

## الكيمياء اللاعضوية المرحلة الثانية / الفصل الثاني

د. محمد حامد سعيد

٢٠١٨ / ٢٠١٩

المحاضرة الخامسة

### عناصر المجموعة السابعة مجموعة الفلور (VIIA)

المجموعة ١٧ في الجدول الدوري تحتوي على خمس عناصر وتعرف بمجموعة الهالوجينات، توجد املاح عناصر هذه المجموعة في مياه البحر فكلما هالوجين هي كلمة يونانية تعني ملح البحر ، الهالوجينات هي من عناصر الركن p حيث يوجد الالكتران الاخير في اوربتال من نوع np . ماعدا الاستاتين توجد عناصر هذه المجموعة على شكل تجمعات بكميات كبيرة في الطبيعة . الاستاتين هو عنصر غير مستقر وهو عنصر مشع . الترتيب الالكتروني لعناصر هذه المجموعة موضح في الجدول ادناه تتدرج الخواص الفيزيائية والكيميائية لعناصر هذه المجموعة مع ذلك كما في المجموعات السابقة فان عنصر الفلور يمتلك خواص تختلف عن باقي خواص عناصر المجموعة .

ت	العنصر Element	رمز العنصر Symbol	الترتيب الالكتروني Electron configuration	السالبية الكهربائية Electrone- gativity	نصف القطر الذري Atomic radii (pm)	نصف قطر الايون Ionic radii (X <sup>-</sup> ) (pm)
١	الفلور Fluorine	9F	[He]2s <sup>2</sup> 2P <sup>5</sup>	4.0	64	133
٢	الكلور Chlorine	17Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3P <sup>5</sup>	3.0	99	184
٣	البروم Bromine	35Br	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4P <sup>5</sup>	2.8	114	196
٤	اليود Iodine	53I	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5P <sup>5</sup>	2.5	133	220
٥	استاتين Astatine	85At	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6P <sup>5</sup>	-----	-----	-----

تحتوي هذه العناصر على سبع الكترونات في غلاف التكافؤ تمتلك عناصر هذه المجموعة الترتيب الالكتروني ( ns<sup>2</sup> np<sup>5</sup> ) للغلاف الخارجي الالكترونات في np تتوزع بشكل np<sub>x</sub><sup>2</sup> np<sub>y</sub><sup>2</sup> np<sub>z</sub><sup>1</sup> وبذلك فان كل منها بحاجة الى الكترون واحد للوصول الى الترتيب الالكتروني للغاز النبيل لذلك فان هذه العناصر تميل الى اكتساب الكترون واحد وتكوين اواصر ايونية وتكون حالة الاكسدة في هذه الحالة (-1) كما يمكن ان تكون اواصر تساهمية عن طريق مشاركتها بالكترون واحد وهذا ما يفسر وجودها بشكل جزيئي (X<sub>2</sub>). يحتوي الغلاف قبل الأخير في الفلور على (2e) في الكلور (8e) باقي العناصر (18e) وهذا احد الاسباب في اختلاف الفلور عن الكلور وباقي عناصر المجموعة في الخواص، إضافة الى صغر حجمة وسالبية الكهربائية العالية وعدم امتلاكه لاوربتالات من نوع d ، اما الكلور فانه يتميز عن باقي عناصر زمرة بطاقة تفكك عالية بسبب قدرة الكتروناته على تكوين اصرة من نوع باي (π) مما يؤدي الى زيادة قوة الاصرة (Cl-Cl).

### وجودها في الطبيعة :-

لا توجد هذه العناصر بصورة حرة في الطبيعة انما يوجد على هيئة هاليدات . فالفلور لا يمكن ان يوجد بصورة حرة بسبب فعالية العالية وانما يوجد بشكل خامات مثل الفلورو سبار (CaF<sub>2</sub>) (ثنائي فلوريد الكالسيوم ) او الكربوليت (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) اما اليود فيوجد على هيئة املاح اليوديدات ، يوجد البروم على هيئة ثنائي بروميد الكالسيوم (CaBr<sub>2</sub>) ، الاستاتين عنصر مشع يحضر من الانحلال الاشعاعي لعنصري اليورانيم والثوريوم .

## النظائر :-

العنصر	النظائر المستقرة	النظائر المشعة
F	$^{19}\text{F}$	$^{18}\text{F}$
Cl	$^{35}\text{Cl}$ , $^{37}\text{Cl}$	$^{32}\text{Cl}$ , $^{34}\text{Cl}$ , $^{39}\text{Cl}$
Br	$^{81}\text{Br}$ , $^{79}\text{Br}$	$^{77}\text{Br}$ , $^{80}\text{Br}$ , $^{84}\text{Br}$
I	$^{127}\text{I}$	$^{121}\text{I}$ , $^{131}\text{I}$ , $^{132}\text{I}$
At	X	X

## الخواص الفيزيائية Physical Characteristics :-

يزداد ميل عناصر هذه المجموعة الى التجمع ( تكوين جزيئات مكثفة ) مع زيادة العدد الذري ، الفلور والكلور غازات بدرجة الحرارة الاعتيادية البروم سائل دخاني بينما اليود عبارة عن مادة صلبة متطايرة. توجد الهالوجينات على شكل جزيئات تساهمية ثنائية الذرة حيث يتم تجمع هذه الجزيئات معا بواسطة قوى فاندرفال الضعيفة ونظرا لضعف هذا الترابط تكون جزيئات الهالوجينات متطايرة في طبيعتها ، مع زيادة الحجم ، تزداد قوة هذه القوى من الفلور الى اليود وبذلك يحدث تغير في الحالة الفيزيائية من الغاز ( في الفلور والكلور ) الى الصلب ( في اليود ).

### ١- نصف القطر الذري والايوني Atomic and Ionic radii :-

تمتلك الهالوجينات اصغر نصف قطر ذري بالمقارنة مع عناصر الدورة وذلك بسبب زيادة الشحنة المؤثرة للنواة الى الحد الأقصى في الدورة ، مع ذلك فان نصف القطر الذري ونصف القطر الايوني ( $X^-$ ) تزداد مع زيادة العدد الذري من الفلور الى اليود . وتحدث هذه الزيادة في نصف القطر نتيجة الى إضافة غلاف خارجي في كل مرة مع ملاحظة ان نصف قطر الايون السالب دائما اكبر من نصف قطر الذرة الاصلية .

### ٢- السالبية الكهربائية Electronegativity :-

تمتلك الهالوجينات سالبية كهربائية عالية ، حيث يمتلك الفلور اعلى قيمة للسالبية الكهربائية ، تقل السالبية الكهربائية في المجموعة مع زيادة العدد الذري من الفلور الى اليود نتيجة لذلك تقل الصفات اللافلزية من الفلور الى اليود حيث يمكن ملاحظة الصفة الفلزية في اليود وبذلك يمكن ان يظهر ايون موجب في بعض الحالات

### ٣- طاقة التأين Ionization Energy :-

طاقة التأين للهالوجينات عالية جدا هذا يدل على ان للهالوجينات ميل قليل لتكوين الايون الموجب  $X^+$  مع ذلك فان طاقة التأين بشكل عام تقل بزيادة العدد الذري من الفلور الى اليود وذلك يعود الى زيادة الحجم الذري للهالوجين، اذا يمتلك اليود ميل قليل لتكوين الايون الموجب الأحادي كما في المركب ICI ، ICN ..... الخ ، ففي الحالة المنصهرة بينت قياسات التوصيلية الكهربائية وجود ايون اليود الموجب  $I^+$  .

### ٤- طاقة واستقراره الاصرة (X-X) Energy and stability of X-X bond :-

مع زيادة حجم الهالوجين يزداد طول الاصرة (X-X) من الفلور الى اليود وذلك يعني ان اقصر اصرة توجد في الفلورين وبذلك تحتاج طاقة عالية لغرض كسرها ولذلك فان طاقة اكسر الاصرة في الفلورين اعلى من طاقة الكلورين (Cl-Cl) والبرومين (Br-Br) اذا طاقة كسر الاصرة (X-X) تقل من الفلورين الى اليودين بزيادة العدد الذري .

### ٥- جهد الاختزال وطبيعة الاكسدة Reduction potentials and Oxidizing nature :-

جهد الاختزال القياسي للهالوجينات هي موجبة وتقل من الفلور الى اليود ، هذا يجعل الهالوجينات تتفاعل كعامل مؤكسد قوي وتقل قوة الاكسدة هذه من الفلور الى اليود .

### ٦- الذوبانية Solubility :-

الهالوجينات جزيئات غير قطبية فهي لاتذوب الى حد كبير في المذيبات القطبية مثل الماء مع ذلك يتفاعل الفلور بسهولة مع الماء ليكون مزيج من الاوكسجين والاوزون



الكلورين والبرومين واليودين تكون كثيرة الذوبان في المذيبات العضوية مثل  $CCl_4, CHCl_3$  والبارافينات وتنتج محاليل ملونة .

## الخواص الكيميائية Chemical Characteristic :-

### ١- الفعالية Reactivity :-

الهالوجينات اكثر اللافلزات فاعلية ، وتأتي فعاليتها العالية من خلال طاقة التفكك الواطئة للأصرة في جزيئة الهالوجين وكذلك من الفتها العالية تجاه سحب الالكترن ، وعلية يكون الفلور اكثرها فعالية بينما يكون اليود اقلها فعالية وهذا من خلال العوامل التالية

أ- كلما زاد الحجم يصبح جذب الالكترن الإضافي بواسطة النواة اقل وبالتالي تقل الفعالية ( اي نقل السالبة )

ب- بسبب النقص في السالبة الكهربائية من الفلور الى اليود تصبح الاصرة بين الهالوجين والعناصر الأخرى اضعف

وتكون الفلوريدات اكثر ثباتا بينما تكون اليوديدات اقل ثباتا

ت- انخفاض طاقة تفكك الاصرة (X-X)

وندرج ادنا بعض الأمثلة لتفاعلات الهالوجينات



( $X_2 = Cl_2, Br_2$ )



### ٢- هيدريدات الهالوجينات Hydrides of the halogens :-

كل الهالوجينات تتفاعل مع الهيدروجين وتنتج هايدريدات تساهمية متطايرة تأخذ الصيغة العامة HX هذه الهايدريدات تسمى الحوامض الهيدروجينية ، تقل فاعلية الهالوجينات تجاه الهيدروجين مع زيادة العدد الذري من الفلور الى اليود .

يتفاعل الهيدروجين مع الفلور بشكل سريع ومتفجر حتى في الظلام ويتفاعل مع الكلور بوجود ضوء الشمس ويحتاج الى تدفئة مزيج التفاعل لكي يتفاعل مع البروم ويتحد مع اليود بوجود التسخين او بوجود عامل مساعد ويكون هذا التفاعل

عكسي وغير كامل

### ٣- الاكاسيد Oxides :-

لا يطلق على مركبات الاوكسجين والفلور اسم الاكاسيد لكن تسمى بفلوريد الاوكسجين حيث ان الفلور يكون اكثر سالبية كهربائية من الاوكسجين ، مركبات الاوكسجين مع بقية الهالوجينات تسمى اكاسيد . الهالوجينات والاكسجين لا تتحد

بشكل مباشر ومع ذلك فقد تم الحصول على العديد من مركبات الاوكسجين مع الهالوجينات باستخدام طرق غير مباشرة مثلا



في هذه الاكاسيد تكون الاصرة عادتا تساهمية بسبب الفرق الصغير في السالبة الكهربائية بين الاوكسجين والهالوجين. فلوريد الاوكسجين لا يكون أوكسيد حامضي . اكاسيد الكلور تكون حامضية وتزداد الصفة الحامضية مع زيادة النسبة

المئوية للأوكسجين وبذلك يكون  $Cl_2O$  اقل حامضية من  $Cl_2O_7$  وهو اكثر الاكاسيد حامضية

### طرق تحضير وبعض خواص عناصر المجموعة :-

#### الفلور :-

يعتبر من اكثر العوامل فعالية ومن اقوى العوامل المؤكسدة ويحضر صناعيا من التحلل الكهربائي لمنصهر الفلوريدات في سباتك مصنوعة من النحاس والنيكل ، كما يمكن تحضير من تفكك الفلوريدات بالحرارة مثلا تفكك ثلاثي فلوريد الذهب



او من تفكك سداسي فلوريد الزينزن



غاز لونة اصفر باهت ذو رائحة شديدة كثافة السائل 1.14 يغلي بدرجة  $187^{\circ}\text{C}$  - يتجمد عند درجة  $233^{\circ}\text{C}$  - وهو نشط جدا حيث يتحد مع اغلب العناصر حتى بدرجة حرارة منخفضة يتفاعل مع الهيدروجين في الظلام .

### الكلور :-

يحضر صناعيا من التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم



وأیضا من اكسدة حامض الهيدروكلوريك (HCl) بواسطة احد العوامل المؤكسدة القوية مثل  $\text{KMnO}_4$  و  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  و  $\text{MnO}_2$



غاز لونه اصفر مخضر رائحته خانقة لا يتحد بشكل مباشر مع جميع العناصر عدا الاوكسجين والنتروجين والكاربون ويتحد ببطء مع الهيدروجين وبوجود الضوء يحدث انفجار

### البروم :-

يحضر من اكسدة ايون البروميد الى البروم باستخدام غاز الكلور



البروم سائل في درجة حرارة الغرفة ذو لون احمر مسود كثافته 3.188 في درجة  $0^{\circ}\text{C}$  درجة غليانه  $58.8^{\circ}\text{C}$  يتجمد بالتبريد مكون بلورات حمراء قائمة يذوب البروم في الماء بنسبة 3.6% في درجة  $20^{\circ}\text{C}$  ويقل ذوبانه بارتفاع درجة الحرارة ويسمى المحلول بماء البروم وهو ثابت في الظلام ويتحلل بالضوء .

### اليود :-

يحضر من اكسدة ايون اليوديد بواسطة غاز الكلور



اليود الصلب متبلور ذلون مسود ولمعان معدني رائحته تقترب من رائحة الكلور والبروم كثافته 0.4949 ينصهر عند درجة حرارة  $114.2^{\circ}\text{C}$  ويغلي بدرجة حرارة  $184.3^{\circ}\text{C}$  يكون ابخرة بنفسجية حتى في درجة حرارة الغرفة .

### مركباتها :-

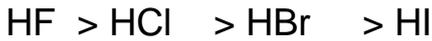
١- مع الهيدروجين:- يمكن ان تتفاعل الهلوجينات مع الهيدروجين مكونة هاليدات الهيدروجين وهذه المركبات تتشابه في خواصها الفيزيائية فهي غازات عديمة اللون وذات رائحة نفاذة . يمتلك فلوريد الهيدروجين درجة غليان اعلى من باقي الهاليدات وذلك لميل الفلور الى تكوين اواصر هيدروجينية بسبب ساليته الكهربائية عالية . يحضر حامض الهيدروكلوريك (HCl) وحامض الهيدروفلوريد (HF) صناعيا من تفاعل حامض الكبريتيك مع كلوريد الصوديوم و ثنائي فلوريد الكالسيوم كما في التفاعلات



لا يمكن استخدام هذه الطريقة لتحضير بروميد الهيدروجين HBr ويوديد الهيدروجين HI وذلك لأنه عامل مؤكسد) حامض الكبريتيك ( يحول البروم واليود الى  $\text{Br}_2$  ,  $\text{I}_2$  لذا يتم تحضير بروميد الهيدروجين من تفاعل املاح البروميد مع حامض الفسفوريك كما في التفاعل



نجد ان ترتيب نشاط هذا الاحماض هو



## ٢- الهالوجينات:- وهذه تقسم الى

أ- الهالوجينات الايونية والتساهمية :- تتكون من تفاعل الهالوجين مع عناصر الزمرة الأولى والثانية والعناصر الانتقالية ومثال عليها هاليدات الكلوريد والبروميد التي تكون اكثر قابلية على الاستقطاب بسبب كبر حجمها وقلة ساليبتها الكهربائية .

تكون هذه الهاليدات اما ايونية مثلا (  $\text{Cu}^+$  ,  $\text{Au}^+$  ) او تساهمية مثل هاليدات الرصاص، ثنائي كلوريد الرصاص (  $\text{PbCl}_2$  ) وهاليدات القصدير، ثنائي كلوريد القصدير (  $\text{SnCl}_2$  ) لاندوب الهاليدات التساهمية في الماء وتمتلك اكثر من حالة اكسدة واحدة فهي يمكن ان توجد بشكل رباعي كلوريد الرصاص (  $\text{PbCl}_4$  ) او رباعي كلوريد الخارصين (  $\text{SnCl}_4$  )

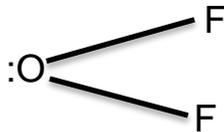
ب- الهاليدات الجزيئية :- تتكون من تفاعل الهالوجينات مع اللافلزات والعناصر الانتقالية التي تمتلك اعداد تأكسدية عالية وتكون هذه الهاليدات بالحالة الغازية او السائلة او الصلبة سهلة التطاير وترتبط جزيئاتها مع بعضها البعض بقوى ضعيفة ( قوى فاندرفالز) وتتميز بسهولة تحللها المائي كما في ثلاثي كلوريد البورون



## مركبات الهالوجينات مع الاوكسجين

١- اكاسيد الفلور (مثلا ثنائي فلوريد الاوكسجين  $\text{OF}_2$ )

يكون حامل نحو التفاعلات الكيميائية وله تركيب يشبه تركيب جزيئة الماء



وله القابلية على التحلل في الوسط القاعدي مكونا ايون الفلور ومحررا غاز الاوكسجين



ويتحلل في الوسط المائي مكونا فلوريد الهيدروجين



## ٢- اكاسيد الكلور

تكون شديدة الفعالية وغير ثابتة مثل ثاني أوكسيد الكلور (  $\text{ClO}_2$  ) الذي يستعمل كعامل مؤكسد يتبلور غاز ثاني أوكسيد الكلور ذو اللون الأصفر المخضر إلى بلورات برتقالية لامعة عند درجة حرارة -٥٩ م°. يستخدم في معالجة المياه وعملية القصر والتبيض ، يحضر من اختزال كلورات البوتاسيوم بواسطة حامض الكبريتيك وحامض الاوكزاليك (  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  ) كما في المعادلة التالية



### ٣- اكاسيد البروم

تكون هذه الاكاسيد غير مستقرة وتحضر من تفاعل البروم مع الاوكسجين تحت التفريغ الكهربائي وبدرجة حرارة منخفضة مثال على ذلك تحضير أوكسيد البروم ( $\text{Br}_2\text{O}$ ) الذي يتحلل مكونا غاز البروم مع غاز الاوكسجين بدرجة حرارة ( $50^\circ\text{C}$ ) كما في المعادلة التالية



ويمكن أيضا ان يوجد بشكل ( $\text{BrO}_3$ ) وهو مركب غير مستقر

### ٤- اكاسيد اليود

أهمها هو ( $\text{I}_2\text{O}_5$ ) الذي يحضر من التحلل الحراري لحمض اليوديك ( $\text{HIO}_3$ ) بدرجة  $240^\circ\text{C}$  كما في التفاعل



يستخدم هذا التفاعل في تقدير احادي أوكسيد الكربون والكشف عنه بواسطة تقدير اليود الناتج من التفاعل

### الاحماض الاوكسجينية للهالوجينات

مثال عليها حامض البركلوريك ( $\text{HClO}_4$ ) والبربروميك ( $\text{HBrO}_4$ ) ولها القدرة على الاكسدة فتعتبر بذلك عوامل مؤكسدة . تزداد استقرارية هذه الحوامض وايوناتها السالبة بزيادة حالة الاكسدة لذرة الهالوجين وهذا يعود الى زيادة العدد التناسقي الذي يؤدي الى زيادة حامضية الذرة المركزية ، تكون الايونات السالبة لهذه الحوامض اكثر استقرارا من جزيئة الحامض نفسة بسبب طاقة الرنين .

- حامض الهالوز تمتلك هذه الحوامض الصيغة العامة ( $\text{HXO}_2$ ) ومثال عليها الكلوروز ( $\text{HClO}_2$ ) والذي يكون ضعيف وسريع التفكك ويحضر من تفاعل أوكسيد الكلور في وسط قاعدي



- حامض الهاليد تمتلك الصيغة العامة ( $\text{HXO}_3$ ) ومثال عليها حامض اليوديك ( $\text{HIO}_3$ ) الذي يحضر من اكسدة اليود بواسطة حامض النتريك او بيروكسيد الهيدروجين، اما بالنسبة لأحماض باقي العناصر فيمكن تحضيرها من تفاعل حامض الكبريتيك مع ملح الباريوم المشتق من الحامض المراد تحضيره.



ملح الحامض يمكن تحضيره صناعيا من التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم  $\text{NaCl}$



يمكن ان تتحلل املاح هذه الاحماض بالتسخين بطرق مختلفة ففي درجات حرارة عالية وبوجود عامل مساعد تتحلل محررة غاز الاوكسجين



اما في درجات الحرارة المنخفضة فانه يتحلل مكونا البركلوريدات



- احماض البرهاليك

تمتلك الصيغة العامة (HXO<sub>4</sub>) يسلك البركلوريك سلوك حامض قوي وعامل مؤكسد ضعيف في المحلول البارد المائي اما في المحلول الساخن فانه يسلك سلوك عامل مؤكسد قوي ، يحضر من تفاعل كلورات البوتاسيوم (KClO<sub>4</sub>) مع حامض الكبريتيك وبطريقة التقطير .

اما البربروميك فانه يكون حامض قوي ويحضر من اكسدة حامض البروميك بواسطة غاز الفلور في وسط قاعدي



اما البريوديك فانه يحضر من اكسدة حامض اليوديك بواسطة غاز اليود في وسط قاعدي



### اشباه الهالوجينات

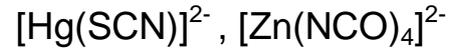
هي عبارة عن جزيئات تتكون من عناصر ذات سالبية كهربائية تكون مشابهة للهالوجينات في الكثير من خواصها الكيميائية وعند تحليلها مائيا تكون ايونات اشبه بالهاليدات من أهمها السيانوجين (CN)<sub>2</sub> السيانيد CN<sup>-</sup> الثايوسيانيد SCN<sup>-</sup> و الايزوسيانيد NCO .

لهذه المركبات صفات مشتركة مع الهالوجينات أهمها

١- لها القابلية على الاتحاد مع الفلزات وتكوين الاملاح

٢- املاح الزئبق والفضة والرصاص غير ذائبة بالماء

٣- تكون مركبات معقدة ناتجة عن ارتباط اكثر من ايون من ايونات الهاليدات وشبه الهاليدات مع الفلزات مثلا



٤- تكون مركبات متطايرة ناتجة عن اتحاد جذرين من الجذور الحرة كما في المعادلة



٥- تتفاعل اشباه الهالوجينات مع القواعد مما يؤدي الى حدوث تفاعل اكسدة واختزال ذاتي

### تحضير اشباه الهالوجينات

السانيدات مثلا سيانيد الكالسيوم يحضر من تفاعل غاز النايتروجين مع كاربيد الكالسيوم بدرجة حرارة 1100°C



السيانوجين يوجد على نوعين نقي يكون غير ثابت بدرجة حرارة الغرفة وغير نقي يتبلر مكونا ما يعرف ببالباراسيانوجين (CN)<sub>n</sub> يحضر السيانوجين من اكسدة السيانيد باستخدام ايون النحاس الثنائي



ويمكن ان يحضر بطريقة أخرى باستخدام ثنائي كلوريد الزئبق مع ثنائي سيانيد الزئبق

