

جدول تناوبی عنصرها

Reihen	Gruppe I. R ⁰	Gruppe II. R ⁻¹	Gruppe III. R ⁻²	Gruppe IV. R ⁻⁴ R ⁻³	Gruppe V. R ⁻⁵ R ⁻³	Gruppe VI. R ⁻⁶ R ⁻³	Gruppe VII. R ⁻⁷ R ⁻³	Gruppe VIII. R ⁻⁸
1	H=1							
2	Li=7	B=8,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=105, Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ge=140	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Tb=231	—	U=240	—	—

جدول مندلیف

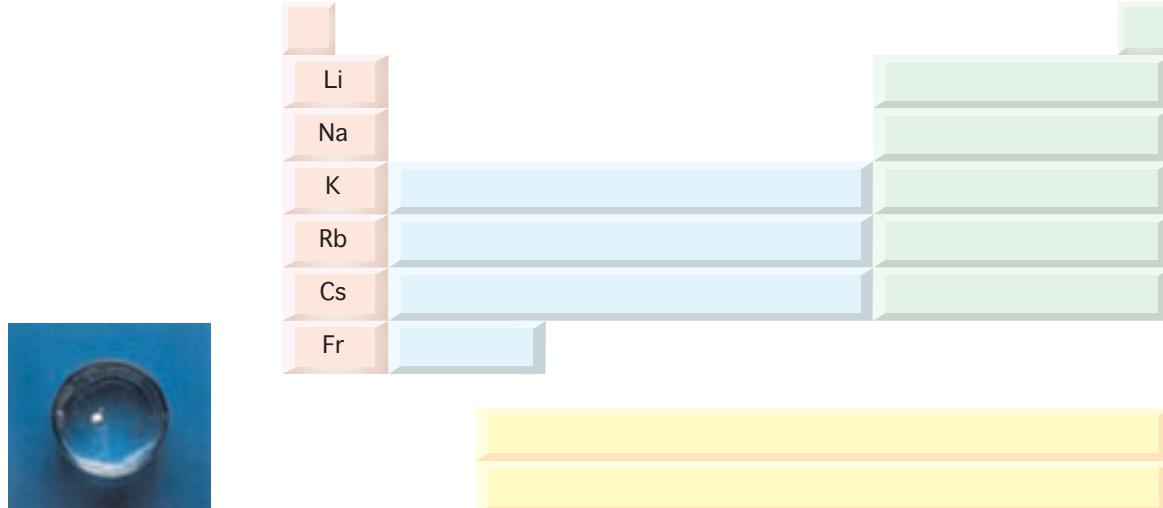
هدف‌های رفتاری: در پایان این فصل، فرآگیر باید بتواند:

- ۱- خواص گروهی عنصرها، گروه IA (فلزهای قلیایی) را شرح دهد.
- ۲- خواص گروهی عنصرهای گروه VII (هالوژن‌ها) را شرح دهد.

در درس شیمی عمومی به طور مختصر با جدول تناوبی عنصرها و گروههای اصلی و واسطه آشنا شدید. در این فصل از کتاب برای یادآوری مطالعه ای از کتاب شیمی عمومی و نیز آمادگی بیشتر برای مطالعه ای مطالب فصل‌های دیگر این کتاب، خواص گروهی عنصرهای گروه IA سمت چپ جدول تناوبی عنصرها و همچنین عنصرهای گروه VIIA سمت راست جدول را به طور کامل تبررسی می‌کنیم.

۱-۲ گروه IA، فلزهای قلیایی

فلزهای لیتیم، سدیم، پتاسیم، روئیدیم، سریزم و فرانسیزم در گروه IA قرار دارند و به عنوان فلزهای قلیایی شناخته می‌شوند. فرانسیزم عنصری برتوزا است و به مقدار بسیار کم در طبیعت یافت می‌شود و از این رو به طور کامل شناسایی نشده است.



موقعیت عنصرهای گروه قلیایی در جدول تناوبی



Na



Li

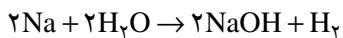
واکنش فلزات قلیایی با آب

رابطه‌ی بین عنصرهای قلیایی در مقایسه با عنصرهای سایر گروه‌ها در جدول تناوبی، از همه تزدیک‌تر است. هریک از اتم‌های فلزهای قلیایی یک الکترون در بیرونی ترین لایه‌ی الکترونی ns دارد. اندازه‌ی اتم‌های این عنصرها از لیتیم به سمت فرانسیم افزایش می‌یابد. اندازه‌ی اتم‌های این عنصرها در هر دوره از دیگر عنصرهای آن دوره بیشتر است و در مقایسه با سایر عنصرها در آن دوره کمترین انرژی یونش را دارند. از این رو، اتم‌های عنصرهای قلیایی تنها الکترون ظرفیت خود را به راحتی از دست می‌دهند و کاتیونی با بار +۱ و آرایش الکترونی یک گاز نجیب به وجود می‌آید. در بین عنصرهای قلیایی اندازه‌ی اتم سزیم از همه بزرگ‌تر و انرژی یونش آن از همه کمتر است. در هر حال، بر اساس روند مشاهده شده در این گروه، شعاع اتم فرانسیم باید از همه بزرگ‌تر و واکنش پذیری آن از همه بیشتر باشد. اما، همان‌طور که در بالا اشاره شد، به علت پرتوزا بودن این عنصر اطلاعات زیادی درباره‌ی آن در دست نیست. برخی از ویژگی‌های فلزهای قلیایی در جدول ۱-۲ آمده است.

جدول ۱-۲ برخی از ویژگی‌های فلزهای قلیایی

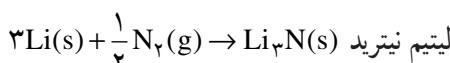
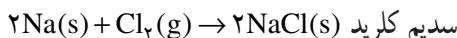
Cs	Rb	K	Na	Li	خواص
۵۵	۳۷	۱۹	۱۱	۳	عدد اتمی
[Xe]۶s ^۱	[Kr]۵s ^۱	[Ar]۴s ^۱	[Ne]۳s ^۱	[He]۲s ^۱	آرایش الکترونی
۲۶۵	۲۴۸	۲۲۷	۱۸۶	۱۵۲	شعاع اتمی (pm)
۳۷۶	۴۰۳	۴۱۹	۴۹۶	۵۲۰	نخستین یونش، (kJmol ^{-۱}) IE
۲۸/۵	۳۹	۶۳/۶	۹۸	۱۸۶	دماهی ذوب C
۶۹۰	۶۸۸	۷۷۴	۸۸۹	۱۳۲۶	دماهی جوش C
-۲/۹۲	-۲/۹۳	-۲/۹۳	-۲/۷۱	-۳/۰۵	پتانسیل الکترودی استاندارد (ولت، E ^۰) M ^۱ (aq) + e → M(s)
۷۹	۸۶	۹۰	۱۰۷	۱۶۱	گرمای اتمی شدن (M(s) → M(g))

تمام فلزهای قلیایی با آب وارد واکنش می‌شوند و نتیجه‌ی آن تشکیل گاز هیدروژن و محلول قلیایی هیدروکسید فلز قلیایی است. مثلاً، واکنش با سدیم به صورت زیر است:

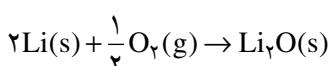


شدت این واکنش با افزایش اندازه اتم (از بالا به پایین) بیشتر می‌شود. واکنش پتاسیم با آب، با صدای انفجار و اشتعال هیدروژن همراه است؛ رویدیم و سزیم به شدت در آب منفجر می‌شوند.

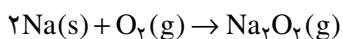
فلزهای قلیایی به طور مستقیم با اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، هیدروژن، فسفر و هالوژن‌ها ترکیب می‌شوند و ترکیب‌های دوتایی یونی به وجود می‌آورند. برخی از این واکنش‌ها به قرار زیر است:



فلز لیتیم در واکنش با اکسیژن، لیتیم اکسید (Li_2O) پدید می‌آورد:



اما با سدیم در شرایط عادی سدیم پروکسید (Na_2O_2) تشکیل می‌دهد:



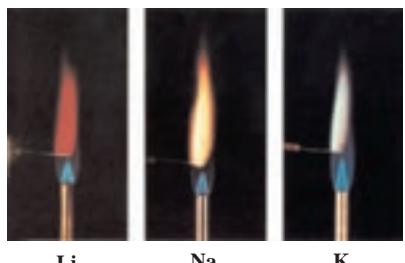
با توجه به اینکه فلزهای قلیایی در ترکیب‌های خود تنها عدد اکسایش +1 دارند، در لیتیم اکسید، یون اکسید -2 است در صورتی که در سدیم پروکسید، یون پروکسید -2 O_2^- وجود دارد. از آنجا که واکنش پذیری فلزهای پتاسیم، رویدیم و سزیم بیشتر از سدیم است، آن فلزات در واکنش با اکسیژن سوپروکسید تولید می‌کنند. مثلاً در واکنش پتاسیم با اکسیژن، پتاسیم سوپروکسید (KO_2) تشکیل می‌شود که دارای یون‌های K^+ و O_2^- است.

فلزهای قلیایی سفید نقره‌ای و عموماً نرم‌اند و به راحتی با چاقو بریده می‌شوند (شکل ۱-۱). این فلزات به علت واکنش پذیری آن‌ها در برابر اکسیژن هوا و رطوبت، عموماً در نفت یا در ظرف‌های سربسته نگهداری می‌شوند.

برعکس اکسایش فلزهای قلیایی که به راحتی صورت می‌گیرد، آزاد کردن این عنصرها از نمک‌ها دشوار است.

برای این منظور باید از روش برقکافت^۱ استفاده کرد. شکل ۲-۲ یک ظرف برقکافت را برای تهیهٔ فلز سدیم نشان می‌دهد (سلول داوتر).

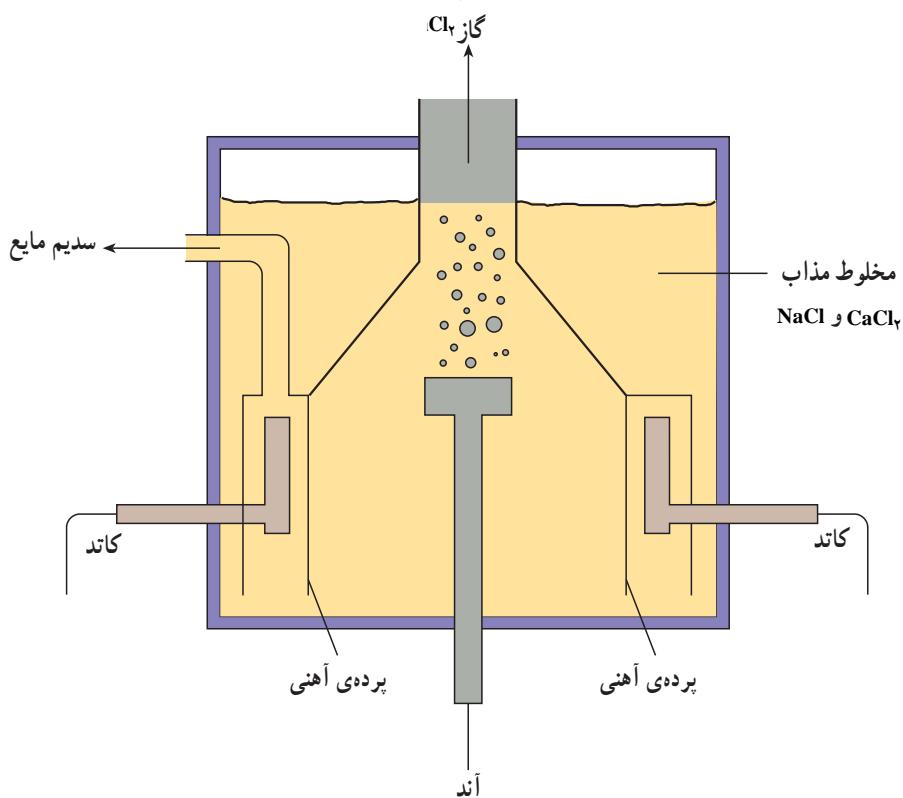
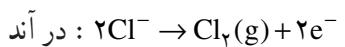
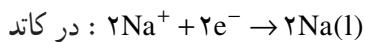
دماهی ذوب سدیم کلرید 80°C می‌باشد. در نتیجه برای صرفه‌جویی در مصرف انرژی الکتریکی، مخلوطی از کلسیم کلرید (۶٪) و سدیم کلرید (۴٪) که دماهی ذوب آن 600°C است به کار می‌برند. با عبور جریان مستقیم از درون ظرف برقکافت در کاتد فلز سدیم و در آند نیز گاز کلر به دست می‌آید:



تفییر رنگ شعله در حضور فلزات قلیایی



شکل ۱-۲ بریدن فلز سدیم با چاقو

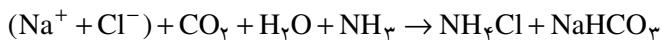


شکل ۲-۲ سلوول داونز برای تولید سدیم

بخش کاتد و آند را با یک توری فلزی از هم جدا می‌کنند تا از مخلوط شدن محصولات آند و کاتد جلوگیری شود، در غیر این صورت اتحاد مجدد این دو عنصر صورت می‌گیرد. سدیم مذاب از سدیم کلرید مذاب سبک‌تر است و در سطح این مذاب شناور می‌شود که آن را جمع‌آوری می‌کنند. گاز کلر هم، که یک ماده‌ی مهم در صنایع شیمیایی است جمع‌آوری و در کپسول‌های فولادی تحت فشار نگهداری می‌شود. کلسیم آزاد شده و سدیم – با استفاده از تفاوت دمایی جوش آن با سدیم – به روش تقطیر جدا می‌شوند.

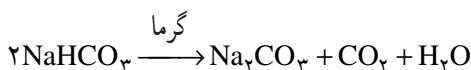
مهم‌ترین کاربرد سدیم به عنوان مایع خنک‌کننده در واکنشگاه‌های هسته‌ای است. برخی از واکنشگاه‌های هسته‌ای در دماهی حدود 600°C کار می‌کنند. از این‌رو، آب که در 100°C می‌جوشد برای خنک‌کردن این واکنشگاه‌ها مناسب نیست اما سدیم که در 889°C می‌جوشد برای این منظور مناسب است. لامپ بخار سدیم که نور زرد رنگی دارد برای چراغ‌های روشنایی در بزرگراه‌ها به کار می‌رود.

از ترکیب‌های مهم سدیم می‌توان سدیم هیدروکسید و سدیم کربنات را نام برد. سدیم هیدروکسید ارزانترین باز صنعتی است و از آن در ساخت سلولز استات، کاغذ و صابون استفاده می‌شود. سدیم کربنات در ساخت شیشه، برای ازبین بردن سختی آب و در شوینده‌ها به کار می‌رود. سدیم کربنات به روش سلوی تهیه می‌شود:



سدیم هیدروژن کربنات آمونیوم کلرید آمونیاک کربنیک اسید آب نمک

سدیم هیدروژن کربنات حاصل را برای تولید سدیم کربنات حرارت می دهند :



۲-۲ گروه VIIA ، هالوژن ها

عنصرهای نافلزی فلوئور، کلر، برم، ید و استاتین در گروه VIIA قرار دارند و هالوژن (نمکزا) نامیده می شوند. استاتین عنصری پرتوزا است، نیم عمر کوتاهی دارد و مقدار آن در طبیعت بسیار کم است و از این رو به طور کامل شناسایی نشده است.

آرایش الکترونی لایه‌ی بیرونی اتم هالوژن به صورت $ns^2 np^5$ است و این اتم می‌تواند با پذیرفتن یک الکترون و تشکیل یون منفی به آرایش الکترونی گاز نجیب پس از خود برسد. از این رو، در مقابل عنصرهای گروه IA (فلزهای قلیایی) که کاهنده‌ی قوی به شمار می‌آیند و با از دست دادن تنها الکترون ظرفیت خود یون (+) پدید می‌آورند، عنصرهای گروه VIIA (هالوژن‌ها) اکسنده‌ی قوی به شمار می‌آیند و با پذیرفتن الکترون، یون (-) تولید می‌کنند. هالوژن‌ها، به استثنای فلوئور، در ترکیب‌های خود حالت‌های اکسایش $+1$ ، $+3$ ، $+5$ ، $+7$ نیز اختیار می‌کنند.

در حالی که در گروه فلزهای قلیایی، دمای ذوب و دمای جوش از بالا به پایین کاهش می‌یابد (جدول ۲-۱)، در گروه هالوژن‌ها این دو خاصیت فیزیکی از بالا به پایین افزایش نشان می‌دهند (جدول ۲-۲). علت مشاهده‌ی این دو روند مخالف، این است که در فلزهای قلیایی اتم‌ها به وسیله‌ی پیوند فلزی به یکدیگر متصل‌اند و قدرت این نوع پیوند با افزایش اندازه‌ی اتم‌ها کاهش می‌یابد. ولی هالوژن‌ها به صورت مولکول‌های دواتمی وجود دارند و برهم‌کنش این مولکول‌ها از طریق نیروهای وان در والسی است و قدرت این نیروها با افزایش اندازه‌ی اتم هالوژن افزایش می‌یابد. زیرا در اتم‌های بزرگ‌تر تغییر شکل ابرالکترونی آسان‌تر است و تشکیل دوقطبی‌های لحظه‌ای راحت‌تر صورت می‌گیرد. به این علت است که F_2 گازی بهرنگ زرد پریده، Cl_2 گازی بهرنگ زرد مایل به سبز، Br_2 مایعی بهرنگ قهوه‌ای مایل به نارنجی و I_2 جامدی براق به رنگ بنفش مایل به سیاه است.

هالوژن‌ها با بیشتر فلزها از راه پذیرفتن الکترون و تشکیل یون منفی و با بیشتر نافلزها از راه باشتر اک گذاشتن الکترون وارد واکنش می‌شوند و به ترتیب ترکیب‌های یونی و کوالانسی را پدید می‌آورند. در گروه VIIA با اینکه واکنش پذیری هالوژن‌ها از F_2 به سمت I_2 کاهش می‌یابد، ولی رفتار فلوئور در مقایسه با سایر هالوژن‌ها غیرعادی و استثنایی است. یک دلیل آن کوچک بودن اندازه‌ی اتم فلوئور و تمایل شدید آن برای جذب الکترون و دلیل دیگر ضعیف بودن پیوند $F - F$ است، زیرا جفت الکترون‌های تنها روی اتم‌های کوچک فلوئور یکدیگر را دفع می‌کنند و سبب تضعیف پیوند می‌شوند. از این رو فلوئور با هر عنصری (به جز Ar, Ne, He) ترکیب می‌شود و واکنش آن‌ها اغلب با انفجار همراه است. در جدول ۲-۲ مشاهده می‌کنید که طول پیوند در مولکول‌های هالوژن‌ها از $F - F$ به سمت $I - I$ افزایش می‌یابد. به این ترتیب انتظار می‌رود که انرژی پیوند از



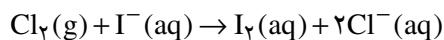
هالوژن‌ها

جدول ۲-۲ برخی از ویژگی‌های عنصرهای گروه VIIA

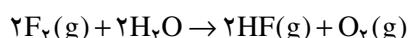
I	Br	Cl	F	خواص
۵۳	۳۵	۱۷	۹	عدد اتمی
جامد	مایع	گاز	گاز	حالت فیزیکی در شرایط عادی
بنفس مایل به سیاه	قهوهای مایل به نارنجی	زرد مایل به سبز	زرد پریده	رنگ
۱۰۰۹	۱۱۴۳	۱۲۵۱	۱۶۸۱	انرژی یونش (kJmol^{-1}) $\text{X(g)} \rightarrow \text{X}^+(\text{g}) + \text{e}^-$
-۲۹۵	-۳۲۴	-۳۴۸	-۳۳۳	انرژی الکترونخواهی (kJmol^{-1})
۱۱۳	-۷/۳	-۱۰۱	-۲۱۹	دماهی ذوب C
۱۸۵/۲	۵۹/۵	-۳۴	-۱۸۸	دماهی جوش C
۲۶۶	۲۲۸	۲۰۰	۱۴۳	طول پیوند در مولکول (pm) X_2
۱۵۱	۱۹۳	۲۴۳	۱۵۹	انرژی تفکیک پیوند (kJmol^{-1}) $\text{X}_Y(\text{g}) \rightarrow 2\text{X(g)}$

I-I به سمت F-F افزایش یابد. ولی فلوئور به علت کوچک بودن اندازه‌ی اتم‌هایش و دافعه‌ای که بین این اتم‌ها برقرار است، از این روند تعیت نمی‌کند.

HALOGEN ها همان‌طور که در بالا اشاره شد از عوامل اکسیدنده به‌شمار می‌آیند ولی قدرت اکسیدنگی آن‌ها در گروه از بالا به پایین کاهش می‌یابد و هر اتم HALOGEN می‌تواند یون هالید پایین‌تر از خود را اکسید کند. مثلاً،



این واکنش با گاز فلوئور به علت برهم کنش فلوئور با آب، به سادگی واکنش بالا نیست.

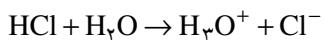


۲-۲-۱ هالیدهای هیدروژن

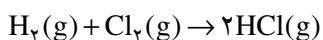
هیدروژن فلوئورید (HF)، هیدروژن کلرید (HCl)، هیدروژن برمید (HBr) و هیدروژن یدید (HI) در دماهی عادی گازی‌اند و بوی نافذ و نامطبوعی دارند. دماهی ذوب و دماهی جوش هیدروژن هالیدهای شناس می‌دهد که رفتار HF در مقایسه با سایر هیدروژن هالیدهای غیرعادی است. این رفتار غیرعادی به علت کوچک بودن اتم فلوئور و زیاد بودن الکترونگاتیوی آن است، در نتیجه فلوئور می‌تواند با تشکیل پیوند هیدروژنی به صورت مجتمع (اجتماعی از چند مولکول) درآید، در حالی که سایر هیدروژن هالیدهای در حالت‌های جامد، مایع و گازی به صورت مولکول‌های کووالانسی مجزا وجود دارند.

HI	HBr	HCl	HF
-50/7	-86/9	-114/8	-83/10 (C)
-35/4	-84/9	19/5 (C)	-66/8

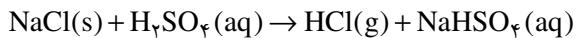
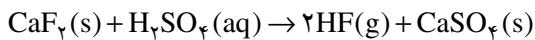
هیدروژن هالیدها بیشتر به صورت محلول‌های آبی مصرف می‌شوند و در این شرایط به ترتیب هیدروفلوریک، هیدرولکلریک، هیدروبرمیک و هیدروبیدیک اسید نامیده می‌شوند. محلول هیدروژن هالیدها، به جز HF، در آب از اسیدهای قوی هستند، مثلاً



ولی هیدروفلوریک اسید، یک اسید ضعیف است و دلیل آن هم قوی بودن پیوند H-F (انرژی پیوند ۵۶۹ کیلوژول) است که مانع یونش آن می‌شود. هیدروژن هالیدها از واکنش مستقیم هالوژن با هیدروژن بدست می‌آیند:



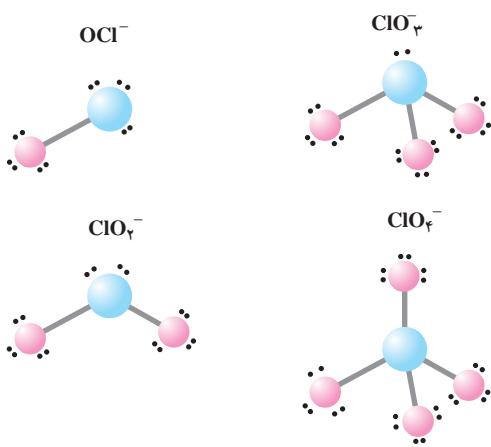
راه مناسب‌تر تهیهٔ هیدروژن فلورید و هیدروژن کلرید، اثر سولفوریک اسید غلیظ و گرم بر کلسیم فلوراید و سدیم کلرید است.



برای تهیهٔ HBr و HI که خاصیت کاهنده‌گی بیشتری دارند نمی‌توان از این واکنش استفاده کرد و باید یک اسید غیراکسنده مانند فسفریک اسید (H_3PO_4) به کار برد. HBr می‌تواند H_2S غلیظ را تا مرحلهٔ SO_2 کاهش دهد؛ در صورتی که با HI این کاهش تا مرحلهٔ تشکیل H_2S ادامه می‌یابد.

۲-۲-۲ هالوژن اکسواسیدها

از بین اکسواسیدهای هالوژن‌ها تنها کل اکسواسیدها به طور کامل شناخته شده‌اند. شکل فضایی این اسیدها در شکل ۳-۲ داده شده است.



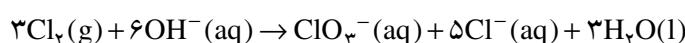
شکل ۳-۲ شکل فضایی کل اکسواسیدها

حالت اکسایش کلر در هیپوکلرواسید (HClO_2)، $+1$ در کلرواسید (HClO_4)، $+3$ در کلریک اسید (HClO_3)، $+5$ و در پرکلریک اسید (HClO_4)، $+7$ است. قدرت اسیدی کلراکسی اسیدها با افزایش تعداد اتم‌های اکسیژن متصل به کلر افزایش می‌یابد و پرکلریک اسید قوی‌ترین این اسیدهای است.

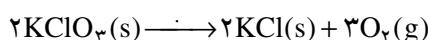
از واکنش گاز کلر با محلول NaOH در دمای معمولی، سدیم هیپوکلریت (NaClO) به دست می‌آید و از محلول آبی $25\%/\text{آن}$ به عنوان مایع سفیدکننده در منازل استفاده می‌شود :

$$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{NaClO}(\text{aq}) + \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

انجام این واکنش در دمای بالاتر به تشکیل یون کلرات منتهی می‌شود :

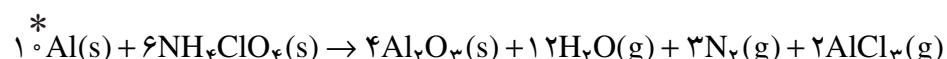


در آزمایشگاه می‌توان با گرم کردن پتاسیم کلرات جامد برای تهیهٔ مقادیر کم اکسیژن استفاده کرد :



از پتاسیم کلرات در کبریت به عنوان اکسنده استفاده می‌شود.

آمونیوم پرکلرات یک عامل اکسندهٔ قوی است و به عنوان سوخت موشک برای پرتاب فضایی‌ما رفت و برگشت به کار بردہ می‌شود. برای پرتاب فضایی‌ما بیش از 70°C NH_4ClO_4 مصرف می‌شود.



* این معادلهٔ شیمیایی برای اطلاع است و بیان سپردن آن الزامی نیست.

تمرين

- ۱- خواص زیر را در فلزهای قلیایی توضیح دهید :
- الف) نرمی ب) کاهندگی ج) دمای ذوب کم د) تشکیل یون A^+
- ۲- آیا می‌توان برای اثبات واکنش پذیری بیشتر فلوئور نسبت به کلر، گاز فلوئور را در محلول آبی سدیم کلرید وارد کرد؟
- ۳- HCl و HBr را در موارد زیر مقایسه کنید :
- الف) قدرت اسیدی محلول آبی آن‌ها
ب) قدرت کاهندگی
- ۴- چرا واکنش پذیرترین عنصر در گروه VIIA در بالای گروه IA در پایین گروه قرار دارد؟
- ۵- آیا می‌توانید براساس بیشتر بودن الکترونگاتیوی اکسیژن نسبت به کلر O_3 . Cl_3 . F_3 را توضیح دهید چرا برکلریک اسید در بین کلر اکسوسیدها از همه قوی‌تر است؟
- ۶- یک اتم هالوژن از چه راه‌هایی می‌تواند به آرایش الکترونی گاز نجیب پس از خود برسد؟
- ۷- چرا قدرت پیوند $\text{F}-\text{F}$ از روند مشاهده شده برای سایر هالوژن‌ها تعیّنت نمی‌کند؟
- ۸- با توجه به اینکه مولکول Cl_2 در محلول قلیا به یون‌های Cl^- و ClO_3^- تبدیل می‌شود، واکنش مشابهی برای Br_2 بنویسید.
- ۹- واکنش‌های زیر را کامل و موازن کنید :
- الف) $\text{NaI} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{I}^-$ ب) $\text{Rb} + \text{Br}_2 \rightarrow$
- ۱۰- از آنجا که از HF برای حکاکی روی شیشه استفاده می‌شود، واکنش HF را با SiO_2 بنویسید.
- ۱۱- از واکنش NaCl با سولفوریک اسید غلیظ، هیدروژن کلرید و NaHSO_4 به دست می‌آید، در حالی که با NaI به جای HI ، H_2S ، I_2 و S_8 به دست می‌آید. دلیل آن را بنویسید.