كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء لاعضوية٢

المحاضرة : الثانية/نظري/

{{ A to Z مكتبة }}

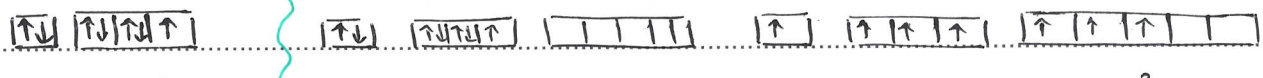
Facebook Group : A to Z مكتبة

[17] الهالوجينات:

1/ وجودها في الطبيعة:

- مقدمة: لا توجد الهالوجينات بشكلها الحر ولكن تتواجد مع مركباتها في الصخور المائية فمثلاً: بنسبة الفلور فيها حوالي 6% اما بقية الهالوجينات 3% وتضم هذه المجموعة العناصر فلور F والكلور Cl، البروم Br، واليود I، والاستاتين At (عنصر مشع)
- تعتبر هذه العناصر الهالوجينية وهي المجموعة الوحيدة التي لا تضم فيها عناصر لا حواصر معدنية
- تزداد الخواص اللافلزية والكيميائية بشكل منتظم من أعلى المجموعة الى اسفلها غير انه هناك اختلافاً بين عناصر الفلور وبقية عناصر المجموعة بسبب ظهور المدارة d ابتداءً من عنصر الكلور $ns^2np^5 ; n=2,3,4,...$

F: $2s^2 2p^5$ / $n=2$ ، Cl: $3s^2 3p^5 3d^0$ / $n=3$ (إذا لتسبب حرارة)



$2s^2$ $2p^5$ $3s^2$ $3p^5$ $3d^0$ $3s$ $3p^3$ $3d^3$

- يرتفع رقم الأكسدة من -1 الى +7

2/ البنية الالكترونية: ns^2np^5 (المدارة السطحية):

- وبما أنها تحوي على 7 الكترونات في الطبقة الأخيرة فإنها تضم بسهولة الكتروناً واحداً لاستباع طبقتها الالكترونية واعطاء البشاردة (X^-) او أن يتم انتقال الالكترونات من المدارة s و p الى المدارة d، فتشارك هذه الالكترونات برابط مشترك مع العناصر الأكثر كهرسلبية مثل O او اي هالوجين آخر لاعطاء درجة أكسدة من +1 الى +7 باستثناء الفلور الذي لا يشكل الا الايون F^- ودرجة أكسدة -1

ج/ الخواص الفيزيائية

← تكون هذه العناصر في الدرجة العادية من الحرارة على الشكل الآتي F و Cl غازات - Br سائل - I و At صلبان.

← تزداد درجة الانصهار والغليان بشكل منتظم من الأعلى للأسفل ↓ تزداد وهي من خواص اللافلزات على عكس الفلزات التي تتناقص فيها من الأعلى للأسفل ↓ تتناقص

← تتشكل هذه العناصر جميعها في الحالة الطبيعية جزيئاتها ثنائية الذرة X_2 (على) لارتباط ذرتي اليود الكترون ليستقر طبقتها السطحية فتطلق الكترون وتشكل رابطة مشتركة X_2

د/ تحضير الهالوجينات:

← تحضر العناصر الهالوجينة اما ① بأكسدة الايون X^- ويتم ذلك بواسطة عوامل مؤكسدة

او ② بالتحليل الكهربائي — كل ما يلي كوني لعامل مؤكسد

ⓐ تحضير الفلور F: لا يمكن الحصول على الفلور بواسطة أكسدة الايون F^- بواسطة عامل مؤكسد لأنه لا يوجد أي عامل مؤكسد أقوى من الفلور لذلك يحضر فقط بالطريقة الكهربائية وعلماً أن المصدر الأساسي للفلور هو خام الفلوريسبار (CaF_2 فلور الكالسيوم) لذلك يتم أولاً الحصول على HF من تفاعل الفلوريسبار مع حمض الكبريت المركز حسب المعادلة

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

ومزيج يوهنغ الـ HF الناتج ويوضع في خلية KHF_2 (الجزيء فلور البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين) الذي يتوم بدور الناقل للتيار الكهربائي لأن جزيئة HF النقية غير ناقلة للتيار الكهربائي فنحصل على F_2 بالتحليل الكهربائي ويجب أن يكون الوسط جافاً (على) كي لا يؤكسد الفلور الناتج الماء ويتحول من حيث الـ F^- وتحرر الأوكسجين حسب المعادلة التالية

$$F_2 + H_2O \longrightarrow 2HF + \tfrac{1}{2}O_2$$

ملاحظة: يذهب الأيون السالب X^- على المصعد و F_2 على المهبط / X^- + مؤكسدي $\longrightarrow X_2$ هالوجين (oxidation)

ⓑ تحضير الكلور Cl: ① صناعياً: بالتحليل الكهربائي ← محلول كلوريد الصوديوم المركز (محلول = ماء + مذيب)

مصهور كلوريد الصوديوم المركز

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

نحصل على هيدروكسيد الصوديوم والكلور والهيدروجين عند استخدام محلول مركز من NaCl حسب المعادلة التالية:

محلول كلوريد الصوديوم $2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{بالتحليل الكهربائي}} 2NaOH + Cl_2 + H_2$

وتكتب المعادلة السابقة بالشكل الايوني $2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{بالتحليل الكهربائي}} 2OH^- + Cl_2 + H_2$

اما عند استخدام المصهور فاننا نحصل على الكلور وصعدن الصوديوم وفق التفاعل الآتي

(مصهور) $2NaCl \xrightarrow{\text{بالتحليل الكهربائي}} 2Na + Cl_2$

② مخبريا: يحضر من اكسدة مشاردة الكلور (الكلوريد) في وسط حمضي بواسطة مؤكسد قوي مثل برمنغنات البوتاسيوم او ثنائي اكسيد المنغنيز وفق التفاعلين

$KMnO_4 + 16HCl \xrightarrow{\text{مركز}} 2MnCl_2 + 2KCl + 5Cl_2 + 8H_2O$ (حمض)

$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{\Delta} MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$ مؤكسد قوي

③ تحضير البروم Br: حسب التفاعل الآتي:

$Br(OH) + HCl \longrightarrow 2Br_2 + Cl_2 + H_2O$

$Br^- + \frac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow Cl^- + \frac{1}{2}Br_2$

ملاحظة: اليوداتات اكسدة البروميت الى البرومات

④ تحضير اليود I: يحضر اليود صناعيا من املاح اليوداتات (IO_3^-) الموجودة بالمياه قليلة في املاح نيترات (مثلي KNO_3 نترات البوتاسيوم) بارجاعها بواسطة بيسلفيت الصوديوم الحامضية ($NaHSO_3$) حسب المعادلة

$2NaIO_3 + 3NaHSO_3 \longrightarrow I_2 + 3NaHSO_4 + 2Na_2SO_4 + H_2O$ يود ٥

تابع الخواص الفيزيائية:

تتكون الهالوجينات باتحادها الجزء الركيز الذي يهيمن نظرية بنيوتن للالوان، الالكترونات المحيطة او الخارجية الى المستوى الاعلى وطاقة التهيج تختلف من عنصر لآخر متدرجة بين التامين

فالفلور يحتاج الى طاقة عالية بينما اليود يحتاج الى طاقة اقل للتهيج فمثلا يمتص الفلور البنفسجي اصفر اللون البنفسجي ذو الطاقة العالية من الضوء الابيض لذلك يكون لونه اصفر اما اليود اصفر مائل الاصفر ذو الطاقة المنخفضة لذلك يكون لونه بنفسجي وهكذا يمتص الكلور بلون اصفر

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مخطر بينما البروم ذو لون احمر

← تتميز الهالوجينات برائحة واضحة وهي مخرشة للانف والحنجرة ويسبب ذلك الى كونها مواد غازية او متطايرة فمثلاً البروم احمر داكن في درجة الحرارة الغرفة وضغط الغازي مرتفع فمثلاً هذه المجموعة تتبخر في الزجاجة عند فتحها وبعد بسائل البروم احد اخطر المواد السامة المجموعة بسبب تأثيرها على سائل العيون والجلد حيث يسبب حروقاً شديدة عند ملامسة للجلد (يكون تحمل حوالي 0.1PPM من غاز البروم في الهواء دون أثار ضارة ولكن مجرد هذا المعدل غير مكان كالاتي الكلور تشكل خطر على التنفس اذا وجد بتركيز عالي ولذلك تخزن الهالوجينات بعيداً عن المواد القابلة للتأكسد وفي اماكن تهوية جيدة

5/ اذابة الهالوجينات في الماء: (ضعيفة جداً)

تتميز الهالوجينات بأنها مخففة الاذابة في الماء فحجم من الماء يذيب 2 ونصف حجم الكلور البروم تكون 3g ونصف في 100g ماء في 70°C اليود اقل يذيب وتبلغ حوالي 0.02g في 100g من الماء، الفلور لا يذوب في الماء بل يتفاعل مع الماء مطلقاً الهيدروجين وفلور الهيدروجين

ملاحظة: إن اذابة البروم واليود في المذيبات العضوية افضل من اذابتها في الماء فمثلاً تذوب هذه العناصر بشكل جيد في رباعي كلور الكربون CCl_4، CS_2، C_6H_6، $CHCl_3$ كلوروفورم ويستخدم هذه الخاصية لاستخلاص البروم واليود من محاليلها المائية

يمكن لليود والبروم ان يذوبا في المحاليل المائية لاملاحها مثلاً يذوب اليود في المحلول المائي ليوديد البوتاسيوم ويشكل ايون المعقد الذوابة في الماء

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

اليود لا يذوب في الماء بل فقط يأخذ أملاحه

الخواص الكيميائية:

① الخواص المؤكسدة للهالوجينات:

ان القوة المؤكسدة لهذه العناصر مرتبطة بالية أخذ الالكترون والميل للعناصر السالبة X^- وتتعلق هذه القوة بالكمون المعياري حسب التفاعل: $X^2 + 2e^- \longrightarrow 2X^-(aq.)$ جزيء (غاز - سائل)

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

V(E°)	$F_2/2F^-$	$Cl_2/2Cl^-$	$Br_2/2Br^-$	$I_2/2I^-$
	2.85	1.36	1.01	0.5

من قيم كمون المرجع للهالوجينات نستنتج ان F اقوى المؤكسدات وتتناقص هذه القوة من F ← I وان كل عنصر يمكن ان يؤكسد العنصر الذي يليه مثال:

$KCl + F_2 \longrightarrow Cl_2 + 2KF$

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

$(X_1)^- + (X_2)_2 \longrightarrow (X_2)^- + (X_1)_2$ المعادلة العامة:

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

$KBr + Br_2 \longrightarrow$ لا يتأكسد (تتأكسد على الكل) <- لان العامل المؤكسد والمرجع هو نفسه

② تفاعل الهالوجينات مع الفلزات واللافلزات:

تؤكسد الهالوجينات معظم الفلزات واللافلزات لاعطاء حالاتها العظمى:

معدن $Cu + Cl_2 \longrightarrow CuCl_2$ معدن $2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$

لافلز $2S + Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2$ معدن $2Fe + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$

لافلز $Si + 2Cl_2 \longrightarrow SiCl_4$

كما ان الهالوجينات تؤكسد العناصر التي لها اكبر من درجة أكسدة من درجة الاكسدة الدنيا الى درجة الاكسدة العليا وتتناقص ميل الهالوجينات لاعطاء درجة الاكسدة العليا بالعناصر بالانتقال من الفلور الى اليود

$FeCl_2 + F_2 \longrightarrow FeCl_3$ / $FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow FeCl_3$

لان الحديد له ثلاثة تكافؤ ثنائي وثلاثي يأخذ الاكبر (الثلاثي)

ملاحظة: الفلور يؤكسد الحديد الى اعلى درجة أكسدة

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

كلوريد السالبين الثنائية

$3F_2 + S \longrightarrow SF_6$

$2Cl_2 + S \longrightarrow SCl_4$

تتفاعل الفلور مع عناصر الجدول الدوري جميعها ما عدا العناصر التي كان يسبقها ذرة داخلة تتفاعل

مع Xe لإعطاء فلوريدات الزينون XeF_2 و XeF_4

كما تتفاعل مع المركبات الثابتة مثل السليسيوم وتشكل فلور السليسيوم

$Si + F_2 \longrightarrow SiF_4$ رباعي فلوريد السليسيوم

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مكتبة A to Z