جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم: الكيمياء
المرحلة: الثانية
المادة: الكيمياء اللاعضوية

عنوان المحاضرة: عناصر المجموعة السابعة (عناصر مجموعة الهالوجينات)

اسم التدريسي: م.د. دينا سعدي محمدصبحي

الايميل الجامعي: deena3@tu.edu.iq

عناصر المجموعة السابعة (عناصر مجموعة الهالوجينات)

ELEMENT	ELECTRONIC CONFIGURATION	OXIDATON STATES
Fluorine F	[He] $2s^2,2p^5$	-1
Chlorine Cl	[Ne] $3s^2,3p^5$	-1,+1,+3,+4,+5,+6,+7
Bromine Br	[Ar] $3d^{10},4s^2,4p^5$	-1,+1,+3,+4,+5,+6
Iodine I	[Kr] $4d^{10},5s^2,5p^5$	-1,+1,+3,+5,+7
Astatine As	[Xe] $4f^{14},5d^{10},6s^2,6p^5$	

- لهذه العناصر الترتيب الالكتروني $ns^2\ np^5$ حيث يقل الكتروناً واحداً عن الترتيب الالكتروني لاقرب غاز نبيل لذا فإنها تميل الى اكتساب هذا الالكترون وتكوين الايونات السالبة X^- او اواصر تساهمية منفردة .

- ان طاقات التأين العالية وبالطبع فان جهد التأين يقل بزيادة العدد الذري حيث تميل الالكترونات للافلات بسهولة كلما كبر حجم الذرة . ان الميل لتكوين ايونات موجبة ضعيف ومن جهة اخرى ان امكانية مشاركة الالكترونات وتكوين ذرات ذات استقطابية موجبة يعتمد على العناصر ذات السالبية العالية . ان حالة التأكسد العالية في الهالوجينات هي 1- ولكن الهالوجينات فيما عدا الفلور تميل الى تكوين حالات تأكسد +1, +3, +5, +7 وذلك لكون الفلور هو اكثر عناصر الزمرة فعاليةً ويعود ذلك الى صغر حجم الفلور وزيادة السالبية الكهربائية وكذلك قلة طاقة تفكك الآصرة نظراً لقصر طول الآصرة E-F .
- ان فعالية الهالوجينات تظهر كون اكثر الفلزات تتحد مباشرةً معها وخاصةً مع الفلور وكذلك تتفاعل مع بعض اللافلزات:

$$H_2 + X_2 \longrightarrow 2HX$$

$$2M + nX_2 \longrightarrow 2MX_n$$

$$2P + 3X_2 \longrightarrow 2PX_3$$

$$2As + 3X_2 \longrightarrow 2AsX_3$$

- لا يوجد أياً من العناصر الهالوجينية بصورةٍ حرة في الطبيعة بسبب فعالية هذه العناصر . فيوجد عنصر الفلور في الطبيعة على شكل CaF_2 المعروف بالفلوروسبار . ان عنصر الفلور اكثر انتشاراً في الطبيعة من الكلور . ويحضر غاز الفلور ذو اللون الاخضر من التحلل الكهربائي لاملاحه:

$$2K[HF_2] \xrightarrow{\text{electric analysis}} H_2 + F_2 + 2KF$$

- اما غاز الكلور فيوجد في الطبيعة على شكل NaCl في مياه البحار او الممالح التي تكونت من تبخر مياه البحيرات الملحية . ويحضر الكلور في الصناعة من التحلل المائي لمحلول ملح الطعام:

$$2NaCl + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2 + Cl_2$$

كما يمكن الحصول عليه من اكسدة كلوريد الهيدروجين:

$$2HCl + 1/2O_2 \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O$$

ولكي يتم التفاعل باتجاه اليمين ويصبح اكثر اقتصادياً تستعمل اكاسيد النتروجين كعوامل مساعدة ويمكن كذلك بازالة الماء الناتج بواسطة حامض الكبريتيك. ان غاز الكلور اصفر مخضر يذوب باعتدال في الماء ويتفاعل معه .

- عنصر البروم يوجد على شكل املاح البروميدات للعناصر القلوية الترابية ويمكن الحصول عليه من مياه البحار بطريقة الكلورة حيث يتم اكسدة البروميد الى البروم :

$$Cl_2 + 2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

البروم سائل احمر غامق في درجة حرارة الغرفة ويذوب في الماء باعتدال ويمتزج مع المذيبات غير المستقطبة مثل CS_2, CCl_4 .

- يوجد عنصر اليود في مياه البحار وعلى شكل يوديدات الكالسيوم والصوديوم ، كما وان غالبية الاحياء البحرية تحتوي على نسب عالية من اليود . ويمكن الحصول على اليود كما في البروم بطريقة اكسدة اليوديد:

$$Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2$$

ان اليود مادة صلبة ذات لمعان ولون اسود . يتسامى ليعطي غازاً بنفسجياً ويذوب بقلة في الماء وكذلك يذوب في هذه المحاليل:

$$2I_2 \rightleftharpoons I_4$$

- ان العنصر الاخير هو الاستاتين At وهو غير ثابت وقد تم معرفة نظيراً له تكون من التحلل الاشعاعي لليورانيوم والثوريوم . لقد تم معرفة بعض مركبات هذا العنصر من دراسات الماسبكترسكوبي . ورغم صعوبة الحصول على مركبات العنصر نظراً لقصر عمر النصف له فإن اربع حالات تأكسدللاستاتين معروفة . وقد استخلص الاستاتين في المذيبات العضوية حيث يمكن ترسيبه بواسطة يوديد الفضة في حالة التأكسد الخماسية .

مركبات العناصر الهالوجينية

1. **المركبات الهيدروجينية للهالوجينات:** وتشمل على HF, HCl, HBr, HI وجميعها غازات عديمة اللون في درجة حرارة الغرفة ويمكن تكثيفها لتعطي سوائل او مواد صلبة في درجات الحرارة المنخفضة . ان جميع هاليدات الهيدروجين لها رائحة مهيجة ومخدشة للاغشية المخاطية وعلى الخصوص فإن HF سام ومتلف للجلد . جميع هاليدات الهيدروجين تذوب في الماء لتعطي حوامض قوية فيما عدا HF فإن محاوله المائي حامضي ضعيف فإن قوة الحامض تتغير كالآتي: $HF<HCl<HBr<HI$

اما قوة الآصرة H-X تتغير كالآتي: $HF>HCl>HBr>HI$

ويمكن الحصول على هاليدات الهيدروجين من الاتحاد المباشر بين الهالوجين والهيدروجين:

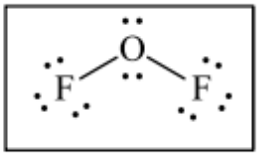
$$H_2 + X_2 \rightleftharpoons 2HX$$

الفلور يتفاعل بشدة حتى عند عدم وجود الضوء بينما في حالة اليود فإن التفاعل يحتاج الى عامل مساعد كالبلاتين . ان هذا التغير يعكس تدرج فعالية الهالوجينات وتغير العدد الذري . كما يمكن الحصول على HX بطرق اخرى:

1. $H_2S + I_2 \rightleftharpoons S + 2HI$
2. $PX_3 + 3H_2O \rightleftharpoons P(OH)_3 + 3HX$
3. $CaF_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons CaSO_4 + 2HF$

2. **اكاسيد الهالوجينات:** ان مركبات الفلور تعتبر فلوريدات للاوكسجين وذلك لان الفلور اكثر سالبية من الاوكسجين . وبصورة عامة يمكن اعتبار اكاسيد الهالوجينات كلامائيات للحوامض الاوكسجينية ذات العلاقة ..

فلوريد الاوكسجين: غاز عديم اللون له شكل زاوي يشبه الماء يمكن الحصول عليه من تفاعل الفلور مع 2% من محلول NaOH:



$$F_2 + NaOH \longrightarrow 2NaF + H_2O + OF_2$$

ان طبيعة التآصر تساهمي وان حالة التهجين sp^3 . ان المركب FO_2 مادة صلبة حمراء برتقالية اللون تتكون من امرار شرارة كهربائية في مزيج من الفلور والاوكسجين .

اول اوكسيد الكلور OCl_2: مادة برتقالية اللون يحضر من امرار الكلور فوق راسب لاوكسيد الزئبق

$$2HgO + 2Cl_2 \longrightarrow HgO.HgCl_2 + OCl_2$$

اما ClO_2 فيحضر من معاملة كلورات الفضة مع غاز الكلور الجاف وبعد ذلك يتكثف ثاني الاوكسيد:

$$2AgClO_3 + Cl_2 \longrightarrow 2AgCl + 2ClO_2 + O_2$$

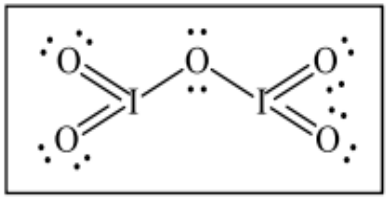
اكاسيد البروم: وهي اقل ثباتاً مما هو في الكلور والفلور اتجاه الحرارة . ان اول اوكسيد البروم Br_2O سائل بني غامق يتجزأ في درجات الحرارة الواطئة $-50C^o$. اما ثاني اوكسيد البروم BrO_2 فهو مادة صلبة صفراء اللون في درجة حرارة $-40C^o$ وغير ثابت عند ارتفاع درجة الحرارة ويمكن الحصول عليه من اتحاد الاوزون مع البروم في محلول الفلور:

$$Br_2 + 4O_3 \xrightarrow{CF_3Cl} 2BrO_2 + 4O_2$$

اكاسيد اليود: ومنها خماسي اوكسيد اليود I_2O_5 ويحضر من ازالة الماء من حامض اليوديك HIO_3:

$$2HIO_3 \xrightarrow{240C^o} I_2O_5 + H_2O$$

وهو مادة مؤكسدة قوية فهو يتحد مع كثير من المواد مثل HCl, CO, H_2S ويحرر اليود :



$$5CO + I_2O_5 \longrightarrow I_2 + CO_2$$

3. **مركبات الهالوجين البينية ومتعدد الهاليدات:** ان ثبات جزيئات الهالوجين الثنائية لتكوين اواصر تساهمية من ازواج الالكترونات ويمكن ان يكون ذلك سبباً لتكوين جزيئات بين ذرات الهالوجينات المختلفة . ان اتحاد الهالوجينات وتحت ظروفٍ مختلفةيؤدي الى تكوين مركبات ذات الصيغة العامة XX'_n تعرف بالمركبات الهالوجينية البينية . حيث X' هالوجين اخف من X او اقل من حيث العدد الذري وتتراوح قيمة n بين 1-3-5-7 ان الهالوجينات البينية تكون دايامغناطيسية وعموماً تكون الخواص الكيمياوية والفيزياوية للهالوجين البيني مشابه لخواص الهالوجينات التي تكونت منها. وتنتج من الاتحاد المباشر بين هالوجين او تفاعل مركبات هالوجينية بينية مع هالوجين اعلى في الزمرة . اواصرها ذات طبيعة تساهمية وهي فعالة جداً وهي مواد مؤكسدة وتتحلل مائياً . من امثلتها: IF_7, IF_5, BrF_3, ClF.