

# ГАЛОГЕНЫ

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

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

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

# СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

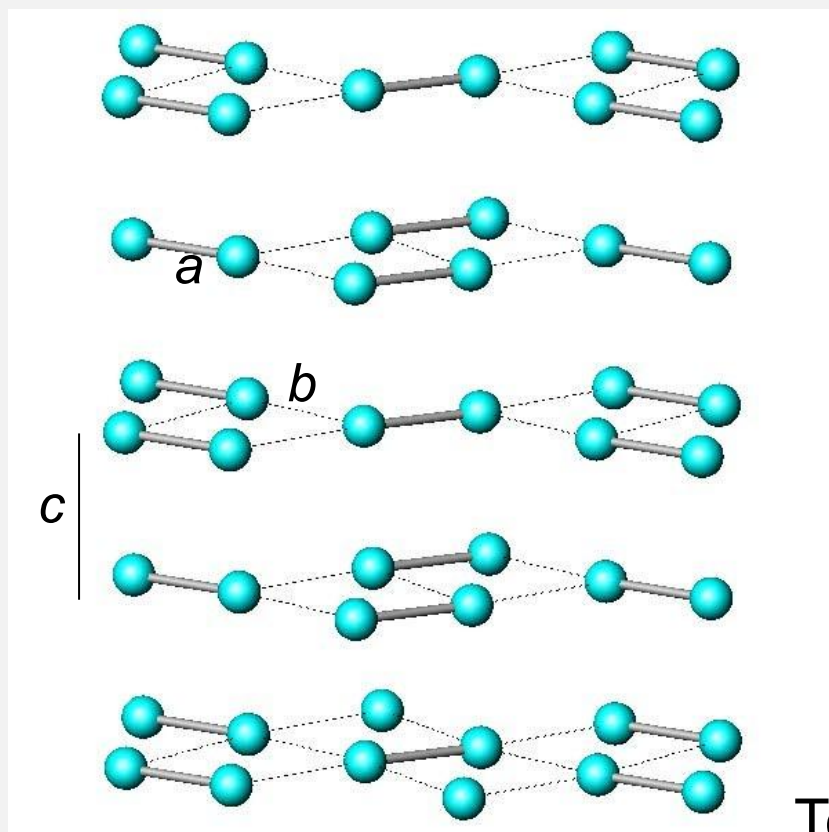
Ат. Номер	F	Cl	Br	I
	9	17	35	53
Эл. Конф.	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радиус (пм)	71	99	114	133
$I_1$ (эВ)	17.46	13.01	11.82	10.30
$I_2$ (эВ)	34.71	23.85	21.47	19.11
$I_7$ (эВ)	184.2	113.8	103.5	90.2
$A_e$ (эВ)	3.5	3.6	3.5	3.3
$\chi^P$	4.0	3.2	3.0	2.7
$\chi^{AR}$	4.10	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 <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
	-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 <sup>0</sup> дисс., кДж/моль	158.8	242.6	192.8	151.1
E <sup>0</sup> (X <sub>2</sub> /X <sup>-</sup> ), В	2.869	1.358	1.065	0.535

# СТРОЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

В твердой фазе: упаковка двухатомных молекул



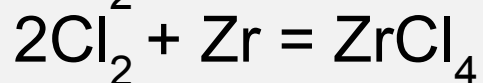
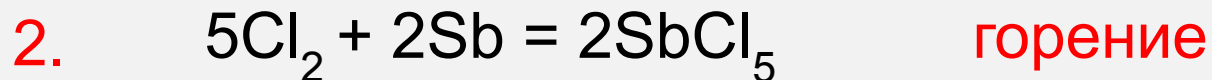
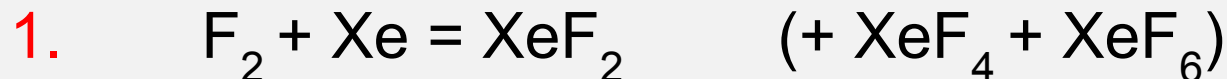
	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
<i>a</i> , pm	198	227	272
<i>b</i> , pm	332	332	350
<i>c</i> , pm	374	399	427
<i>b/a</i>	1.68	1.46	1.29

Только дипольные взаимодействия !

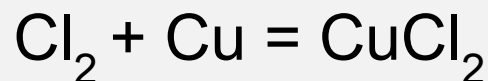
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОВ

	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
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 20К = 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	галогены халькогены P, As, $H_2$	только галогены P, As, $H_2$
6. Реакции с окислителями	—	$F_2$	$F_2$ , $Cl_2$	$HNO_3$ (б/в)

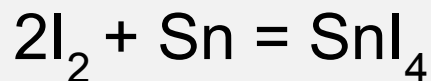
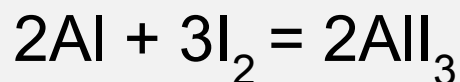
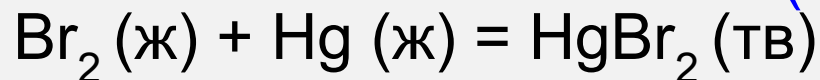
# РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОВ



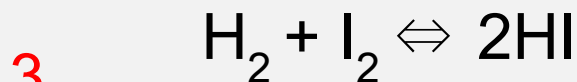
горение при 250 °C



(но не  $CuCl$ )



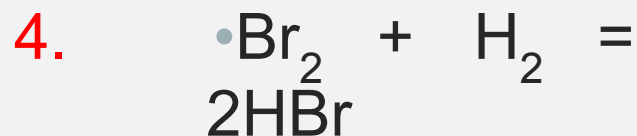
$CCl_4/60^\circ C$



обратимая реакция

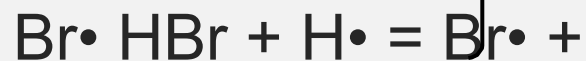
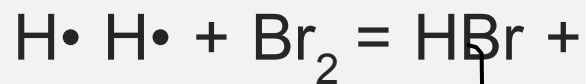
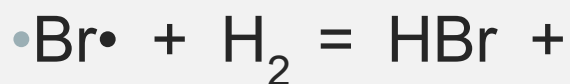
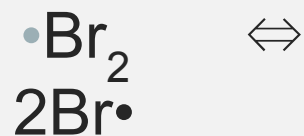
$$\Delta_f G_{298} = +1.8 \text{ кДж/моль}$$

# РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОВ



цепная реакция

инициация



развитие

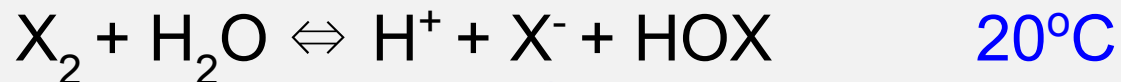
рекомбинации

я





# РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОВ

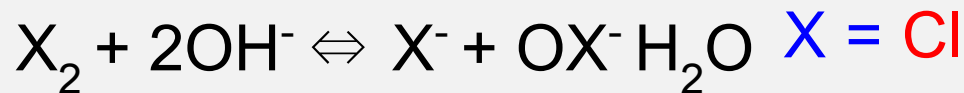


$K = 4.2 \cdot 10^{-4}$   $X = Cl$

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

$K = 2.0$   $Br$   $X$

$\cdot 10^{-13}$   $= I$  20°C

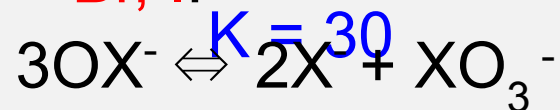


$K = 7.5$   $X =$

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

$2 \cdot 10^3$   $= I$

Для  $X = Br, I$ :

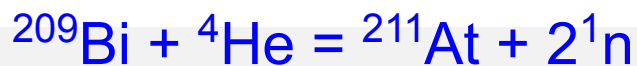


очень быстрая реакция

# ОСОБЕННОСТИ АСТАТА

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

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

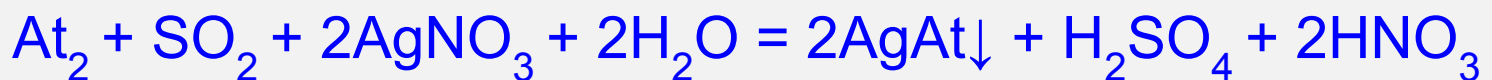


получение

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

Свойства:

$\text{At}_2$  менее летуч, чем  $\text{I}_2$



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

# ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

**Фтор** получают электролизом HF в расплаве  $\text{KHF}_2$  или разложением высших фторидов



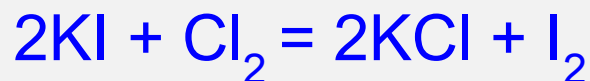
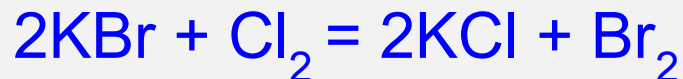
**Хлор** получают окислением HCl (в лаборатории) ...



... 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 ( $PВX$ , ...)

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 ( $KI$ ,  $KI_3$ )

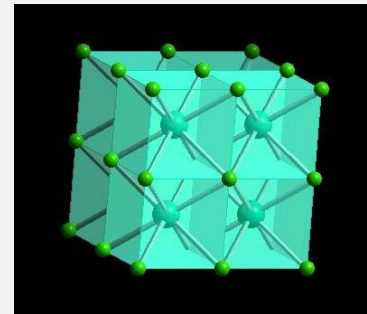
в аналитике (иодометрия)

в пищевых добавках ( $NaI$ )

# Галогениды металлов

Все металлы образуют галогениды

3 группы – классификация на основе особенностей строения



CsCl

## 1. Ионные галогениды

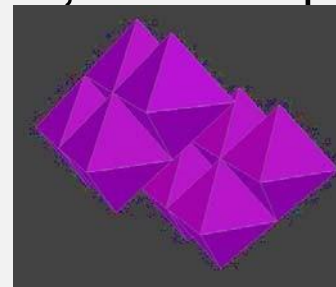
щелочные, щелочноземельные металлы, РЗЭ

NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>

## 2. Ковалентные галогениды

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

FeCl<sub>2</sub>, CrF<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub>, CdBr<sub>2</sub>



CdI<sub>2</sub>

## 3. Молекулярные галогениды

электроотрицательные p-металлы, d-металлы в ВЫСШИХ с.о.

SnCl<sub>4</sub>, GaBr<sub>3</sub>, NbCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub>

# ГАЛОГЕНОВОДОРОДЫ

В с.о.-1 галогены образуют галогенводороды 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
$E_{\text{св}}$ , кДж/моль	570	432	366	298
$\mu$ , D	1.83	1.11	0.83	0.45
Раств. в воде л HX в 1л H <sub>2</sub> O	$\infty$	450	600	425
pKa	2.95	-9	-11.2	-12.4

# СВОЙСТВА КИСЛОТ НХ

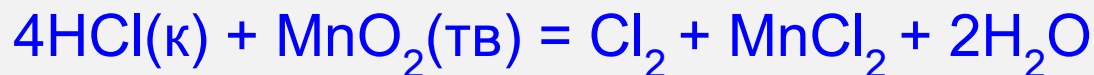
## 1. Сильные кислоты



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

уменьшение электростатического взаимодействия  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{X}^- \Rightarrow$   
увеличение способности к диссоциации

## 2. Восстановители (кроме HF)



## 3. Образование азеотропных смесей с водой

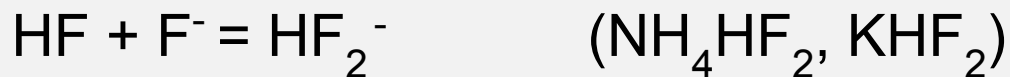
	HF	HCl	HBr	HI
Т.кип, °C	112	108.6	124.3	126.7
(p = 1 атм)				
C <sub>НХ</sub> , мас.%	38	20.2	47.6	56.7

# СВОЙСТВА КИСЛОТ НХ

## 4. Особые свойства HF

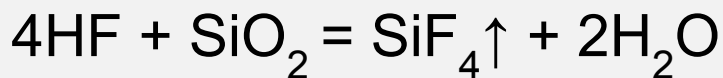
а) водородная связь – высокие Т. пл., Т. кип.

б) образование гидрофторидов

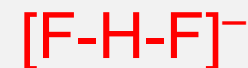
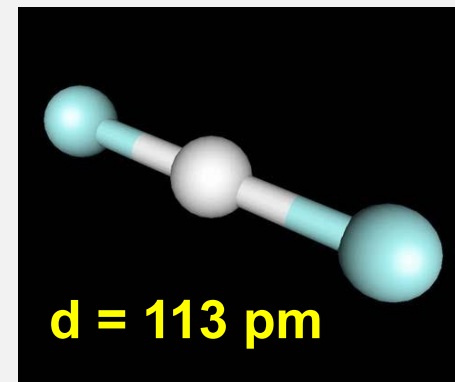
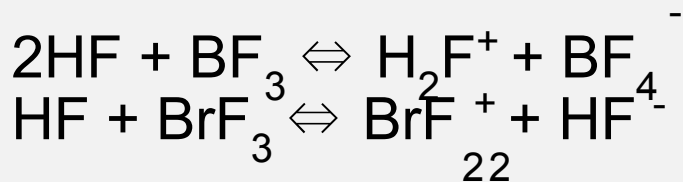
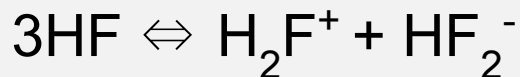


линейный анион  $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$

в) реакция с  $\text{SiO}_2$



г) жидкий HF – растворитель



автоионизация

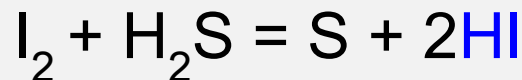
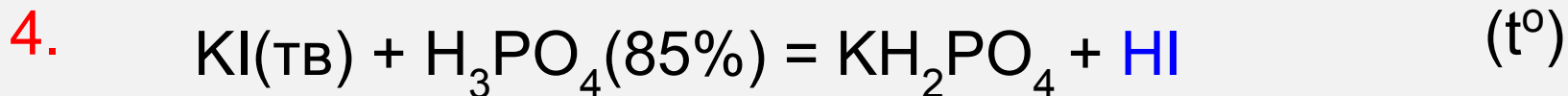
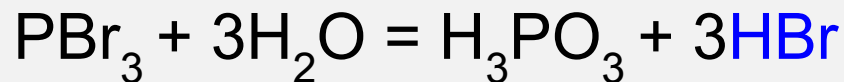
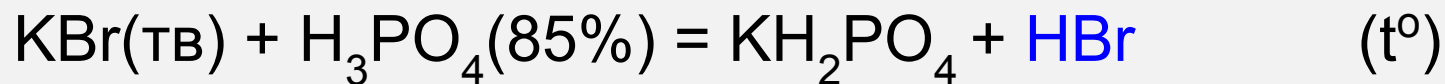
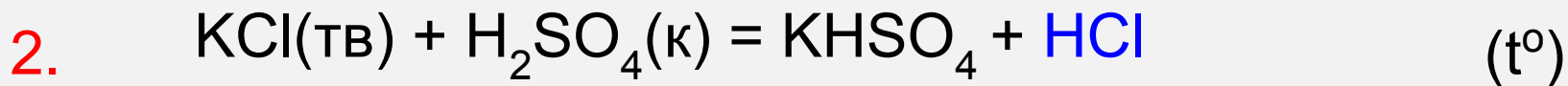
кислота

основание



# ПОЛУЧЕНИЕ НХ

Реакция  $H_2 + X_2 = 2HX$  не используется в лаборатории



# КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

Оксиды фтора → фториды кислорода



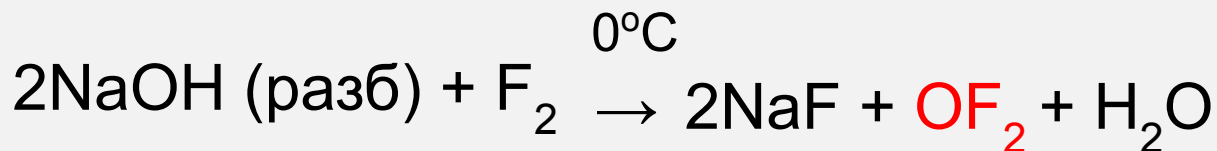
Т.пл.  $-223.8\text{ }^\circ\text{C}$

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

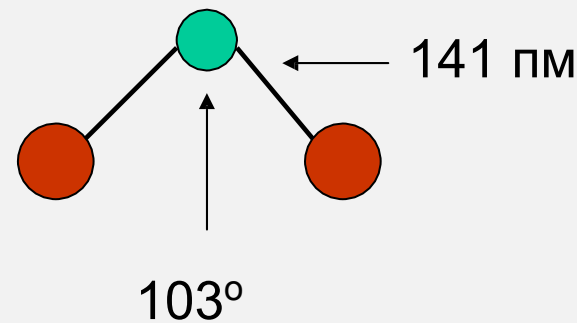
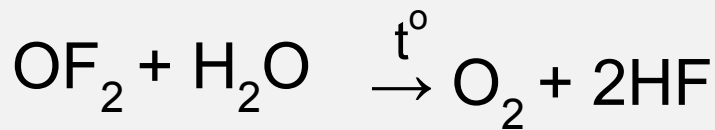
Т.разл.  $+201\text{ }^\circ\text{C}$



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



Сильнейший фторокислитель !



# ОБЗОР ОКСИДОВ Cl, Br, I

с.о.

+1

+2

+3

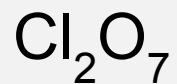
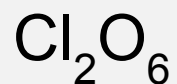
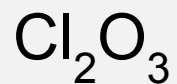
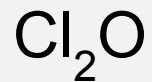
+4

+5

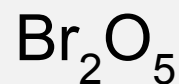
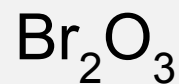
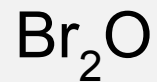
+6

+7

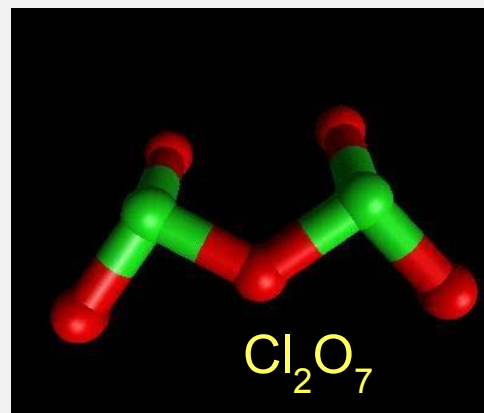
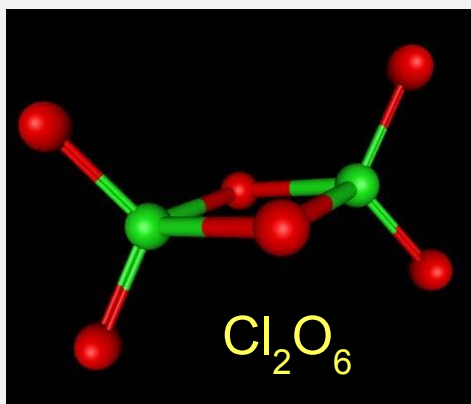
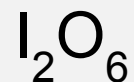
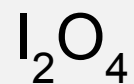
Cl



Br

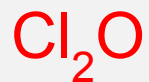


I

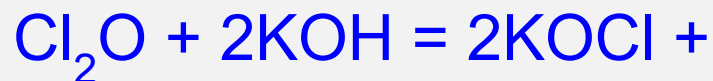
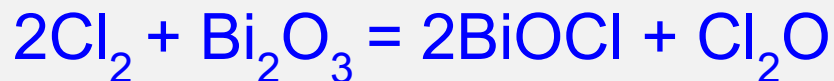


# ОКСИДЫ ХЛОРА

С.о.	$\text{Cl}_2\text{O}$	$\text{ClO}_2$	$\text{Cl}_2\text{O}_6$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
	+1	+4	+6	+7
Т.пл., °С	-120.6	-59	3.5	-91.5
Т.кип., °С	2	11	203	81
Внешний вид	желто-коричн. газ	желто-зеленый газ	красная жидкость	бесцв. жидкость

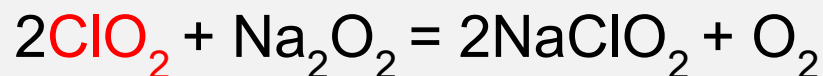
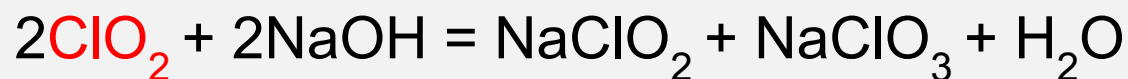
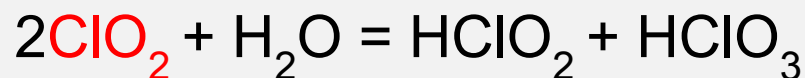
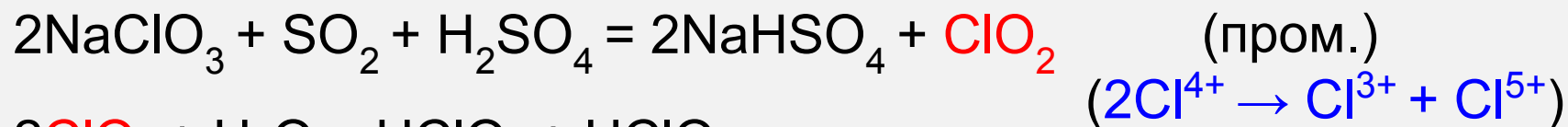
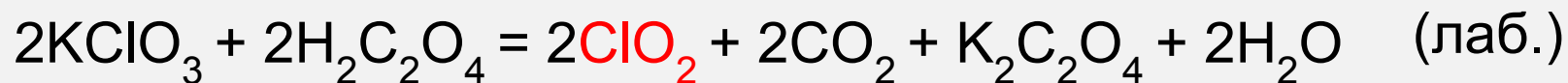


получение

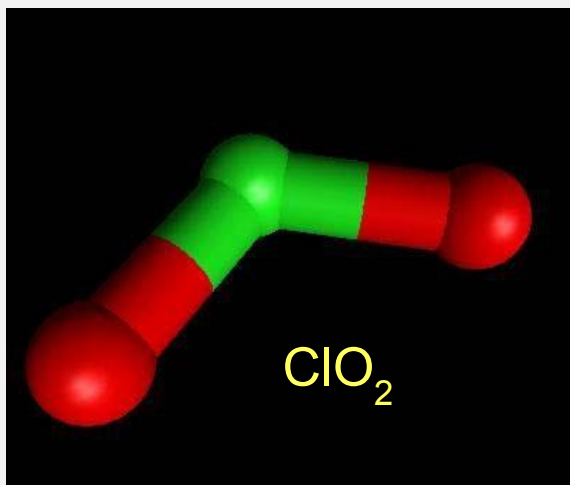


ангидрид

# ОКСИДЫ ХЛОРА



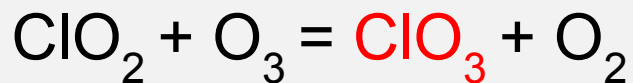
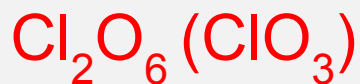
окислитель



Парамагнитная молекула

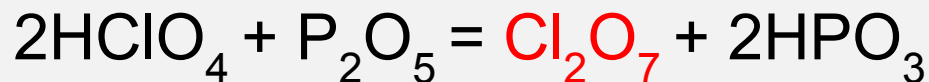
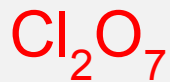
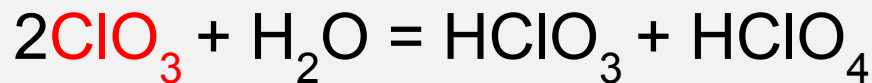
Единственный неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали  $\Rightarrow$  нет димеризации

# ОКСИДЫ ХЛОРА



Димерен в жидкой фазе

Очень сильный окислитель, но легко диспропорционирует



получение



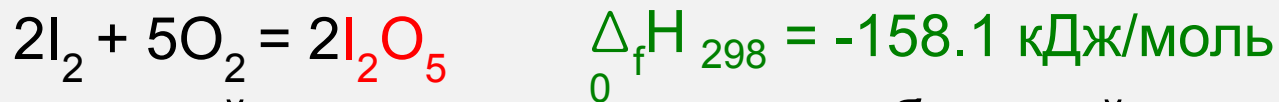
ангидрид

Очень взрывоопасен !

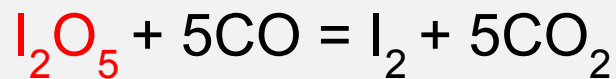
# «ПЕНТАОКСИД» ЙОДА



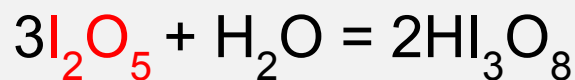
ангидрид



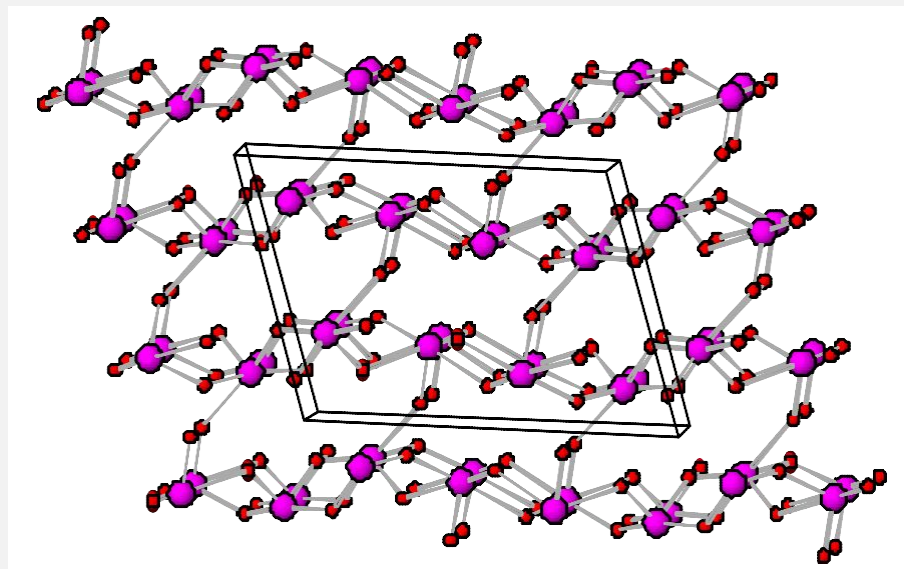
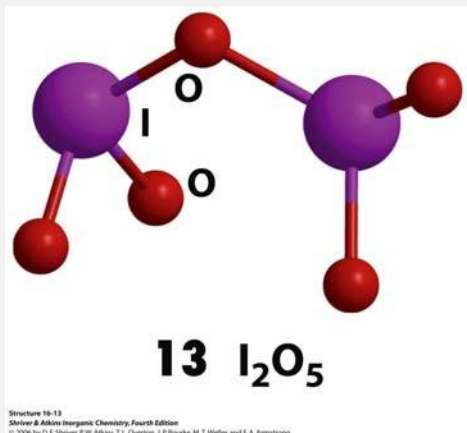
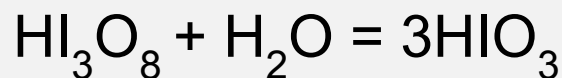
Единственный термодинамически стабильный оксид галогена, но: реакция обратима,  $\text{I}_2\text{O}_5$  разлагается при  $350^\circ\text{C}$



окислитель



гигроскопиче

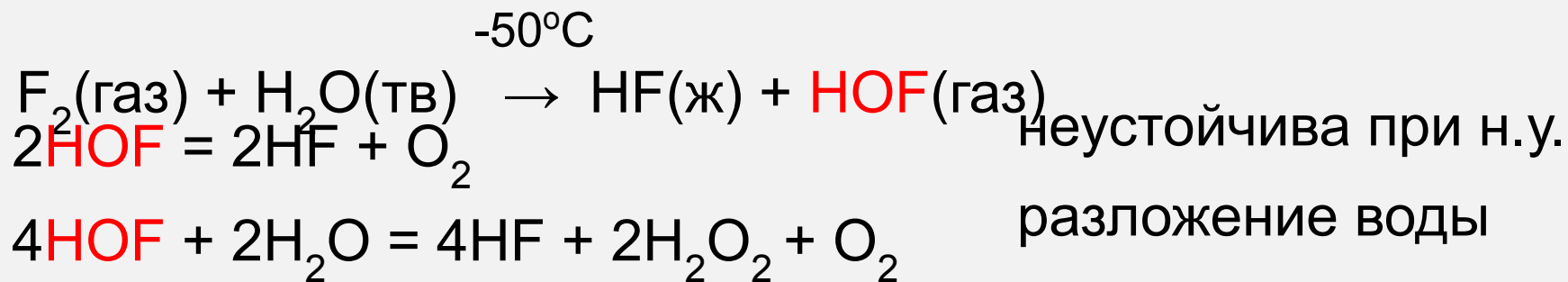


# КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ ГАЛОГЕНОВ

## 1. Общие сведения (обзор кислот)

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

## 2. Фторноватистая кислота



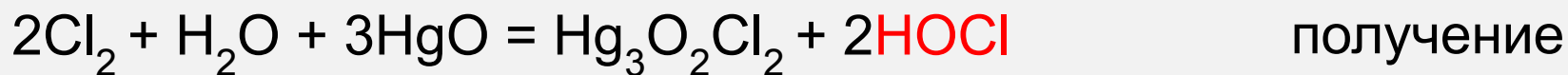
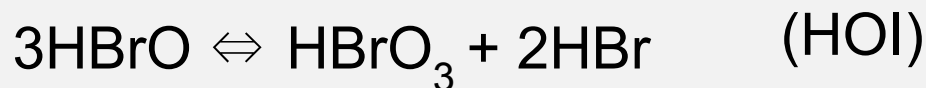
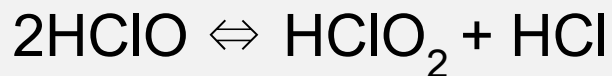
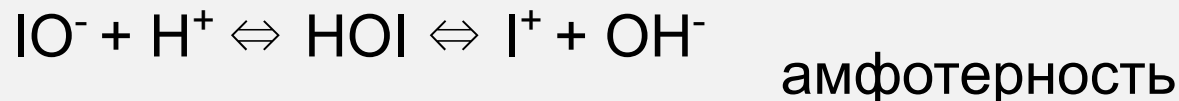


# Кислородные кислоты Cl, Br, I

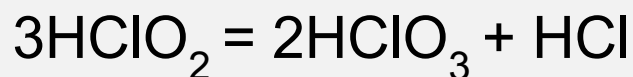
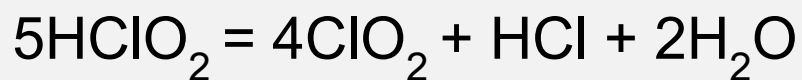
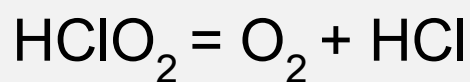
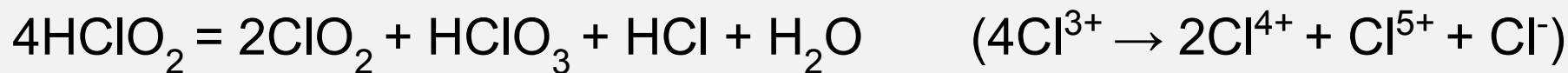
	Cl	Br	I
+1	$\text{HOCl}$ $\text{pK}_a = 4.53$ хлорноватистая гипхлориты	$\text{HOBr}$ $\text{pK}_a = 8.69$	$\text{HOI}$ $\text{pK}_a = 10.64$ $\text{pK}_b = 10.1$
+3	$\text{HClO}_2$ $\text{pK}_a = 2$ хлористая хлориты		
+5	$\text{HClO}_3$ $\text{pK}_a = -1.2$ хлорноватая хлораты	$\text{HBrO}_3$ $\text{pK}_a = 0.7$	$\text{HIO}_3$ $\text{pK}_a = 0.8$
+7	$\text{HClO}_4$ $\text{pK}_a = -10$ хлорная перхлораты	$\text{HBrO}_4$ $\text{pK}_a = ?$	$\text{H}_5\text{IO}_6$ $\text{pK}_{a_1} = 3.3$ ортоиодная

# КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ Cl, Br, I

## 1. HOX существуют только в растворах



## 2. HClO<sub>2</sub> существует только в растворе

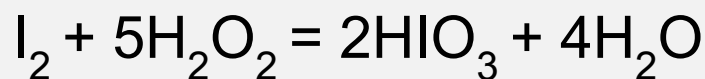
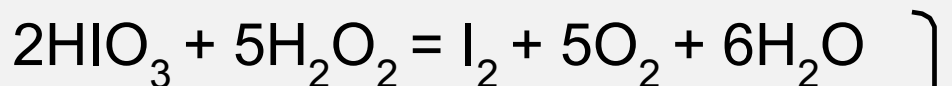
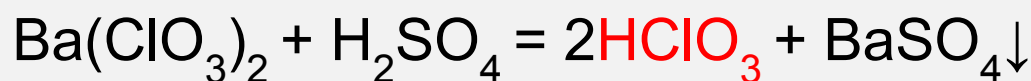
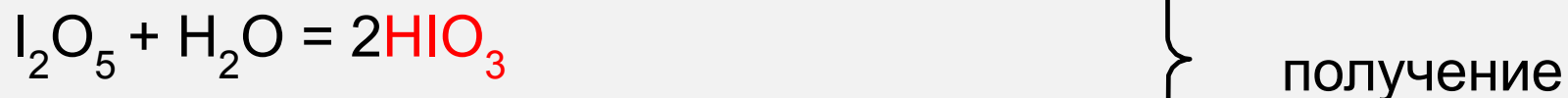
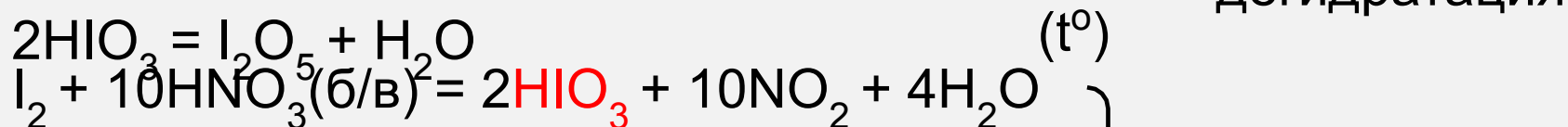
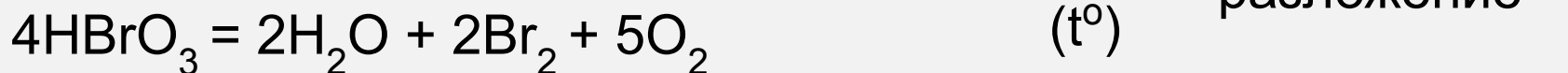


} побочные реакции

# КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ Cl, Br, I

3.  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$  существуют только в растворе

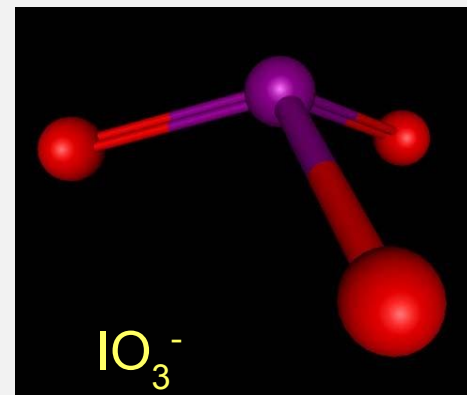
$\text{HIO}_3$  – бесцветные кристаллы



разложение

дегидратация

получение

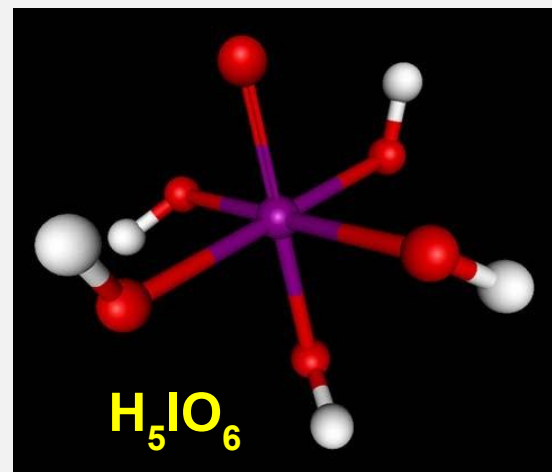
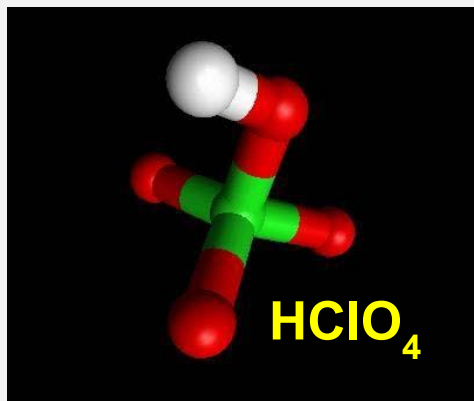


# КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ Cl, Br, I

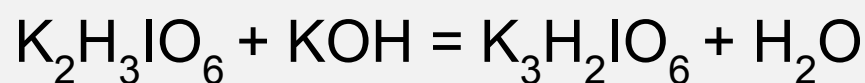
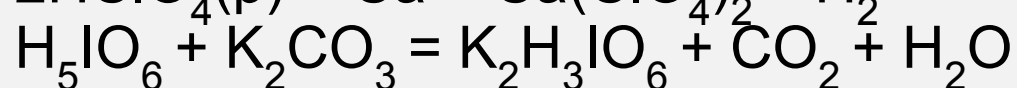
4.  $\text{HClO}_4$  – бесцветная жидкость

$\text{HBrO}_4$  неустойчива даже в разбавленных растворах

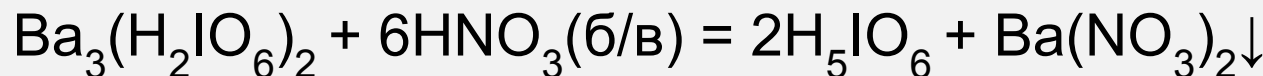
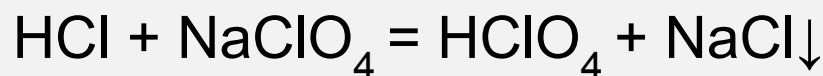
$\text{H}_5\text{IO}_6$  – бесцветные кристаллы



$\text{HClO}_4$  – окислитель только в концентрированных растворах

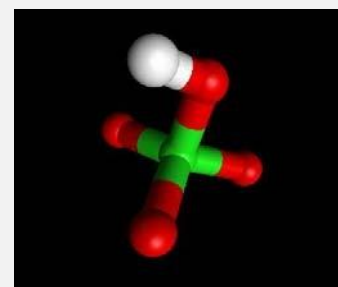
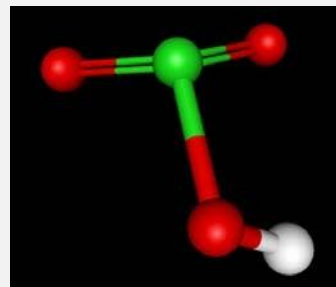
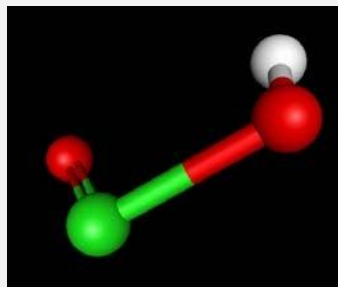
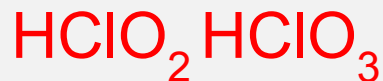
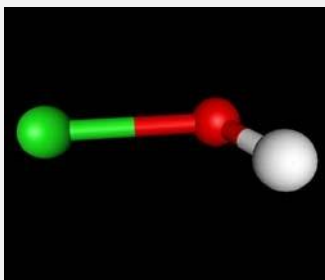


Нет 5-замещенных  
солей в растворе



Получение в  
кислой среде

# СРАВНЕНИЕ СИЛЫ КИСЛОТ



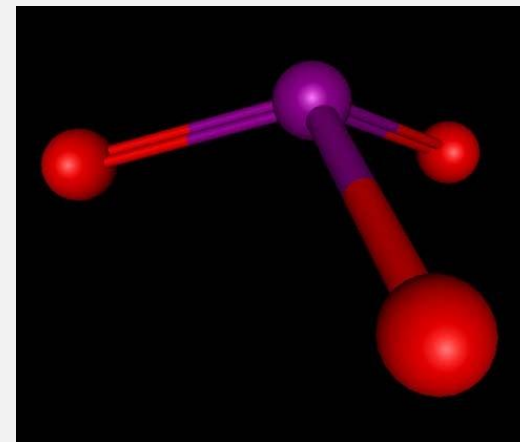
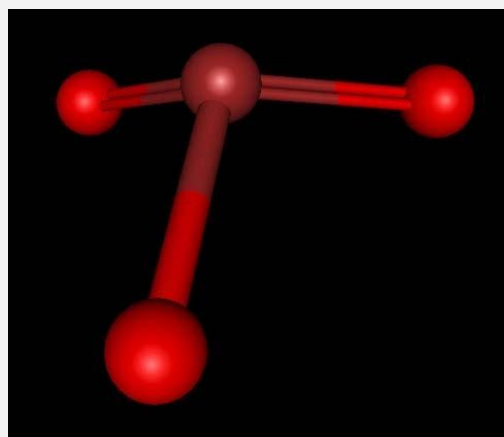
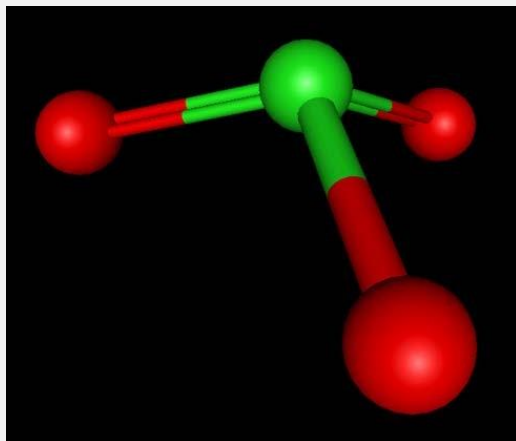
Основной процесс – смещение электронной плотности по кратной связи Cl-O  $\Rightarrow$  ослабление связи O-H  $\Rightarrow$  легкое отщепление протона: диссоциация

Ослабление связи O-H

Увеличение кратности связи Cl-O

Увеличение силы и устойчивости кислот

# Сравнение силы кислот



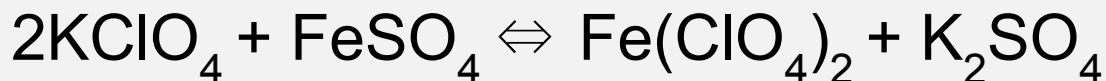
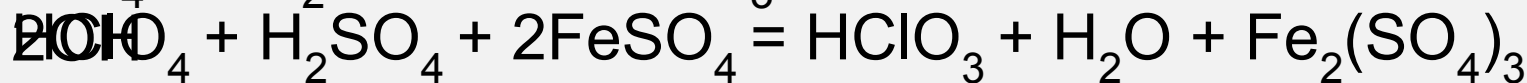
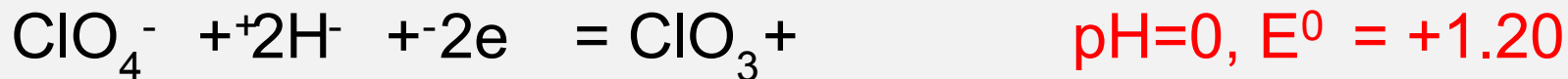
Увеличение длины связи X-O

Уменьшение прочности связи X-O

Уменьшение силы кислот

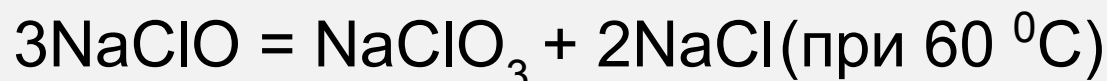
# Red/Ox способность кислот и оснований

1. Все кислоты более сильные окислители, чем их соли



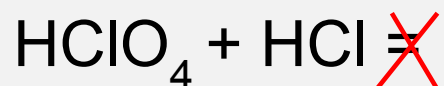
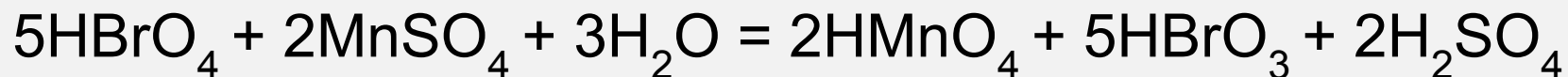
2. При pH=0  $\text{X}^+$  и  $\text{Cl}^{3+}$  склонны к диспропорционированию  
при pH=14 диспропорционируют  $\text{X}_2$

самая устойчивая с.о. +5



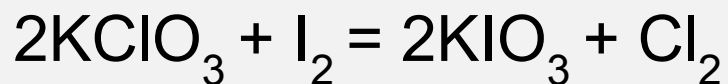
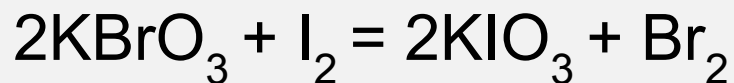
# Red/Ox способность кислот и оснований

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

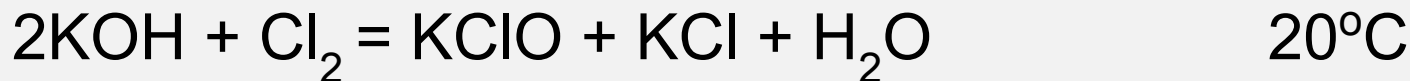
5. В с.о. +5 окислительная способность меняется по ряду  $\text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I}$



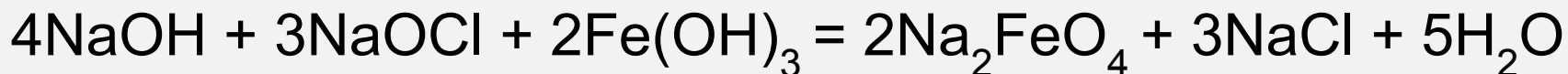


# СОЛИ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ CL, BR, I

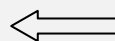
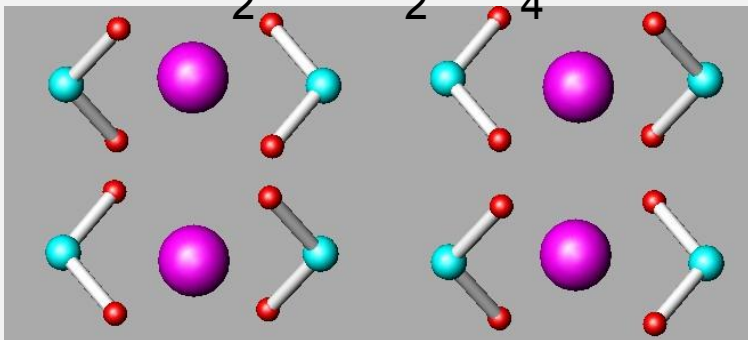
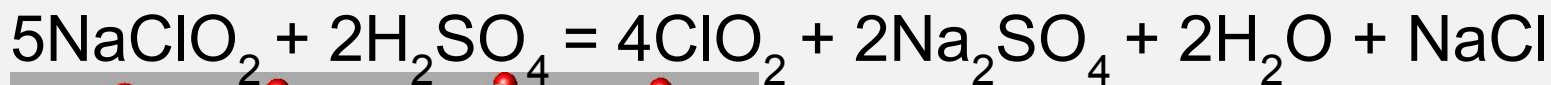
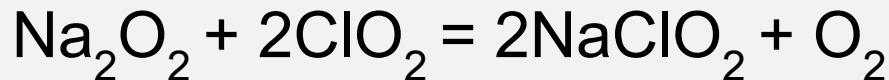
## 1. Гипохлориты:



сильные окислители



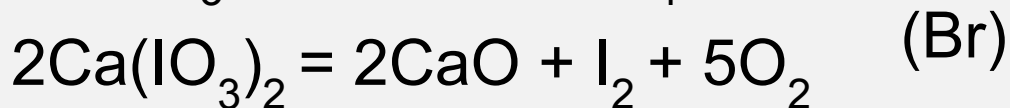
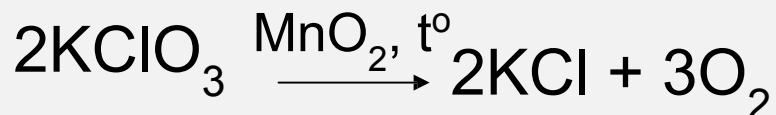
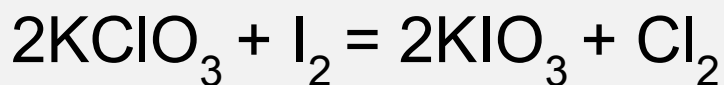
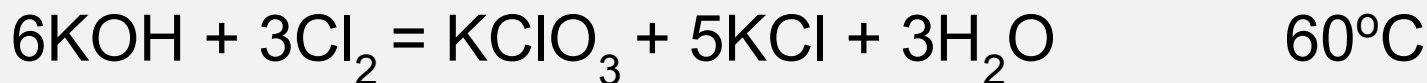
## 2. Хлориты



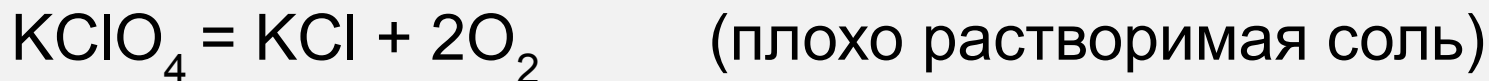
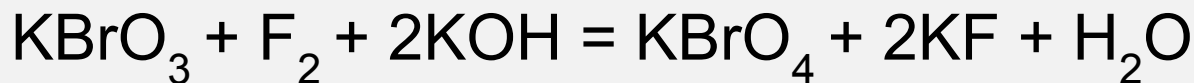
Структура  $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$   
в кристаллическом состоянии

# 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