الزمرة السابعة

زمرة الهالوجينات (VIIA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة السابعة

Element	Electronic Configuration	Oxidation States
Fluorine (F)	$_{2}[He]\ 2s^2\ 2p^5$	-1
Chlorine (Cl)	$_{10}[Ne]\ 3s^2\ 3p^5$	-1, +1, +3, +4, +5, +6, +7
Bromine (Br)	$_{18}[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$	-1, +1, +3, +4, +5, +6
Iodine (I)	$_{36}[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$	-1, +1, +3, +5, +7
Astatine (At)	$_{54}[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^5$	

سميت الزمرة السابعة بزمرة الهالوجينات وتعود هذه التسمية إلى أصل إغريقي ومعناها مكونات الأملاح.

وينتج عنصر الأستاتين (At) بكميات قليلة جداً من عمليات الانحلال الإشعاعي لمتسلسلات اليورانيوم والثوريوم وهو عنصر قصير العمر ولا يعرف الكثير عن خواصه ولهذا يستثنى من دراسة هذه الزمرة.

خواص عناصر الزمرة السابعة

1. الهالوجينات جميعها شديدة الفعالية بحيث لا يمكن وجودها في الطبيعة بصورة حرة وبهيئة عنصرية ولها درجات انصهار وغليان عالية بحيث تزداد كلما نزلنا إلى أسفل عناصر الزمرة السابعة وهذا عامل واضح من حالتها الفيزيائية الاعتيادية لذلك نجد أن F و Cl غازات و Br سائل بينما I و At تمثل عناصر صلبة ولتوضيح درجات غليان وانصهار الهالوجينات كما في الجدول المبين أدناه:

	F	Cl	Br	I
درجة الانصهار (C°)	-223	-102	-7.3	114
درجة الغليان (C°)	-188	-34.6	59	184

2. لها ترتيب إلكتروني خارجي متشابه بغض النظر عن رقم الدورة ($ns^2\ np^5$) أي أن كل عنصر منهم يحتاج إلى إلكترون واحد ليصل إلى الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل وهذا مما يفسر ميل عناصر الزمرة السابعة إلى ما يلي:

أ. اكتساب إلكترون وتكوين الأيونات السالبة (هاليدات آيونية) X^- كما في حالة NaCl و KCl و ... الخ.

ب. مشاركتها بالإلكترونات لتكوين أواصر تساهمية منفردة (هاليدات تساهمية) كما في حالة HCl و HF و ... الخ.

3. بإمكان كل عناصر الزمرة السابعة ما عدا الفلور أن تظهر بأعداد تأكسدية في مركباتها مع الأوكسجين (لأن الأوكسجين أكثر منها سالبية) ما عدا الفلور الذي يمتلك سالبية أعلى من سالبية الأوكسجين، وإن وجود حالة تأكسد موجبة يبدو غير ممكن.

4. أغلب خواص عناصر الزمرة السابعة تتدرج بانتظام من الفلور إلى اليود بحيث يتناقص جهد التأين الأول من F ← I بزيادة نصف قطر الذرة.

شذوذ عنصر الفلور عن بقية عناصر زمرة الهالوجينات

1. صغر حجم الفلور مع سالبية كهربائية عالية.
2. عدم احتواءه على أوربيتالات d أي يكون غير قادر على توسيع مداره التكافؤي وبالتالي يكون الحد الأعلى (الأقصى) لعدد الإلكترونات في هذا الغلاف 8 إلكترونات.
3. يختلف الفلور عن بقية الهالوجينات في سهولة كسر الآصرة في جزيئة الفلور بسبب قلة طاقة تفكك الجزيئة والذي يعزى إلى التنافر بين ذرتي الجزيئة والإلكترونات غير المتآصرة بسبب قصر الآصرة بين ($:\ddot{F}-\ddot{F}:$).

وجود عناصر الزمرة السابعة في الطبيعة

الفلور

يتواجد بشكل رئيسي في خام الفلسبار (الفلورايت) Flourite patite $Ca_5F(PO_4)_3$.

الكلور

يمكن الحصول عليه من كلوريد الصوديوم (NaCl) بشكل مادة صلبة مترسبة في العديد من مناطق العالم وكذلك بشكل KCl.

البروم

يستخلص من ماء البحر بطريقة الكلورة (Chlaronation) حيث يتم أكسدة البروميد إلى البروم أو من السائل المتبقي بعد استخلاص خام الكارنلايت بصيغة $KMgBr_3.6H_2O$.

اليود

يستخلص من مياه البحر على شكل يوديدات الكالسيوم والصوديوم وكذلك من بعض الأعشاب البحرية التي تركز اليود (بعد استخلاصه من ماء البحر) بشكل مركبات عضوية.

تفاعلات عناصر الزمرة السابعة

1. تتحد جميع الهالوجينات مع أغلب الفلزات بسبب الفعالية الكبيرة للهالوجينات بحيث أن الفلور هو العنصر الأكثر فعالية من مجموعته بينما فعالية باقي العناصر الأخرى تتناقص تدريجياً عند النزول إلى أسفل الزمرة السابعة وبسبب قواها التأكسدية العالية فإن كل من F و Cl يميلان لإعطاء العناصر الأخرى حالات تأكسد أعلى مثال:

$$2Fe_{(s)} + 3Cl_{2(g)} \rightarrow 2FeCl_{3(s)}$$

2. تتفاعل الهالوجينات مع عدد كبير من اللافلزات مثال:

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

3. مع القلويات مثال:

$$2OH^-_{(aq.)} + Cl_{2(g)} \rightarrow Cl^-_{(aq.)} + ClO^-_{(aq.)} + H_2O_{(l)}$$

طرائق تحضير عناصر الزمرة السابعة

1. جزيئة الفلور (F_2)

يعتبر الفلور من أكثر العناصر فعالية وأقوى العوامل المؤكسدة لذا لا يمكن تحضيره من المحاليل المائية لأنه يؤكسد الماء أي يفكك الماء إلى الأوكسجين كما يلي:

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

2. جزيئة الكلور (Cl_2)

صناعياً

يعتبر التحليل الكهربائي لمحلول NaCl هو من أهم الطرائق المستعملة في الصناعة لتحضير Cl_2 كما يلي:

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

مختبرياً

من أكسدة حامض HCl المركز بوساطة أحد العوامل المؤكسدة القوية مثل $KMnO_4$ و $K_2Cr_2O_7$ و PbO_2 و MnO_2 وكمثال على ذلك:

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow [MnCl_4] + 2H_2O$$
$$[MnCl_4] \rightarrow Cl_2 + MnCl_2$$

3. جزيئة البروم (Br_2)

من أكسدة البروميد إلى البروم باستخدام الكلور كما يلي:

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

4. جزيئة اليود (I_2)

صناعياً

من أكسدة اليوديد بالكلور كما يلي:

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

مختبرياً

من أكسدة اليوديد بأحد العوامل المؤكسدة مثل $Cr_2O_7^{-2}$ كما يلي:

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6I^- \rightarrow 2Cr^{+3} + 3H_2O + I_2$$

مركبات الهالوجينات مع الأوكسجين (Halides compounds with oxygen)

ملاحظة

نظراً لوجود الفلور ذي سالبية كهربائية عالية أكبر من الأوكسجين فتسمى مركباتها (بفلوريدات الأوكسجين) وليس بأوكسيد الفلوريد بينما الهالوجينات الأخرى يطلق عليها (بأكاسيد الهالوجينات).

أ. فلوريدات الأوكسجين

(1) فلوريد الأوكسجين (Oxygen flouride) OF_2

تحضيره

من إمرار الفلور في محلول 2% من هيدروكسيد الصوديوم كما يلي:

$$2F_2 + 2OH^- \rightarrow OF_2 + 2F^- + H_2O$$

(2) ثنائي فلوريد ثنائي الأوكسجين (Dioxygen diflouride) O_2F_2

تحضيره

من التفريغ الكهربائي (Electric discharge) لخليط من الأوكسجين والفلور تحت ضغط منخفض وبدرجة حرارة −185 °م.

ب. أكاسيد الكلور (Chloro oxides)

وتمتاز بأن هذه الأكاسيد شديدة الفعالية وغير ثابتة ولها ميل كبير للانفجار تحت ظروف مختلفة.

(1) أوكسيد الكلور (Chloro oxide) Cl_2O

تحضيره

من تفاعل الكلور مع أوكسيد الزئبق في درجة حرارة الغرفة وهو حديث التحضير كما يلي:

$$2Cl_2 + 2HgO \xrightarrow{300\,C^\circ} HgCl_2.HgO + Cl_2O$$

(2) ثاني أوكسيد الكلور (Chloro dioxide) ClO_2

تحضيره

من اختزال كلورات البوتاسيوم بوساطة حامض الأوكزاليك الرطب أو ثنائي أوكسيد الكبريت كما يلي:

$$2KClO_3 + 2H_2SO_4 + C_2H_2O_4 \rightarrow 2ClO_2 + 2CO_2 + 2KHSO_4 + 2H_2O$$
$$2NaClO_3 + H_2SO_4 + SO_2 \rightarrow 2ClO_2 + NaHSO_4$$

(3) سداسي أوكسيد ثنائي الكلور (Dichloro hexaoxide) Cl_2O_6

تحضيره

بمزج ClO_2 مع الأوكسجين الممزوج بالأوزون عند درجة الصفر المئوي كما يلي:

$$2ClO_2 + 3O_3 \rightarrow Cl_2O_6 + 2O_2$$

الحوامض الأوكسجينية للهالوجينات (Halogens oxyacids)

وتتكون الحوامض الأوكسجينية للهالوجينات عادة كما هو معروف من ذوبان الأكاسيد في الماء.

وتعتبر الحوامض الأوكسجينية للكلور من أهم هذه المركبات.

الجدول الآتي يبين بعض الحوامض الأوكسجينية للهالوجينات (ما عدا الفلور فلا يكون حوامض أوكسجينية) وهذا يعود لكون الفلور يؤكسد الماء ويحوله إلى أوكسجين حسب المعادل الآتية:

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

صيغة الحامض Acid form	اسم الحامض Acid name	اسم الآيون المشتق من الحامض Derivative ion name from acid	عدد الأكسدة للهالوجين The oxidate number of halogen
1. HXO X = Cl, Br, I مثل HClO	حامض الهايبوهالوز (تحت الهالوز) (Hypohalous acid) حامض الهايبوكلوروز (Hypochlorous acid)	آيون الهايبوهاليت $(XO)^-$ (Hypohalous ion) آيون الهايبوكلوريت $(ClO)^-$ (Hypochlorite ion)	+1 +1
2. HXO_2 X = Cl, Br, I مثل $HClO_2$	حامض الهالوز (Halous acid) حامض الكلوروز (Chlorous acid)	آيون الهاليت XO_2^- (Halite ion) آيون الكلوريت ClO_2^- Chlorite ion	+3 +3
3. HXO_3 X = Cl, Br, I مثل $HClO_3$	حامض الهاليك (Halic acid) حامض الكلوريك (Chloric acid)	آيون الهالات XO_3^- (Halate ion) آيون الكلورات ClO_3^- (Chlorate ion)	+5 +5
4. HXO_4 X = Cl, Br, I مثل $HClO_4$	حامض البيرهاليك (فوق الهاليك) (Perhalic acid) حامض البيركلوريك (Perchloric acid)	آيون البيرهالات XO_4^- (Perhalate ion) آيون البيركلورات ClO_4^- (Perchlorate ion)	+7 +7