

ГАЛОГЕНЫ

Элементы 17й группы

лекции 24-25

Элементы 17 группы

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

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

Свойства элементов

	F	Cl	Br	I
Ат. Номер	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
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

Свойства элементов

F

Cl

Br

I

Ат. Номер

9

17

35

53

Эл. Конф.

$2s^22p^5$

$3s^23p^5$

$3d^{10}4s^24p^5$

$4d^{10}5s^25p^5$

Радиус (пм)

71

99

114

133

I_1 (эВ)

17.4

r, пм

10.30

I_2 (эВ)

34.1

19.11

I_7 (эВ)

184.1

90.2

A_e (эВ)

3.5

3.3

χ^P

4.0

2.7

χ^{AR}

4.10

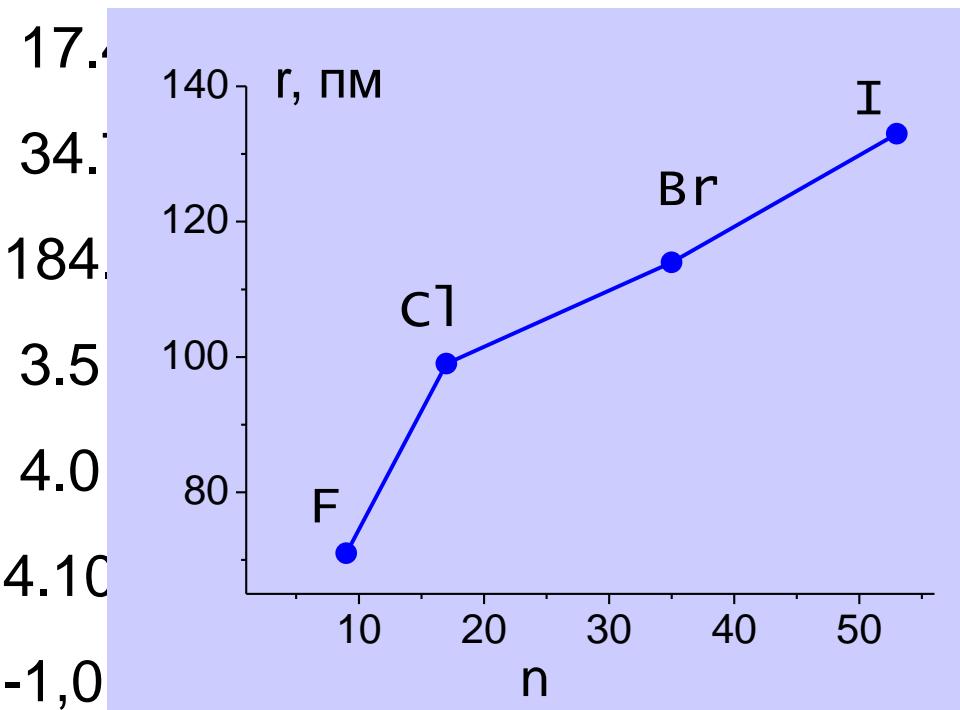
2.21

C.O.

-1,0

(7)

-1,0,(1),3,5,7



Свойства элементов

	F	Cl	Br	I
Ат. Номер	9	17	35	53
Эл. Конф.	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$3d^{10}4s^24p^5$	$4d^{10}5s^25p^5$
Радиус (пм)	71	99	114	133
I_1 (эВ)	17.46	13.01	11.82	10.30
I_2 (эВ)	34.71			19.11
I_7 (эВ)	184.2			90.2
A_e (эВ)	3.5			3.3
χ^P	4.0			2.7
χ^{AR}	4.10			2.21
C.O.	-1,0	-	-	-1,0,(1),3,5,7

The graph illustrates the trend of ionization energy (I_1) across the periodic table. The y-axis represents I_1 in eV, ranging from 10 to 18. The x-axis represents the atomic number (n), ranging from 10 to 50. The curve starts at approximately 17.46 eV for F (n=9) and decreases steadily to about 10.30 eV for I (n=53). A horizontal dashed line is drawn at approximately 13.5 eV, which corresponds to the ionization energy of hydrogen (H).

Свойства элементов

	F	Cl	Br	I
Ат. Номер	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
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

Свойства элементов

Ат. Номер

53

Эл. Конф.

$4d^{10}5s^25p^5$

Радиус (пм)

133

I_1 (эВ)

10.30

I_2 (эВ)

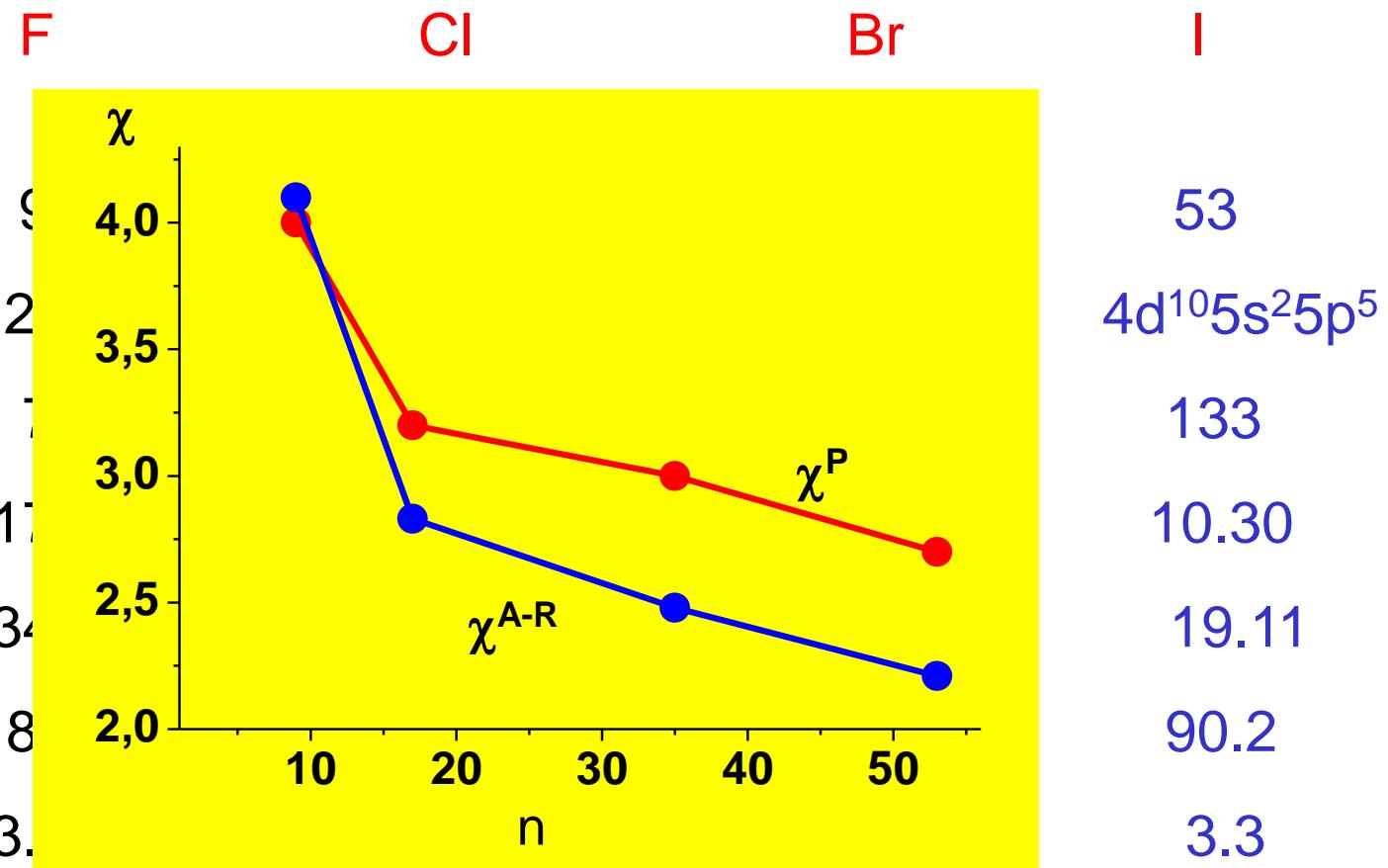
19.11

I_7 (эВ)

90.2

A_e (эВ)

3.3



χ^P

4.0

3.2

3.0

2.7

χ^{A-R}

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)

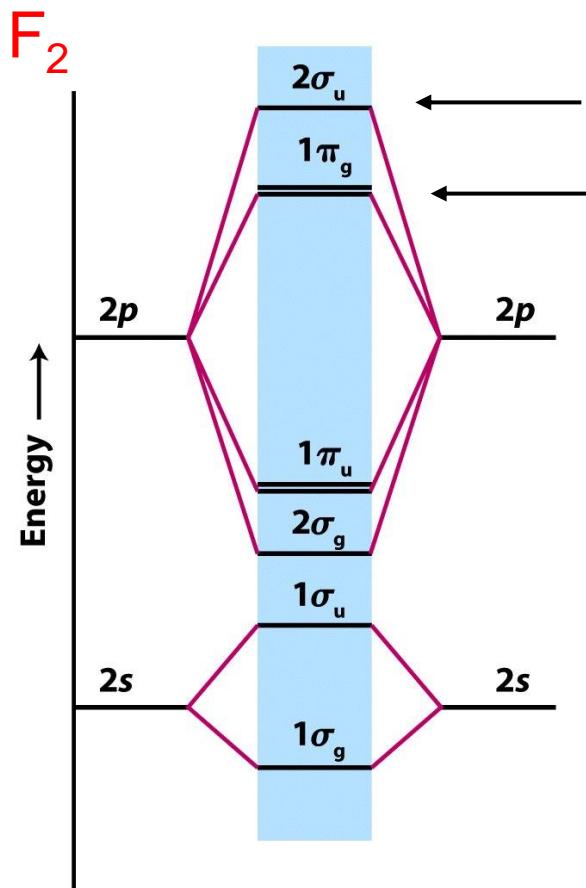
-1,0,(1),3,5,7

Молекулярные галогены

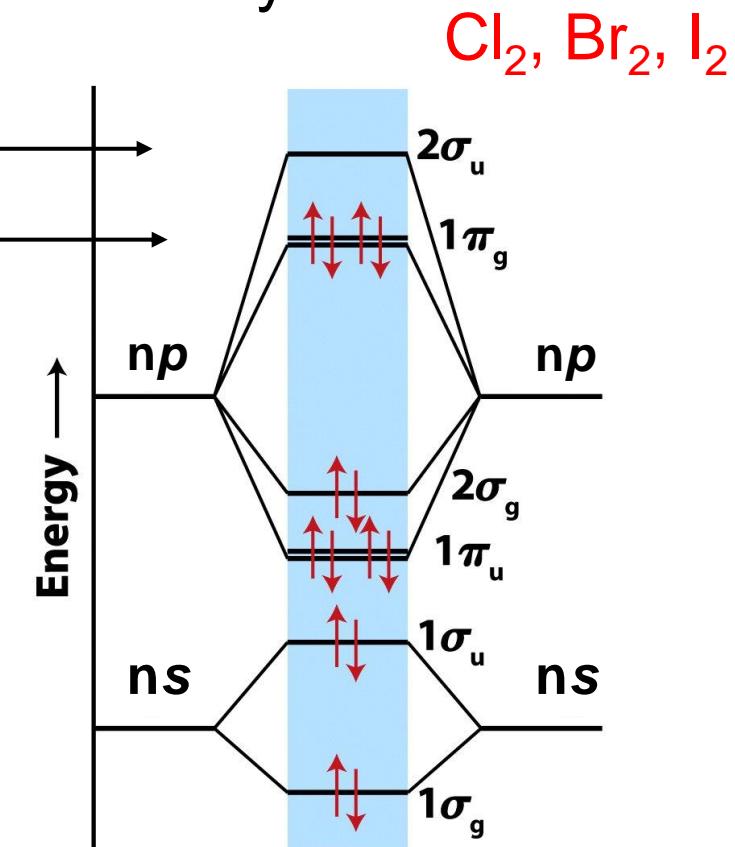
	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Т.кип. ($^{\circ}C$)	-188.1	-34.0	59.5	192.8 (субл.)
Т.пл. ($^{\circ}C$)	-219.6	-101.0	-7.2	—
Внешний вид при н.у.	бледно- желтый газ	желто- зеленый газ	бурая жидкость	черные кристаллы
ΔH^0 дисс., кДж/моль	158.8	242.6	192.8	151.1
$E^0 (X_2/X^-)$, В	2.869	1.358	1.065	0.535

Строение галогенов

В газовой фазе: двухатомные молекулы



НВМО
ВЗМО



Cl_2 , Br_2 , I_2

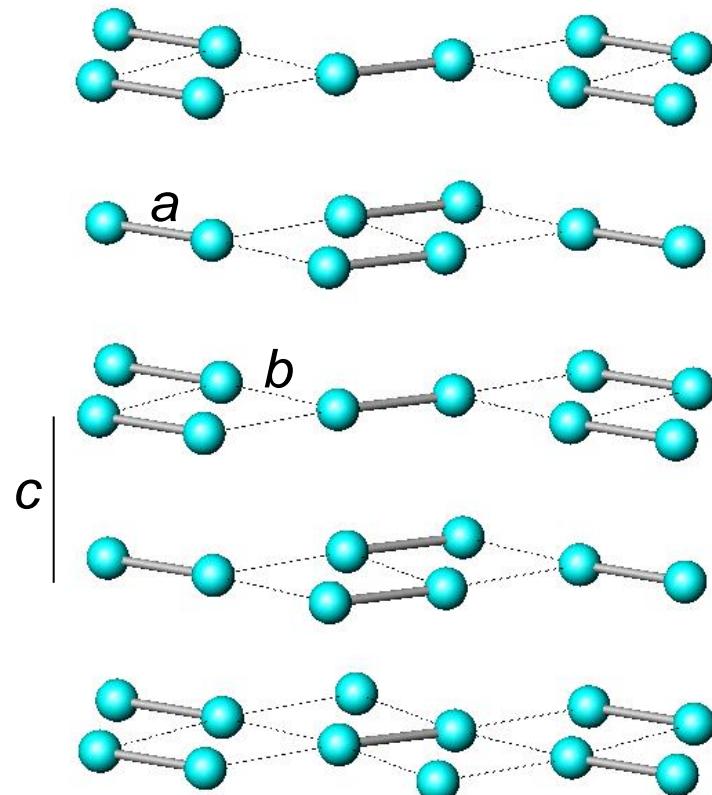
Figure 2-14
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Figure 16-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Окраска галогенов связана с электронными переходами

Строение галогенов

В твердой фазе: упаковка двухатомных молекул



	Cl_2	Br_2	I_2
$a, \text{ pm}$	198	227	272
$b, \text{ pm}$	332	332	350
$c, \text{ pm}$	374	399	427
b/a	1.68	1.46	1.29

Только дипольные взаимодействия !

Химические свойства галогенов

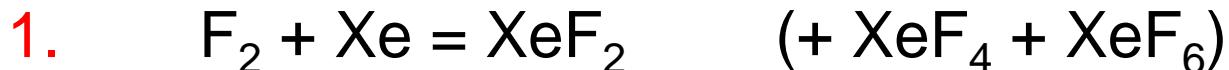
	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
1. Окислители	—	ослабление окислительных свойств	—	—
2. Взаимодействие с водой	$H^+ + F^- + [O]$	8.2 г/л	35 г/л	0.15 г/л
3. Реакция с H_2	взрыв при 20К $= HF$	очень бурно $= HCl$	бурно $= HBr$	обратимо $\Leftrightarrow HI$
4. Взаимодействие с металлами	бурное	бурное	спокойное	не все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

Химические свойства галогенов

Растворение йода в воде (+KI) и гексане

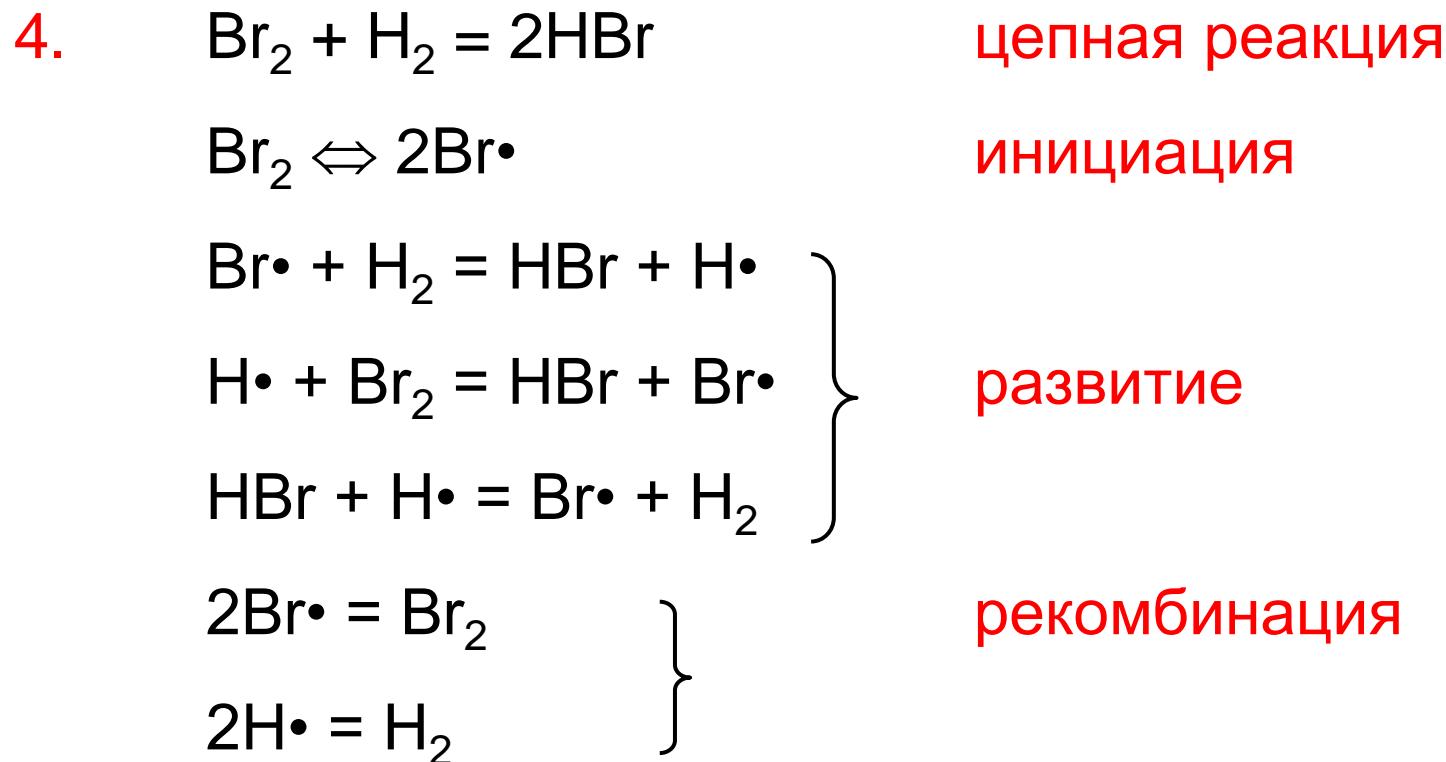


Реакции галогенов



$$\Delta_f G^0_{298} = +1.8 \text{ кДж/моль}$$

Реакции галогенов



Реакции галогенов



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

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

$$K = 2.0 \cdot 10^{-13} \quad X = I$$



$$K = 7.5 \cdot 10^{15} \quad X = Cl$$

$$K = 2 \cdot 10^3 \quad X = Br$$

$$K = 30 \quad X = I$$

Для $X = Br, I$:



очень быстрая реакция

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)

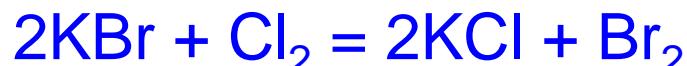


Анод Катод

~ 25 млн тонн в год



Бром и йод получают вытеснением из солей хлором



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)

в очистке воды и как отбеливатель (Cl_2)

Бром

в органическом синтезе (Br_2)

в фармацевтике

Йод

в металлургии (I_2)

для деревообработки (KI , KI_3)

в аналитике (иодометрия)

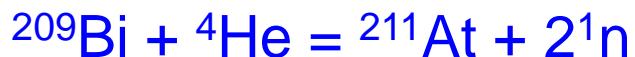
в пищевых добавках (NaI , NaIO_3)

Особенности астата

1 2 13 14 15 16 17 18

H				(H)	He
Li	Be			F	Ne
Na	Mg			Cl	Ar
K	Ca			Br	Kr
Rb	Sr	d-block	In	Te	Xe
Cs	Ba		Tl	Po	At
Fr	Ra				Rn

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: At_2 менее летуч, чем I_2



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

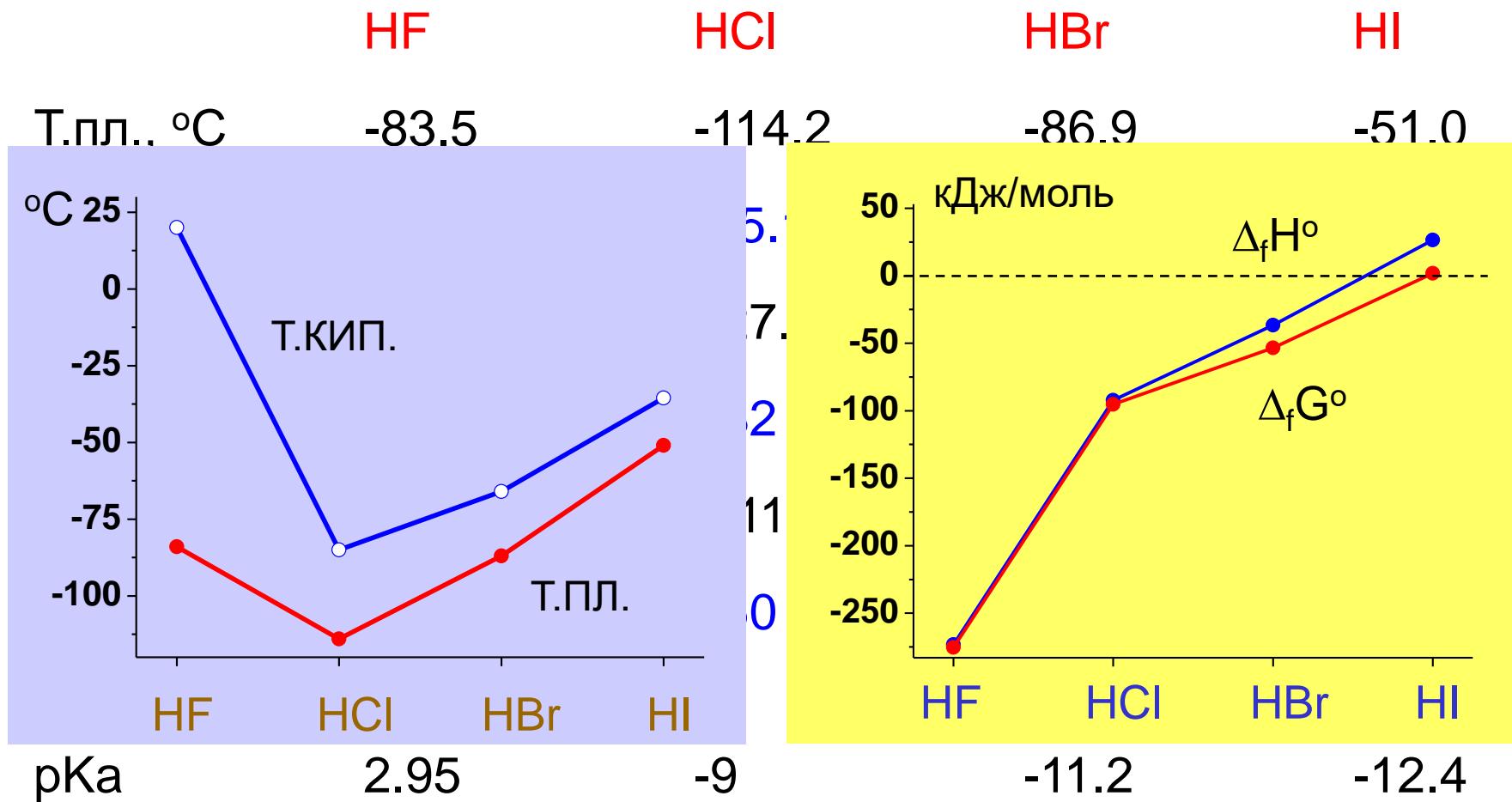
Галогенводороды

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

	HF	HCl	HBr	HI
Т.пл., °C	-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

Галогенводороды

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



Галогенводороды

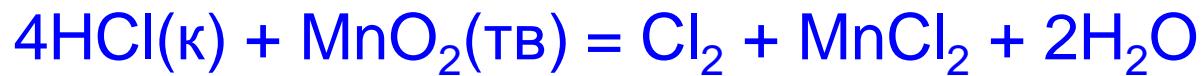
В с.о. -1 галогены образуют **галогенводороды** и **галогениды**
HF, HCl, HBr, HI полярные молекулы

	HF	HCl	HBr	HI
Т.пл., °C	-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	∞	450	600	425
л HX в 1л H ₂ O				
pKa	2.95	-9	-11.2	-12.4

Свойства кислот HX

1. Сильные кислоты (кроме HF)

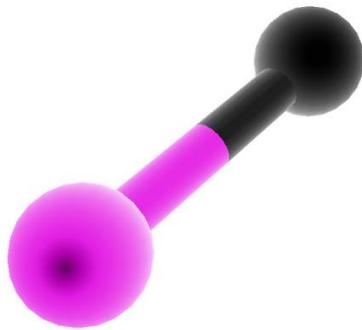
2. Восстановители (кроме HF)



3. Образование азеотропных смесей с водой

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

Свойства кислот HX



HF

2.95

HCl

-9

HBr

-11.2

HI

-12.4

Увеличение радиуса галогена

Уменьшение $E_{\text{св}}$ ($\text{H}-\text{X}$)

Увеличение способности к диссоциации

Свойства кислот HX

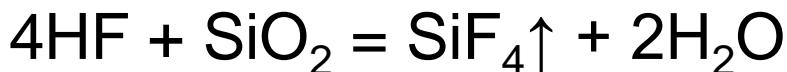
4. Особые свойства HF

- а) водородная связь – высокие Т. пл., Т. кип.
- б) образование гидрофторидов (бифторидов)

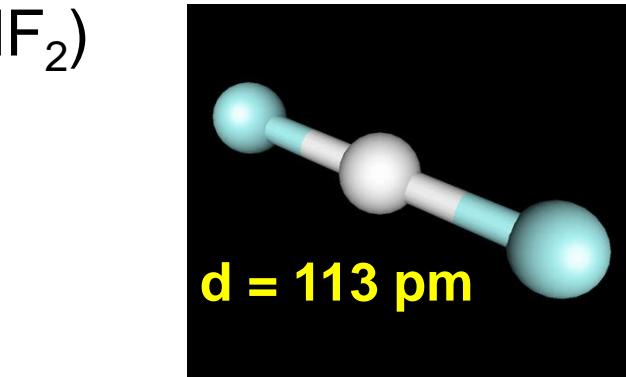


линейный анион $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$

- в) реакция с SiO_2



- г) жидкий HF – растворитель



автоионизация



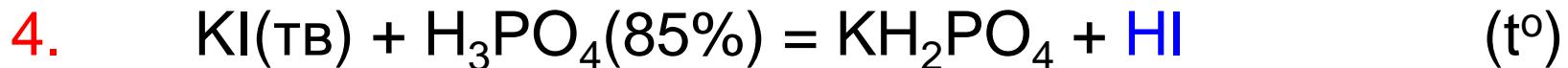
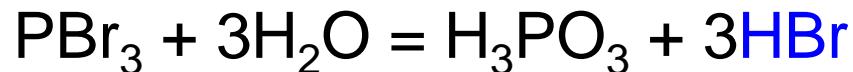
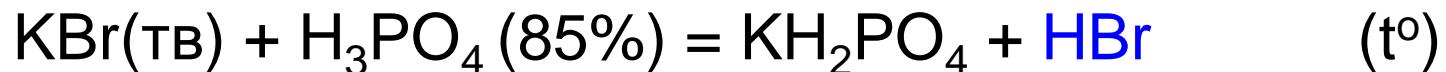
основание



кислота

Получение HX

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



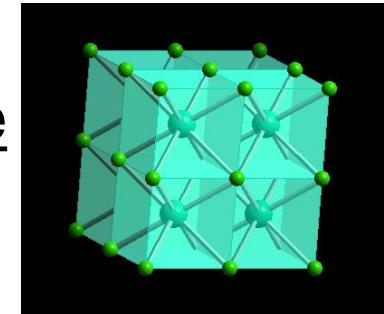
Галогениды металлов

Все металлы образуют **галогениды**

3 группы – классификация на основе
особенностей строения

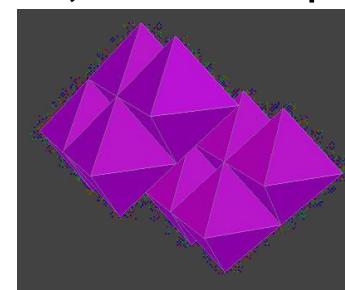
1. Ионные галогениды

щелочные, щелочноземельные металлы, РЗЭ



2. Ковалентные галогениды

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



3. Молекулярные галогениды

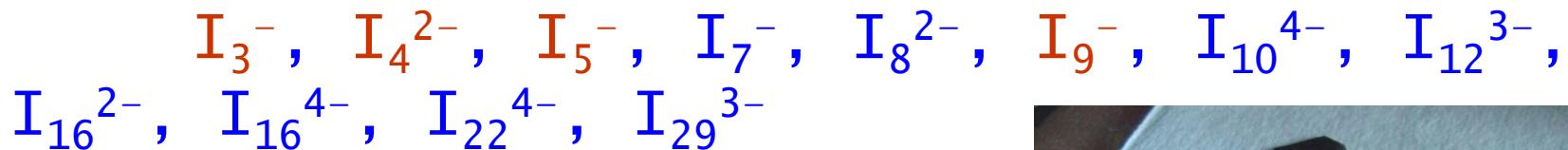
электротрицательные р-металлы, d-металлы в
высших с.о.



Полигалогенид-анионы

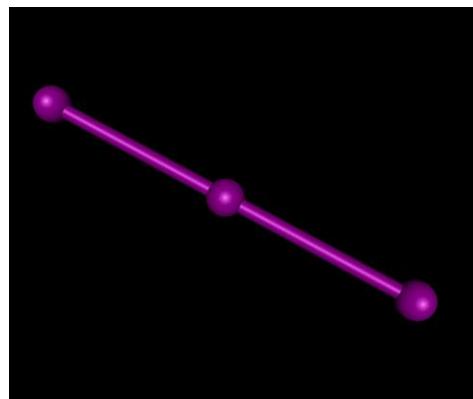
Полигалогенид-анионы:

- наибольшее количество известно для I



- образуются Cl, Br, I, но не F

Образование:



$d(\text{I-I}) = 283 \text{ и } 303 \text{ пм в } \text{CsI}_3$
 $= 290 \text{ пм в } [\text{Ph}_4\text{P}] \text{I}_3$

Межгалогенные соединения (МГС)

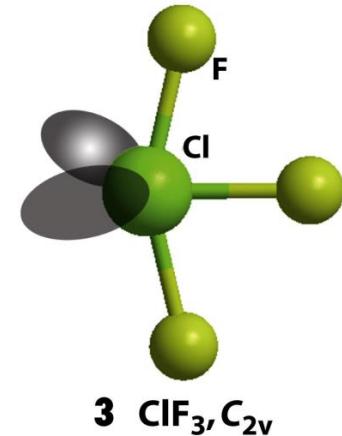
Галогены способны взаимодействовать между собой, образуя МГС

В МГС более электроотрицательный галоген принимает с.о. -1, а менее электроотрицательный – с.о. +n

Примеры МГС: ClF , BrF_3 , IBr , IF_5

В МГС:

- ✓ F всегда имеет с.о. -1
- ✓ Наибольшая с.о. достигается в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$
- ✓ Наибольшая с.о. Cl, Br, I достигается в комбинации с F
- ✓ Строение описывается на основе метода Гиллеспи



Structure 16-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

Межгалогенные соединения (МГС)

Формула	Вид	μ , D	Т.пл., °C
ClF	бесцветный газ	0.89	-156
BrF	желто-коричневый газ	1.42	-33
IF	красное твердое в-во	—	14 (субл)
BrCl	желто-коричневый газ	0.52	-66
ICl	красное твердое в-во	1.24	27.2
IBr	черное твердое в-во	0.73	41
ClF ₃	бесцветный газ	0.61	-76.5
BrF ₃	желтая жидкость	1.19	13
IF ₃	желтое твердое в-во	—	-28 (разл)
ICl ₃ (I ₂ Cl ₆)	оранжевое тверд. в-во	0	101 (субл)
ClF ₅	бесцветный газ	—	-103
BrF ₅	бесцветная жидкость	1.51	-60.5
IF ₅	бесцветная жидкость	2.18	9.5
IF ₇	бесцветный газ	0	5 (субл)

Свойства МГС

1. Взаимодействие с водой



гидролиз



} с диспропорционированием

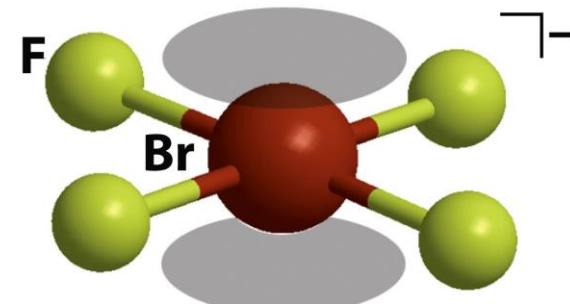
2. Образование солей



3. Галогенирование



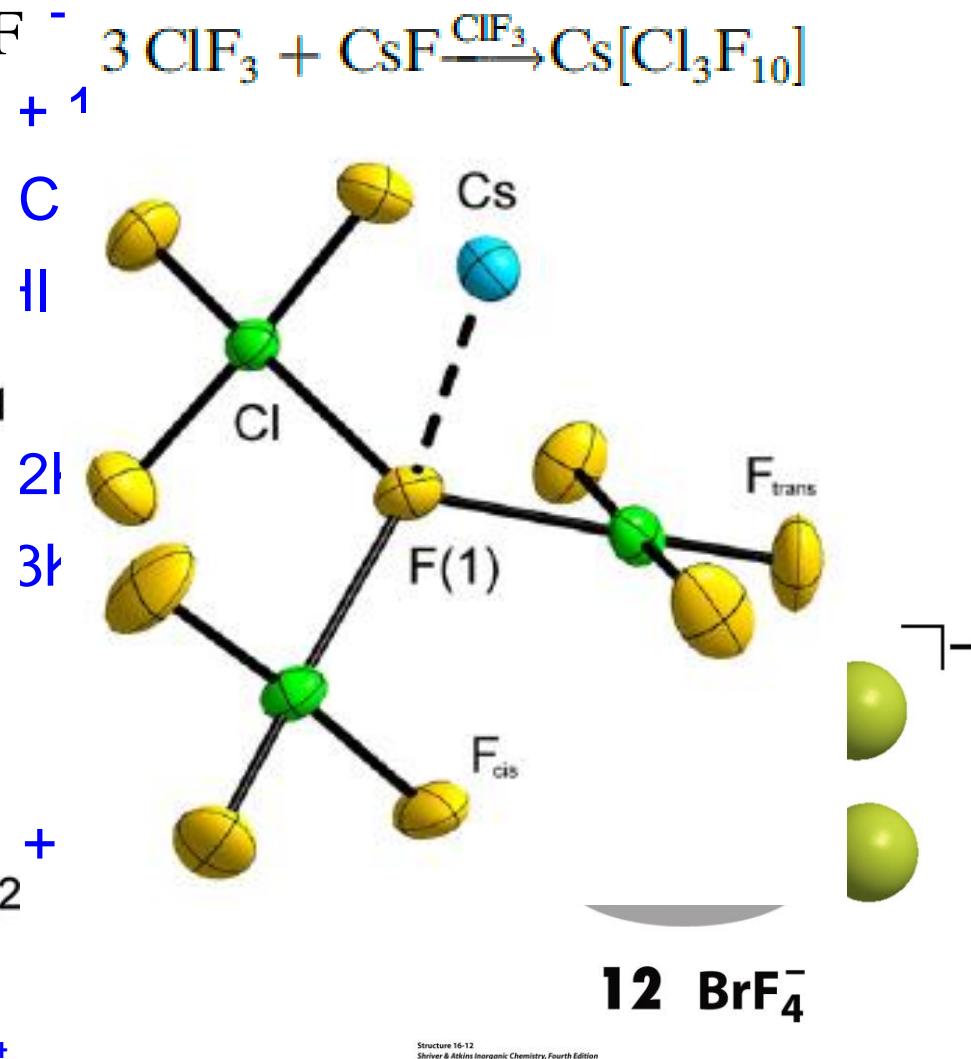
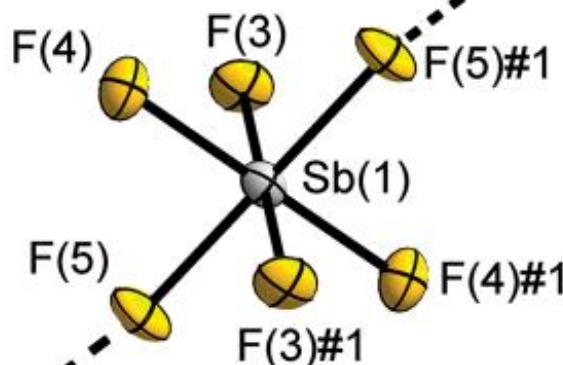
4. Автоионизация



12 BrF_4^-

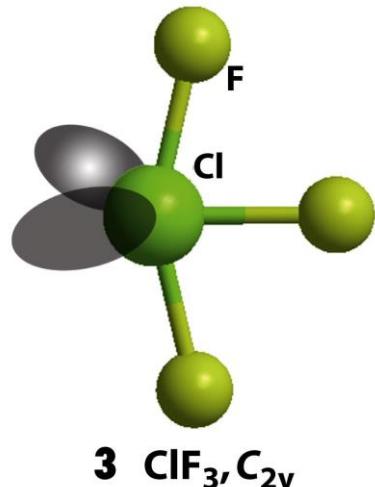
Свойства МГС

1. Взаимодействие с водой



Строение МГС

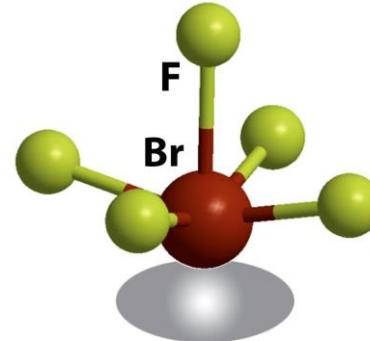
Описание по методу Гиллеспи



Structure 16-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong



AB₃E₂ ← 5e⁻-пар
Т-образная молекула,
псевдо-тригональная бипирамида



Structure 16-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong



AB₅E ← 6e⁻-пар
Квадратная пирамида,
псевдо-октаэдр

Кислородные соединения галогенов

Оксиды фтора → фториды кислорода



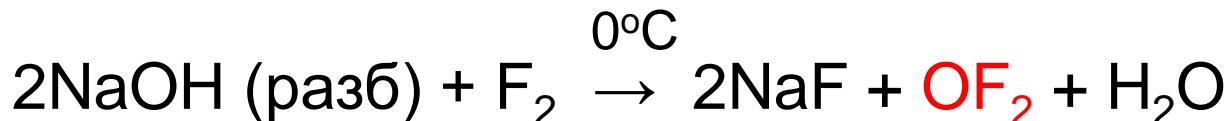
Т.пл. -223.8 °C

Т.кип. -145.3 °C

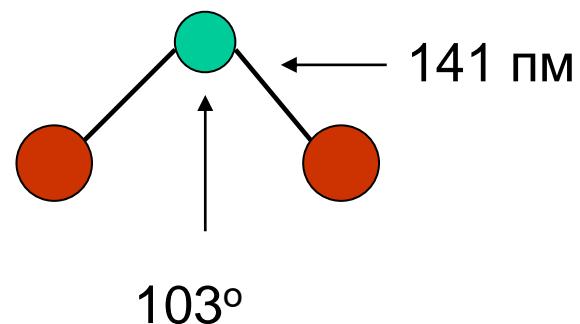
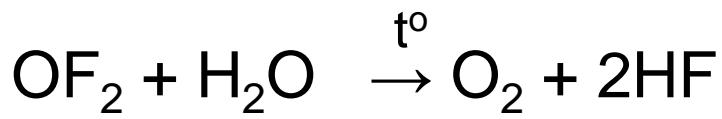
Т.разл. +201 °C



Разлагаются ниже 0 °C

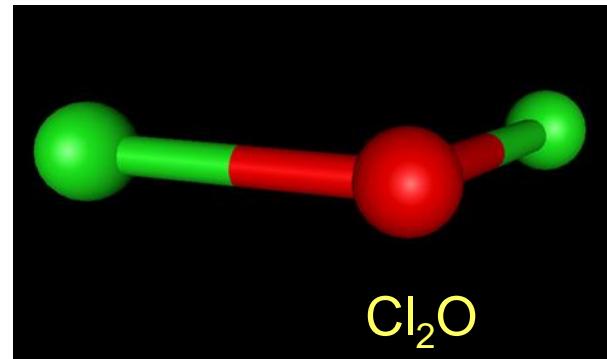
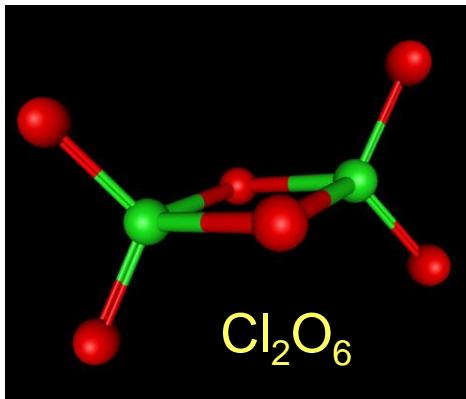


Сильнейший фторокислитель !



Обзор оксидов Cl, Br, I

c.o.	Cl	Br	I
+1	Cl_2O	Br_2O	
+2			
+3	Cl_2O_3	Br_2O_3	
+4	ClO_2	BrO_2	I_2O_4
+5		Br_2O_5	I_2O_5
+6	Cl_2O_6		I_2O_6
+7	Cl_2O_7		



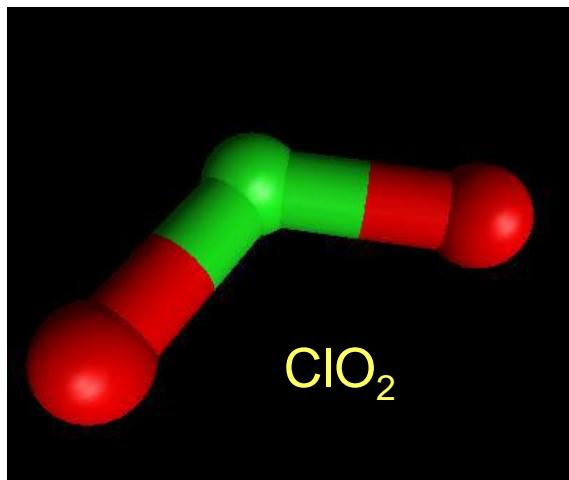
Оксиды хлора

	Cl_2O	ClO_2	Cl_2O_6	Cl_2O_7
С.о.	+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

Все оксиды хлора (и брома)
термодинамически неустойчивы

Свойства ClO₂

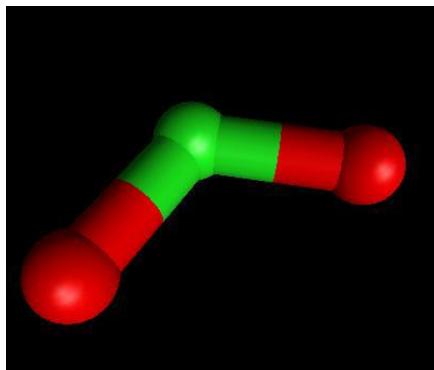
ClO₂



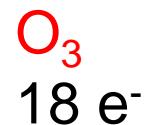
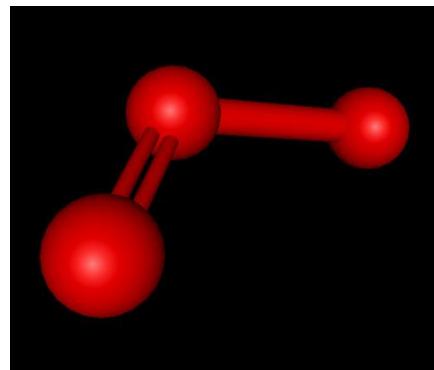
Парамагнитная молекула

Единственный неспаренный электрон
находится на разрыхляющей орбитали
 \Rightarrow нет димеризации

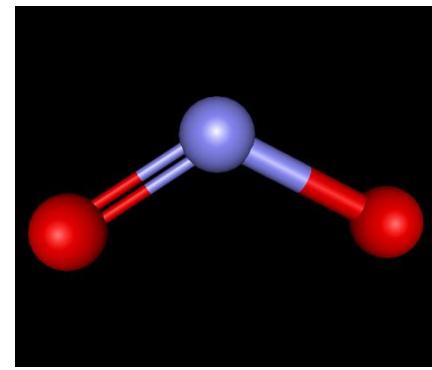
Свойства ClO₂



1 неспаренный e⁻
на разрыхляющей
орбитали



нет неспаренных e⁻



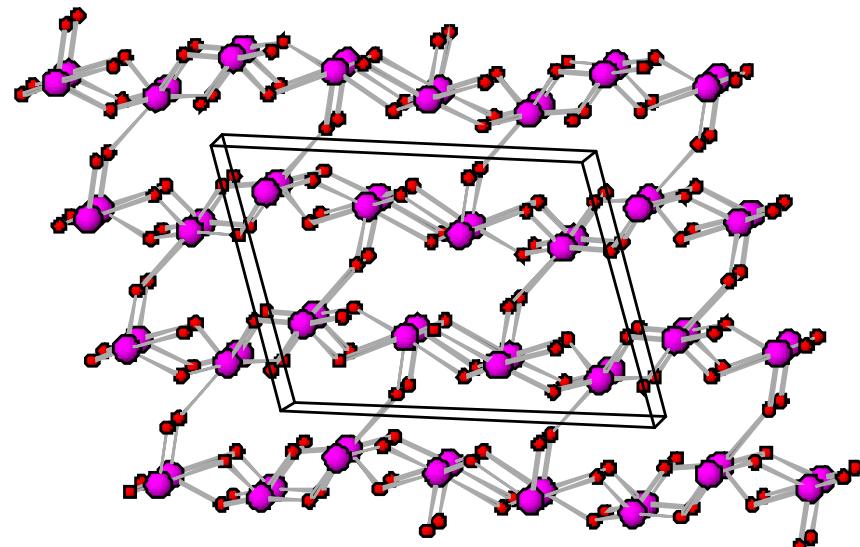
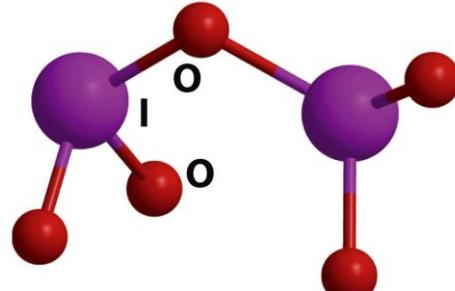
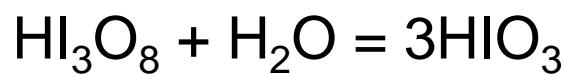
1 неспаренный e⁻
на связывающей
орбитали

Не происходит димеризации
ClO₂ – молекула-радикал

«Пентаоксид» йода



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

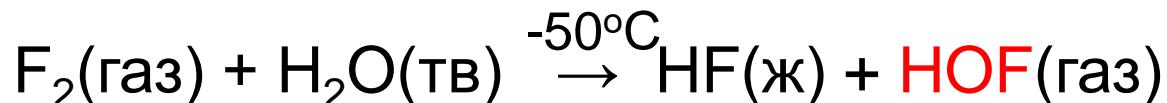


Кислородные кислоты галогенов

1. Общие сведения (обзор кислот)

с.о.	F	Cl	Br	I
-1	HOF			
+1		HOCl	HOBr	HOI
+3		HClO ₂		
+5		HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
+7		HClO ₄	(HBrO ₄)	H ₅ IO ₆

2. Фторноватистая кислота

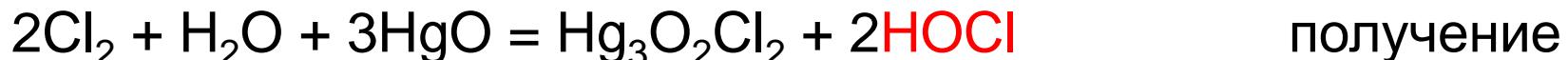
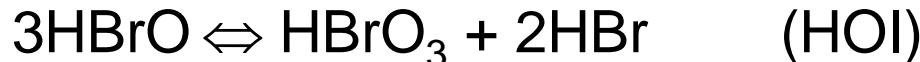
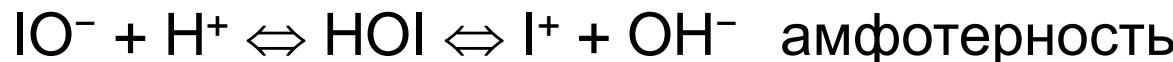


Кислородные кислоты Cl, Br, I

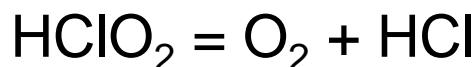
	Cl	Br	I
+1	HOCl pKa = 7.53 хлорноватистая гипхлориты	HOBr pKa = 8.69	HOI pKa = 10.64 pKb = 10.1
+3	HClO ₂ pKa = 2 хлористая хлориты		
+5	HClO ₃ pKa = -1.2 хлорноватая хлораты	HBrO ₃ pKa = 0.7	HIO ₃ pKa = 0.8
+7	HClO ₄ pKa = -10 хлорная перхлораты	HBrO ₄ pKa = ?	H ₅ IO ₆ pKa ₁ = 3.3 ортоксеноидная

Кислородные кислоты Cl, Br, I

1. HOX существуют только в растворах



2. HClO₂ существует только в растворе

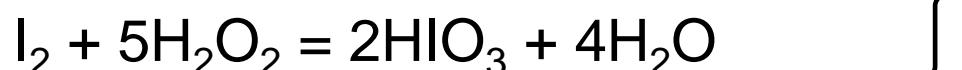
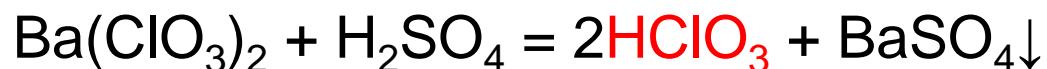


побочные реакции

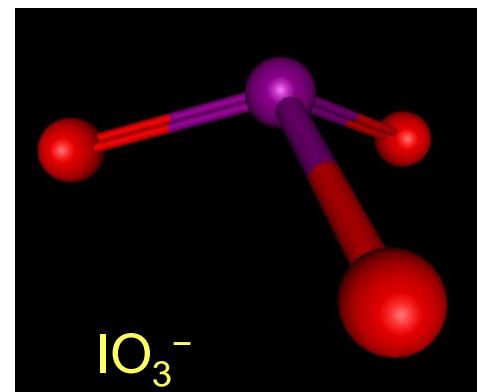
Кислородные кислоты Cl, Br, I

3. HClO_3 , HBrO_3 существуют только в растворе

HIO_3 – бесцветные кристаллы



получение

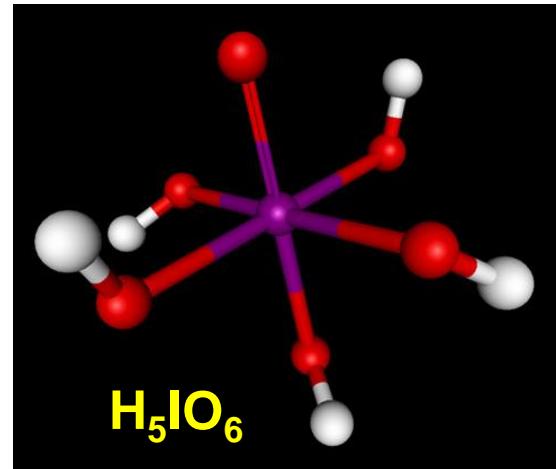
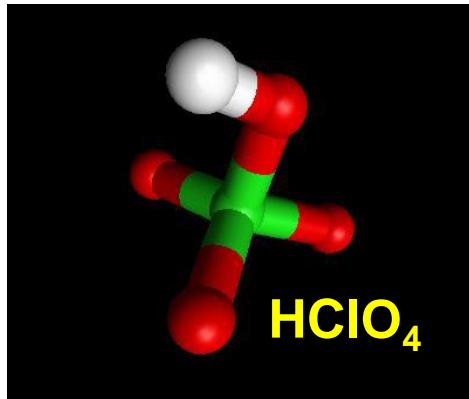


Кислородные кислоты Cl, Br, I

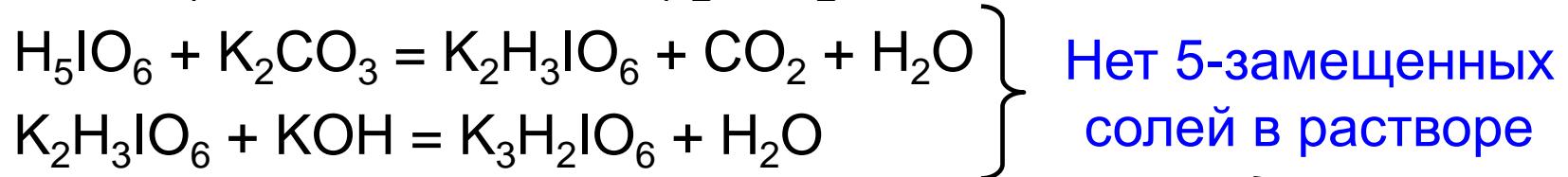
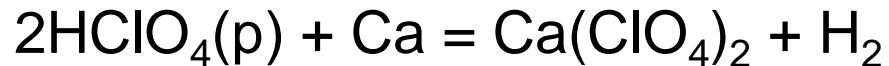
4. HClO_4 – бесцветная жидкость

HBrO_4 неустойчива даже в разбавленных растворах

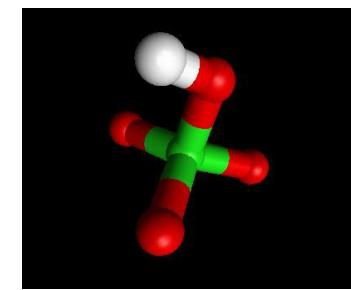
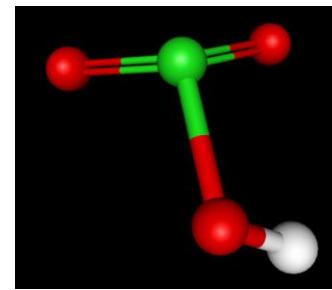
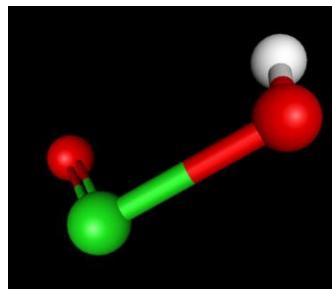
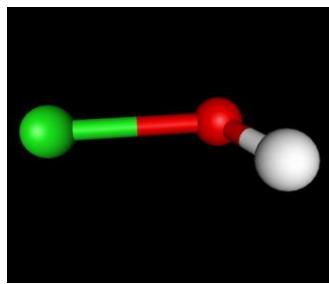
H_5IO_6 – бесцветные кристаллы



HClO_4 – окислитель только в концентрированных растворах



Сравнение силы кислот



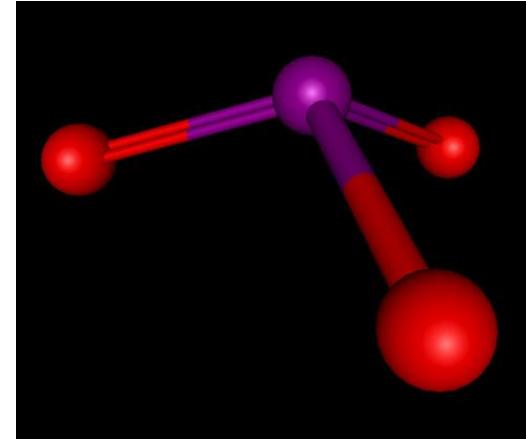
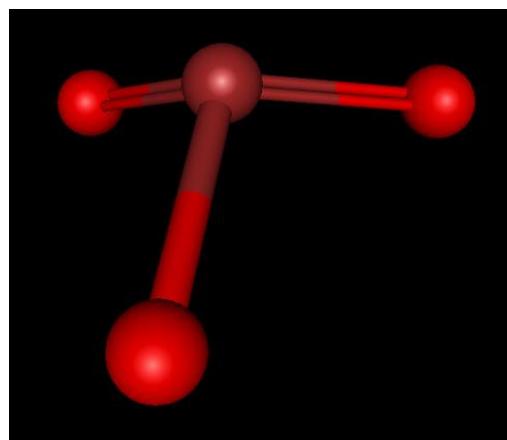
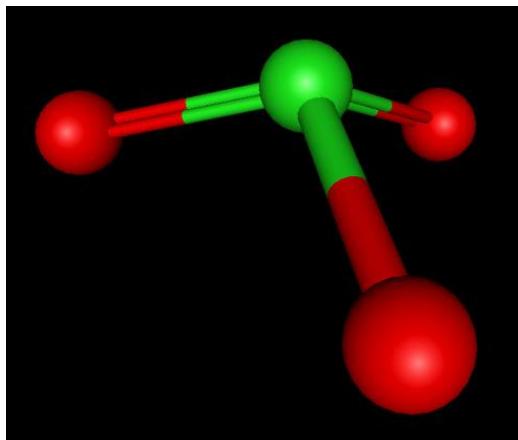
Основной процесс – смещение электронной плотности по кратной связи $\text{Cl}=\text{O} \Rightarrow$ ослабление связи $\text{O}-\text{H} \Rightarrow$ легкое отщепление протона: диссоциация

Ослабление связи $\text{O}-\text{H}$

Увеличение кратности связи $\text{Cl}-\text{O}$

Увеличение силы и устойчивости кислот

Сравнение силы кислот



Увеличение длины связи X-O

Уменьшение прочности связи X-O

Уменьшение силы кислот

Диаграммы Фроста

Вольт-эквивалент – степень окисления

$$X(N) + Ne^- = X(0) \quad E^0, \text{ В}$$

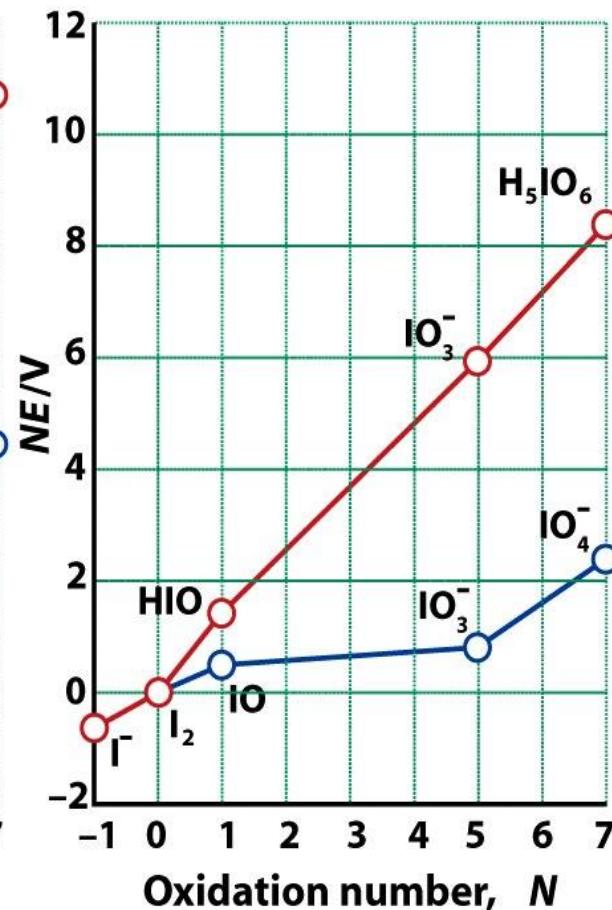
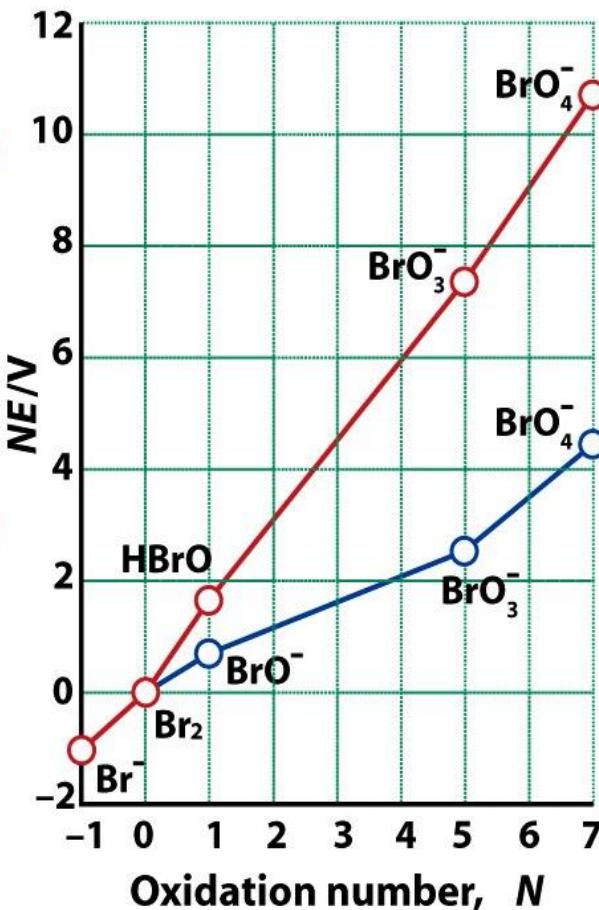
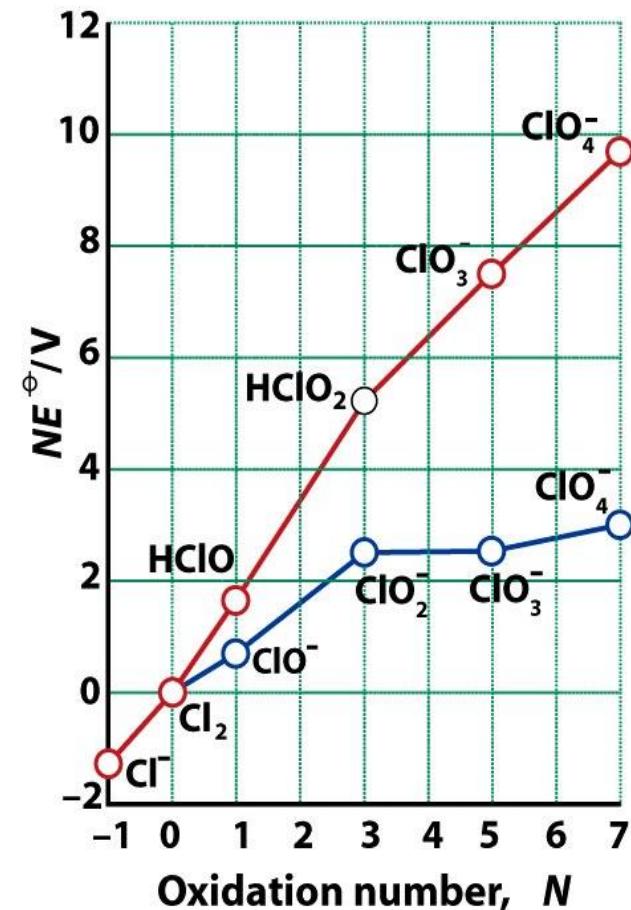


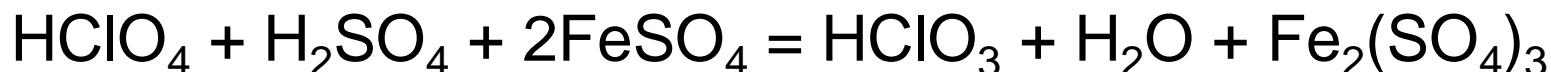
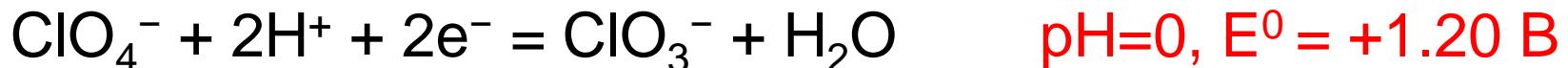
Figure 16-14

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

Red/Ox способность кислот и оснований

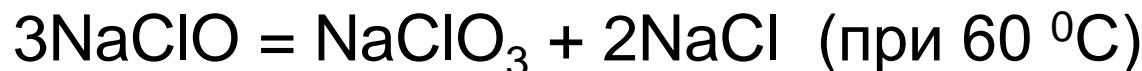
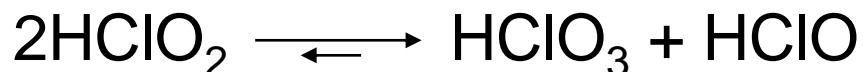
1. Все кислоты более сильные окислители, чем их соли



2. При pH=0 X⁺ и Cl³⁺ склонны к диспропорционированию

при pH=14 диспропорционируют X₂

самая устойчивая положительная с.о. +5



Red/Ox способность кислот и оснований

3.



Увеличение экранирования Cl

Увеличение вклада π -связи

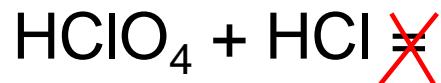
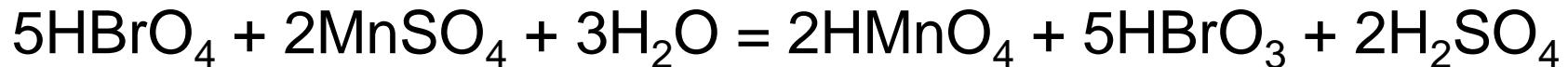
Увеличение устойчивости кислот

Уменьшение окислительной активности

Только HClO_4 существует в чистом виде и не является окислителем в разбавленном водном растворе

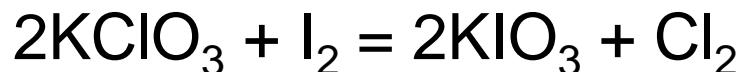
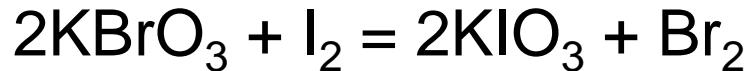
Red/Ox способность кислот и оснований

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

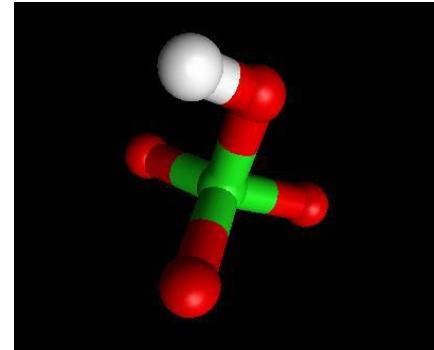
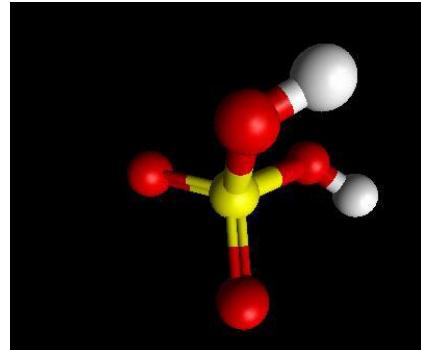
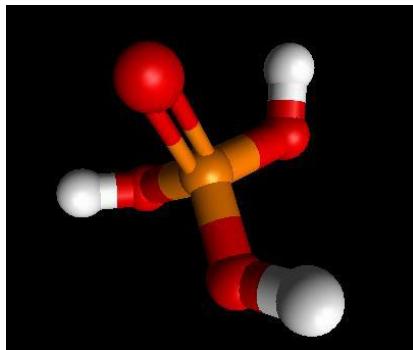


Причина: $r(\text{Br}) > r(\text{Cl}) \Rightarrow$ уменьшается экранирование для к.ч.=4, но для I к.ч.=6

5. В с.о. +5 окислительная способность меняется по ряду



Сравнение кислот в периоде

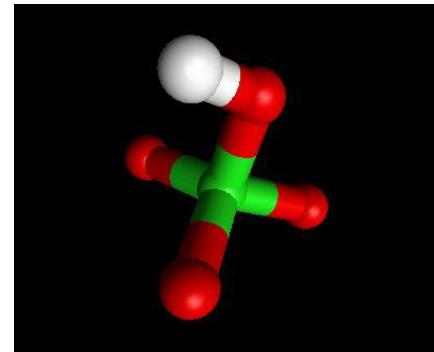
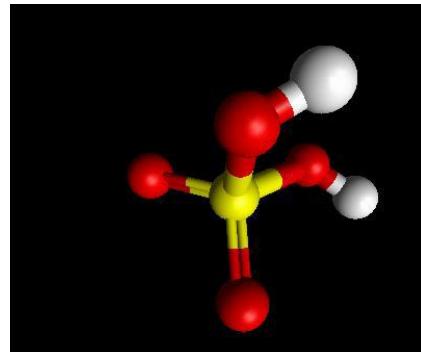
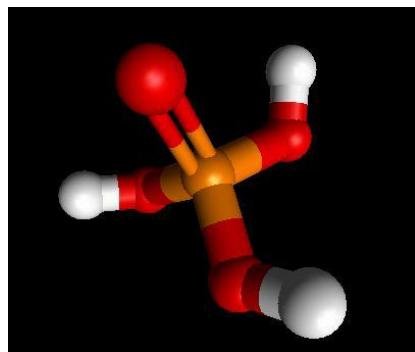


Увеличение числа связей Э=О

Ослабление связи О–Н

Увеличение силы кислот

Сравнение кислот в периоде



Повышение с.о. при одинаковом строении

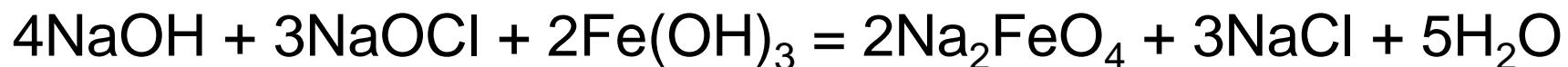
Усиление окислительной способности

Соли кислородных кислот Cl, Br, I

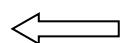
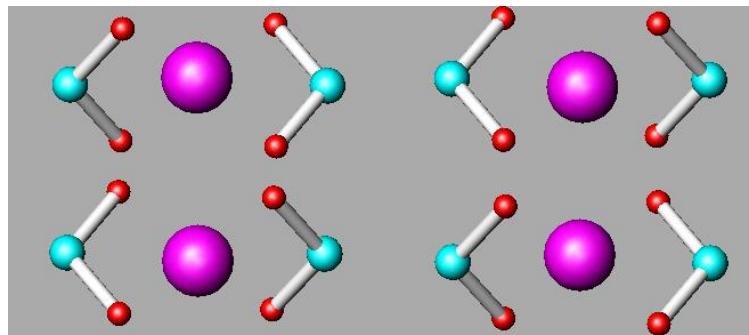
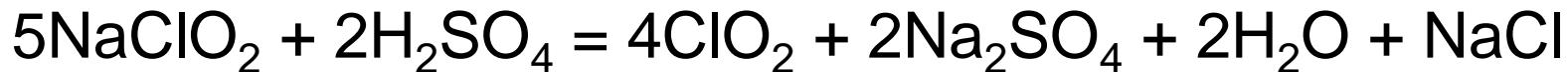
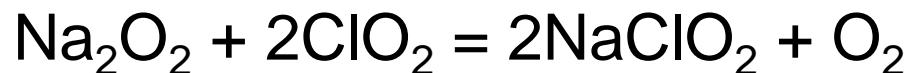
1. Гипохлориты:



сильные окислители



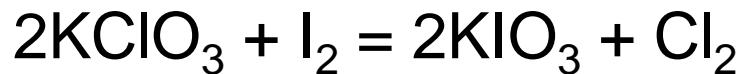
2. Хлориты



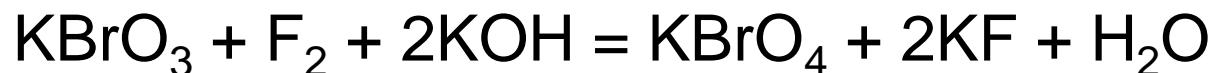
Структура $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$
в кристаллическом состоянии

Соли кислородных кислот Cl, Br, I

3. Хлораты, броматы, иодаты



4. Перхлораты, перброматы, периодаты



Общие закономерности

1. Все элементы существуют в виде 2x-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