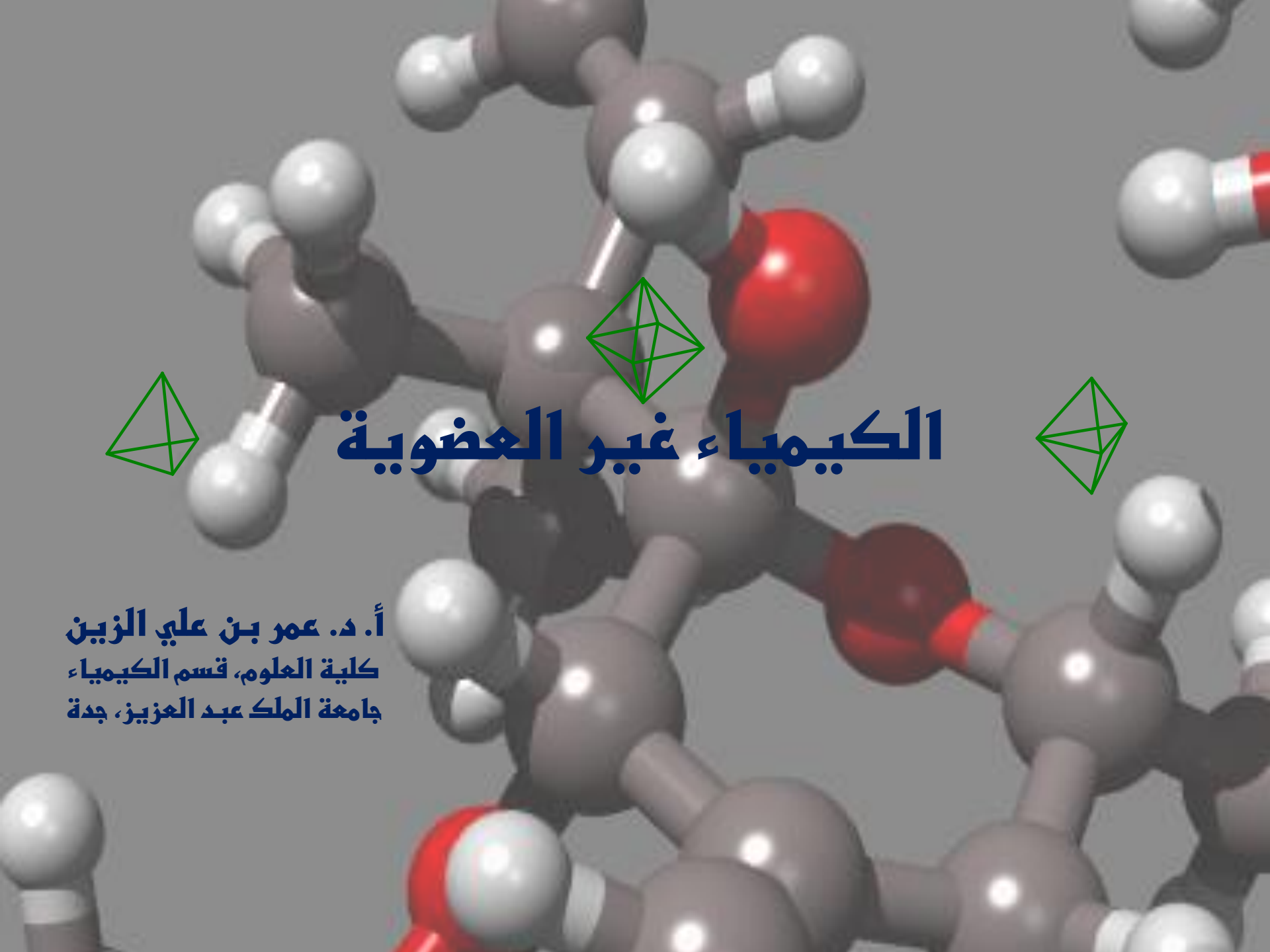
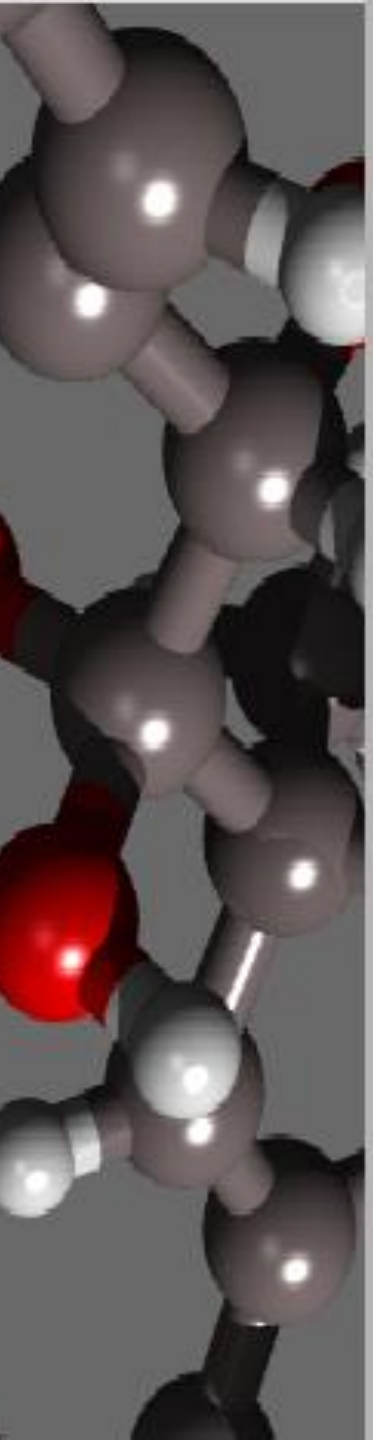


الكيمياء غير العضوية

أ. د. عمر بن علي الزين
كلية العلوم، قسم الكيمياء
جامعة الملك عبد العزيز، جدة

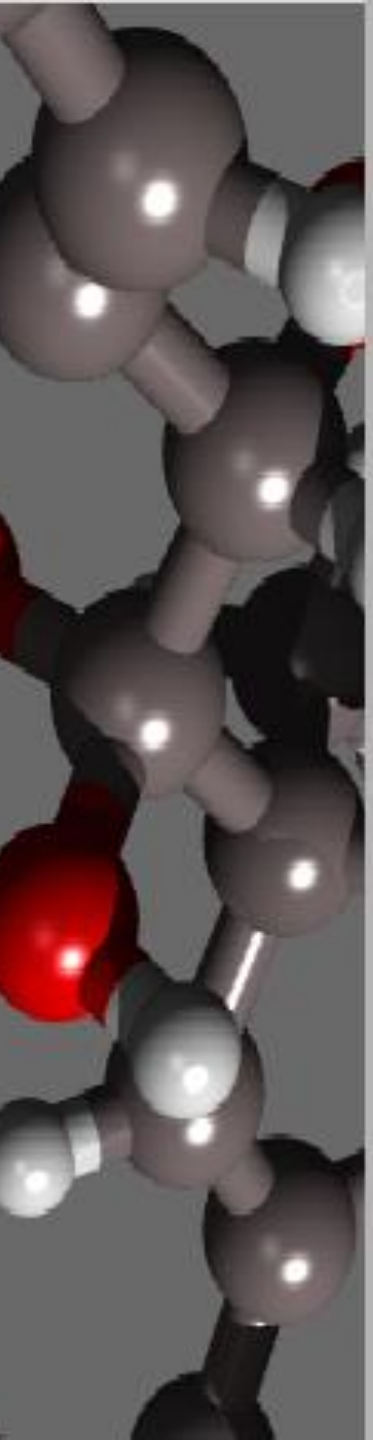


الباب الثانى عشر

Chapter twelve

المجموعة السابعة عشرة
GROUP SEVENTEEN

أ.د. عمر بن علي الزين

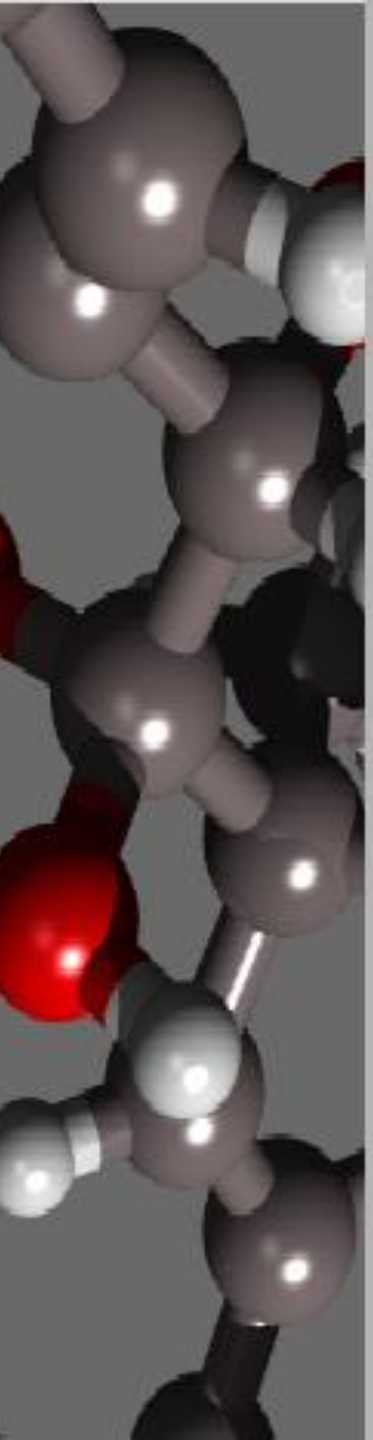


مولدات الأملاح
Halogens

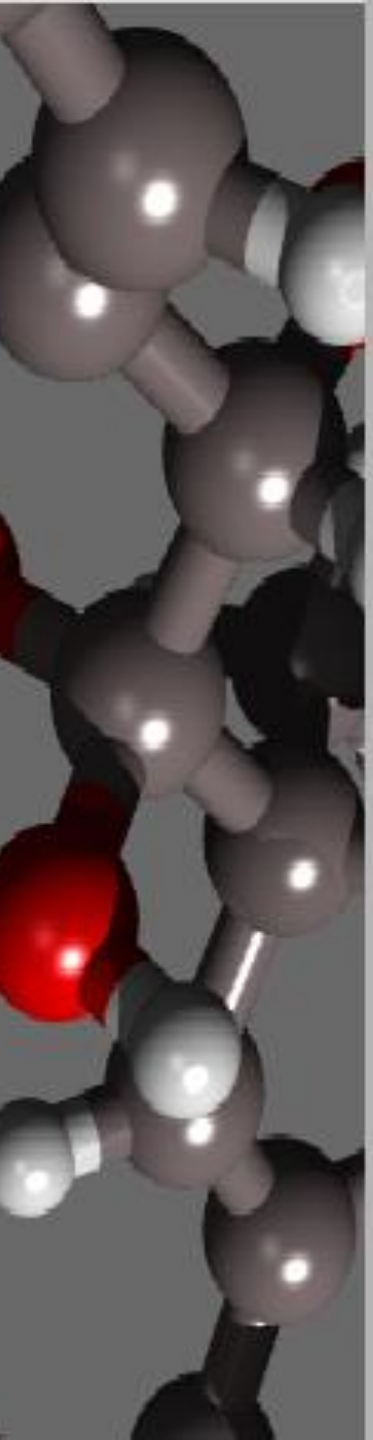
- مركبات هذه المجموعة معروفة منذ أقدم العصور.

- ولقد أُطْلِقَ عليها في عام يميم يم م اسم مولدات الأملاح halogens لِيَصِفَ أحد خواص الكلور الفريدة في تلك الأيام من بين بقية العناصر حيث يستطيع التفاعل مباشرة مع الفلزات ليكون الأملاح.

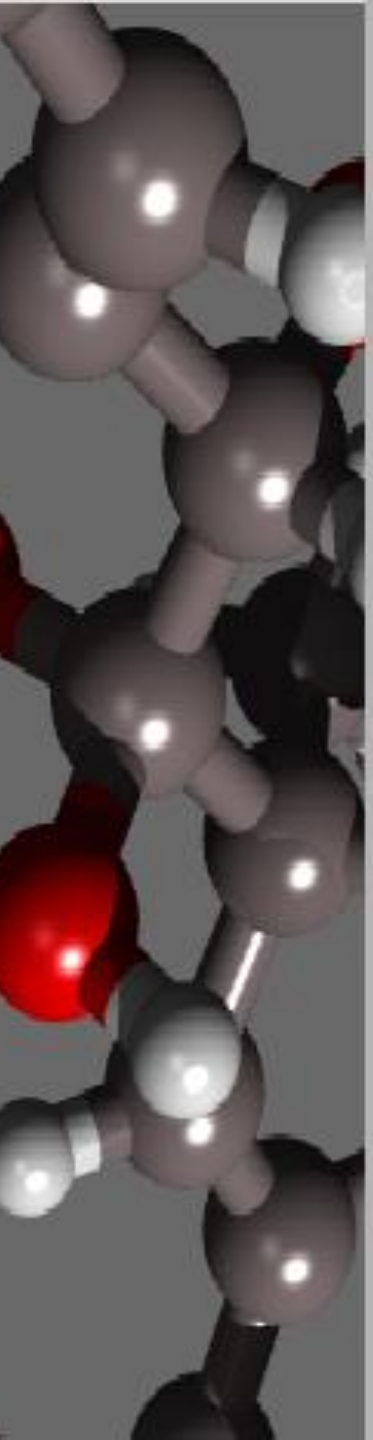
- ثم عُمِّمَ هذا الاسم على بقية العناصر



- بدأ تعامل الإنسان مع عناصر هذه المجموعة من خلال مركباتها.
- عُرِفَ ملح الطعام منذ أقدم العصور (ص كل NaCl).
- استخدمه الإنسان في تمليح الطعام ثم كمادة حافظة للأغذية وبالذات في عمل المخللات.



- لقد كان لجابر بن حيان باع طويل في دراسة خواص هذه المجموعة وتفاعلاتها.
- حضر حمض كلوريد الهيدروجين واستخدمه في كثير من تفاعلاته.
- مزج كلوريد الهيدروجين مع حمض النيتريك ليحضر حمضا جديدا اسماه الماء الملكي aqua regia.

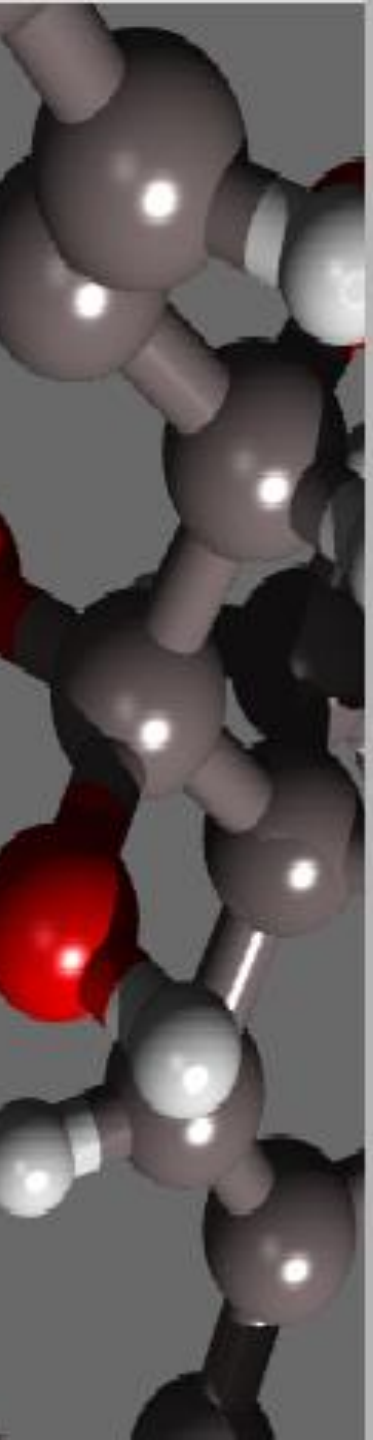


الخواص الطبيعية
Physical Properties

- رغم أن مركبات عناصر هذه المجموعة عُرِفَتْ منذ القِدَمْ إلا أن فصلها على صفتها العنصَرية لم يكن متاحا إلا حديثا.

- أول من تعرف على عنصر الكلور هو فان هِلمونْتْ J.B.Van Helmont عام بم□□يم.

- جاء بعده إسكيل C.W.Scheele عام بم□□يم ودرسه دراسة عملية مستأنية.

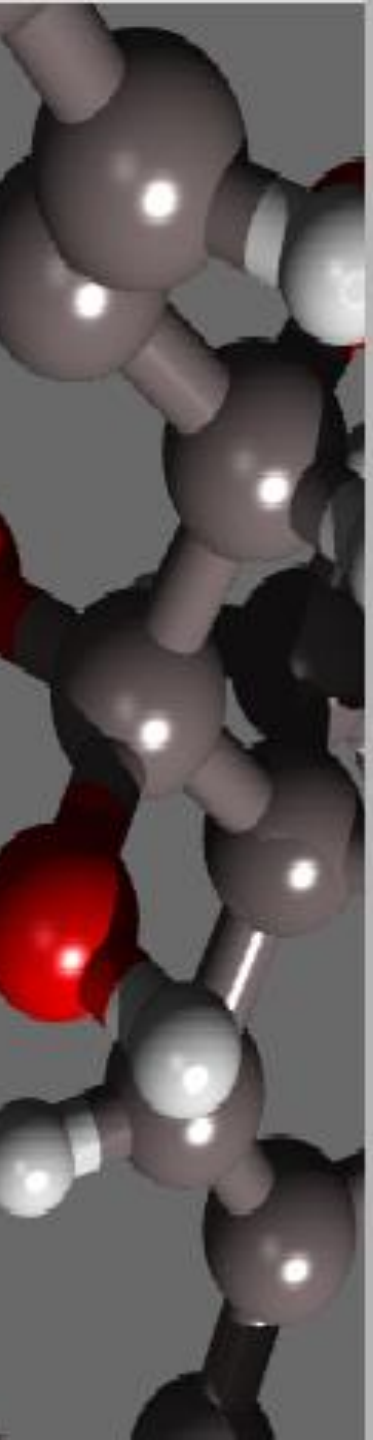


❖ ص كل + مم يدمم كب أ + من أمم + حرارة

← مم صمم كب أ + من كلمم + مم يدمم أ + كلمم

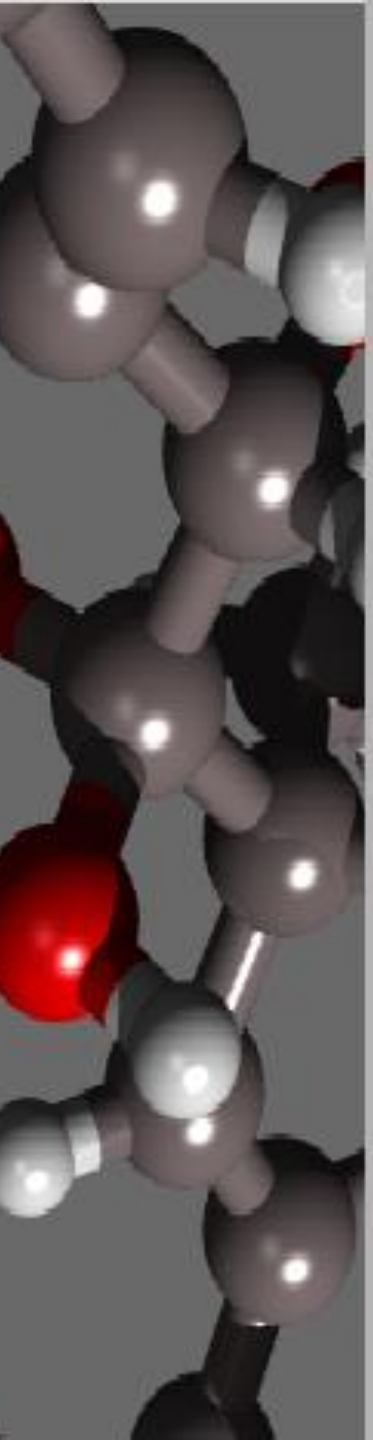
$$4\ NaCl + 2\ H_2SO_4 + MnO_2 + heat \rightarrow$$

$$2Na_2SO_4 + MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

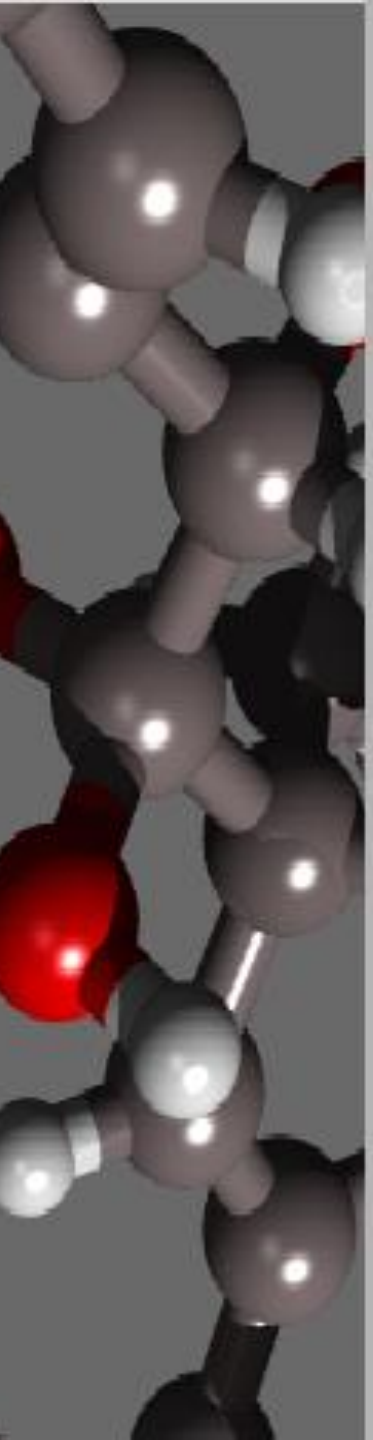


الخواص الكيميائية
Chemical Properties

- جميع عناصر هذه المجموعة ثنائية الذرة بما ذي ذلك اليود.
- اليود صلب وترابطه تساهمي ويحتوي على يمم ، I_2 كجزيء مستقل.
- ذلك لأن قوى فاندرفالز ما بين الجزيئات كبيرة كنتيجة حتمية لكبر حجم الذرة وزيادة كثافة السحابة الكهيربية التي ترفع من قدرته على الاستقطاب.
- إذن فاليود ليس فلزا وهذا خلاف جيرانه في المجموعات السابقة (ثل ، إث ، ق ، إن ، In , Sn , Sb , Te) لأن جهد الإبعاد لعناصر المجموعة السابعة عشرة عموما عال الأمر الذي يعوق ظاهرة الفلزية.



- جهد الإبعاد لهذه المجموعة عال جدا فيما إذا قورن بالمجموعات السابقة.
- ذلك لتأثير شحنة النواة المتزايدة.
- يرى عناصر هذه المجموعة أنه من الأسهل عليهم اكتساب كهيرب للوصول إلى تركيب أقرب غاز نبيل (حالة الاستقرار) عن فقد كهيرب والابتعاد درجة عن تركيب أقرب غاز نبيل.



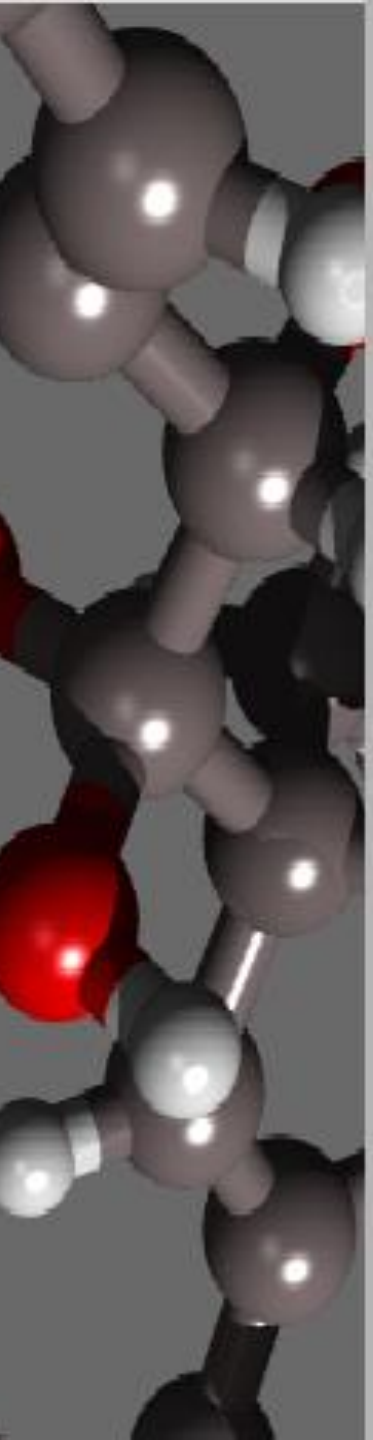
- إن الدالف +يم صعب المنال لهذه المجموعة ولا يمكن وجوده كدالف مستقل في الجوامد الكهربية ionic solids لأن الطاقة الشبكية لا تستطيع تعويض الطاقة المطلوبة لجهد الإبعاد.

- وجد أن بر$^+$ ، ي$^+$ I^+ , Br^+ لها وجود.

- في حالة تكوينهما متراكبات مع جزيئات مانحة للكهيربات donor molecules ، مثل:
- [ي(باي بِريديل)$_{مم}$]$^+$، [بر (كينولين)$_{مم}$]$^+$

- $[I(\text{ bipyridyl})_2]^+$ and $[Br(\text{ quinoline})_2]^+$ وكليهما له وجود في الجوامد الكهربية.

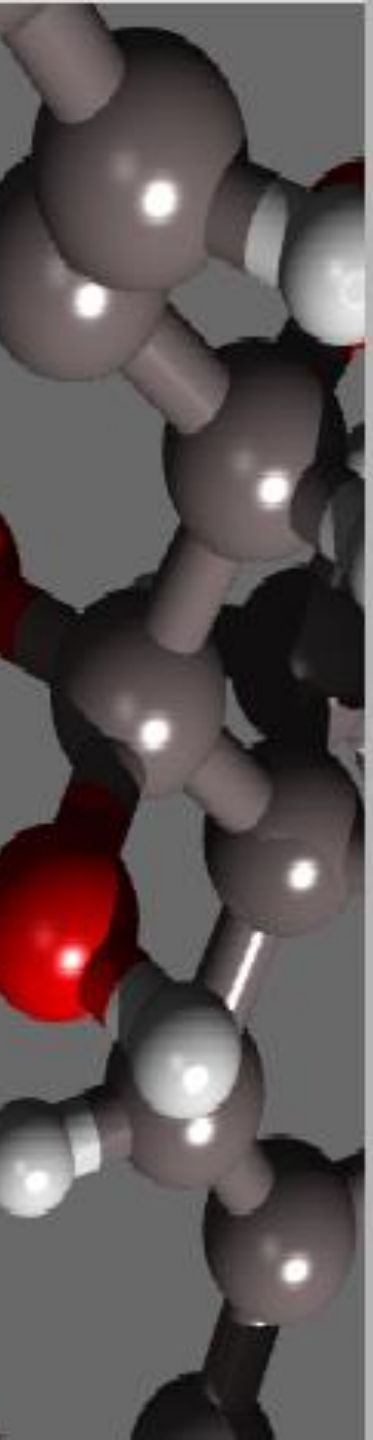
- أما الفلور والكلور فلا يكونان دوالف موجبة وذلك لارتفاع جهد الإبعاد.



- جميع عناصر هذه المجموعة تستطيع تكوين الدالف السالب –يم anion.

- ذلك لارتفاع السالبية الكهربية والشراهة الكهربية لها.

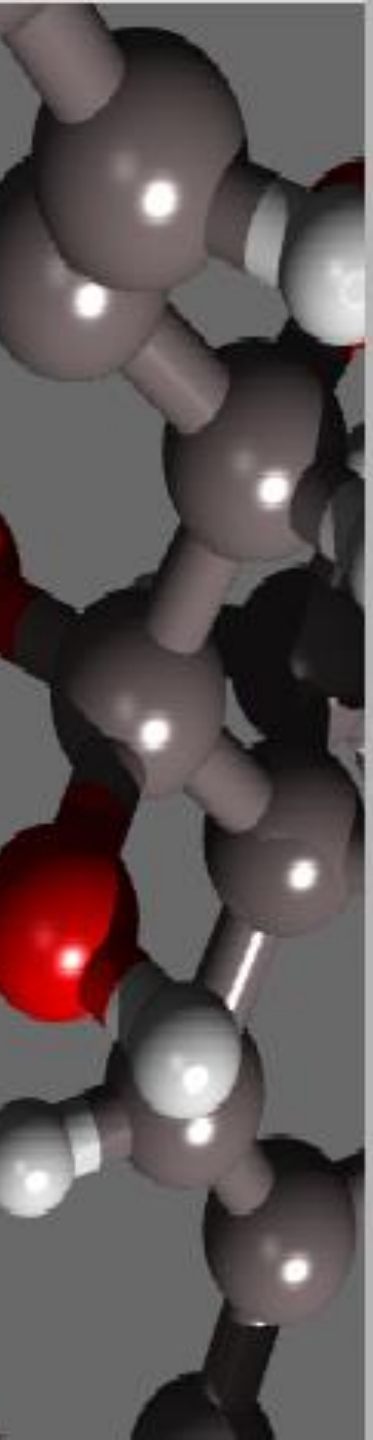
- جميعها أيضا (ما عدا الفلور الذي لا يستطيع الارتفاع بأكسدته لأعلا من الصفر (–يم ، صفر)) فإنها تستطيع تحقيق حالات الأكسدة –يم ، صفر ، +يم ، +□ ، +ين ، +□.



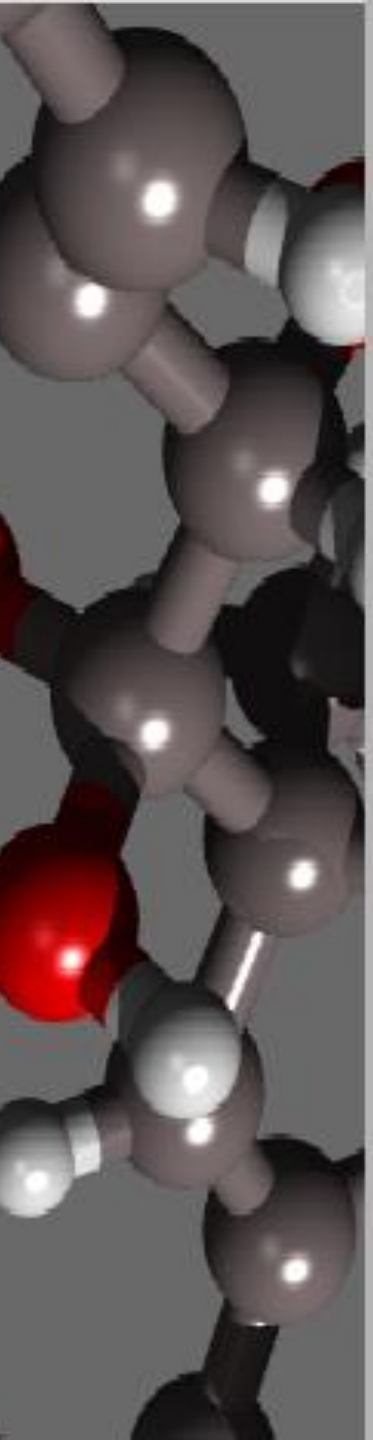
- لو رجعنا إلى حالة الدرك للتوزيع الكهيربي لهذه العناصر لوجدنا أنه عبارة عن:
- ن س^{2} ن ب^{2} ن ب^{2} ن ب^{1} $ns^2\ np^2\ np^2\ np^1$

- لو رقي أحد كهيربات ألفلك ب p إلى ألفلك د dلتحققت بذلك حالة الإثارة الأولى:
- ن س^{2} ن ب^{2} ن ب^{1} ن ب^{1} ن د^{1}
- $ns^2\ np^2\ np^1\ np^1nd^1$

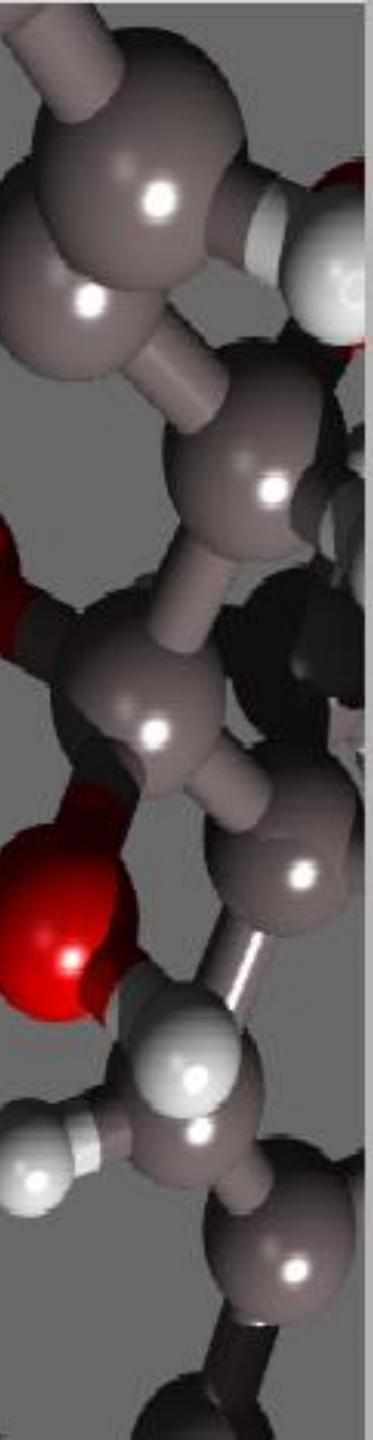
- لتعطي حالة الأكسدة +□.



- في حالة الإثارة الثانية يرقى أحد الكهيربات من ألفلك ب p إلى ألفلك د d ليصل إلى حالة الأكسدة +3ين.
- ن س2 ن ب1 ن ب1 ن ب1 ن د1 ن د1
- $ns^2\ np^1\ np^1\ np^1nd^1\ nd^1$



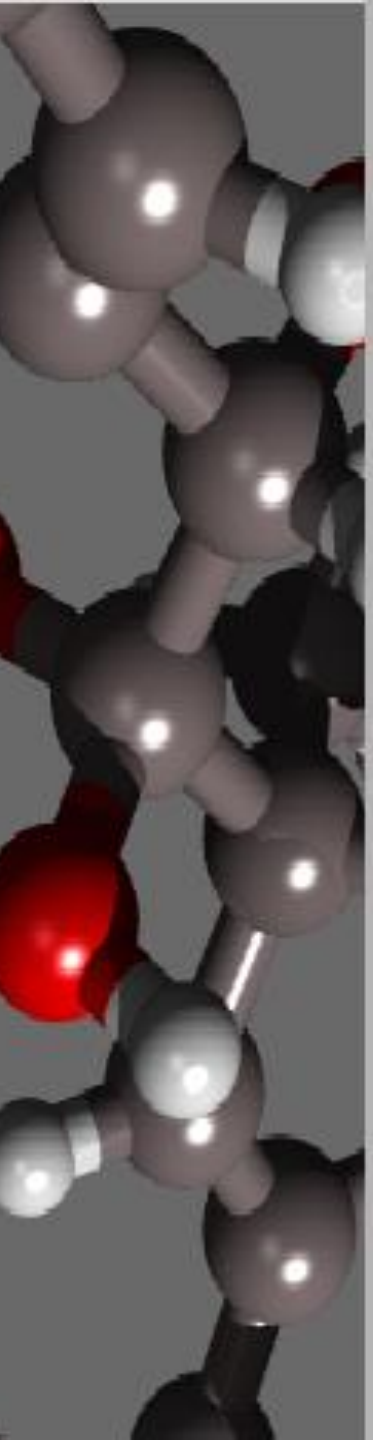
- أخيرا فإن حالة الأكسدة +□ يكون التوزيع الكهيربي فيها:
- ن س يم ن ب يم ن ب يم ن د يم ن د يم ن د يم
- $ns^1\ np^1\ np^1\ np^1\ nd^1\ nd^1\ nd^1$
- هنا يجب ملاحظة أن جميع عناصرهذه المجموعة تستطيع تحقيق حالات الإثارة الثلاث هذه عدا الفلور، وذلك لعدم توفر ألفلك د d لديه.



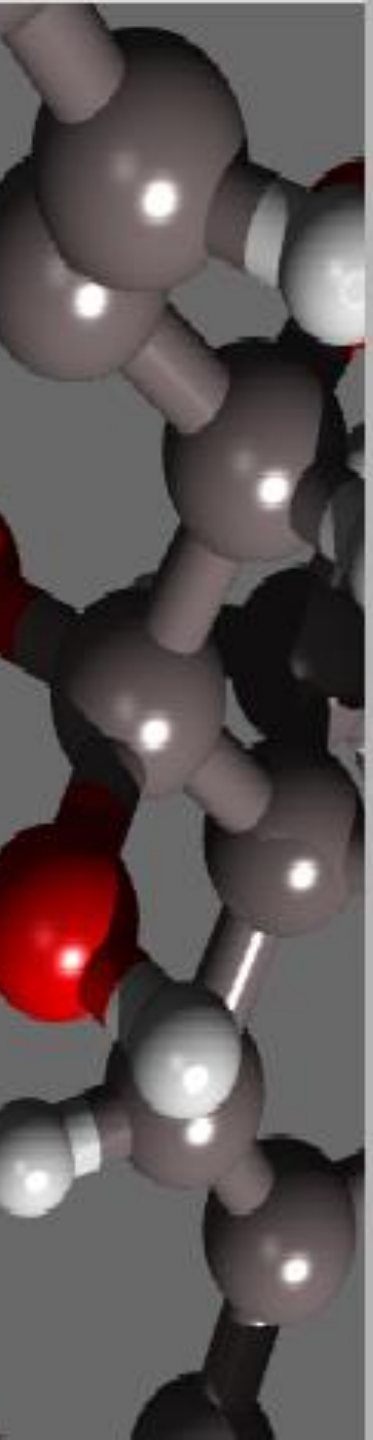
- الفلور ذو فعالية عالية ولكن لماذا؟

- جميع عناصر هذه المجموعة ثنائية الذرة إذن يجب كسر الرابطة العنصرية ع – ع ، E-E قبل الشروع في الدخول في أي تفاعل.

- إذن يجب أن ننظر إلى طاقة هذه الرابطة بعين الإعتبار.

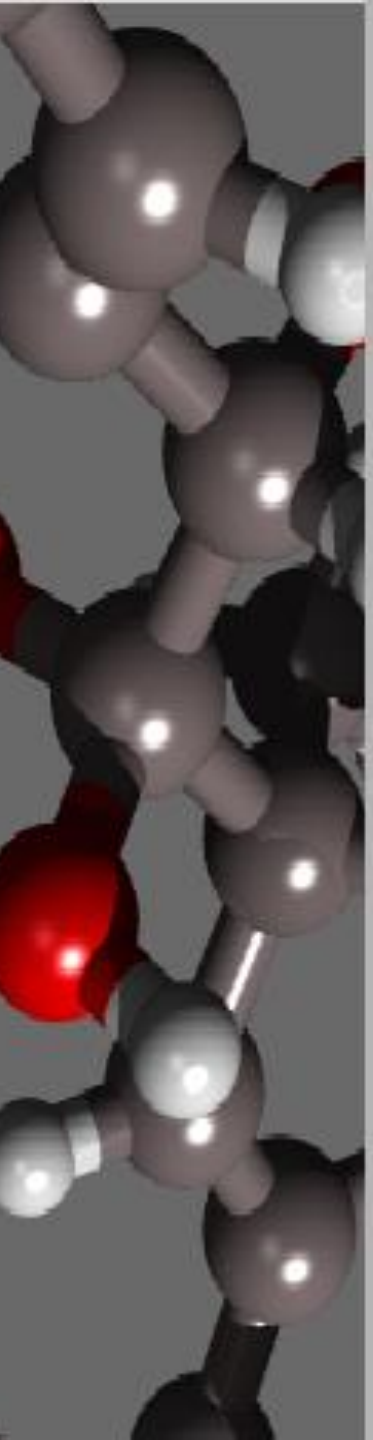


- نلاحظ أن طاقة كسر الرابطة فل – فل ، F-F تقريبا مساوية لطاقة آخر عنصر في المجموعة.
- طاقة كسر الرابطة تقل كلما اتجهنا إلى أسفل المجموعة.
- شذ عن هذه القاعدة الفلور وحده بينما بقية العناصر تنطبق عليها القاعدة انطباقا تاما.
- هذا أمر طبيعي حيث أن قدرة ألفلك ب p على الترابط تقل في هذا الاتجاه:
- □ب – □ب □ □ب – □ب □ين ب –ين ب
- 3p-3p > 4p-4p > 5p-5p.



الجدول ٣ : طاقة روابط عناصر المجموعة السابعة عشرة

العنصر	الطاقة (كيلو سعر / جزيء)
فل٢ F_2	٣٧,٧٦
كل٢ Cl_2	٥٧,٨٤
بر٢ Br_2	٤٦,١٣
ي٢ I_2	٣٦,١٠

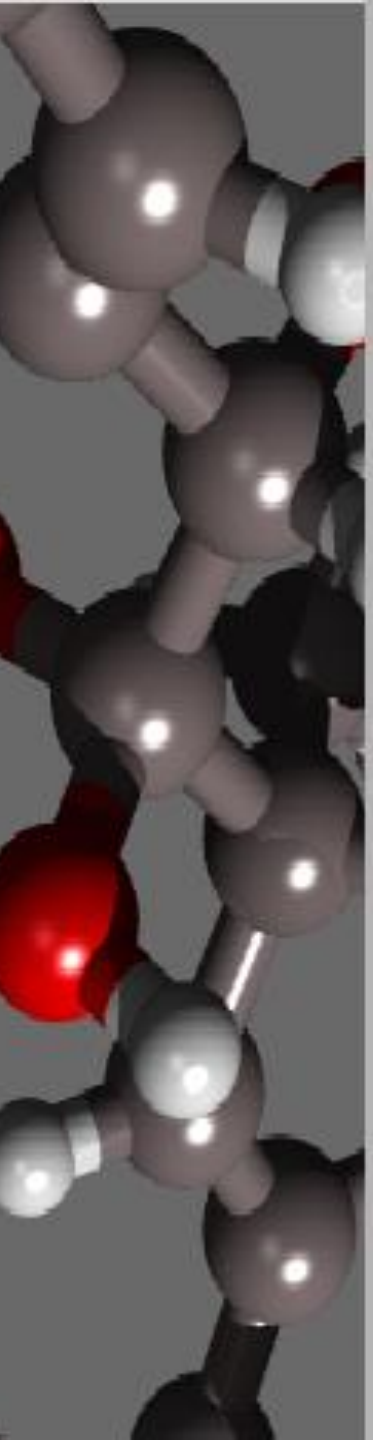


- الفلور أصغر عناصر هذه المجموعة حجما ويحمل عبء ست أزواج من الكهيربات مثله في ذلك مثل اليود الذي يبلغ حجمه ضعف حجم الفلور تقريبا.

- إذن نتوقع وجود تنافر كبير جدا بين أزواج كهيربات ذرتي الفلور مما ينتج عنه ضعف الرابطة فل – فل ، F- F وسهولة كسرها.

- والعامل الثاني أن الفلور أعلا سالبية كهربية وشراهة كهربية من بين جميع عناصر الجدول الدوري مما يعطيه اندفاعا هائلا تجاه التفاعل.

- يتفاعل الفلور مع جميع عناصر الجدول الدوري فيما عدا النيون والآرجون.

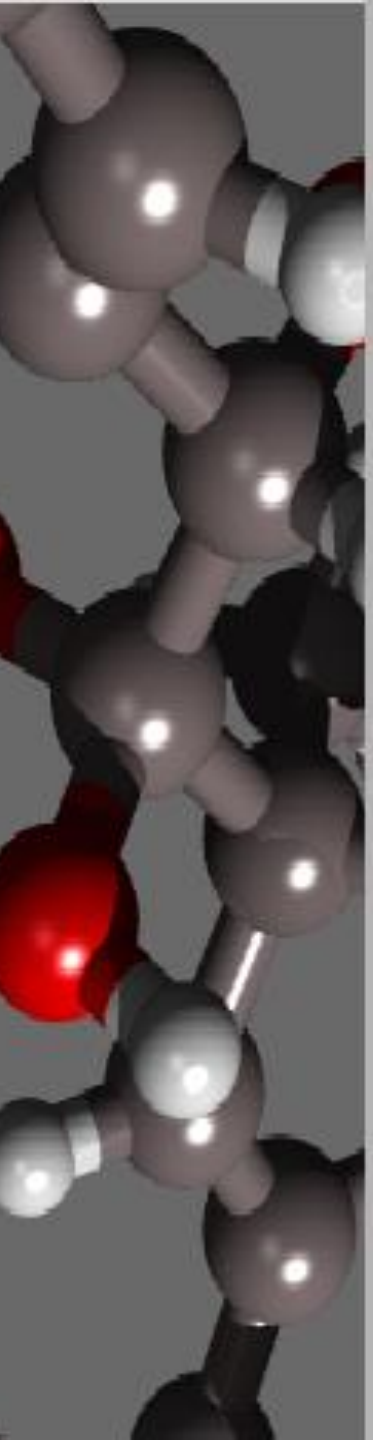


هيدروجينيات المجموعة السابعة عشر

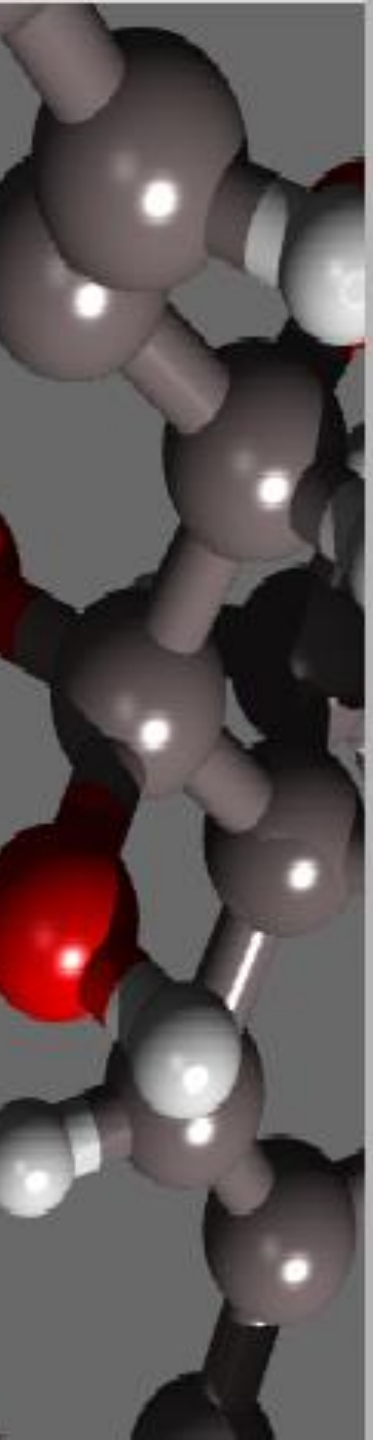
- درجة غليان فلوريد الهيدروجين عالية نسبيا وذلك نظرا لوجود الرابطة الهيدروجينية لسائل يد فل ، HF.

- بقية عناصر المجموعة لا يَحْذون حَذْو الفلور في هذا الاتجاه فدرجة غليانهم منخفضة.

- الرابطة الهيدروجية لبقية عناصر المجموعة ليست مهة.



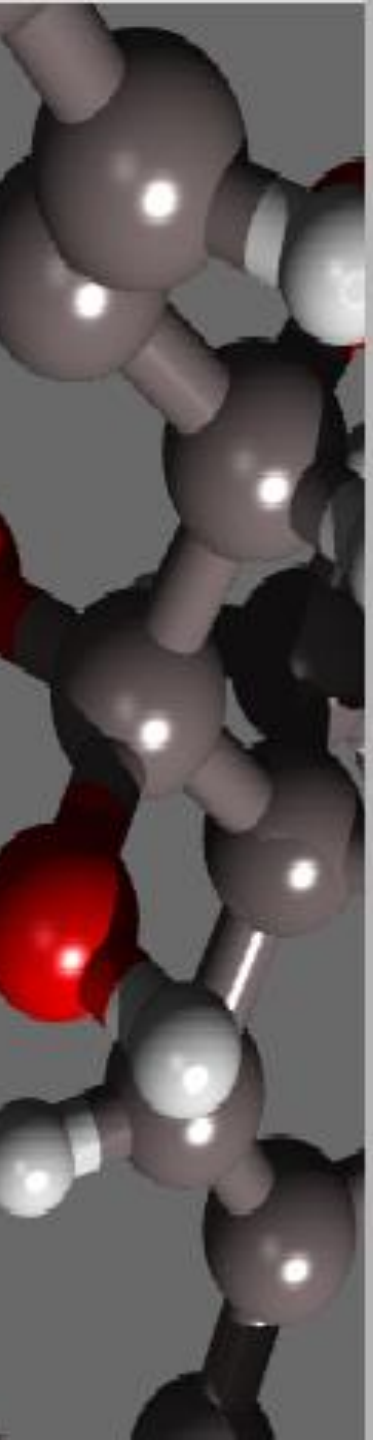
- درجة غليان فلوريد الهيدروجين ين,تميم مْ فقط.
- السؤال الآن كيف يمكننا تفسير هذه الظاهرة ؟
- يبدو أن هناك ثلاث معايير جديدة خلافا لمعيار السالبية الكهربية.



- الرابطة الهيدروجينية تنشأ نتيجة لوجود رابطة مستقطبة أصلا ع$^{-}$ – يد$^{+}$ ، E^{-}-H^{+}.

- هذا الهيدروجين المستقطب (عليه شِحنة موجبة بسيطة) يستطيع بموجبها أن يُكَوِّنْ رابطة هيدروجينة.

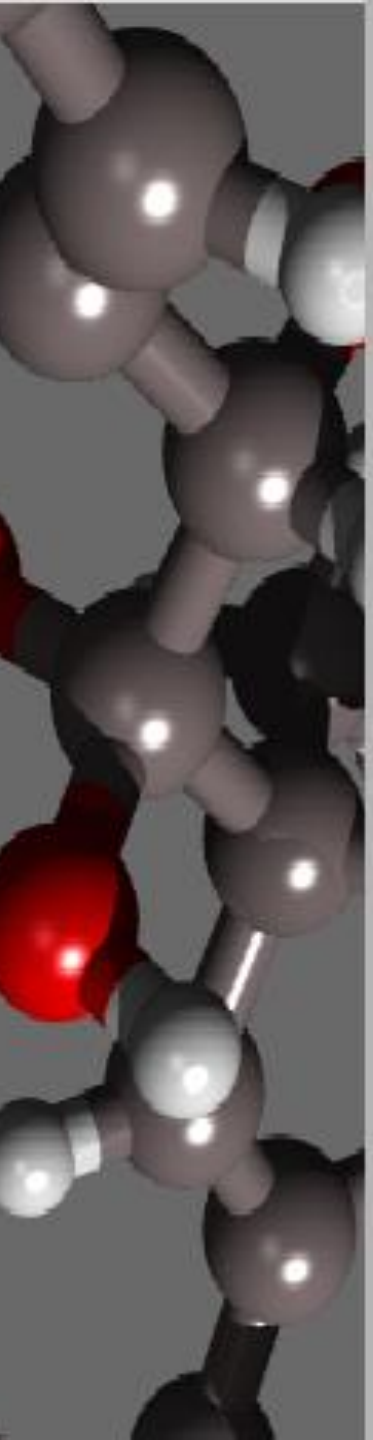
- يجب أن يكون ع ، E له على الأقل زوجين من الكهيربات حرة وعلى استعداد بإتاحة الفرصة للهيدروجين المستقطب للاقتراب منهما أو بمعنى آخر تكوين رابطة إعطائية donor bond.



- النيتروجين بجزيء النشادر (ن يد$_3$ ، NH_3)له زوجين من الكهيربات حرة.

- الأكسجين له بجزيء الماء (يد$_2$ أ ، H_2O) أربع أزواج من الكهيربات حرة ولكن درجة غليانه أعلا من درجة غليان النشادر.

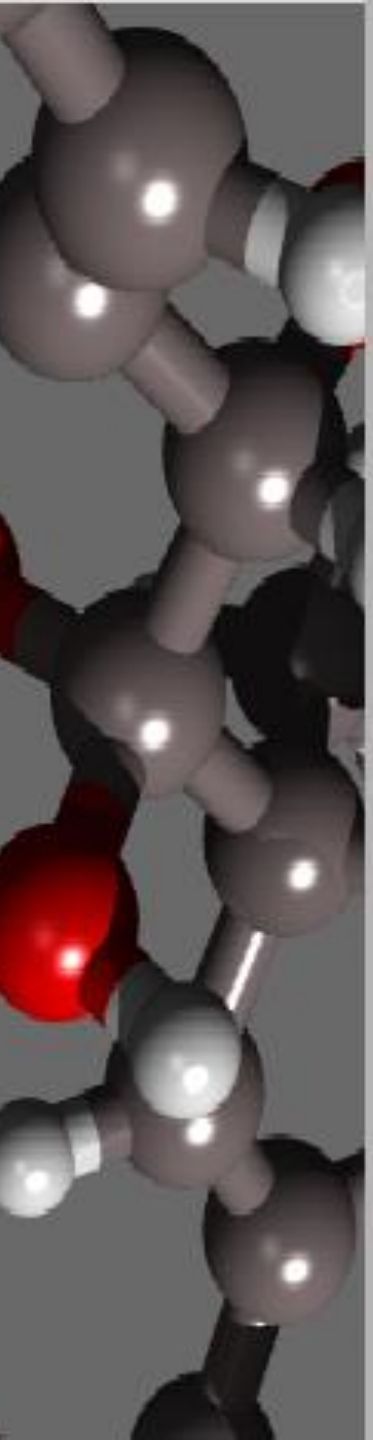
- يُكَوِّنْ الأكسجين فى جزيء الماء رابطتين هيدروجنيتين ، بينما يكون النشادر رابطة واحده.



- الفلور يمتلك ستة أزواج من الكهيربات حرة ويأبى إلا أن تكون درجة غليان يد فل HF أقل من الماء بكثير.

- إذن في الأمر سر !

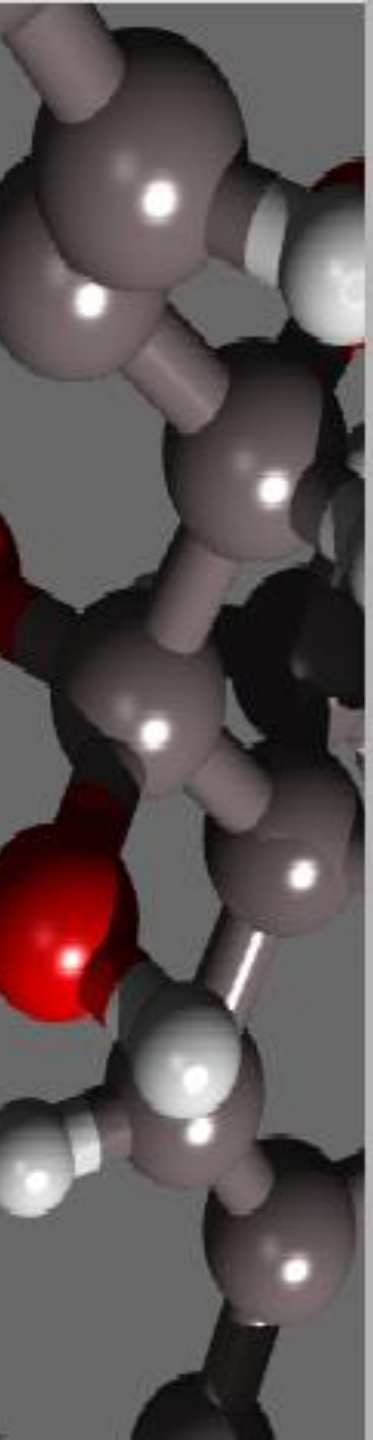
- الفلور اتخذ من سالبيته الكهربية العالية التي لا يصل إليها أي عنصر من عناصر الجدول الدوري قوة وفرض على أزواجه الحرة أن تقترب منه بشدة وتبقى تحت كنفه ولا تساهم فى تكوين رابطة هيدروجينية.



- بقية عناصر المجموعة ليس لها في هذا المضمار باع كبير.

- لو أخذنا العنصر الذي يلي الفلور مباشرة وهو الكلور والذي يتمتع بسالبية كهربية عالية تفوق سالبية النيتروجين نجد أنه بسبب كبر حجم ذرته تصبح أزواجه الحرة منتشرة وغير مركزة لذا يصعب على ذرة الهيدروجين المستقطبة للجزيء المجاور التفاعل معها وتكوين رابطة هيدروجينية.

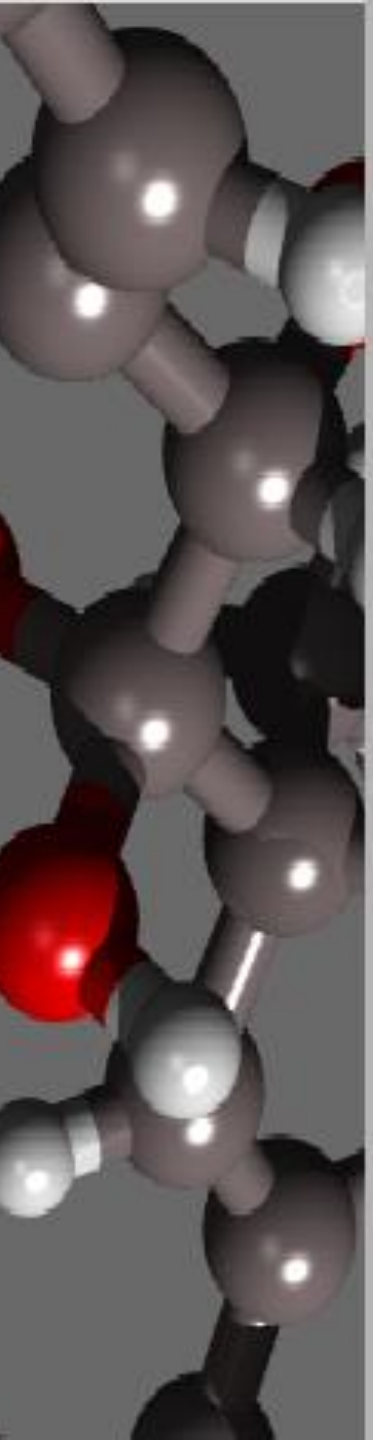
- إذن فالرابطة الهيدروجينية ليست مجرد اتصال كهربي ساكن electrostatic attraction وإنما هي ضرب من ضروب الرابطة الإعطائية.



❖يبدو واضحا من المعطيات سالفة الذكر أن المركبات الهيدروجينية لعناصر هذه المجموعة لا تقوم بدور قواعد لويس (كنتيجة للسالبية الكهربية العالية) وإنما كأحماض هيدروجينية.

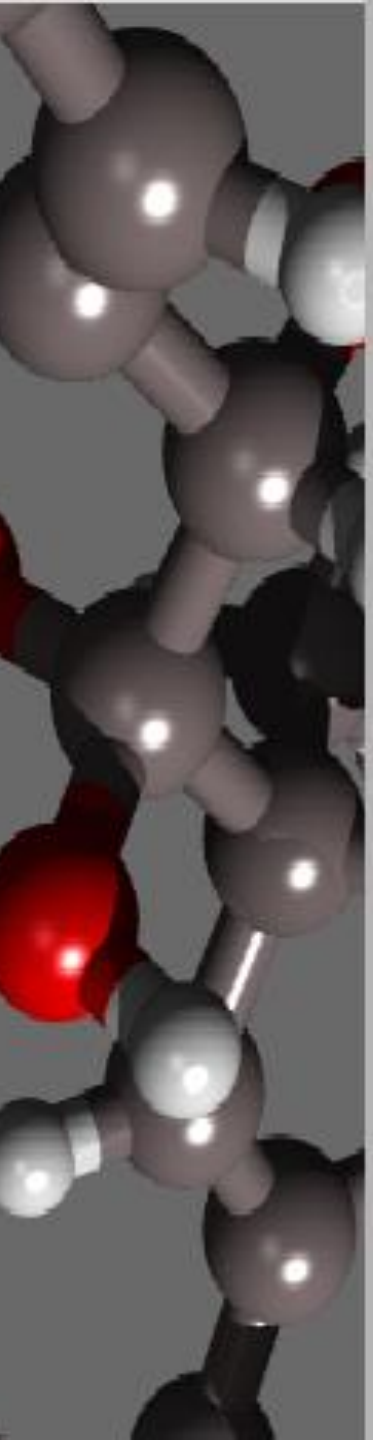
❖يد كل + يدمم أ ← يد أ$^{+}$ (مائي) + كل$^{-}$ (مائي)

❖$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$

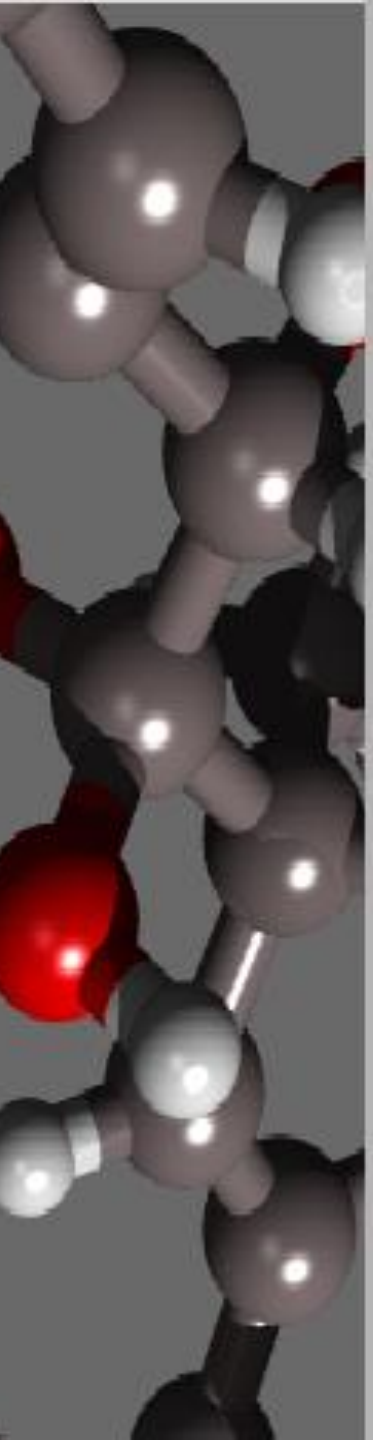


الدور الحيوي
Biological Role

- بعض مولدات الأملاح لها دور حيوي مهم.
- الفلور والكلور واليود لهم دور حيوي فعال.
- بعضها ما هو سام وليس له دور حيوي مثل البروم.
- آخِرُ عناصرها مشع وخطر ولكنه لا يوجد إلا في المجالات النووية أو معاهد البحوث العلمية.



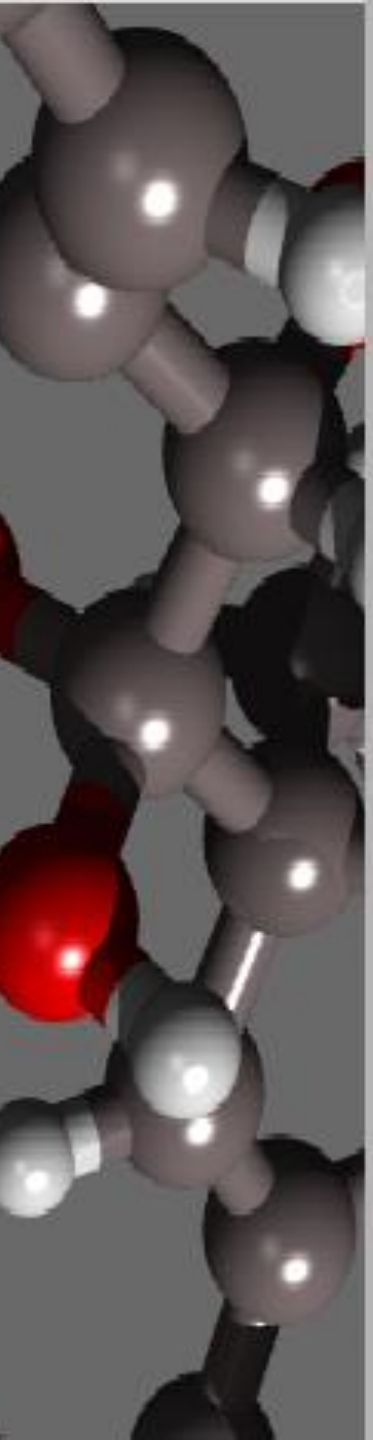
- للفلور دور حيوي وهام على هيئة فل$^{-}$، F^{-}.
- عند إضافة قدر بسيط منه (يم جزء فى المليون) إلى مياه الشرب يساعد على منع تسوس الأسنان.
- إذا زاد تركيزه فيها أدى إلى تلف الأسنان.
- يعتبر ملحه ص فل NaF ساما إذا وصل إلى جوف الإنسان جرعة منه لا تزيد عن بمين‌مم ملجم ، أما إذا زادت عن ذلك (بن جم فما فوق) فتكون حينئذ مميتة.
- وغاز الفلور يسبب التآكل للأشياء التي يقع عليها حتى عند تراكيزه البسيطة ويسبب إثارة العينين والرئة عند استنشاقه
- كما أن الفلوريدات الفلزية سامة جدا وتفوق سميتها الفلوريدات العضوية.



- الكلوريد مهم جدا لكثير من العمليات الحيوية ولحمض كلوريد الهيدروجين أهمية قصوى في حفظ الأس الهيدروجيني بالمعدة عند معدله المطلوب.

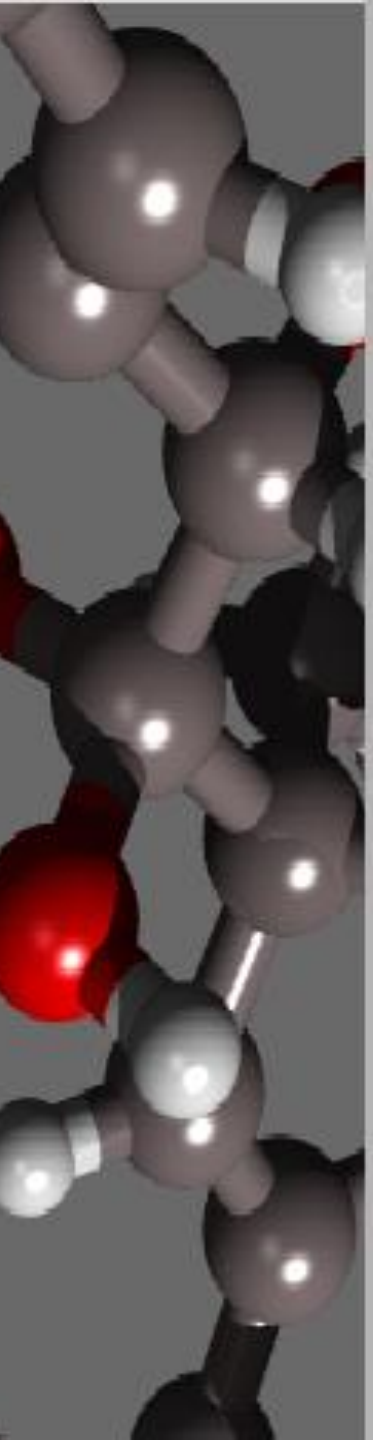
- يعزى ضعف نمو الأطفال إلى نقص في الكلوريد.

- ودالف الكلور كل$^-$ Cl^- ليست له سمية وإنما السمية تكمن في القوى المؤكسدة للكلور نفسه كلمم Cl_2

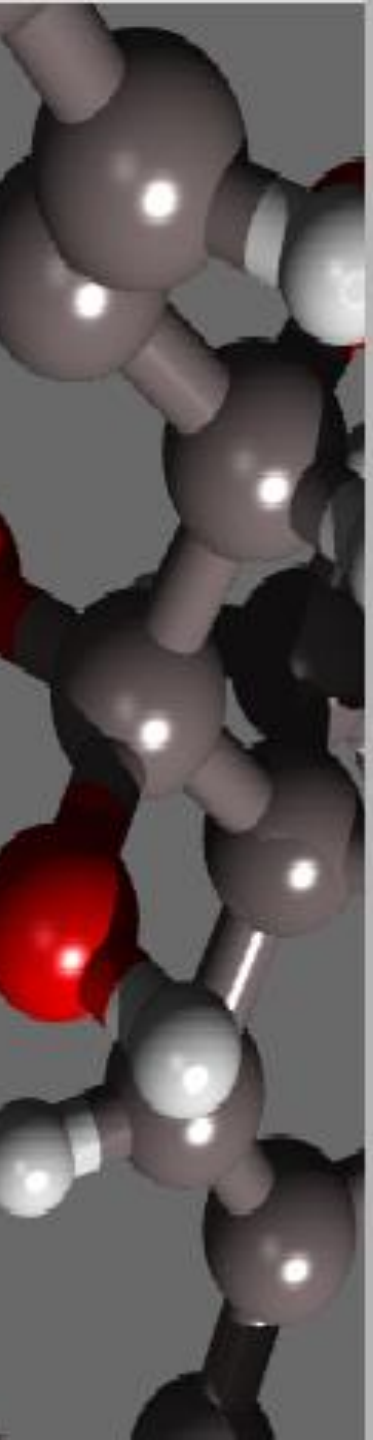


❖كل أ- ClO^- ، كل أ- Cl_3^- .

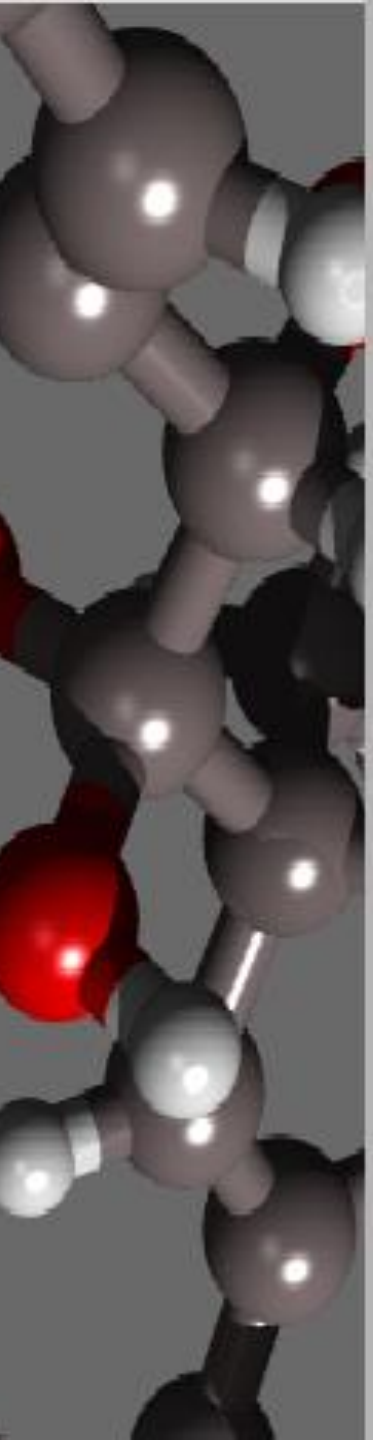
❖لغاز الكلور كلم Cl_2 تأثير قوي على العينين والرئتين إذا ما وصل تركيزه إلى ج ف م ، وإذا وصل تركيزه في الهواء المستنشق إلى ين يم ج ف م تسبب في اختقان في الحلق، أما إذا ارتفع إلى بمبين ج ف م فيكون مميتا خلال خمس دقائق.



- ليس للبروم أي دور حيوي.
- سام جدا في حالته العنصرية وله خاصية التآكل.
- له تأثير مباشرعلى العينين والرئتين.
- يؤدي إلى الإكتئاب وفقد للوزن.
- مركباته التي تحتوي على بر$^{-}$، Br^{-} فإن جم منه لها سمية بالغة وإذا زادت كميته عن ذلك أدى إلى الوفاة.



- يوجد اليود في الطبيعة على هيئة ي⁻، I⁻.
- لا يعتبر ساما ويحتاجه الجسم بكميات بسيطة.
- نقصه يؤدي إلى تضخم الغدة الدرقية.
- تعالج بعض حالات أمراض الغدة الدرقية بتشعيعها بنظير اليود المشع (يم يمي ، I^{131}).
- أما اليود في صورته العنصرية يمم ، I_2 فهو سام مَثَلهُ في ذلك مثل الكلور والبروم وأبخرته تثير العينين والرئتين.

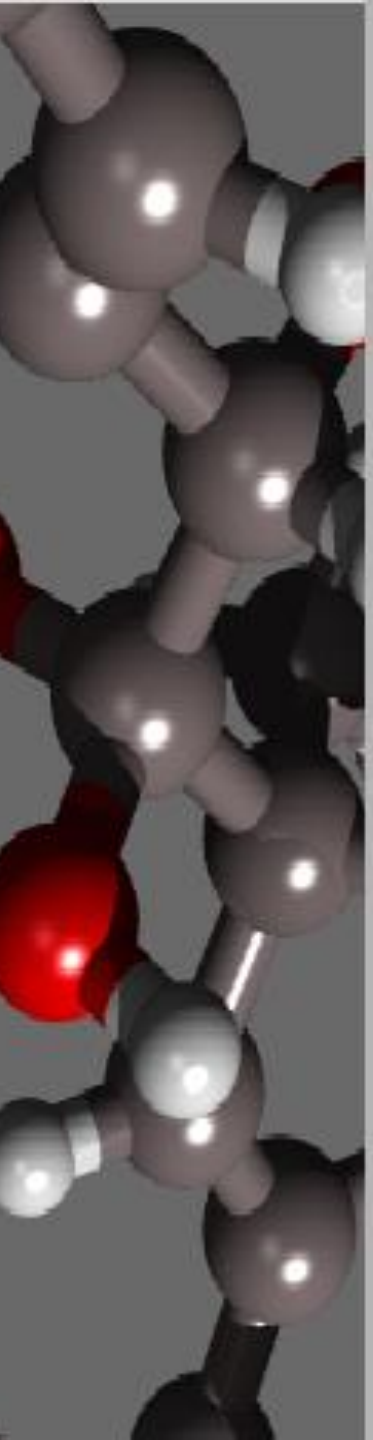


ملخص المجموعة السابعة عشرة

Summary of Group 17

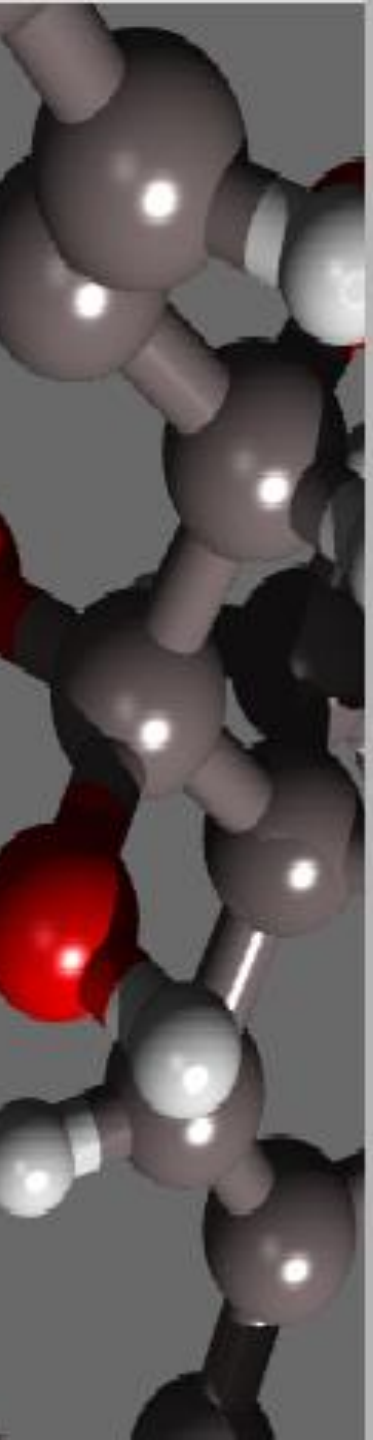
- جميع عناصر هذه المجموعة لا فلزات.
- جميعها متشابهة في خواصها عدا الفلور فإنه يشذ نتيجة لسالبيته الكهربية العالية وصغرحجمه.
- لا يعرف الفلور في حالات الأكسدة الموجبة.
- ي فل IF_7 معروف أما كل فل ClF_7 فغير معروف وذلك لأن حجم ذرة اليود أكبرمن الكلور.

أ.د. عمر بن علي الزين



- للفلور فاعلية كبيرة تفوق بقية عناصر المجموعة.
- يد فل HF حمض ضعيف في الوسط المائي ودرجة غليانه عالية نسبيا نظراً لوجود الرابطة الهيدروجينية .
- ي فل IF_3 ، معروف بينما فل ي FI_3 ، غير معروف وذلك نظرا لكبر الذرة المركزية في الأول وصغرها في الثاني .

- الرابطة ي – فل I-F أقوى من كل – فل Cl-F بر – فل Br-F وذلك نظرا للفرق الكبير في السالبية الكهربية بين اليود والفلور.



- يI_3^- أكثر ثباتا من كلCl_3^- وذلك لفاعلية الاستقطاب الكبيرة لليود وقدرته على تحقيق حالة الأكسدة +يم.
- ، أما فلF_3^- فغير معروف.
- الفلور والكلور واليود دور مهم فى حياتنا.
- البورم سام وليس له دور حيوي.
- أما الاستاتاين فعنصر مشع وخطير.