كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء لاعضوية٢

المحاضرة : الثانية/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2025

7

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الهالوجينات

* لا توجد الهالوجينات بشكل حُرّ في الطبيعة وإنما توجد بشكل خاص في الصخور النارية حيث يوجد الفلور أكثر من وجود أي عنصر آخر بنسبة قدرها 6 % أما الباقي بنسبة قدرها 3% وحيث أن الفلور له رقم أكسدة وحيد ، ذو كهرسلبية عالية .

F
Cl
Br
I
AT → أستاتين وهو عنصر مشع

* رقم الأكسدة يأخذ دائماً عدد الإلكترونات الفردية .

(المجموعة) : تضم مجموعة الهالوجينات العناصر التالية :

{ F , Cl , Br , I , AT }

وهي المجموعة الوحيدة التي لا تضم فيها عنصراً ذو خواص معدنية لكن تتدرج الخواص الفيزيائية والكيميائية بشكل منتظم من أعلى المجموعة إلى أسفلها غير أن: على أن هناك اختلافاً بين عنصر الفلور F وبقية عناصر المجموعة :

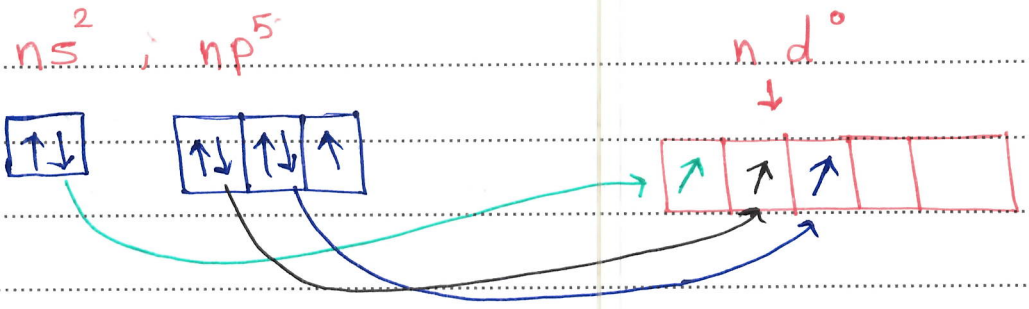
ـ: بسبب ظهور المدارات d ابتداءً من عنصر الكلور Cl وهذه بقية العناصر .

* تمتلك هذه العناصر البنية الإلكترونية التكافؤية الآتية :

$ns^2 np^5$ بما أنها تحوي على 7 إلكترونات في الطبقة الأخيرة فإنها تضم بجولة إلكتروناً واحداً لإشباع طبقتها الإلكترونية وإعطاء الشاردة X^- أي أن يتم انتقال الإلكترونات من المدارات [s و p] إلى المدارات [d]

نشارك في هذه الإلكترونات بروابط مشتركة مع عناصر أكثر كهرسلبية / مع الأكسجين أو أي هالوجين آخر / مثل : [I_2 , F_2 , Br_2 , Cl_2]

لإعطاء درجات أكسدة من 1 حتى 7 باستثناء الفلور الذي لا يشكل إلا الأيون F^- بدرجة أكسدة [-1] .



* الخواص الفيزيائية : عند درجات الحرارة العادية
  - F (أصفر) , Cl (أصفر مخضر) ← غازات
  - Br (أحمر) ← سائل
  - I , At (بنفسجي) ← مواد صلبة

* الضغط البخاري المشبع : هو الضغط الذي يضغط على جزيئات الماء التي تمتلك طاقة حركية كبيرة ويتساوى الضغط البخاري المشبع مع الضغط الجوي الطبيعي فيحدث لدينا غليان .

علل البروم Br أكثر درجة غليان من الفلور F أو الكلور Cl :

لأن البروم يتواجد في الحالة السائلة ويحتاج لطاقة كبيرة من أجل فصم الترابط بين جزيئاته .

TEL:0931497960 - Facebook Group : A to Z مكتبة

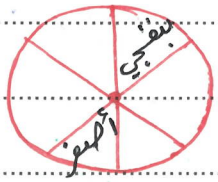
* ملاحظة : تزداد درجة الانصهار والغليان بالنسبة للهالوجينات بشكل منتظم من الأعلى للأسفل وهي خاصّة من خواص اللامعادن عكس المعادن التي يتناقص فيها درجات الانصهار من الأعلى للأسفل أي : $Na > K$

* ملاحظة : تشكل هذه العناصر جميعها جزيئات ثنائية الذرة X_2 في حالتها الطبيعية بالشروط النظامية :

$P = 1$ جو $\quad t = 25\ c^\circ$

ونحن تتلوّن الهالوجينات بإمتصاص الضوء المرئي الذي يهيّج الإلكترونات الخارجية إلى المستوى الأعلى وأن طاقة التهيّج تختلف من عنصر لآخر حيث أن طاقة التهيّج هي بقدرها / كمون التأين /.

* الفلور F : يحتاج لطاقة عالية لكي يتهيّج ، حيث يمتص اللون البنفسجي ذات الطاقة العالية من الضوء المرئي لذلك يكون لونه أصفر حسب / دائرة بنوتن / :



* اليود I : يحتاج لطاقة أقلّ من الفلور ، يمتص اللون الأصفر ذو الطاقة المنخفضة لذلك يكون لونه بنفسجياً .

* الكلور Cl : بنفس الطريقة يظهر بلون أصفر مخضّر .

* البروم Br : يظهر بلون أحمر .

* رائحة الهالوجينات واخزة جداً وهي مخرّشة للأنف وللحنجرة ويعود ذلك إلى كونها مواد غازية أو متطايرة .

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

• البروم : هو سائل أحمر داكن في درجة حرارة الغرفة وضغط الجاري المشبع مرتفع فنلاحظ أن أبخرته الحمراء تتصاعد من الزجاجة عند فتحها ويعتبر سائل البروم أحد أخطر المواد الكيميائية السامة بسبب تأثيره بخاره على العيون ويسبب حروقاً شديدة عند ملامسته للجلد حيث يكفي ملامسته أكثر من (0.1 ppm) أو أن يسبب آثار ضارة كبيرة.

* الاحتياطات الضرورية: يجب وضع البروم ضمن أوعية زجاجية عالية ذات سدادات محكمة الإغلاق وتخزن بعيداً عن (علل) المواد القابلة للتأكسد مثل: [$KMnO_4$ ، K_2CrO_4 ، MnO_2 ، ...] (2)

بسبب ضغط الجاري المشبع المرتفع وتصاعد أبخرته الحمراء من الزجاجة عند فتحها.

* تحضير الهالوجينات: ① التحليل الكهربائي

② أكسدة الهالوجينات بمؤكسدات قوية.

الفلور: التحليل الكهربائي لمركبات الفلور سابقاً: تزداد الكهرسلبية من الأسفل للأعلى ومن اليسار لليمين في الجدول الدوري، ولا يمكن الحصول على الفلور بواسطة أكسدة الأيون F^- بوجود عامل مؤكسد لأنه لا يوجد أي عامل مؤكسد أقوى من الفلور لذلك يُحضّر الفلور فقط بالطريقة الكهربائية، وبما أن المصدر الرئيسي للفلور هو الفلور سبار CaF_2 نفاعله مع حمض الكبريت لإعطاء كبريتات الكالسيوم مع فلوريد الهيدروجين، حسب المعادلة:

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

ومن ثم يؤخذ HF ويوضع في مصهور : KHF_2 أو $KFHF$ أو $K_2H_2F_4$ وهو مزيج بين / البوتاسيوم والفلور والهيدروجين / هذا المصهور هو الذي يقوم بدور الناقل الكهربائي لأن جزيئة الـ HF اللامائية غير ناقلة للتيار الكهربائي فنحصل على F_2 بالتحليل الكهربائي .

* ملاحظة : يجب أن يكون الوسط جافاً / لامائية / كي لا يؤكسد الفلور الناتج المائي ويتحول من جديد لـ F^- و O_2 حسب المعادلة :

$$2F_2 + 2H_2O \longrightarrow O_2 + 4HF$$

مؤكسد — مُرجِع

---

* تحضير الكلور صناعياً : ① من التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم المركز NaCl .

② من التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم .

نحصل على NaOH و Cl_2 و H_2 عند استخدام محلول مركز من NaCl حسب المعادلة الآتية :

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{تحليل كهربائي}} 2NaOH + Cl_2 + H_2$$

↓ محلول مركز من كلوريد الصوديوم

TEL:0931497960 - Facebook Group : A to Z مكتبة

وتكتب المعادلة بشكل أيوني :

$$2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{تحليل كهربائي}} 2OH^- + Cl_2 + H_2$$

أما عند استخدام المصهور فإننا نحصل على الكلور مع معدن الصوديوم حسب التفاعل الآتي :

$$2NaCl \xrightarrow{\text{تحليل كهربائي}} 2Na + Cl_2\uparrow$$

(NaCl ↓ مصهور)

* تحضير الكلور مخبرياً : من أكسدة شاردة الكلور Cl^- في وسط حمضي بواسطة مؤكسد قوي مثل : برمنغنات البوتاسيوم أو ثنائي أكسيد المنغنيز وفق التفاعلين الآتيين :

$$2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 2KCl + 8H_2O + 2MnCl_2 + 5Cl_2$$

و المعادلة الثانية :

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow Cl_2 + 2H_2O + MnCl_2$$

(مؤكد قوي)

* برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ سوف تتحول إلى أملاح المنغنيز الثنائية Mn^{+2} عديمة اللون في الوسط الحمضي .

* في الوسط القلوي سوف تتحول إلى MnO_2 ذو اللون البني .

TEL:0931497960 - Facebook Group : A to Z مكتبة

* البروم : يحضر بأكسدة شاردة البروم Br^- بواسطة الكلور حسب المعادلة :

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

* تحضير اليود صناعياً : من شاردة اليودات IO_3^- الموجودة بكميات قليلة في أملاح مثل KNO_3 / نترات البوتاسيوم / بإرجاعها بواسطة كبريتيت الصوديوم الحامضية حسب التفاعل الآتي :

$$2\,NaIO_3 + 5\,NaHSO_3 \longrightarrow I_2 + H_2O + 2\,Na_2SO_4 + 3\,NaHSO_4$$

ملاحظة : تتميز الهالوجينات بأنها منخفضة الانحلالية في الماء :

1 g ماء يذوب 2,5 g من الكلور

وتكون انحلالية البروم عند الدرجة 40 °c حوالي :

100 g ماء في 3,5 g

بينما تكون انحلالية اليود أقل وتبلغ حوالي :

100 g ماء في 0,02 g

أما الفلور فهو لا يذوب في الماء بل يتفاعل مع الماء مطلقاً الأكسجين أي يؤكسده .

ملاحظة : إن انحلالية البروم واليود في المذيبات العضوية أفضل من انحلاليتها في الماء ، تذوب هذه العناصر بشكل جيد في :

TEL:0931497960 - Facebook Group : A to Z مكتبة

رباعي كلور الكربون CCl_4 وثنائي كبريت الكربون CS_2
و الكلوروفورم $CHCl_3$ والبنزن C_6H_6 والأكزاليك ،
حيث تستخدم هذه الخاصية لاستخلاص البروم واليود من محاليلها المائية ،
ويمكن لليود والبروم أن يذوبا في المحاليل المائية لأملاحها.

مثال: يذوب اليود في المحلول المائي ليوديد البوتاسيوم KI حيث يشكل المعقد المذوّب في الماء: اليوديد $[I(I_2)]$ حسب المعادلة التالية:

$$KI + I_2 \longrightarrow K[I(I_2)]$$

$K[I(I_2)]$ ← معقد يوديد البوتاسيوم

---

* الخواص الكيميائية: /مهمة جداً/ ⚠

علل: تتميز الهالوجينات بصفة مؤكسدة:

لأنه عندما تكتسب الإلكترون أو عندما يضم الالكترون سوف يرجع فيصبح ذو شاردة X^- وبالتالي يكون المرجع عندها مرتفع لذلك تسمى / بالجسم المؤكسد / وأن الجسم المؤكسد يعبّر عن اكتساب الإلكترونات، وكلما كان الجسم المؤكسد قوي كان كمون المرجع مرتفع.

---

* الخواص المؤكسدة للهالوجينات:

إن القوة المؤكسدة لهذه العناصر مرتبطة بإمكانية ضم الإلكترون والتحول للشاردة السالبة حيث تتعلق هذه القوة بكمون المرجع، حسب التفاعل الآتي:

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

$$X_2 + 2e^- \longrightarrow 2X^-_{(aq)}$$

مؤكسد قوي ذو كمون عالي

	$F_2/2F^-$	$Cl_2/2Cl^-$	$Br_2/2Br^-$	$I_2/2I^-$
V(E°)	2,85	1,36	1,07	0,5

من قيم كمون المرجع للهالوجينات نستنتج أنّ: الفلور هو أقوى المؤكسدات حيث تنقص هذه القوة من F إلى I، فإن كلّ هالوجين يمكن أن يؤكسد العنصر الذي يليه:

F
Cl
Br
I

حسب المعادلات التالية:

$$\overset{(-1)}{2KCl} + \underset{\text{مؤكسد}}{F_2} \longrightarrow 2KF + \overset{(0)}{Cl_2}$$
(مرجع)

الفلور يؤكسد الكلور

$$2KBr + Cl_2 \longrightarrow 2KCl + Br_2$$

الكلور يؤكسد البروم

$$2KI + Br_2 \longrightarrow 2KBr + I_2$$

البروم يؤكسد اليود

* ملاحظة: تؤكسد أيضاً الهالوجينات معظم المعادن واللافلزات لإعطاء هاليدات العنصر، حسب التفاعلات الآتية:

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

$2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$ هاليد المعدن

$2Fe + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$

$2P + 5Cl_2 \longrightarrow 2PCl_5$

$2S + Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2$

$Si + 2Br_2 \longrightarrow SiBr_4$

كما أن الهالوجينات تؤكسد العناصر التي لها أكبر من درجة الأكسدة الدنيا إلى درجة الأكسدة العليا، حيث تتناقص ميل الهالوجينات لإعطاء درجات الأكسدة العليا للعناصر من أجل الانتقال من الفلور F إلى اليود I.

مثال

$FeCl_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow FeCl_3$

كلوريد الحديد الثنائي — كلوريد الحديد الثلاثي

الحديد الثنائي يصبح حديد ثلاثي

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مثال :

$$3F_2 + S \longrightarrow SF_6$$

الكبريت مع الفلور يصبح سداسي

مثال :

$$S + 2Cl_2 \longrightarrow SCl_4$$

الكبريت مع الكلور يصبح رباعي

* ملاحظة: تتفاعل الفلور مع جميع عناصر الجدول الدوري ما عدا مع العناصر التي كان يُعتقد أنها خاملة فتتفاعل مع غاز الكزينون / Xe / وهو غاز خامل لإعطاء فلوريدات الكزينون ، حسب التفاعل الآتي :

$$2F_2 + Xe \longrightarrow \underline{XeF_2} \text{ أو } \underline{XeF_4}$$

كما يتفاعل مع المركبات الثابتة كالسيليسيوم Si ، حسب التفاعل الآتي :

$$Si + 2F_2 \longrightarrow SiF_4$$

* كلوريد الصوديوم : $NaOCl$

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + HCl$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

$$2FeCl_3 + 2HI \rightarrow 2FeCl_2 + I_2 + 2HCl$$

الحديد (+3) — (-1) — الحديد (+2) — (0)

مؤكسد: مادة تعمل على أكسدة المادة الأقل منها في درجة الأكسدة

((هي عملية أكسدة وإرجاع))

$$10\,KCl + 8H_2SO_4 + 2KMnO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O + 5Cl_2$$

الكلور (-1) — وسط حمضي — (+7) — (+2) — الكلور (0)

* عند تفاعل مؤكسد قوي مع أحد أملاح الكلور سوف نعطينا غاز الكلور *

انتهت المحاضرة :)

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مكتبة A to Z