

ГАЛОГЕНЫ

1 2 13 14 15 16 **17** 18

H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

F – фтор, **Cl** – хлор, **Br** – бром, **I** – йод, **At** – аstat

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

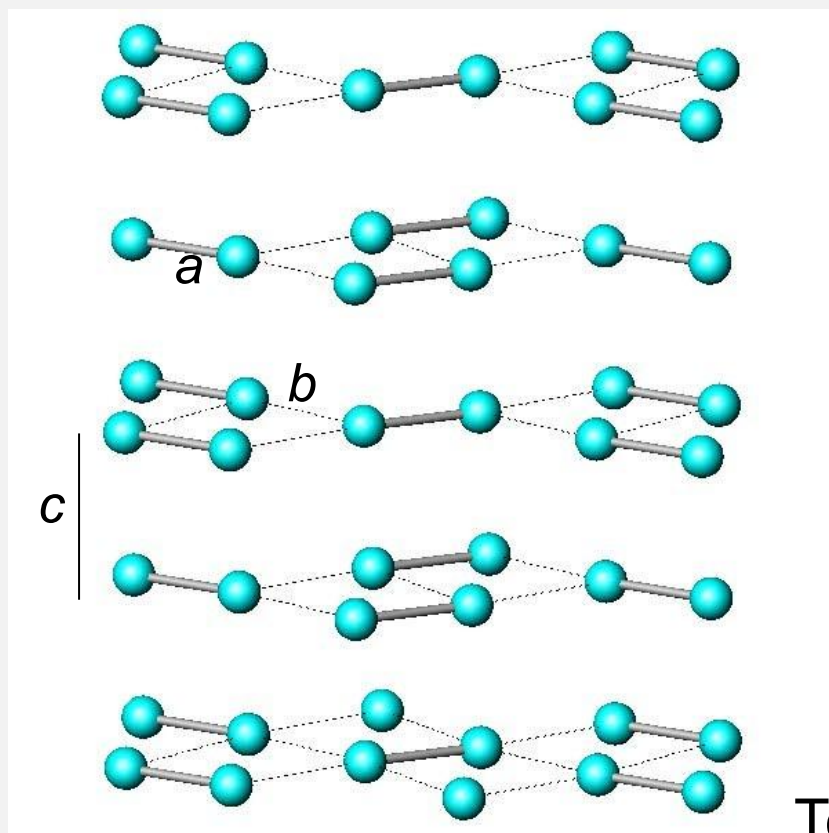
Ат. Номер	F	Cl	Br	I
Эл. Конф.	9 2s ² 2p ⁵	17 3s ² 3p ⁵	35 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	53 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
Радиус (пм)	71	99	114	133
I ₁ (эВ)	17.46	13.01	11.82	10.30
I ₂ (эВ)	34.71	23.85	21.47	19.11
I ₇ (эВ)	184.2	113.8	103.5	90.2
A _e (эВ)	3.5	3.6	3.5	3.3
χ ^P	4.0	3.2	3.0	2.7
χ ^{AR}	4.10	2.83	2.48	2.21
C.O.	-1,0	-1,0,1,3,(4),5,(6),7	-1,0,1,3,5,(7)	-1,0,(1),3,5,7

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГАЛОГЕНЫ

Т.кип. (°C)	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
	-188.1	-34.0	59.5	192.8 (субл.)
Т.пл. (°C)	-219.6	-101.0	-7.2	—
Внешний вид при н.у.	бледно- желтый газ	желто- зеленый газ	бурая жидкость	черные кристаллы
ΔH^0 дисс., кДж/моль	158.8	242.6	192.8	151.1
E^0 (X ₂ /X ⁻), В	2.869	1.358	1.065	0.535

СТРОЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

В твердой фазе: упаковка двухатомных молекул



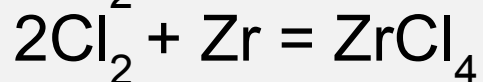
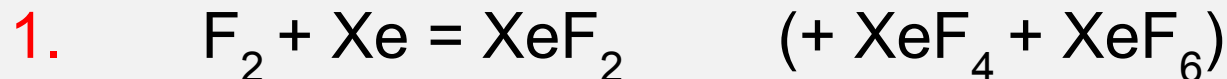
		Cl ₂	Br ₂	I ₂
<i>a</i> , pm	198	227	272	
<i>b</i> , pm	332	332	350	
<i>c</i> , pm	374	399	427	
<i>b/a</i>	1.68	1.46	1.29	

Только дипольные взаимодействия !

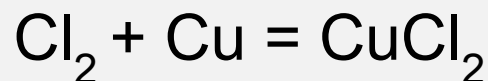
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОВ

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
1. Окислители	— ослабление окислительных свойств →			
2. Взаимодействие с водой	$H^+ + F^- + [O]$	8.2 г/л	35 г/л	0.15 г/л
3. Реакция с H_2	взрыв при 20K = HF	очень бурно = HCl	бурно = HBr	обратимо $\Leftrightarrow HI$
4. Взаимодействие с металлами	бурное	бурное	спокойное	не все реагируют
5. Взаимодействие с неметаллами	кроме He, Ne, Ar, O_2	кроме N_2 , C, O_2 , Ng F_2	галогены халькогены P, As, H_2 F_2 , Cl_2	только галогены P, As, H_2 HNO_3 (б/в)
6. Реакции с окислителями	—	F_2	F_2 , Cl_2	HNO_3 (б/в)

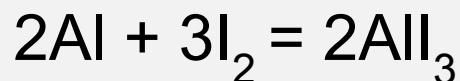
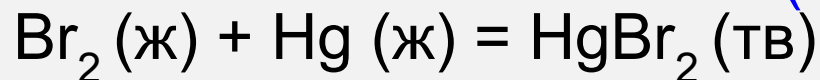
РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОВ



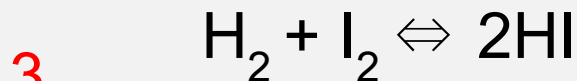
горение при 250 °C



(но не $CuCl$)



$CCl_4/60^\circ C$

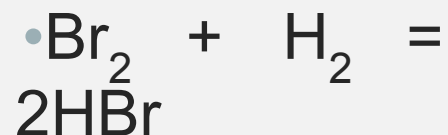


обратимая реакция

$$\Delta_f G_{298} = +1.8 \text{ кДж/моль}$$

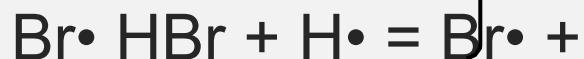
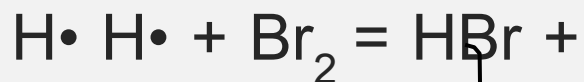
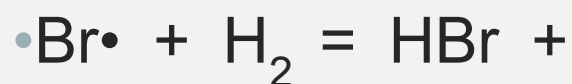
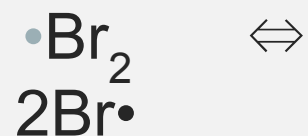
РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОВ

4.



цепная реакция

инициация

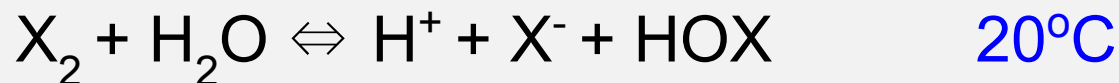
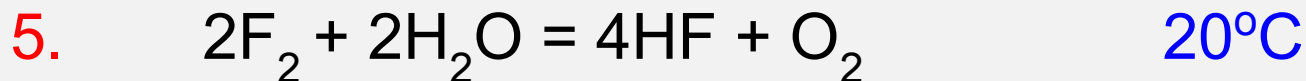


развитие

рекомбинаци

я

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОВ

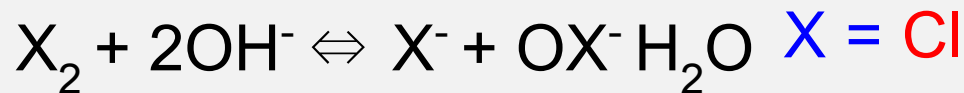


$K = 4.2 \cdot 10^{-4}$ $\text{X} = \text{Cl}$

$K = 7.2 \cdot 10^{-9}$ $\text{X} =$

$K = 2.0$ $\text{Br} \quad \text{X}$

$\cdot 10^{-13}$ $= \text{I}$ 20°C

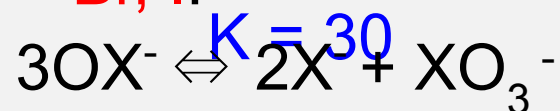


$K = 7.5$ $\text{X} =$

$\cdot 10^{15} K =$ $\text{Br} \quad \text{X}$

$2 \cdot 10^3$ $= \text{I}$

Для $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$:

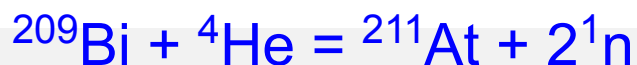


очень быстрая реакция

ОСОБЕННОСТИ АСТАТА

1	2		13	14	15	16	17	18
H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	d-block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

Астат имеет порядковый номер 85, не имеет стабильных изотопов, почти не встречается в природе, мало изучен химически

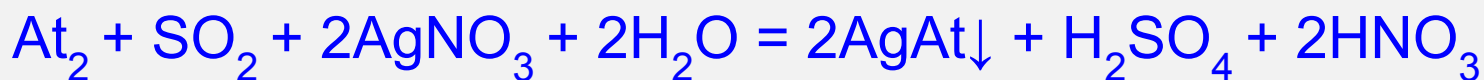


получение

Наиболее устойчивый изотоп ^{210}At , $t_{1/2} = 8$ часов, 6 минут

Свойства:

At_2 менее летуч, чем I_2



At_2 окисляется с помощью $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ или Br_2

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

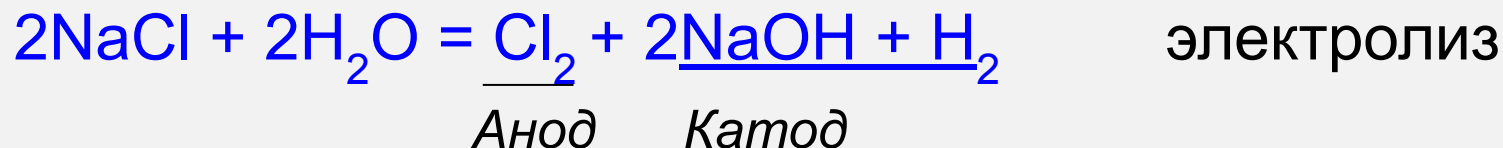
Фтор получают электролизом HF в расплаве KHF₂ или разложением высших фторидов



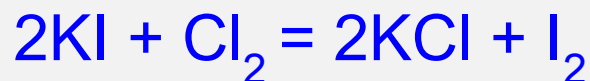
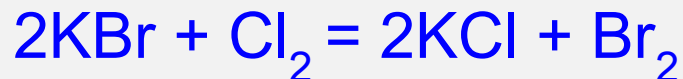
Хлор получают окислением HCl (в лаборатории) ...



... и в хлорщелочном производстве (в промышленности)



Бром и **йод** получают вытеснением хлором из солей



ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

Фтор

в ядерной промышленности (UF_6)

в металлургии (CaF_2), в химическом синтезе (HF , BrF_3)

в холодильном деле (CF_2Cl_2 , ...)

Хлор

в органическом и полимерном синтезе (ПВХ , ...)

в химической промышленности (галогениды)

Бром

в очистке воды и как отбеливатель (Cl_2)

в органическом синтезе (Br_2)

Йод

в фотографии (AgBr), в фармацевтике

в металлургии (I_2)

для деревообработки (KI , KI_3)

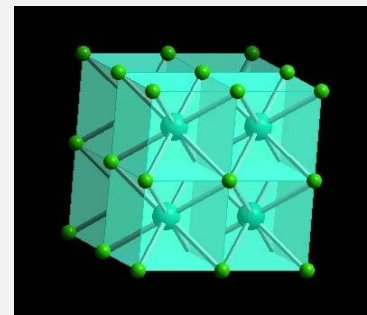
в аналитике (иодометрия)

в пищевых добавках (NaI)

Галогениды металлов

Все металлы образуют галогениды

3 группы – классификация на основе особенностей строения



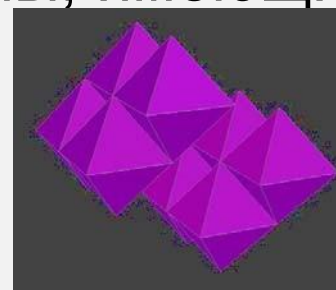
1. Ионные галогениды

щелочные, щелочноземельные металлы, РЗЭ



2. Ковалентные галогениды

d-металлы в низких с.о., p-металлы, имеющие низкую электроотрицательность



3. Молекулярные галогениды

электротрицательные p-металлы, d-металлы в ВЫСШИХ С.О.



ГАЛОГЕНОВОДОРОДЫ

В с.о.-1 галогены образуют галогеноводороды и галогениды
HF, HCl, HBr, HI полярные молекулы

Т.пл., °C	HF	HCl	HBr	HI
	-83.5	-114.2	-86.9	-51.0
Т.кип., °C	19.5	-85.1	-67.1	-35.1
d(H-X), pm	92	127.5	141.5	161
E _{св} , кДж/моль	570	432	366	298
μ, D	1.83	1.11	0.83	0.45
Раств. в воде л HX в 1л H ₂ O	∞	450	600	425
pKa	2.95	-9	-11.2	-12.4

СВОЙСТВА КИСЛОТ НХ

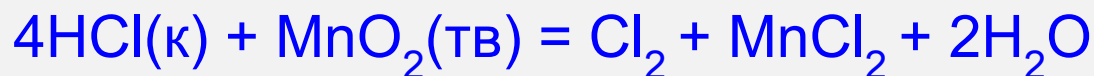
1. Сильные кислоты



Причина: уменьшение $E_{\text{св}}$ в ряду $\text{HF} \rightarrow \text{HI} \Rightarrow$

уменьшение электростатического взаимодействия H_3O^+ и $\text{X}^- \Rightarrow$
увеличение способности к диссоциации

2. Восстановители (кроме HF)



3. Образование азеотропных смесей с водой

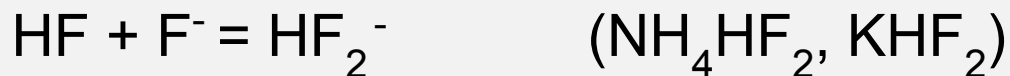
	HF	HCl	HBr	HI
Т.кип, °C	112	108.6	124.3	126.7
(p = 1 атм)				
C _{НХ} , мас.%	38	20.2	47.6	56.7

СВОЙСТВА КИСЛОТ НХ

4. Особые свойства HF

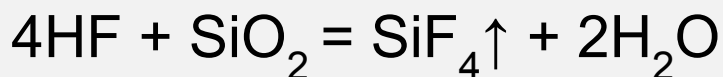
а) водородная связь – высокие Т. пл., Т. кип.

б) образование гидрофторидов

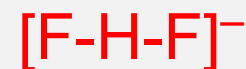
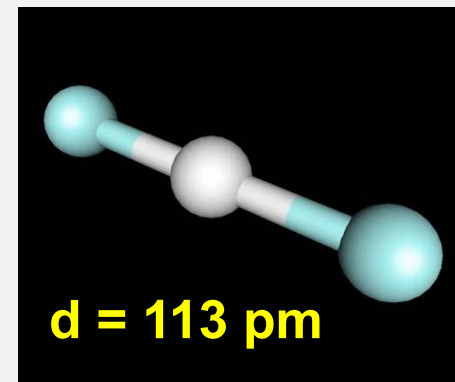
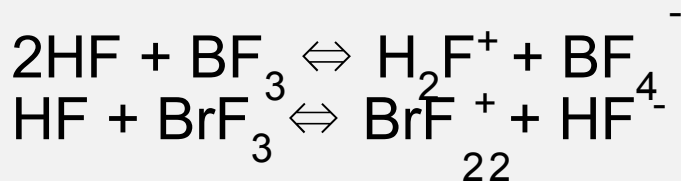
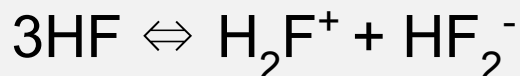


линейный анион $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$

в) реакция с SiO_2



г) жидкий HF – растворитель



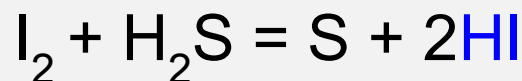
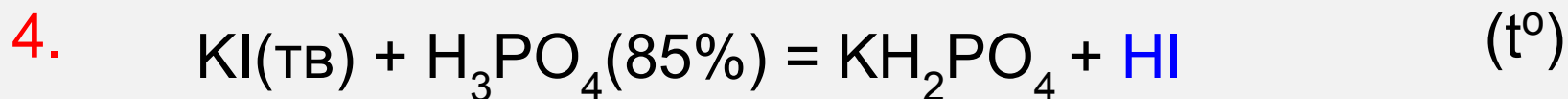
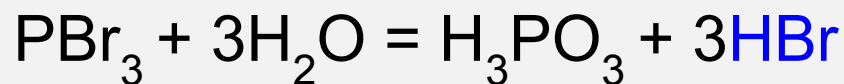
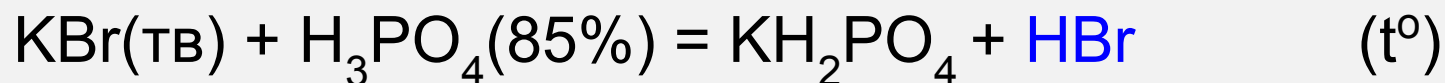
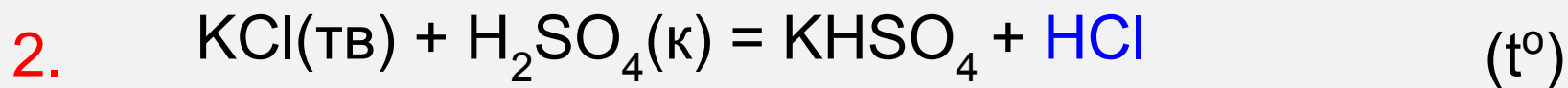
автоионизация

кислота

основание

ПОЛУЧЕНИЕ НХ

Реакция $\text{H}_2 + \text{X}_2 = 2\text{HX}$ не используется в лаборатории



КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

Оксиды фтора → фториды кислорода



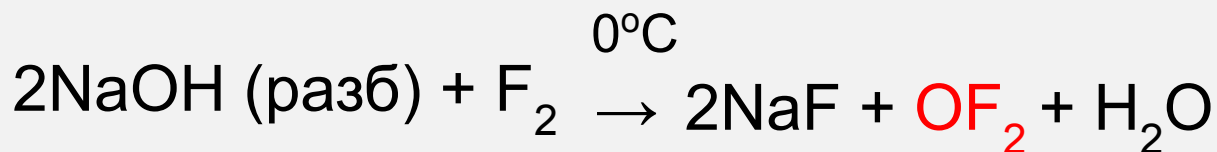
Т.пл. $-223.8\text{ }^{\circ}\text{C}$

Т.кип. $-145.3\text{ }^{\circ}\text{C}$

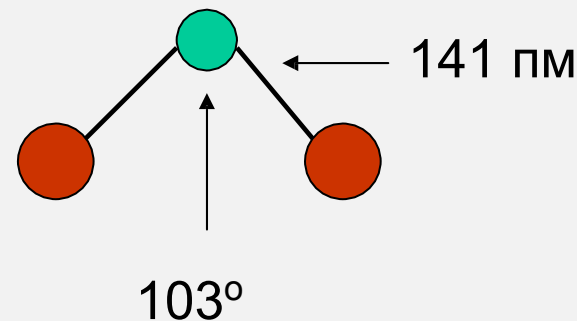
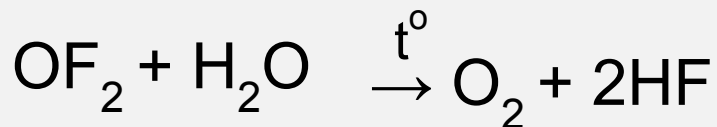
Т.разл. $+201\text{ }^{\circ}\text{C}$



Разлагаются ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$



Сильнейший фторокислитель !

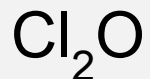


ОБЗОР ОКСИДОВ Cl, Br, I

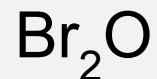
с.о.

+1

Cl



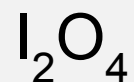
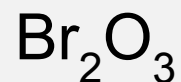
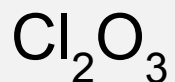
Br



I

+2

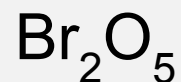
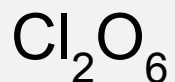
+3



+4



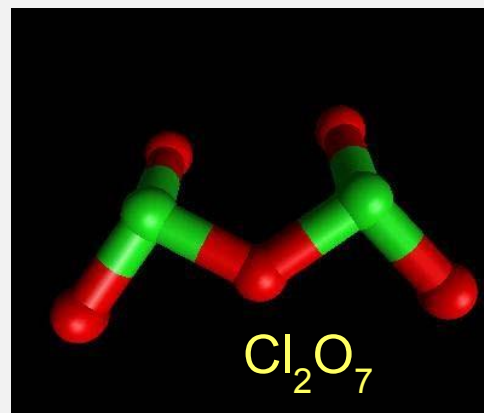
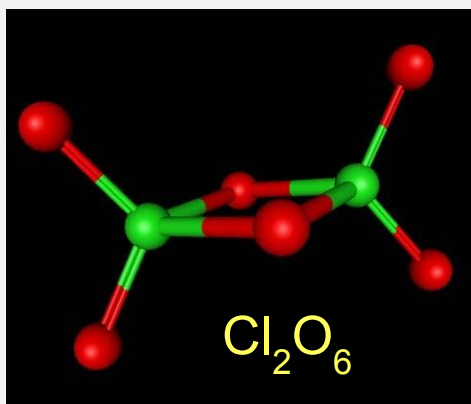
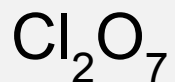
+5



+6

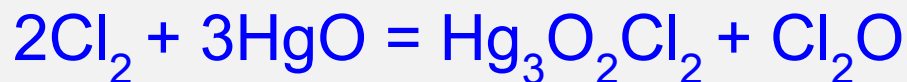
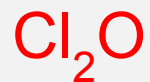


+7

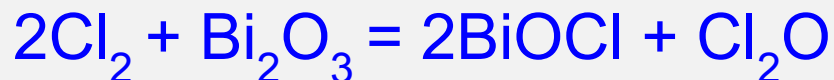


ОКСИДЫ ХЛОРА

С.о.	Cl_2O	ClO_2	Cl_2O_6	Cl_2O_7
	+1	+4	+6	+7
Т.пл., °C	-120.6	-59	3.5	-91.5
Т.кип., °C	2	11	203	81
Внешний вид	желто-коричн. газ	желто-зеленый газ	красная жидкость	бесцв. жидкость

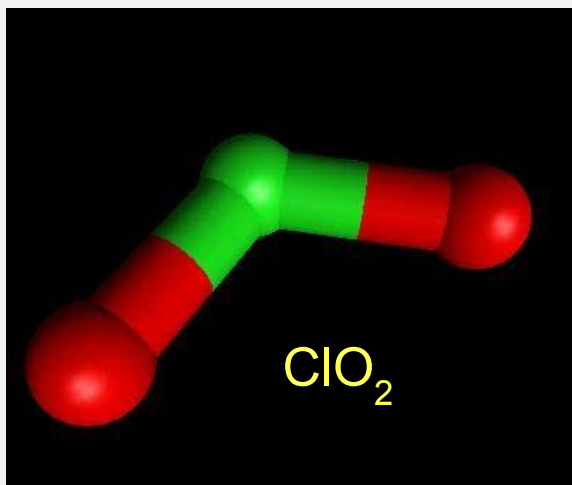
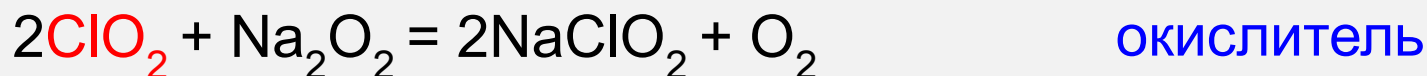
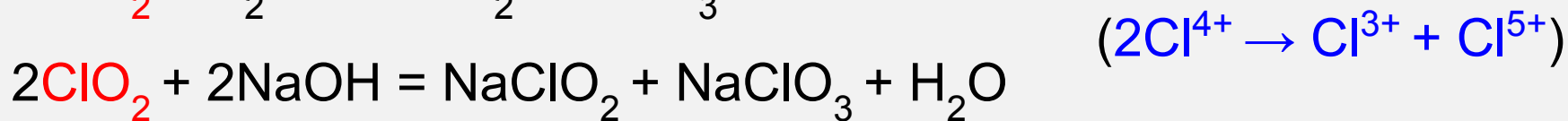
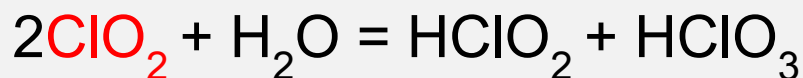
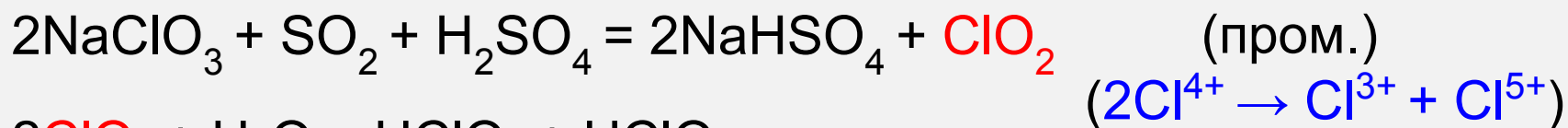
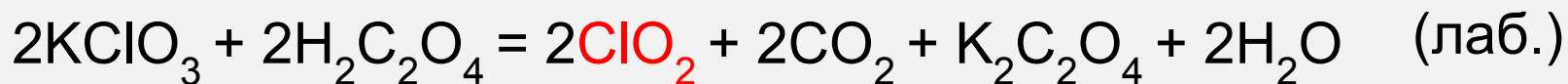


получение



ангидрид

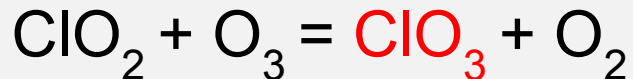
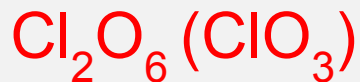
ОКСИДЫ ХЛОРА



Парамагнитная молекула

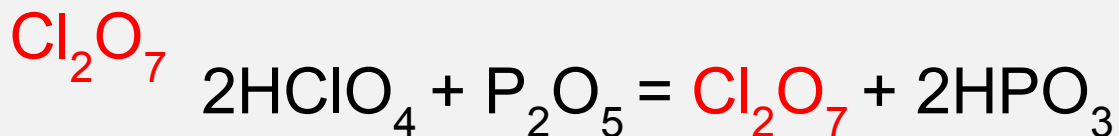
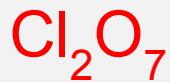
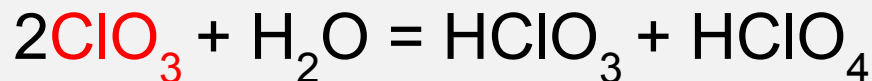
Единственный неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали $\Rightarrow$ нет димеризации

ОКСИДЫ ХЛОРА



Димерен в жидкой фазе

Очень сильный окислитель, но легко диспропорционирует



получение



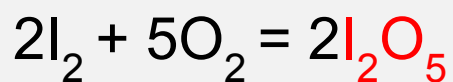
ангидрид

Очень взрывоопасен !

«ПЕНТАОКСИД» ЙОДА

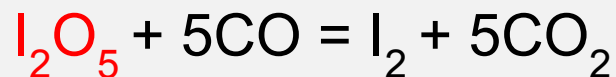


ангидрид

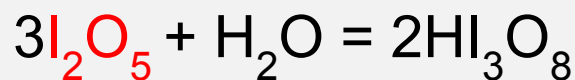


$$\Delta_f H_{298} = -158.1 \text{ кДж/моль}$$

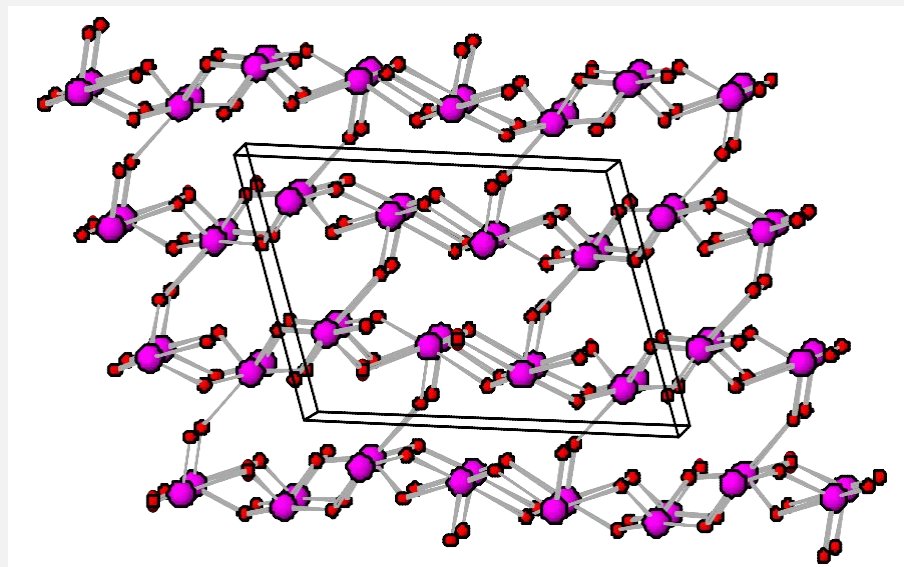
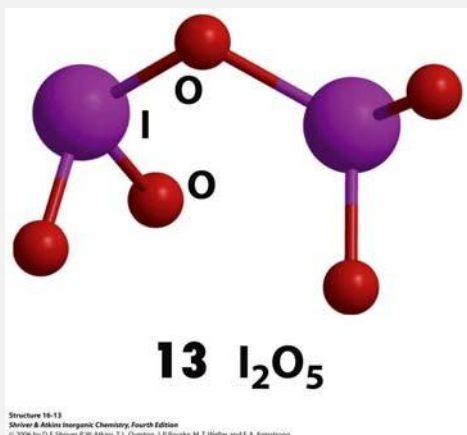
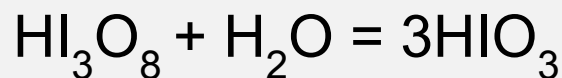
Единственный термодинамически стабильный оксид галогена, но: реакция обратима, I_2O_5 разлагается при 350°C



окислитель



гигроскопиче

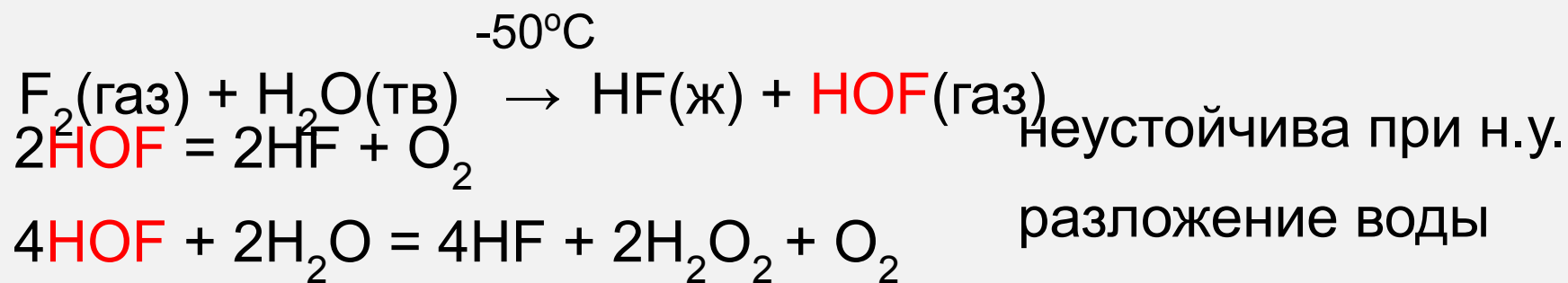


КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ ГАЛОГЕНОВ

1. Общие сведения (обзор кислот)

с.о.	F	Cl	Br	I
-1	HO ⁺ F			
+1		HOCl	HOBr	HOI
+3		HOClO ₂	HOBrO ₃	HOIO ₃
+5		HOClO ₃		
+7		HOClO ₄	(HOBrO ₄)	HO ₅ IO ₆

2. Фторноватистая кислота

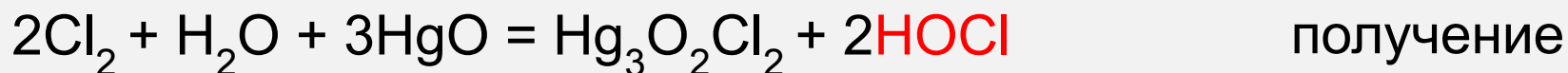
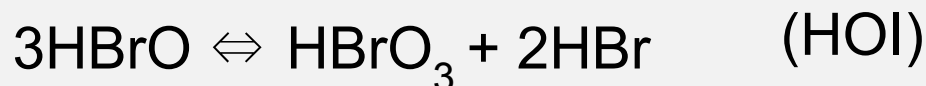
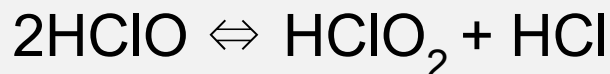
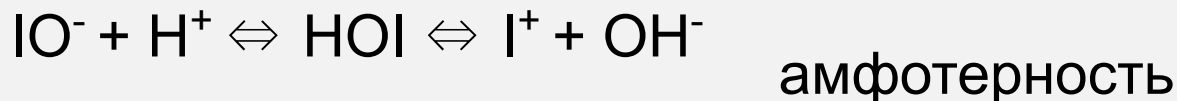


Кислородные кислоты Cl, Br, I

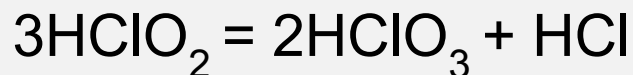
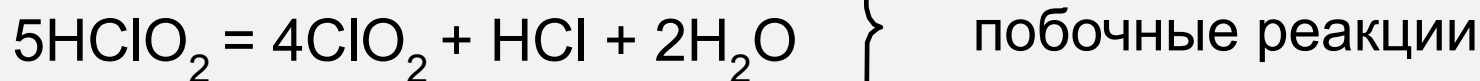
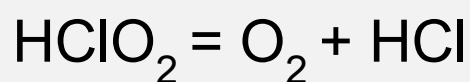
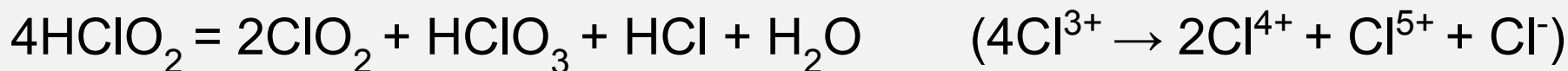
	Cl	Br	I
+1	HOCl $\text{pK}_a = 4.53$ хлорноватистая гипхлориты	HOBr $\text{pK}_a = 8.69$	HOI $\text{pK}_a = 10.64$ $\text{pK}_b = 10.1$
+3	HClO_2 $\text{pK}_a = 2$ хлористая хлориты		
+5	HClO_3 $\text{pK}_a = -1.2$ хлорноватая хлораты	HBrO_3 $\text{pK}_a = 0.7$	HIO_3 $\text{pK}_a = 0.8$
+7	HClO_4 $\text{pK}_a = -10$ хлорная перхлораты	HBrO_4 $\text{pK}_a = ?$	H_5IO_6 $\text{pK}_{a_1} = 3.3$ ортоиодная

КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ CL, BR, I

1. HOX существуют только в растворах



2. HClO₂ существует только в растворе

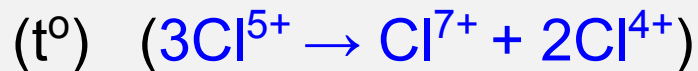


побочные реакции

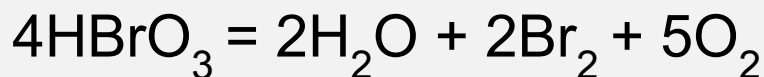
КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ Cl, Br, I

3. HClO_3 , HBrO_3 существуют только в растворе

HIO_3 – бесцветные кристаллы

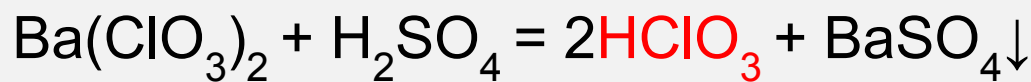
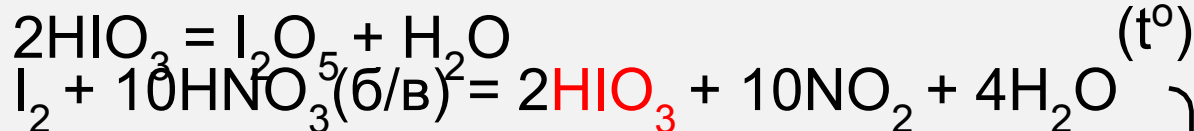


разложение

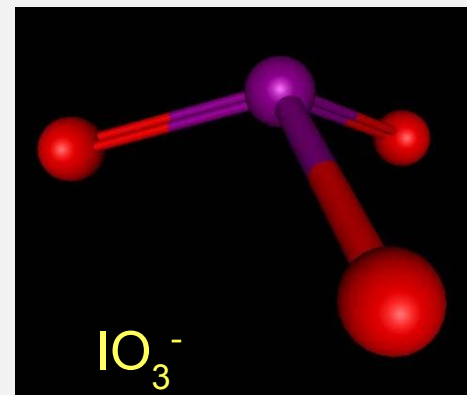
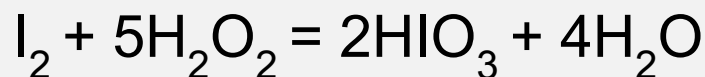
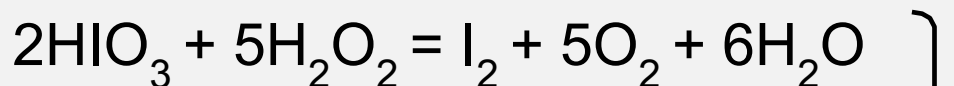


(t°)

дегидратация



получение

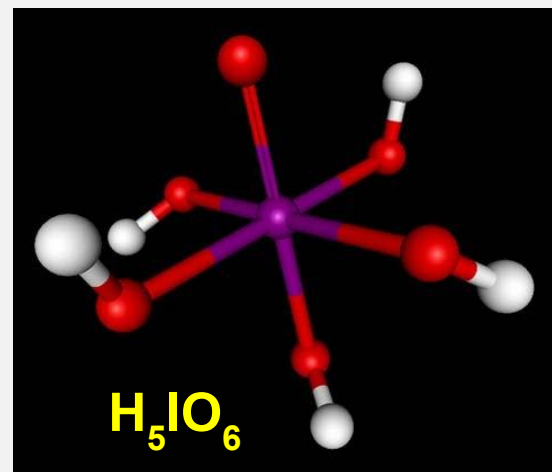
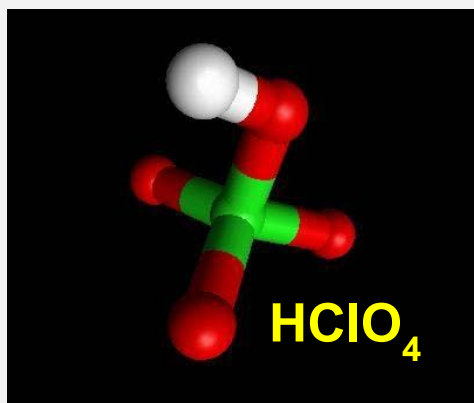


КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ CL, BR, I

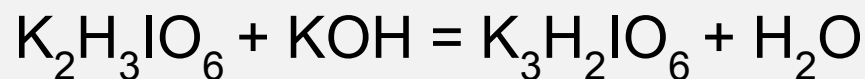
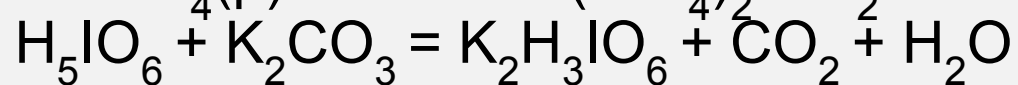
4. HClO_4 – бесцветная жидкость

HBrO_4 неустойчива даже в разбавленных растворах

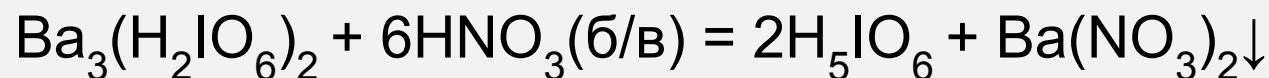
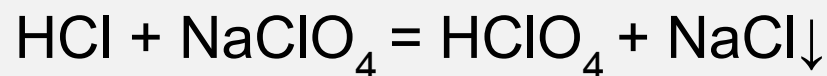
H_5IO_6 – бесцветные кристаллы



HClO_4 – окислитель только в концентрированных растворах

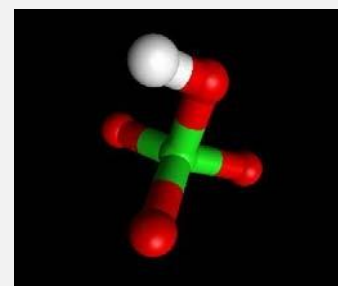
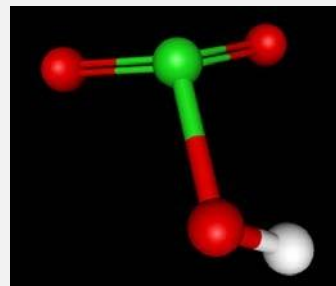
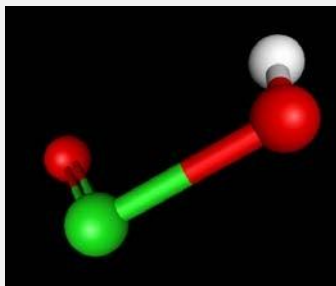
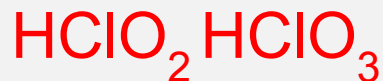
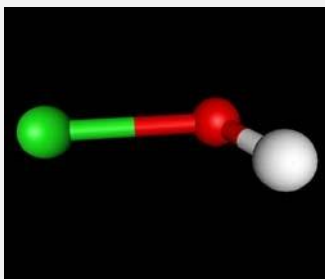


Нет 5-замещенных
солей в растворе



Получение в
кислой среде

СРАВНЕНИЕ СИЛЫ КИСЛОТ



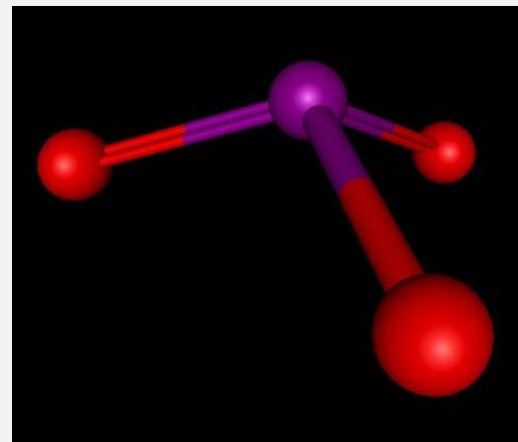
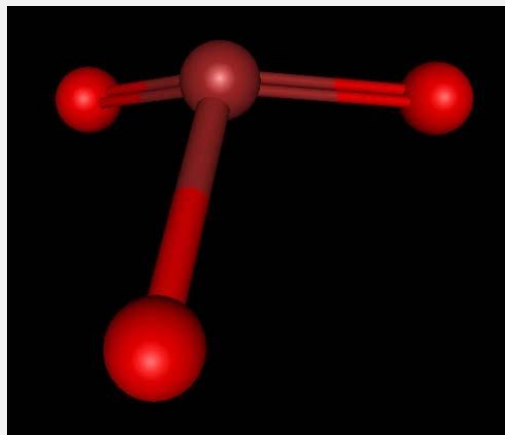
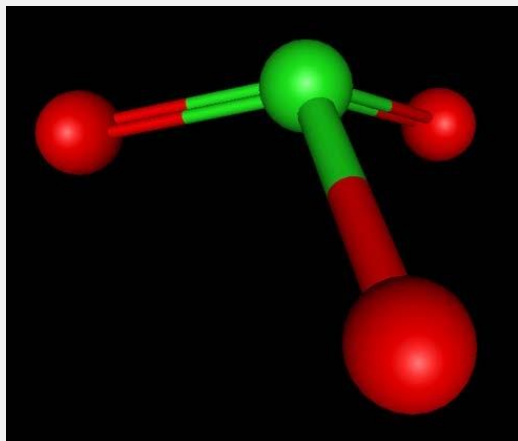
Основной процесс – смещение электронной плотности по кратной связи Cl-O $\Rightarrow$ ослабление связи O-H $\Rightarrow$ легкое отщепление протона: диссоциация

Ослабление связи O-H

Увеличение кратности связи Cl-O

Увеличение силы и устойчивости кислот

Сравнение силы кислот



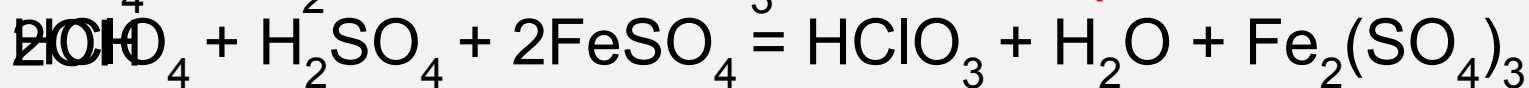
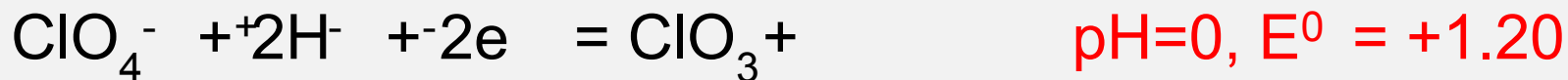
Увеличение длины связи X-O

Уменьшение прочности связи X-O

Уменьшение силы кислот

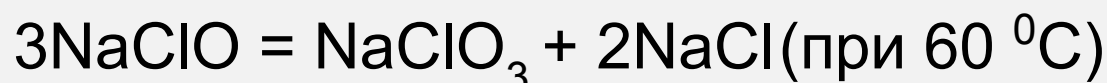
Red/Ox способность кислот и оснований

1. Все кислоты более сильные окислители, чем их соли



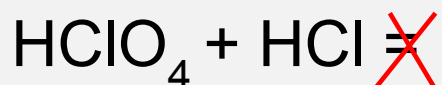
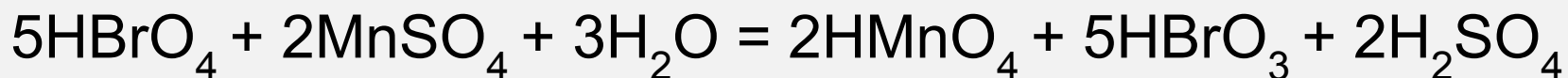
2. При pH=0 X^+ и Cl^{3+} склонны к диспропорционированию
при pH=14 диспропорционируют X_2

самая устойчивая с.о. +5



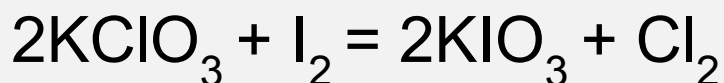
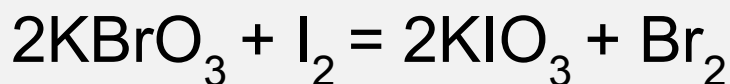
Red/Ox способность кислот и оснований

4. В с.о. +7 производные брома самые сильные окислители и при pH=0, и при pH=14



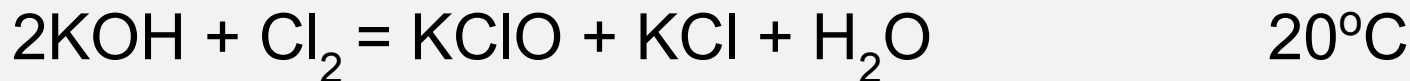
Причина: $r(\text{Br}) > r(\text{Cl}) \Rightarrow$ уменьшается экранирование для к.ч.=4, но для **I** к.ч.=6

5. В с.о. +5 окислительная способность меняется по ряду $\text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I}$

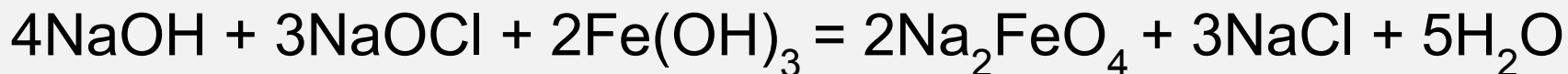


СОЛИ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ CL, BR, I

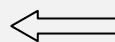
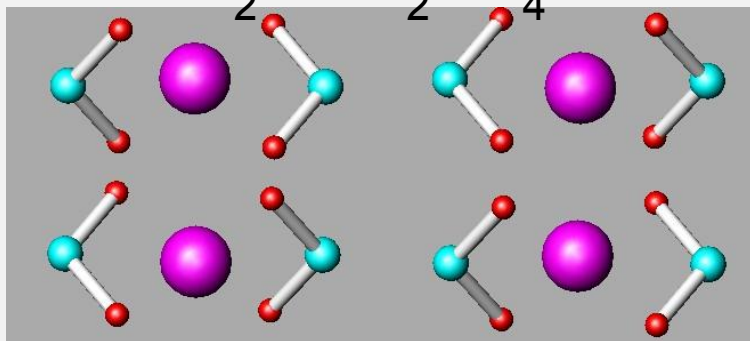
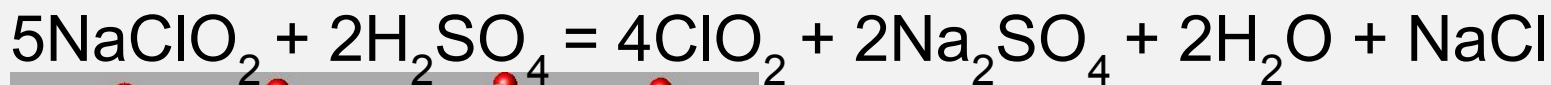
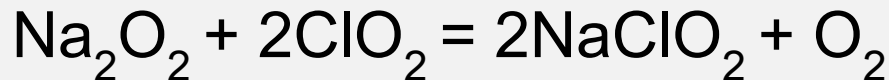
1. Гипохлориты:



сильные окислители



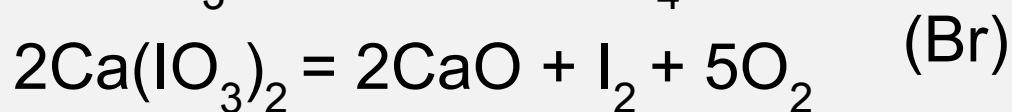
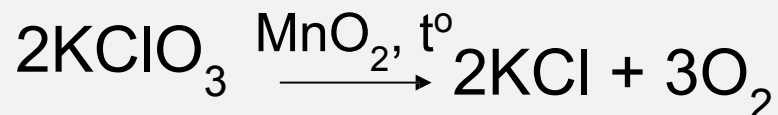
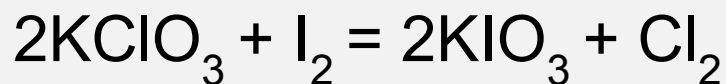
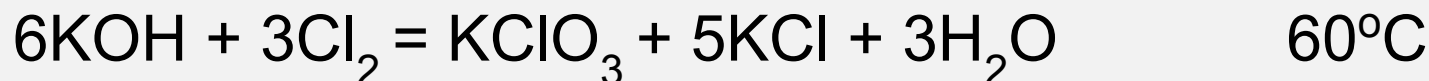
2. Хлориты



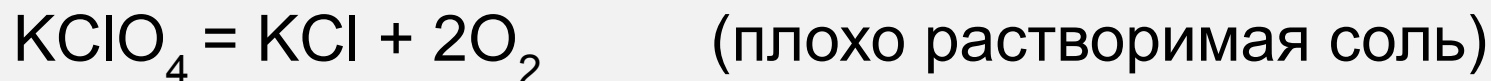
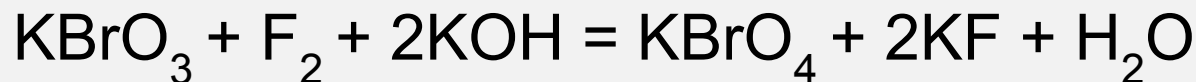
Структура $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$
в кристаллическом состоянии

СОЛИ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ CL, BR, I

3. Хлораты, броматы, иодаты



4. Перхлораты, перброматы, периодаты



ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

1. Все элементы существуют в виде 2х-атомных молекул. Изменение т.пл. и т.кип. указывает на ван-дер-ваальсово взаимодействие между X_2
2. Проявляют свойства типичных неметаллов. Для F неизвестны положительные степени окисления
3. Галогены – окислители. Окислительная способность падает вниз по группе. F стабилизирует высшие с.о. почти всех элементов
4. Стабильность HX падает вниз по группе. Для HF характерны наиболее прочные водородные связи.
5. Легко образуются МГС, строение которых описывается по методу Гиллеспи
6. Кислородные соединения характеры для Cl , Br , I . Максимальная с.о. равна +7. Окислительная способность X^{+7} изменяется по ряду $Br > Cl > I$.
7. Наиболее стабильны с.о. -1 и +5. Особенность хлора – образование диоксида ClO_2
8. Сила кислородных кислот уменьшается вниз по группе