

## عنصرهای گروه VIIA

هالوژنها گروه VIIA را در جدول تناوبی عناصر تشکیل می‌دهند و این گروه شامل فلوئور، کلر،

برم، ید و استاتین است (جدول 1).

جدول (1): پاره‌ای از ویژگیهای عنصرهای گروه VIIA

ید	برم	کلر	فلوئور	
53	35	17	9	عدد اتمی
				حالت فیزیکی در دمای $20^{\circ}\text{C}$ گاز زرد کمرنگ گاز سبز کمرنگ مایع قرمز قهوه‌ای جامد سیاه
-7	-101	-220		دمای ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )
114				
184	59	-34	-188	دمای جوش ( $^{\circ}\text{C}$ )
1/19	0/91	0/69		شعاع اتمی ( $\text{\AA}$ )
1/38				
1/82	1/67	1/19		شعاع یونی $X^{-}$ ( $\text{\AA}$ )
2/06				
1140	1255	1681		انرژی نخستین یونش ( $\text{kJ/mol}$ )
1009				
				$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}$
-295	-324	-349	-328	انرژی الکترونخواهی ( $\text{kJ/mol}$ )
				$X(g) + e^{-} \rightarrow X^{-}(g)$

1/07	1/36	2/87	پتانسیل الکترودی استاندارد (V)
0/53			$X_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2X^-(aq)$
195	240	160	انرژی تفکیک پیوند X-X (kJ/mol)
150			$X_2(g) \rightarrow 2X(g)$

در جدول تناوبی، هالوژنها واکنش پذیرترین عنصرهای نافلزی هستند. این عناصر برخلاف عنصرهای گروههای IA و IIA جدول تناوبی که کاهنده قوی به شمار می آیند، اکسیدکننده های قوی می باشند. در مقابل عنصرهای گروه IA (فلزهای قلیایی) که تنها حالت اکسایش +1 و عنصرهای گروه IIA (فلزهای قلیایی خاکی) که تنها عدد اکسایش +2 را اختیار می کنند، همه هالوژنها در ترکیبهای خود حالت اکسایش -1 دارند. همچنین، این عناصر به استثنای فلوئور حالت های اکسایش +1، +3، +5 و +7 را نیز در ترکیبهای خود نشان می دهند.

هالوژنها از نظر خواص شیمیایی تشابه زیادی به یکدیگر دارند. این تشابه خواص به طور عمده مربوط به داشتن آرایش الکترونی یکسان در لایه ظرفیت اتمهای این عناصر است ( $ns^2np^5$ ).

### وجود در طبیعت

هالوژنها به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارند. در واقع، واکنش پذیری فلوئور به اندازه ای زیاد است که پنبه نسوز، آب و تراشه های سیلیسیم در تماس با آن مشتعل می شوند و با عنصرهای گاز نجیب

مانند کریپتون  $Kr$ ، زنون  $Xe$ ، و رادون  $Rn$ ، که زمانی تصور می‌شد بی‌اثر باشند، ترکیب‌های شیمیایی می‌دهند.

کلر به طور مستقیم با تمام عناصرها بجز کربن، نیتروژن، اکسیژن و گازهای نجیب ترکیب می‌شود. در نتیجه، هالوژنها در طبیعت همواره به صورت ترکیب با فلزها یافت می‌شوند. آخرین عنصر این گروه که استاتین نام دارد، عنصری پرتوزا و بسیار ناپایدار است و در طبیعت یافت نمی‌شود و نیم عمر پایدارترین ایزوتوپ آن،  $^{210}_{85}At$ ، 8/3 ساعت است.

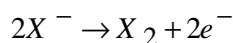
فلوئور و کلر از سایر هالوژنها فراوانترند. از ترکیب‌های طبیعی فلوئور می‌توان فلوئوریت،  $CaF_2$ ، و کریولیت،  $Na_3AlF_6$ ، را نام برد. متداولترین ترکیب طبیعی کلر، سدیم کلرید،  $NaCl$  است که در آب دریا و در معادن سنگ نمک وجود دارد. برمیدها و یدیدها به مقدار کمتری یافت می‌شوند. غلظت برمید در آب دریا حدود 70 قسمت در یک میلیون قسمت وزنی آب دریا (70ppm) است. با این همه، استخراج برم از آب شور باز هم از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است.

یدید حتی از برمید کمیابتر است. آب دریا مقدار ناچیزی یدید دارد (0/05 قسمت در یک میلیون قسمت وزنی)، اما جلبک‌های دریایی یدید را از آب دریا گرفته، در خود تغلیظ می‌کنند، به طوری که جلبک مرطوب و تازه تا 800 قسمت در یک میلیون قسمت ید را در خود ذخیره می‌کند. منبع اصلی ید، سدیم یدات ( $V$ )،  $NaIO_3$ ، است که در کشور شیلی یافت می‌شود و همراه با مقدار زیادی سدیم نیترات است.



## تهیه هالوژنها و کاربردهای آنها

هالوژنها معمولاً از اکسایش یون هالید بدست می آیند



فلوئور یک اکسیدکننده بسیار قوی است، به طوری که نمی توان یون فلوئورید را توسط

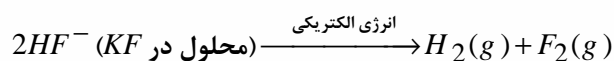
اکسیدکننده های شیمیایی نظیر سولفوریک اسید غلیظ، منگنز دی اکسید یا پتاسیم پرمنگنات اکسید

کرد. از این رو، فلوئور را در صنعت از راه الکترولیز تهیه می کنند. همچنین، الکترولیز را نمی توان در

محلول آبی انجام داد، زیرا به جای یون فلوئورید، آب اکسید می شود. حتی اگر در چنین فرایندی فلوئور

هم آزاد شود، بلافاصله با آب واکنش می دهد. محلول الکترولیت شامل پتاسیم فلوئورید حل شده در

هیدروژن فلوئورید مایع است. در این الکترولیز، هیدروژن در کاتد و فلوئور در آند آزاد می شود.

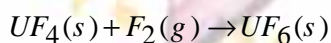
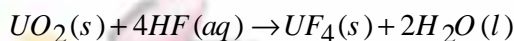


آند از جنس گرافیت و کاتد از جنس فولاد است. حدود 80٪ فلوئور برای ساخت میله های اورانیم

برای مصرف در نیروگاه های هسته ای به کار می رود. اورانیم (IV) اکسید با هیدروفلوئوریک اسید، اورانیم

(IV) فلوئورید می دهد. این فلوئورید را توسط گاز فلوئور به اورانیم (VI) فلوئورید که جامد سفید رنگ

فرار است، تبدیل می کنند



همچنین، از فلئور برای تهیه پلیمر تترا فلئورواتن  $(C_2F_4)_n$  (با نام تجاری تفلون) استفاده می‌شود.

تفلون از نظر شیمیایی بی‌اثر است و در برابر گرمای زیاد نیز مقاومت دارد؛ از این رو، آن را به عنوان

پوشش در ظرفهای خوراکی پزی به کار می‌برند.

واکنش‌پذیری سایر هالوژنها از فلئور کمتر است؛ از این رو، می‌توان آنها را در آزمایشگاه از

اکسایش هالید مربوط توسط اکسیدکننده‌هایی نظیر  $MnO_2$  یا  $KMnO_4$  تهیه کرد. تهیه کلر، برم و ید

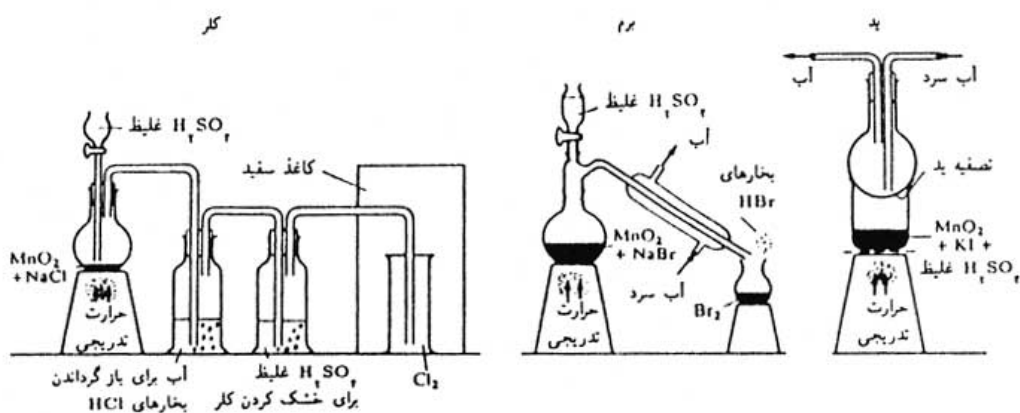
در مقیاس کم در شکل (A) نشان داده شده است. تهیه هالوژنها را باید در زیر هواکش انجام داد، زیرا

هالوژنها سمی هستند و هنگام کار کردن با این مواد باید دقت کرد. هر یک از هالوژنها از اکسایش یون

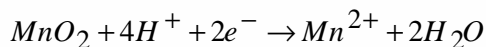
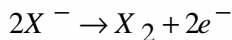
هالید توسط  $MnO_2$  در مجاورت سولفوریک اسید غلیظ تهیه می‌شوند. با توجه به اینکه حالت فیزیکی

هالوژنها متفاوت است، دستگاهی که برای تهیه آنها به کار برده می‌شود، از یک مورد به مورد دیگر

تفاوت دارد.



شکل (A): تهیه هالوژنهای کلر، برم و ید در آزمایشگاه

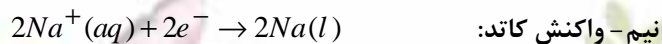
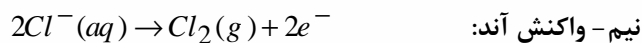


از واکنش هالید با سولفوریک اسید غلیظ همواره مقداری هیدروژن هالید آزاد می‌شود. مثلاً، گاز کلر با بخار هیدروژن کلرید همراه است. برای به دست آوردن گاز کلر خشک و خالص، ابتدا این مخلوط را از درون ظرف آب عبور می‌دهند تا  $HCl$  جذب آب شود. سپس گاز را از درون ظرف سولفوریک اسید غلیظ عبور می‌دهند تا با جذب رطوبت، گاز کلر خشک شود. گاز کلر چون از هوا سنگینتر است، در ته ظرف جمع می‌شود.

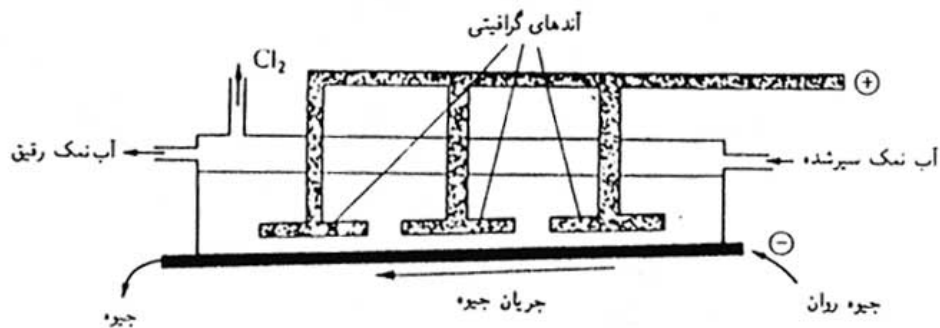
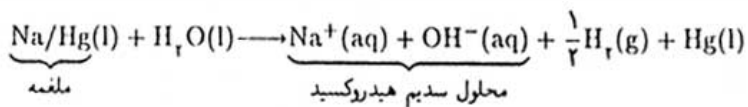
**تمرین.** چرا در پشت ظرفی که برای جمع‌آوری گاز کلر به کار برده می‌شود، یک صفحه کاغذ سفید رنگ قرار می‌دهند؟

برم نیز به بخار  $HBr$  آغشته است، اما چون برم در دمای  $59/5^{\circ}C$  و  $HBr$  در دمای  $-67/1^{\circ}C$  می‌جوشد؛ بنابراین، برم را می‌توان به وسیله تقطیر خالص کرد.

کلر را در صنعت از راه الکترولیز محلول آبی سدیم کلرید بدست می‌آورند (شکل B). در این فرایند از آند گرافیتی و کاتد جیوه‌ای استفاده می‌شود.



سدیم آزاد شده در کاتد جیوه حل شده، ملغمه تشکیل می‌دهد. این ملغمه را در سلول دیگری وارد می‌کنند. در این سلول، از واکنش سدیم با آب، هیدروژن و محلول سدیم هیدروکسید (سود سوزآور) بدست می‌آید

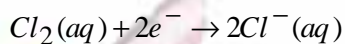


شکل (B): تهیه کلر از محلول آبی سدیم کلرید در صنعت

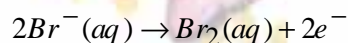
هر سه محصول این فرایند، هیدروژن، کلر و سود سوزآور، از نظر صنایع شیمیایی محصولات باارزشی هستند. جیوه را نیز مجدداً به سلول اول باز می‌گردانند. حدود 70٪ کلر تهیه شده برای تهیه مواد شیمیایی آلی مانند وینیل کلرید،  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ ، به کار برده می‌شود. سپس وینیل کلرید را به پلی‌وینیل کلرید (PVC)،  $(\text{CH}_2\text{CHCl})_n$ ، تبدیل می‌کنند. همچنین، کلر برای سفید کردن پارچه و خمیر کاغذ و برای ضدعفونی کردن آب آشامیدنی به کار می‌رود.

قدرت اکسیدکنندگی هالوژن‌ها از فلئور به سمت ید کاهش می‌یابد. به این ترتیب، کلر می‌تواند

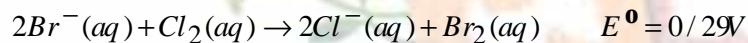
یون برمید را در محلول آبی به  $\text{Br}_2$  اکسید کند



$$E^0 = +1/36\text{V}$$



$$E^0 = -1/07\text{V}$$



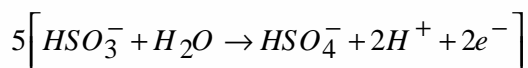
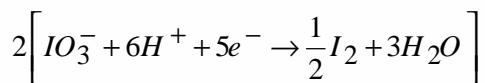
این روش تجارّتی تهیه برم از آب شور حاوی  $NaBr$  است. از برم برای ساختن ترکیب‌هایی مانند متیل

برمید،  $CH_3Br$ ، به عنوان آفت‌کش و نقره برمید برای فیلم عکاسی استفاده می‌شود.

برخلاف کلر و برم که معمولاً در حالت اکسایش 1- وجود دارند، ید در طبیعت در حالت اکسایش 5+ به

صورت سدیم یدات ( $V$ ) یافت می‌شود. از این‌رو، ید را از راه کاهش سدیم یدات ( $V$ ) توسط سدیم

هیدروژن سولفیت تهیه می‌کنند



ید برای تهیه مواد شیمیایی آلی و همچنین، تهیه نقره یدید برای فیلم‌های عکاسی مصرف

می‌شود. یون یدید برای تولید تیروکسین در غده تیروئید لازم است. کمبود یون یدید در رژیم غذایی به

ناراحتی گواتر منجر می‌شود.

### ساختار و خواص هالوژنها

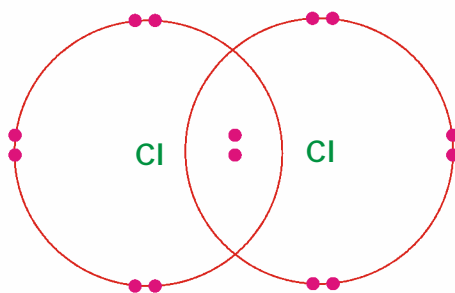
هالوژنها به صورت مولکولهای دو اتمی هستند. در این مولکولها، اتمهای هالوژن با به اشتراک

گذاشتن یک جفت الکترون و تشکیل پیوند کوالانسی ساده به یکدیگر متصل شده‌اند. آرایش الکترونی

لایه ظرفیت مولکول کلر در شکل زیر نشان داده شده است.







فراریت هالوژنها از بالا به پایین کاهش می‌یابد. در شرایط عادی، فلئوئور و کلر گازی هستند؛ برم به حالت مایع و ید به حالت جامد است. با افزایش جرم مولی، قدرت نیروهای واندروالسی افزایش می‌یابد و در نتیجه، دمای ذوب و جوش هالوژنها بیشتر می‌شود.

هالوژنها رنگی هستند و شدت رنگ آنها از بالا به پایین با افزایش جرم مولی آنها افزایش می‌یابد. هالوژنها بجز فلئوئور به مقدار کم در آب حل می‌شوند و محلول رنگی می‌دهند. قدرت اکسیدکنندگی فلئوئور در حدی است که از آب اکسیژن آزاد می‌سازد. هالوژنها چون مولکولهای ساده غیرقطبی هستند، در حلالهای آلی حل می‌شوند و رنگ محلول به هالوژن و نوع حلال بستگی دارد. در حلالهای غیرقطبی مانند کربن تتراکلرید و سیکلوهگزان،  $C_6H_{12}$ ، محلول کلر بیرنگ، برم قرمز رنگ و ید بنفش رنگ است. در این حلالها، مولکولهای هالوژن مانند فاز گازی نسبتاً آزادند. در حلالهای قطبی مانند آب، اتانل و استون، برم و به ویژه ید محلول قهوه‌ای رنگ می‌دهند.

فلئوئور از همه عناصرها واکنش‌پذیرتر است و همان‌طور که اشاره شد با همه عناصرها بجز  $Ne$ ،  $He$  و  $Ar$  ترکیب می‌شود و در پاره‌ای از موارد، واکنش مستقیم به اندازه‌ای شدید است که با انفجار همراه است. واکنش شدید فلئوئور را می‌توان نتیجه ضعیف بودن نسبی پیوند  $F-F$  در مقایسه با سایر هالوژنها و

قوی بودن نسبی پیوند فلئور با عنصرهای دیگر دانست. داده‌های جدول (2) این موضوع را نشان

می‌دهد.

جدول (2): انرژی پیوندهای هالوژن-هالوژن، هالوژن-هیدروژن و هالوژن-کربن ( $kJ/mol$ )

هالوژن	هالوژن-هالوژن	هالوژن-هیدروژن	هالوژن-کربن (در مولکول $CX_4$ )
F	160	569	456
Cl	240	431	326
Br	195	370	270
I	150	298	238

بالتر بودن قدرت اکسیدکنندگی فلئور در بین هالوژنها از یک سو و اندازه کوچک اتم فلئور از

سوی دیگر، امکان می‌دهد که عنصرهای دیگر به هنگام ترکیب شدن با فلئور حالت اکسایش بالایی را

کسب کنند. مثلاً، می‌توان نمونه‌های  $UF_6$  و  $AgF_2$ ،  $PtF_6$ ،  $IF_7$ ،  $XeF_6$  را بیان کرد.

مولکولهای هالوژنها، چنانکه از انرژی تفکیک پیوند  $X-X$  برمی‌آید، کاملاً پایدارند. در این گروه، تفکیک

پیوند  $X-X$  از  $Cl_2$  به سمت  $I_2$  راحت‌تر صورت می‌گیرد که به علت بزرگتر شدن اندازه مولکولهاست.

پایین بودن انرژی پیوند  $F-F$  به علت کوچک بودن اندازه اتم فلئور و زیاد بودن بار هسته آن است که

موجب می‌شود همپوشانی اوربیتالهای پیوندی کاهش یابد و نیروی دافعه بین جفت الکترونها تنها روی

دو اتم فلئور زیاد شود. برای پیوند  $O-O$  در پروکسیدها (مانند هیدروژن پروکسید) و پیوند  $N-N$  در

هیدرازین،  $H_2N-NH_2$ ، نیز چنین وضعی وجود دارد.

بالا بودن الکترونگاتیوی هالوژنها نشان می‌دهد که اتمهای هالوژن در ترکیبهای خود با سایر اتمها توانایی قابل ملاحظه‌ای برای جذب جفت الکترون مشترک به سمت خود دارند و از این رو، پیوند کوالانسی کاملاً قطبی تشکیل می‌دهند و اتم هالوژن دارای بار جزئی منفی است. فلئور الکترونگاتیوترین عنصر است. از این رو، فقط می‌تواند حالت اکسایش 1- داشته باشد. هالوژنهای دیگر اگرچه به علت بالا بودن انرژی یونش آنها، یونهای مثبت نمی‌دهند، اما می‌توانند در ترکیبهای کوالانسی خود با عنصرهای الکترونگاتیوتر عدد اکسایش 1+، 3+، 5+ یا 7+ داشته باشند.

### خواص شیمیایی هالوژنها

هالوژنها در مقایسه با گاز نجیب بعد از خود در یک تناوب، یک الکترون کمتر دارند. از این رو، شیمی آنها به طور عمده شامل کسب الکترون و کامل شدن لایه ظرفیت آنهاست. به این ترتیب، هالوژنها با فلزها ترکیبهای یونی می‌دهند و در آنها هالوژن به صورت  $X^-$  است. هالوژنها با نافلزها و بعضی از فلزها در حالت‌های اکسایش بالا، ترکیبهای مولکولی ساده تشکیل می‌دهند. در این ترکیبها، اتم هالوژن با پیوند کوالانسی ساده به عنصر دیگر متصل است.

### واکنش هالوژنها با فلزها

هالوژنها در برابر فلزها واکنش‌پذیری بالایی از خود نشان می‌دهند. واکنش‌پذیری فلئور از سایر هالوژنها بیشتر است. فلئور به راحتی و به طور مستقیم با تمام فلزها ترکیب می‌شود، به طوری که فلئور به راحتی بر طلا و پلاتین که واکنش‌پذیری نسبتاً پایینی دارند، در مجاورت گرما اثر می‌کند، اما

ید حتی در دمای زیاد با این فلزها به کندی وارد واکنش می‌شود. بعضی از فلزها مانند مس و آلیاژهای

نیکل توسط لایه چسبنده‌ای از فلئوئورید فلز پوشیده می‌شوند که مانع از اثر بیشتر فلئوئور می‌شود.

**تمرین.** دستگاههایی که برای تهیه و ذخیره‌سازی گاز فلئوئور به کار می‌رود از چه جنسی است؟

گرمای تشکیل استاندارد هالیدهای سدیم نشانه واکنش پذیری نسبی هالوژنهاست (جدول 3).

گرمای آزاد شده در واکنش سدیم و فلئوئور از همه بیشتر و گرمای واکنش سدیم و ید از همه کمتر است.

جدول(3): گرمای تشکیل استاندارد هالیدهای سدیم ( $kJ/mol$ )

- 568	$NaF$
-411	$NaCl$
-363	$NaBr$
-288	$NaI$

**تمرین.** چرا واکنش پذیری فلئوئور ( $F=19$ ) از کلر ( $Cl=35/5$ ) بیشتر است؟

هالیدهای تمام فلزها شناخته شده‌اند و تهیه بیشتر آنها توسط واکنش مستقیم عنصرهای مربوط

امکانپذیر است. از آنجا که تفاوت خصلت الکتروپوزیتیوی در فلزها قابل ملاحظه است و هالوژنها هم در

خاصیت الکترونگاتیوی تفاوت دارند، ماهیت پیوند در هالیدهای فلزی گستره کاملی را از یونی تا

کوالانسی در بر می‌گیرد. به طور کلی، فلزهای دسته  $s$  هالیدهای یونی و فلزهای دسته  $p$ ، فلزهای واسطه

در حالت اکسایش +3 یا بالاتر، نافلزها و نیم‌رساناها هالیدهای مولکولی تشکیل می‌دهند.

هر اندازه خصلت یونی پیوند هالوژن - فلز بیشتر باشد، دمای ذوب و دمای جوش هالید فلزی بیشتر است. برای فلزهایی که دو یا چند حالت اکسایش از خود نشان می‌دهند، هالید مربوط به آن فلز در حالت اکسایش پایینتر خصلت یونی بیشتری دارد و دمای ذوب و جوش آن بیشتر است.

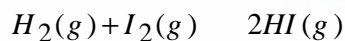
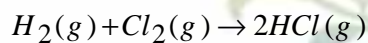
خواص فلئوئوریدها غالباً به علت اندازه کوچک، قطبش پذیری کم و الکترونگاتیوی بالای یون فلئوئورید با خواص سایر هالیدهای مشابه تفاوت دارد. مثلاً، آلومینیم فلئوئورید یک ترکیب یونی است، در حالیکه سایر هالیدهای آلومینیم به طور عمده خصلت کوالانسی دارند. فلئوئوریدهای لیتیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم، باریوم و لانتانیدها در آب نسبتاً کم محلولند. در مقابل، سایر هالیدهای این عناصر و بیشتر فلزها در آب انحلالپذیرند.

**تمرین.** از تیتانیم (III) کلرید و تیتانیم (IV) کلرید، کدام یک به حالت مایع است؟ چرا؟

**تمرین.** از  $PF_3$  و  $GeF_4$ ، کدام یک خاصیت کوالانسی بیشتری دارد؟

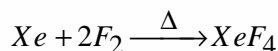
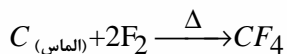
### واکنش هالوژنها با نافلزها

واکنش پذیری نسبی هالوژنها با نافلزها را می‌توان توسط واکنش آنها با هیدروژن نشان داد. فلئوژن با هیدروژن حتی در تاریکی ترکیب می‌شود و این واکنش با انفجار همراه است. واکنش کلر و هیدروژن در تاریکی کند است، اما در معرض نور خورشید با انفجار همراه است. برم با هیدروژن در گرما و در مجاورت کاتالیزگر پلاتین واکنش می‌دهد. ید با هیدروژن حتی در گرما به طور جزئی و به کندی ترکیب می‌شود.

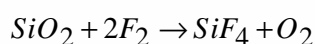


فلوئور به طور مستقیم با تمام نافلزها به استثنای نیتروژن، هلیم، نئون و آرگون ترکیب می‌شود. فلوئور

حتی با الماس و زنون در گرما واکنش می‌دهد



فلوئور بر شیشه، کوارتز و سیلیس نیز اثر می‌کند و جای اکسیژن را می‌گیرد.

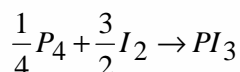


**تمرین.** اگر فرمول شیشه را  $Na_2SiO_3$  فرض کنیم، واکنش اثر فلوئور را بر شیشه بنویسید.

واکنش‌پذیری کلر و برم خیلی کمتر از فلوئور است. این دو عنصر با هیچ یک از گازهای نجیب،

کربن، نیتروژن یا اکسیژن به طور مستقیم ترکیب نمی‌شوند. ید با هیچ یک از این عناصر و همچنین، با

گوگرد واکنش نمی‌دهد، اما با فسفر به راحتی ترکیب می‌شود و تری یدید می‌دهد

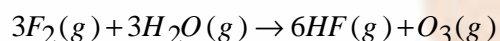
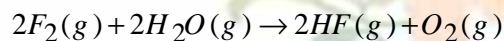


### واکنش هالوژنها با آب

پتانسیل الکترودی برای اکسایش آب به اکسیژن ( $2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$ ) برابر

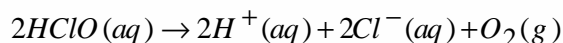
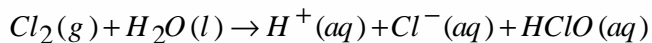
با  $-1/23$  ولت است. پتانسیل الکترودی هالوژنها، نشان می‌دهد که ید و برم نمی‌توانند آب را به اکسیژن

اکسید کنند، اما فلوئور و کلر این کار را انجام می‌دهند. فلوئور با بخار آب تولید اکسیژن و اوزون می‌کند



واکنش کلر با آب بسیار کند است. در واقع، ابتدا کلریک ( $I$ ) اسید (هیپوکلرو اسید) تشکیل می‌شود و

سپس به اکسیژن و هیدروکلریک اسید تجزیه می‌گردد

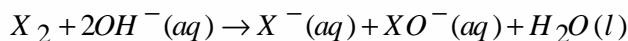


واکنش دوم در برابر نور خورشید و توسط کاتالیزگرهایی مانند پلاتین و اکسیدهای فلزی تسریع می‌شود.

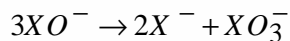
### واکنش هالوژنها با بازها

واکنش کلر، برم و ید با بازها به هم شبیه است. محصول واکنش به دما بستگی دارد. با باز رقیق

در دمای  $15^{\circ}C$ ، مخلوطی از هالید ( $X^-$ ) و هالات ( $I$ ) (هیپو هالیت،  $XO^-$ ) تشکیل می‌شود.



یون هیپو هالیت،  $XO^-$ ، تولید شده بر اثر تجزیه شدن، هالید و هالات ( $V$ )،  $XO_3^-$ ، می‌دهد



با کلر، واکنش دوم در دمای  $15^{\circ}C$  بسیار کند است، اما در دمای  $70^{\circ}C$  سرعت قابل ملاحظه‌ای دارد. از

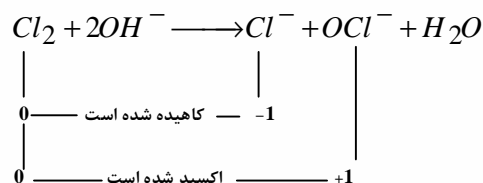
این رو، با عبور دادن گاز کلر از درون محلول سدیم هیدروکسید در دمای  $15^{\circ}C$  محصول واکنش سدیم

کلرات ( $I$ )،  $NaClO$ ، است، ولی محصول همین واکنش در دمای  $70^{\circ}C$  سدیم کلرات ( $V$ )،  $NaClO_3$ ،

است. با برم، هر دو واکنش در دمای  $15^{\circ}C$  سریع است، اما  $BrO^-$  در دمای  $0^{\circ}C$  به کندی تجزیه

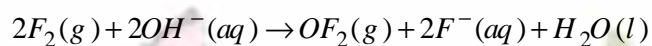
می‌شود. با ید، تجزیه  $IO^-$  حتی در دمای  $0^{\circ}C$  نیز به سرعت انجام می‌شود، به طوری که تهیه  $NaIO$

که عاری از  $NaIO_3$  باشد، دشوار است. این واکنشها را واکنشهای تسهیم نامتناسب می‌نامند. در این نوع واکنش، در یک گونه خاص یک اتم یا یون به طور همزمان هم اکسید می‌شود و هم کاهش می‌یابد. مثلاً،



**تمرین.** تجزیه  $ClO^-$  به  $Cl^-$  و  $ClO_3^-$  یک واکنش تسهیم نامتناسب است. معادله موازنه شده آن را بنویسید.

هالوژنها، بجز فلوئور، ترکیبهایی می‌دهند که در آنها اتم هالوژن عدد اکسایش مثبت دارد. مثلاً، گستره اعداد اکسایش کلر در جدول (4) نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود، پایدارترین حالت اکسایش برای اتم هالوژن عدد اکسایش 1- است. پایداری نسبی عدد اکسایش 1- در گروه هالوژنها از بالا به پایین با کاهش الکترونگاتیوی کاهش می‌یابد. فلوئور که الکترونگاتیویترین عنصر است، عدد اکسایش مثبت ندارد. از این رو، واکنش فلوئور با باز با واکنش سایر هالوژنها تفاوت دارد. فلوئور با باز مخلوطی از فلوئورید و اسیژن دی‌فلوئورید می‌دهد که در هر دو آنها عدد اکسایش فلوئور 1- است.



جدول (4): گستره اعداد اکسایش کلر

$NaClO_4$	+7
$ClO_3$	+6
$NaClO_3$	+5
$ClO_2$	+4



$NaClO_2$	+3
$NaClO$	+1
$Cl_2$	0
$NaCl$	-1

تمرین. عدد اکسایش اکسیژن در اکسیژن دی فلوئورید چیست؟

نتیجه دیگر کاهش الکترونگاتیوی در گروه VIIA این است که پایداری نسبی حالت‌های اکسایش

مثبت از  $Cl$  به سمت  $I$  افزایش می‌یابد. به این ترتیب، سهولت تجزیه  $XO^-$  به  $X^-$  و  $XO_3^-$  به ترتیب

$IO^- > BrO^- > ClO^-$  است. این ترتیب نشان می‌دهد که  $IO_3^-$  به طور نسبی پایدارتر از  $BrO_3^-$  و این

یون نیز پایدارتر از  $ClO_3^-$  است.

### یدومتري

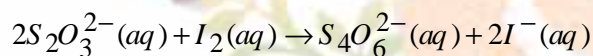
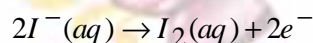
هالوژنها از عوامل اکسیدکننده به شمار می‌آیند و در بین آنها ید ضعیفترین اکسیدکننده است،

به طوری که اکسیدکننده‌های ملایمی نظیر  $Fe^{3+}(aq)$  می‌توانند یدید را به ید اکسید کنند. به این

دلیل، تیترا کردن ید - تیوسولفات را می‌توان برای تعیین کمی اکسیدکننده‌ها به کار برد. برای این منظور،

ابتدا اکسیدکننده را به مقدار اضافی  $KI$  می‌افزایند و سپس مقدار ید آزاد شده را توسط تیترا کردن با

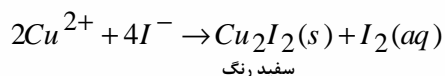
محلول سدیم تیوسولفات با غلظت معلوم تعیین می‌کنند



تیوسولفات

تتراتیونات

نقطه پایانی تیتر کردن را می توان با اضافه کردن چسب نشاسته شناسایی کرد. نشاسته با ید رنگ آبی می دهد. با محاسبه مقدار تیوسولفات مصرفی در این تیتر کردن می توان مقدار ید آزاد شده و در نتیجه مقدار اکسید کننده را تعیین کرد. مثلاً، برای اندازه گیری کمی کاتیون  $Cu^{2+}$ ، آن را با محلول پتاسیم یدید واکنش داده، ید آزاد شده را با محلول سدیم تیوسولفات می سنجیم



### هیدروژن هالیدها و محلول آبی آنها

هیدروژن هالیدها در دمای معمولی به صورت گازهای بیرنگ هستند، بوی نافذ و نامطبوعی دارند و غشای مخاطی را به شدت تحریک می کنند. در هیدروژن هالیدها از هیدروژن کلرید به سمت هیدروژن یدید، دمای ذوب و دمای جوش با افزایش جرم مولی این هالیدها به طور منظم افزایش می یابد. در هیدروژن فلئورید به علت کوچک بودن اتم فلئور و زیاد بودن الکترونگاتیوی آن، فلئور پیوند هیدروژنی قوی تشکیل می دهد. مولکولهای HF در حالت های جامد و مایع و حتی در حالت گازی چنانچه دما خیلی زیاد نباشد، به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی به صورت مجتمع (اجتماعی از چند مولکول) هستند و از این رو، دمای ذوب و دمای جوش هیدروژن فلئورید در مقایسه با سایر هیدروژن هالیدها زیاد است. هیدروژن هالیدها (بجز HF) در حالت های جامد، مایع و گازی به صورت مولکولهای کوالانسی مجزا هستند

HI	HBr	HCl	HF	دمای ذوب ( $^{\circ}C$ )
-50/7	-86/9	-114/8	-83/1	

دمای جوش ( $^{\circ}C$ )      19/5      -84/9      -66/8      -35/4

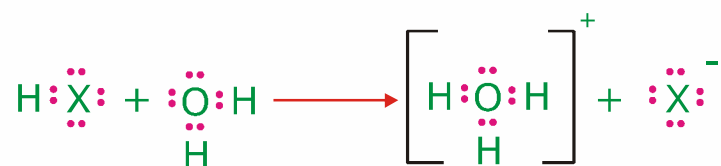
هیدروژن فلئوئورید خاصیت کاهندگی ندارد، اما سایر هیدروژن هالیدها می‌توانند به صورت

کاهنده عمل کنند و بین آنها قدرت کاهندگی هیدروژن یدید از همه بیشتر است.

هیدروژن هالیدها بیشتر به صورت محلولهای آبی (هیدروفلئوئوریک اسید، هیدروکلریک اسید،

هیدروبرمیک اسید و هیدرویدیک اسید) مصرف می‌شوند. چون یون هالید نسبت به مولکول آب باز

ضعیفتری است، بر اثر حل شدن هیدروژن هالیدها در آب، این هالیدها پروتون خود را به آب می‌دهند



این واکنش برای کلیه هیدروژن هالیدها بجز هیدروژن فلئوئورید کامل است. از این رو، محلولهای

آبی  $\text{HBr}$ ،  $\text{HCl}$  و  $\text{HI}$  اسیدهای قوی هستند. هیدروفلئوئوریک اسید یک اسید ضعیف است و  $K_a$  آن

$(6/5 \times 10^{-4})$  با  $K_a$  استیک اسید  $(1/75 \times 10^{-5})$  که نمونه یک اسید ضعیف است، قابل مقایسه

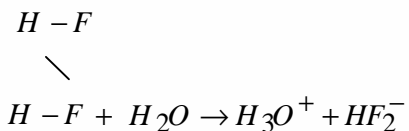
می‌باشد. ضعیف بودن خاصیت اسیدی هیدروفلئوئوریک اسید مربوط به قوی بودن پیوند فلئوئور-

هیدروژن است که مانع یونیده شدن آن می‌شود. قدرت اسیدی محلولهای غلیظ هیدروژن فلئوئورید در

آب، بیشتر از محلولهای رقیق آن است، زیرا در محلول غلیظ، تشکیل پیوند هیدروژنی به میزان

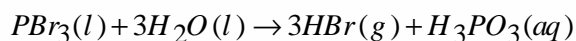
بیشتری صورت می‌گیرد و گونه‌ای که دارای پیوند هیدروژنی است، با آب ترکیب می‌شود و یونهای

$\text{HF}_2^-$ ،  $\text{H}_3\text{O}^+$  می‌دهد.



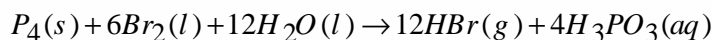
پیش از این به تشکیل هیدروژن هالیدها از واکنش مستقیم هالوژن و هیدروژن اشاره کردیم.

برای تهیه  $HCl$ ،  $HBr$  و  $HI$  می‌توان از واکنش  $PI_3$ ،  $PBr_3$ ،  $PCl_3$  با آب نیز استفاده کرد. مثلاً،



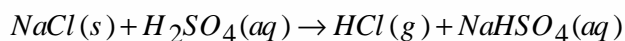
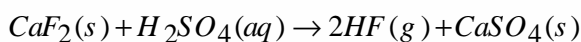
این واکنش در واقع با مخلوط کردن فسفر، برم و آب انجام می‌شود و نیازی به جدا کردن  $PBr_3$  به عنوان

حدواسط نیست.



راه مناسبتر برای تهیه هیدروژن فلوئورید و هیدروژن کلرید، اثر سولفوریک اسید غلیظ و گرم بر کلسیم

فلوئورید و سدیم کلرید است



این هیدروژن هالیدها نسبت به سولفوریک اسید فراترند (دمای جوش سولفوریک اسید در حدود

$290^{\circ}C$  است که با تجزیه شیمیایی آن همراه است) و به آسانی از مخلوط واکنش جدا می‌شوند.

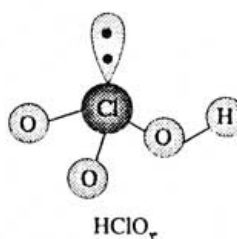
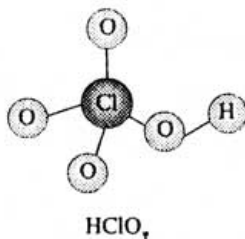
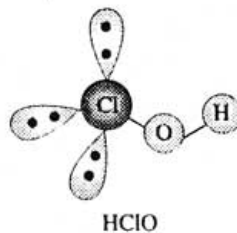
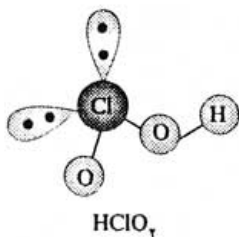
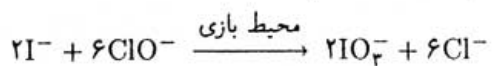
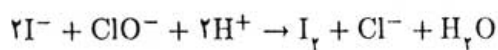
### اکسی اسیدهای هالوژنها

اکسی اسیدهای متعددی از هالوژنها وجود دارند، اما تنها اکسی اسیدهای کلر به طور کامل

شناخته شده‌اند. شکل فضایی اکسی اسیدهای کلر در شکل زیر نشان داده شده است. حالت اکسایش

کلر در هیپوکلرو اسید،  $HClO$ ، +1، در کلرو اسید،  $HClO_2$ ، +3، در کلریک اسید،  $HClO_3$ ، +5 و در پرکلریک اسید،  $HClO_4$ ، +7 است. قدرت اسیدی این اسیدها با افزایش تعداد اتمهای اکسیژن متصل به کلر افزایش می‌یابد و پرکلریک اسید از قویترین اسیدهای متداول است. به علت بیشتر بودن الکترونگاتیوی اکسیژن نسبت به کلر، با افزایش تعداد اتمهای اکسیژن در اطراف هسته مرکزی کلر، ابر الکترونی بیشتری به سمت اتمهای اکسیژن کشیده می‌شود و این جابجایی ابر الکترونی موجب افزایش خصلت قطبی تنها پیوند  $O-H$  در مولکول اسید می‌گردد. با افزایش خصلت قطبی پیوند  $O-H$ ، این پیوند راحت‌تر در آب یونیده می‌شود و اسید حاصل قویتر است. اکسی اسیدهای کلر و نمکهای آنها اکسیدکننده هستند. در این سری، یون هیپوکلریت قویترین اکسیدکننده و یون پرکلرات ضعیفترین آنهاست.

در زیر، واکنش یون هیپوکلریت در محیطهای اسیدی و بازی با یون یدید نشان داده شده است.



ساختار اکسی اسیدهای کلر

شبکه رشد - شبکه ملی مدارس ایران



[Olympiad.roshd.ir](http://Olympiad.roshd.ir)