظ بأنها تزداد من



❖ تنخفض الاستقرار الحرارية و التي تعتمد على قوة الرابطة بين الذرة المركزية و الذرات المرتبطة بها من

H_2O إلى H_2Po ، حيث الانخفاض في طاقة الرابطة و الزيادة في طول الرابطة و في حجم الذرة المركزية.



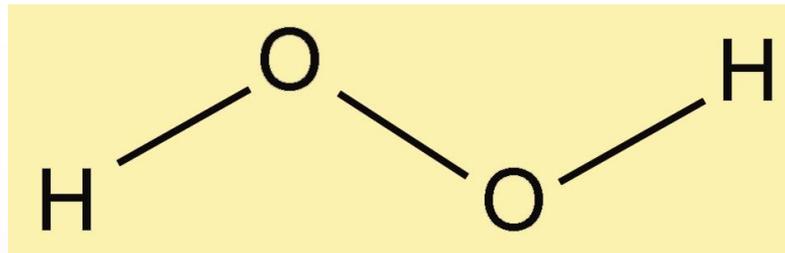


الكاتيونات ذات الصيغة H_3M^+

- ❖ كما أنه يوجد أيون الهيدرونيوم H_3O^+ فإنه يوجد أيضا أيونات السولفونيوم H_3S^+ و السيلينيونيوم H_3Se^+ ، والتي يمكن تحضيرها من خلال استخدام حمض قوي جدا مثل فلوريد حمض الانتمونيك H_2SbF_6 .
- ❖ تعتبر المشتقات العضوية لأملاح السولفونيوم من المركبات المعروفة جيدا ، فأملاح Me_3O^+ نشطة جدا و تستخدم على نطاق واسع ككواشف لانتقال مجموعة الميثيل .

فوق أكسيد الهيدروجين و فوق الأكاسيد الأخرى

- ❖ إن من أكثر فوق الأكاسيد شهرة هو فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 ، و هو من المركبات الهامة جدا صناعيا حيث يستخدم كعامل مبيض ومطهر و يدخل في الصناعات التجميلية والدوائية وصناعة المنظفات وغيرها .
- ❖ أما أملاح فوق الأكاسيد فهي أملاح تحتوي على أنيون O_2^{2-} مع عناصر المجموعة الأولى أو الثانية ، و منها فوق أكسيد الباريوم BaO_2 و فوق أكسيد الصوديوم Na_2O_2 ، كما يعرف أيضا فوق الأكاسيد الهيدروجينية و التي تحتوي على الأنيون OOH^- و منها $NaOOH$.
- ❖ جميع المركبات التي تحتوي على مجموعة البيروكسي تعتبر عوامل مؤكسدة قوية.

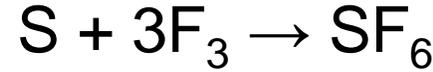


هاليدات عناصر المجموعة السادسة عشر

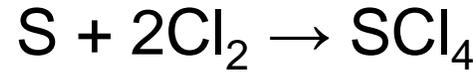
❖ تُشكل عناصر المجموعة السادسة عشر هاليدات أحادية من نوع M_2X_2 و هاليدات ثنائية من نوع MX_2 و هاليدات رباعية من نوع MX_4 و هاليدات سداسية من نوع MX_6 حيث M أحد عناصر المجموعة السادسة عشر ، و X أحد الهالوجينات.

❖ عند دراسة هاليدات عناصر المجموعة السادسة عشر يلاحظ أن حالات التأكسد للكبريت و السيلينيوم و التيلوريوم في الهاليدات الأحادية هي $+1$ و في الهاليدات الثنائية $+2$ و في الهاليدات الرباعية $+4$ و في الهاليدات السداسية $+6$.

❖ و حيث أن الكهرسالبية للفلور أكبر منها للأكسجين ، فإن مركبات الأكسجين و الفلور تعرف باسم فلوريدات الأكسجين و ليس أكاسيد الفلور. و بخلاف الأكسجين فإن باقي عناصر المجموعة السادسة عشر يمكن أن تشكل الفلوريدات السداسية. فمركب سداسي فلوريد الكبريت يمكن أن يتشكل عند تفاعل الفلور و الكبريت :



❖ أما مركب رباعي كلوريد الكبريت فإنه يحضر عن طريق تفاعل الكبريت والكلور :



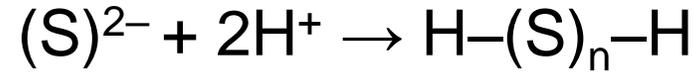
❖ فكلا المركبين لهما تركيب هندسي هرمي مزدوج بحيث يتواجد زوجا من الإلكترونات في أحد أطراف الحد الفاصل بين الهرمين ، و نوع التهجين الحاصل فيهما sp^3d .

❖ أما الهاليدات الثنائية فأفضل مثال عليها هو SCl_2 ، و يمكن تحضير ثاني كلوريد الكبريت من خلال تفاعل أول كلوريد الكبريت مع الكلور :



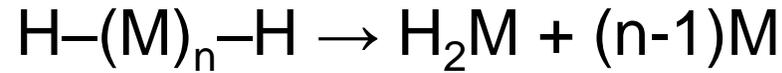
هاليدات الكبريت و السيلينيوم و التيلوريوم

- ❖ يعرف العديد من الهاليدات التي تحتوي على رابطة أو أكثر من $-S-S-$ أو $-Se-Se-$ أو $-Te-Te-$.
- ❖ أطول تلك السلاسل هي ما يعرف للكبريت ، حيث تتكون من التركيب H_2S_n و قد تحتوي على ثمان ذرات من الكبريت أو أكثر لأن الكبريت يميل إلى تكوين السلاسل الطويلة.
- ❖ يمكن تحضير متعدد السلفانات بإضافة الحمض إلى محلول متعدد الكبريتيد



حيث n تتراوح ما بين 2-6 .

- ❖ المركبات الأخرى من نوع H_2M_x ، حيث M كبريت أو سيلينيوم أو تيلوريوم فإنها غير مستقرة و تتفكك إلى H_2M و إلى العنصر بحد ذاته .

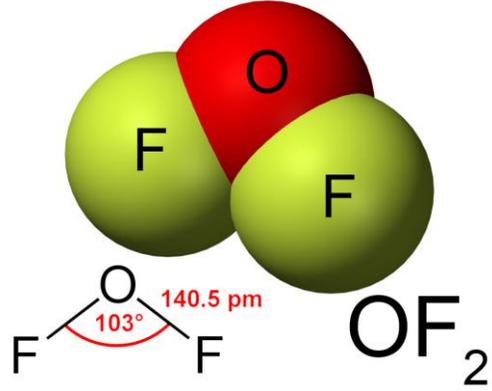


- ❖ يمكن تحضير السلاسل الطويلة لأنيونات متعدد الكالكوجينات للكبريت و السيلينيوم و التيلوريوم من خلال تفاعل الفلز القلوي M مع العنصر باستخدام محلول لا مائي مثل الأمونيا ، أو من خلال تفاعل الملح M_2E مع الكالكوجين:



هاليدات الأكسجين

يمكن للأكسجين أن يُكون مع الفلور ستة مركبات مختلفة تتراوح فيها عدد ذرات الأكسجين من ذرة واحدة إلى ستة ذرات . و حيث أن الفلور دائما له حالة تأكسد سالبة ، فإن الأكسجين في هذه المركبات تكون له حالة تأكسد موجبة. من بين تلك المركبات يلاحظ بأن أكثرها استقرار هو OF_2 و الذي ينتج عن تفاعل الفلور مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف .



هاليدات الكبريت

❖ يكون الكبريت مركبات عديد من الهاليدات و خصوصا مع الفلور عند حالات تأكسد مختلفة للكبريت . فالمركب S_2F_2 يوجد في شكلين مختلفين أحدهما يشبه تركيب فوق أكسيد الهيدروجين و الآخر يكون فيه ذرتي الكبريت في حالي تأكسد مختلفتين.

❖ للكبريت مركبات هالوجينية أخرى مثل S_2Cl_2 و S_2Br_2 هي تقع ضمن ما يعرف باسم سلسلة سلفانات الكلور و سلفانات البروم ذات الصيغة العامة SnX_2 ، حيث تحتوي على روابط S-S يصل فيها عدد ذرات الكبريت إلى 8 ذرات .

❖ إن ثنائي الهاليد الأكثر استقرارا للكبريت فهو

❖ عند دراسة الهاليدات الرباعية للكبريت يلاحظ بأن أكثرها استقرارا هو SF_4 و الذي يليه SCl_4 ، حيث يستخدم SF_4 كعامل فلورة في الكيمياء العضوية .

