

Галогены

F

9

ФТОР
18,998

$2s^2 2p^5$

7
2

Cl

17

ХЛОР
35,453

$3s^2 3p^5$

7
8
2

Br

35

БРОМ
79,904

$4s^2 4p^5$

7
18
8
2

At

85

[210]

$6s^2 6p^5$

Астат

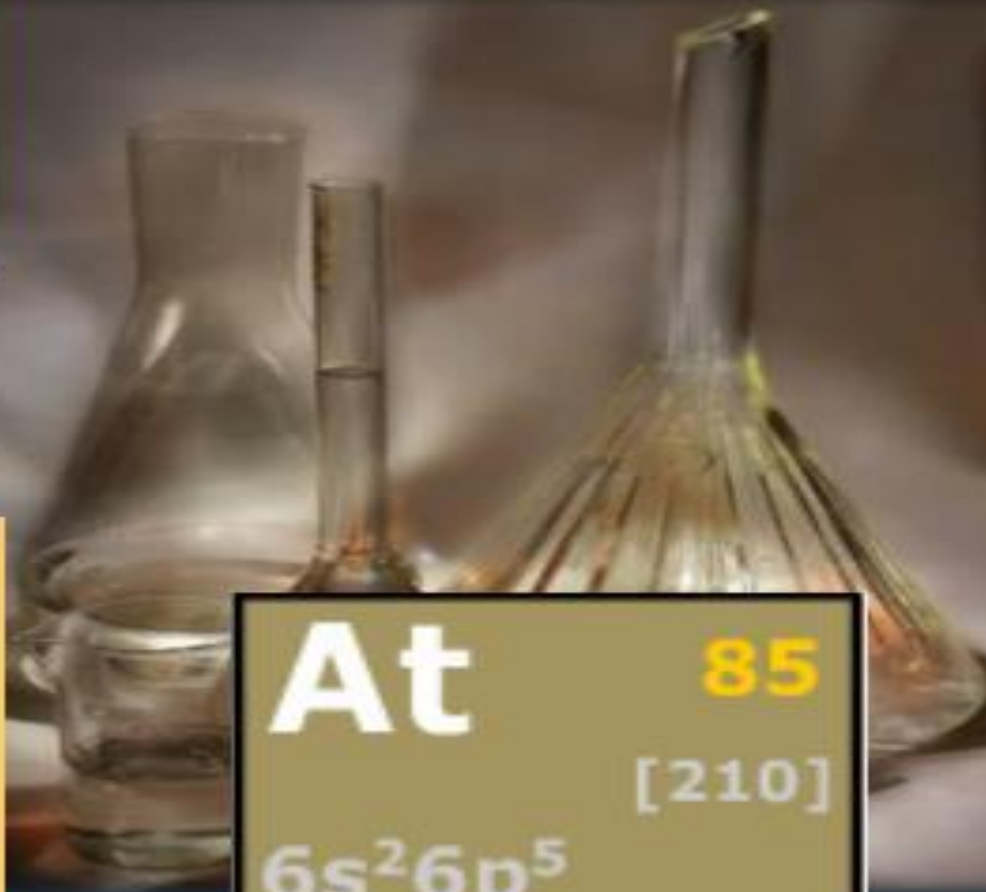
I

53

126,9044

$5s^2 5p^5$

Иод



VII	
а	б
F 9 ФТОР 18,998	
Cl 17 ХЛОР 35,453	
Br 35 БРОМ 79,904	
I 53 ИОД 126,905	
At 85 АСТАТ [210]	

Элементы VII-A группы имеют групповое название *галогены*, что в переводе с греческого означает *солеобразующие*. Из-за высокой реакционной способности галогены не встречаются в природе в свободном состоянии. Они существуют в виде солей в земной коре или в виде ионов в морской воде. Огромное количество этих солей растворилось в океанической воде. Средняя солёность океанической воды приблизительно равна 35 промилле (тысячные доли), кроме солёности Мёртвого моря, имеющего самый низкий уровень на земной поверхности, где солёность достигает 240

Экскурсия в мир минералов (галогены – рождающие соли)



Каменная соль (галит) NaCl



Морская вода и
бурые водоросли с
солями **брома**



Флюорит
(плавиковый
шпат) CaF_2



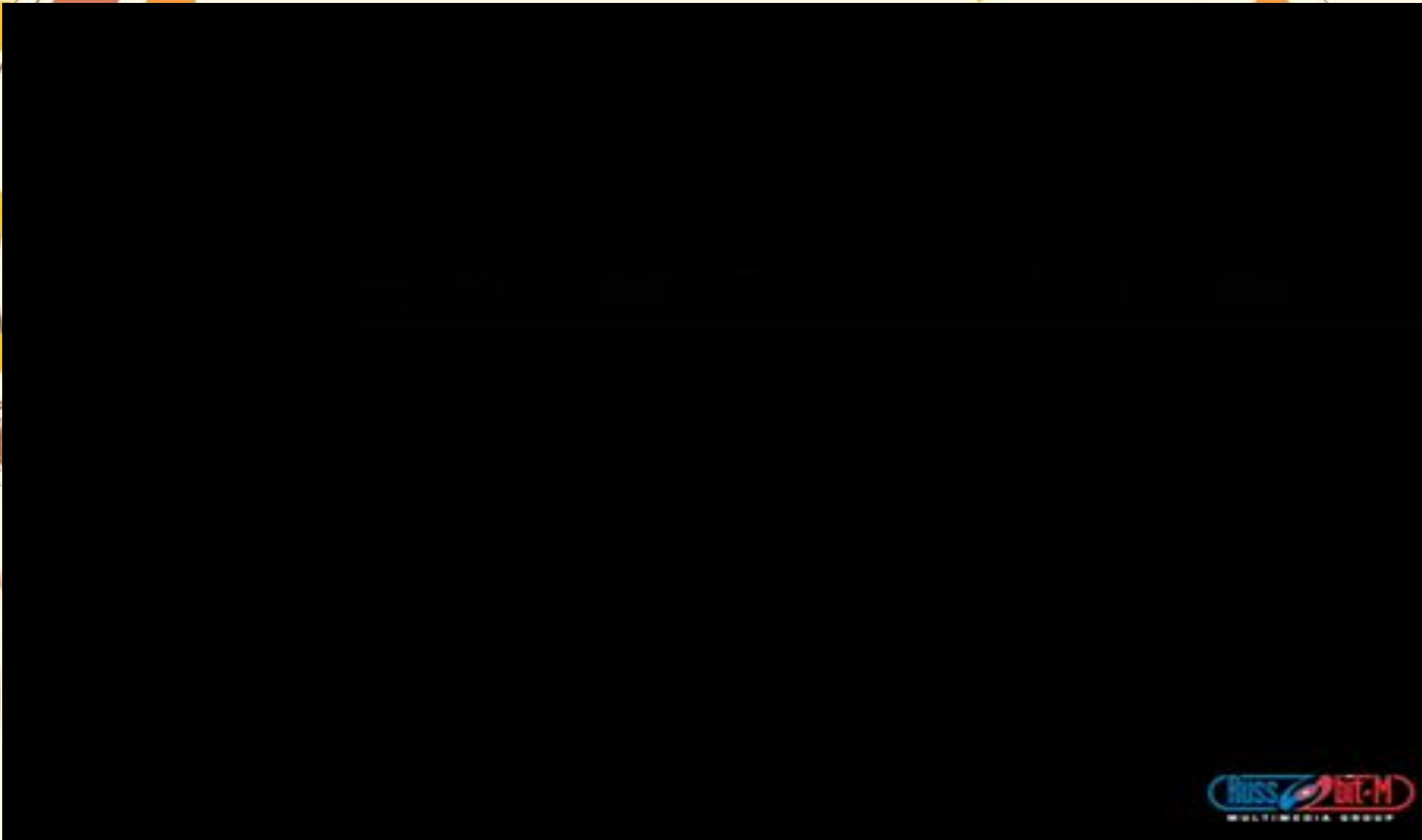
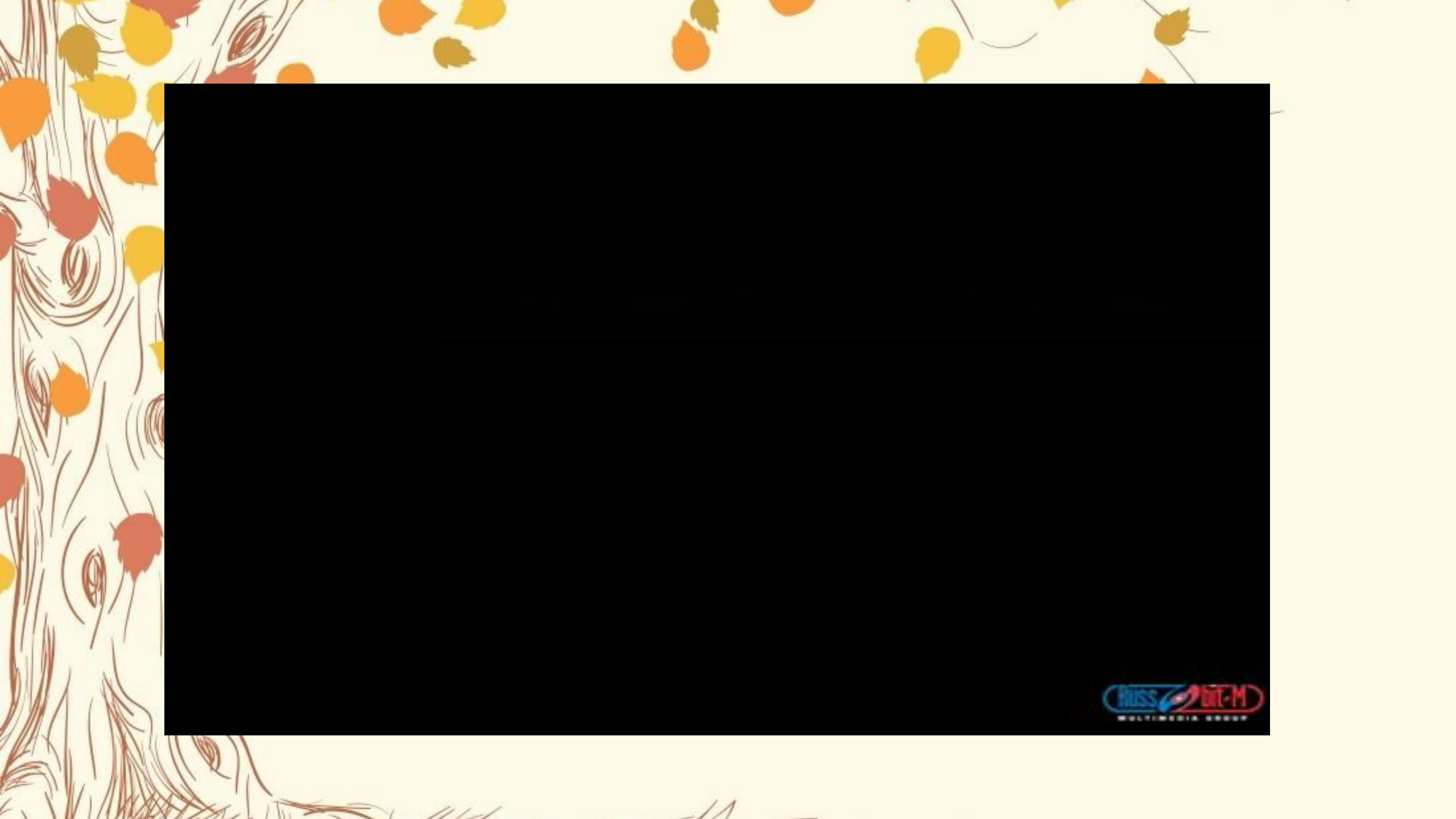
Миерсит (AgI)



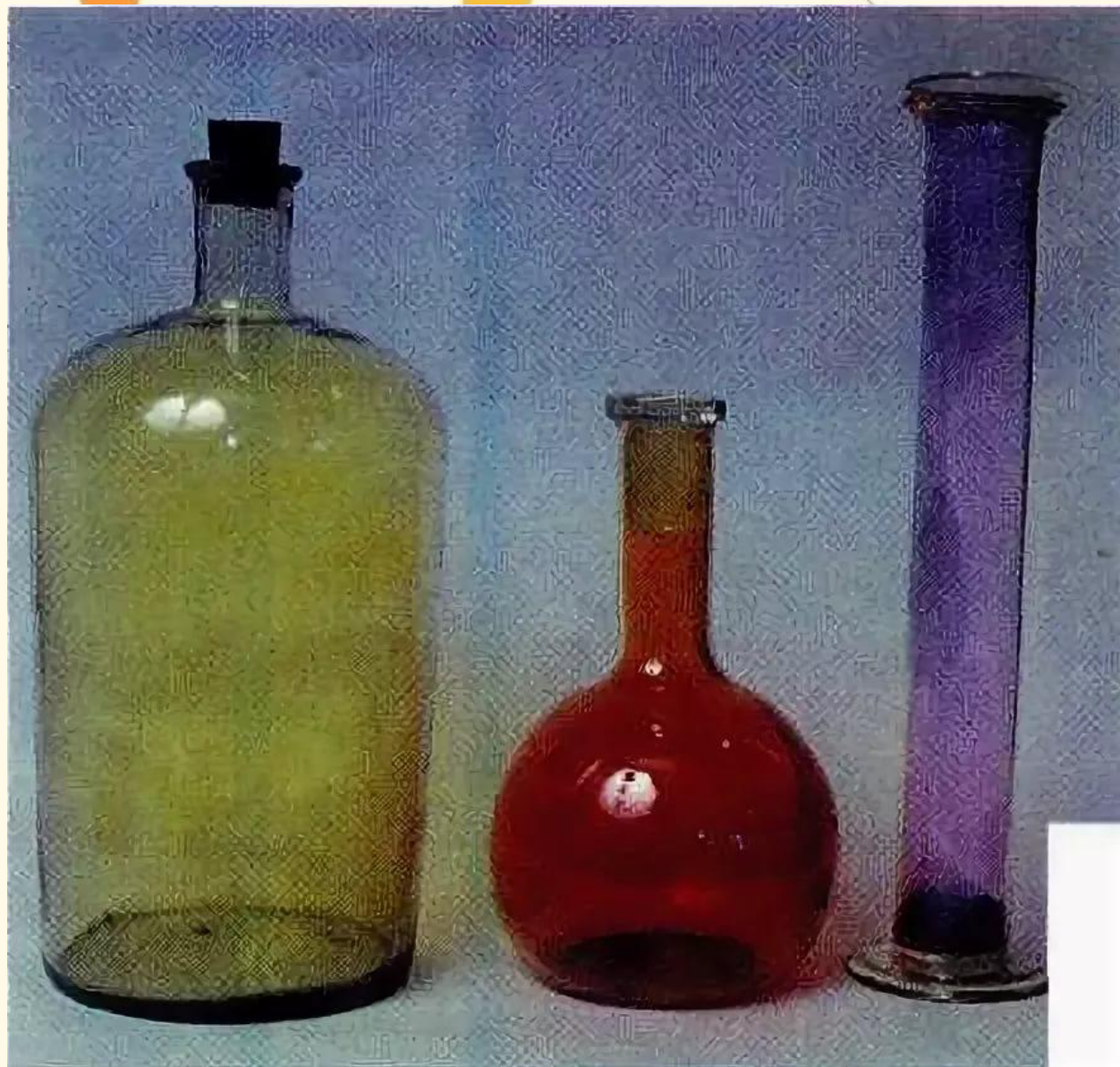
Физические свойства галогенов.

Вещество	Агрегатное состояние, цвет	Запах	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$
 Фтор F_2	Газ, светло-желтый	Резкий, раздражающий	-220	-188
 Хлор Cl_2	Газ, желто-зеленый	Резкий, удушливый	-101	-34
 Бром Br_2	Жидкость буровато-коричневая	Резкий, зловонный	-7	+58
 Иод I_2	Кристаллы черно-фиолетовые	Резкий	+114	+186

При обычных условиях они различаются между собой по агрегатному состоянию.

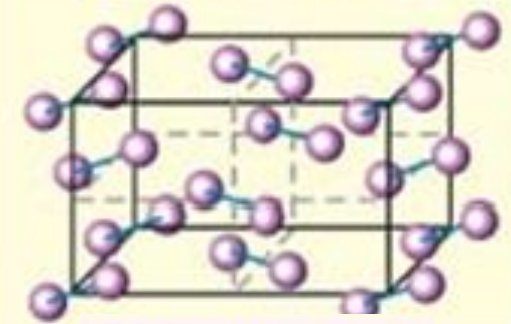


Большая летучесть галогенов объясняется тем, что их молекулы удерживаются вместе лишь слабыми Ван-дер-ваальсовскими силами. Хотя эти силы нарастают при перемещении к нижней части группы галогенов, они остаются очень слабыми даже в кристаллах йода.



Редкой особенностью, характерной для йода является его способность превращаться в пары при нагревании под давлением 1 атм. т.е. он *возгоняется* не плавясь, и наоборот, при охлаждении паров йод, **минуя жидкое** состояние, снова превращается в кристаллы. (такое поведение йода при нагревании объясняется тем, что *давление* соответствующее «тройной точке» на его *диаграмме состояния* равно **0,132 атм** оказывается *выше* *давления насыщенных паров во всём интервале температур вплоть до температуры плавления* 114°C , при которой величина давления **0,118 атм**. Как же в таком случае удаётся расплавить йод? Необходимо создать такие условия, чтобы при достижении температуры 114°C внешнее давление над кристаллами превышало давление 0,132 атм. Для этого используют посуду с очень узким выходным отверстием.

Кристаллическая
решетка йода

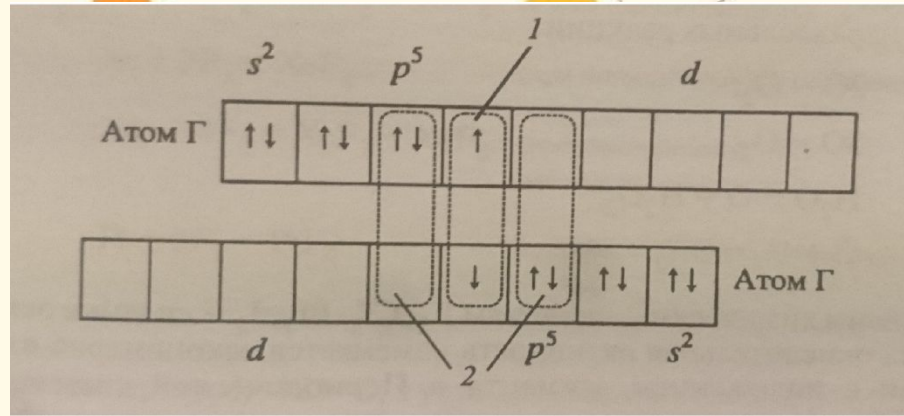


ВОЗГОНКА ИОДА

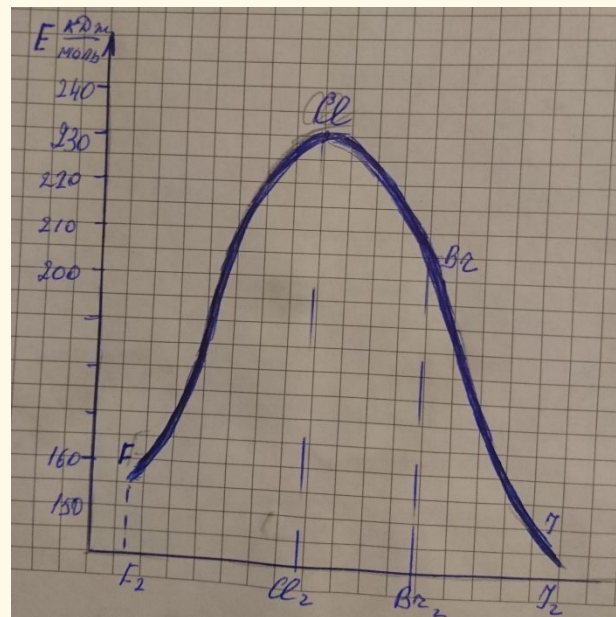


Образование химической связи в молекулах $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$

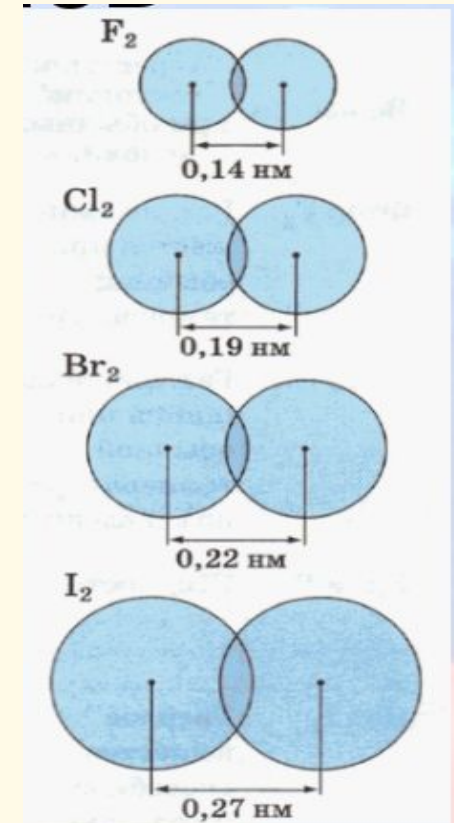
Из рис видно незакономерное, казалось бы, изменение энергии связи от F_2 к Cl_2 . Это объясняют так: у атома фтора нет d-орбиталей и ковалентная связь в молекуле F_2 образуется парой электронов, находящихся одновременно в поле притяжения обоих ядер атомов фтора (F-F). В молекулах остальных галогенов X_2 имеются свободные d-орбитали и по дативному механизму образуются ещё две ковалентные связи $\text{X} \rightleftharpoons \text{X}$. в молекулах имеет место тройная связь (Г-Г). Тройная связь прочнее одинарной и, в то же время, в ряду $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ при одинаковом числе связей в молекулах с возрастанием межъядерного расстояния значения энергии связи закономерно уменьшаются.



- 1) Ковалентная связь (образуется пара электронов)
- 2) Дативный механизм образования



Энергия связи в молекулах галогенов



Длина связи в молекулах галогенов.

Особенности строения атома

1. ГАЛОГЕНЫ

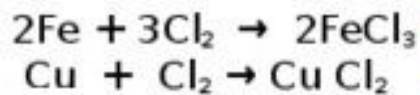
Фтор	${}_{9}^{19}\text{F}$	$(+9)$	$2s^2 2p^5$	0,064	3,98	ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА УМЕНЬШАЮТСЯ	НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСЛАБЕВАЮТ
Хлор	${}_{17}^{35,5}\text{Cl}$	$(+17)$	$3s^2 3p^5$	0,099	3,16		
Бром	${}_{35}^{80}\text{Br}$	$(+35)$	$4s^2 4p^5$	0,114	2,96		
Иод	${}_{53}^{127}\text{I}$	$(+53)$	$5s^2 5p^5$	0,133	2,66		
Астат	${}_{85}^{[210]}\text{At}$	$(+85)$	$6s^2 6p^5$	НЕТ ДАННЫХ	2,2		

Радиус атома, нм

Электроотрицательность

Атомы галогенов фтора, хлора, брома и йода имеют электронную конфигурацию ns^2np^5 , следовательно, для получения устойчивой конфигурации ns^2np^6 им не хватает всего одного электрона, поэтому они *активные окислители*.

С МЕталлами



Горение железа
в хлоре

Галогены окисляют металлы, при этом металлы с переменной степенью окисления такие как железо, хром окисляются ими до степени окисления +3: $\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$

Благодаря значительному увеличению радиуса (по группе сверху вниз в Периодической системе радиус атома увеличивается, так как увеличивается число электронных слоев)

окислительная активность

галогенов снижается в ряду :

$\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, что четко проявляется в их реакциях с водородом.

VII	
а	б
F ФТОР 18,998	9
Cl ХЛОР 35,453	17
Br БРОМ 79,904	35
I ИОД 126,905	53
At АСТАТ [210]	85

Радиус атома, нм

0,064
0,099
0,114
0,133
нет данных

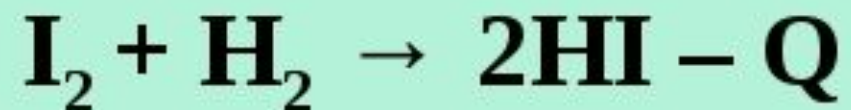
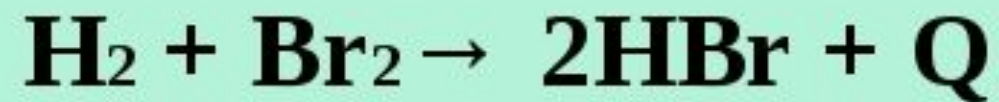
- Окислительные и неметаллические свойства атомов уменьшаются от фтора к иоду



Фтор со взрывом взаимодействует с водородом даже на холоде и в темноте. С хлором реакция происходит на свету или при нагревании и сопровождается взрывом
Бром и йод реагируют с водородом только при *нагревании* .



плавиковая кислота

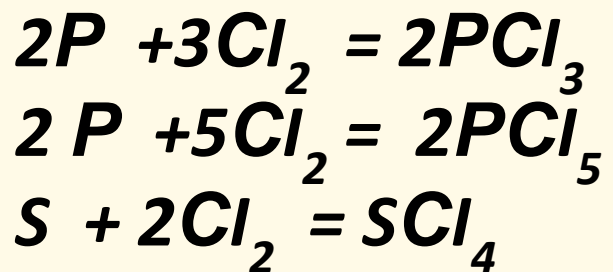


ГАЛОГЕНЫ -VIIA



Все эти реакции являются свободно-радикальными, так как в молекулах галогенов под действием света легко происходит гомолитический разрыв неполярной связи с образованием свободных радикалов(атомов):

ПОМНИТЬ! Галогены с кислородом, азотом, углеродом непосредственно не реагируют. Помимо водорода, достаточно легко протекают реакции галогенов с фосфором, серой:



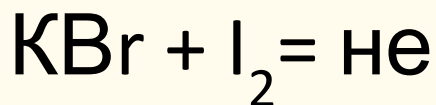
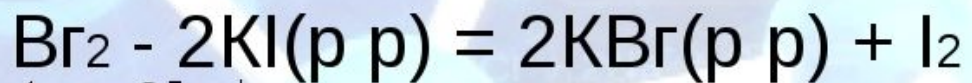
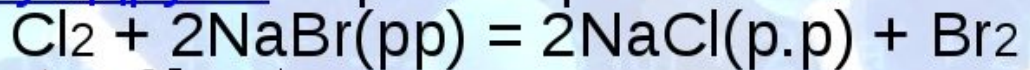
Еще более наглядно различие в окислительной способности галогенов прослеживается в реакциях их взаимного вытеснения: каждый предыдущий галоген (по группе в ПС) вытесняет последующий из раствора соли

VII	
а	б
F 9 ФТОР 18,998	7 2
Cl 17 ХЛОР 35,453	7 2
Br 35 БРОМ 79,904	7 18 2
I 53 ИОД 126,905	7 18 18 2
At 85 АСТАТ [210]	7 18 18 2



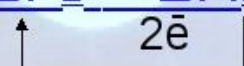
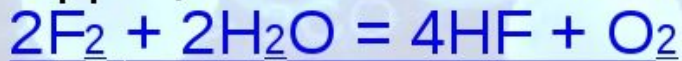
Изменение окислительно – восстановительных свойств галогенов

Об уменьшении окислительных и увеличении восстановительных свойств галогенов от фтора к иоду можно судить и по их способности вытеснять друг друга из растворов солей.

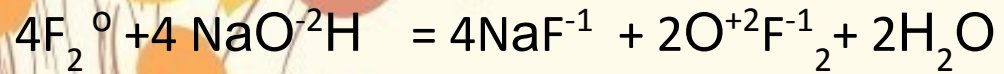


идет

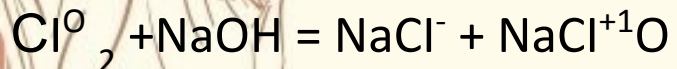
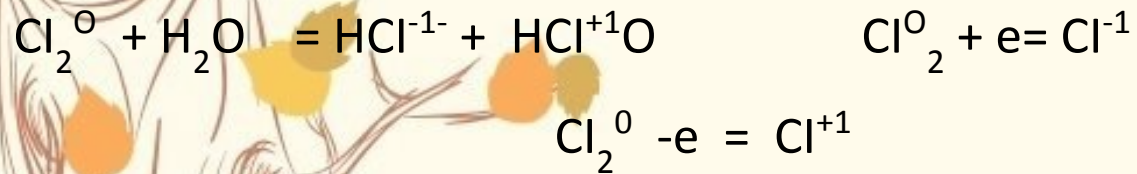
Для фтора эта реакция не характерна, так как она протекает в растворе, а фтор взаимодействует с водой, вытесняя из нее кислород:



В **щелочной** среде **фтор** окисляет **кислород** ещё глубже, до дифторида кислорода OF_2 :



В отличие от фтора, остальные галогены обладают способностью не только присоединять, но и отдавать электроны. Так, при взаимодействии хлора с **водой щелочью** на **холоде** он проявляет окислительно-восстановительную двойственность



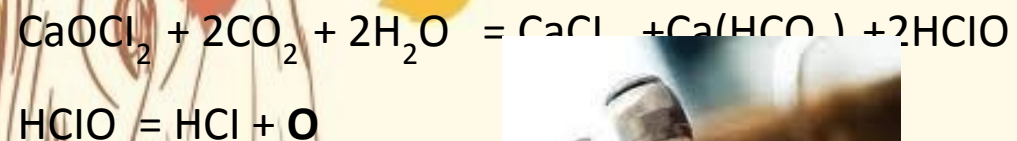
Раствор хлора в воде называется *хлорной водой*. При её хранении на свету происходит распад неустойчивой хлорноватистой кислоты с образованием очень сильного окислителя- **атомарного кислорода**: $\text{HClO} \xrightarrow{\text{свет}} \text{HCl} + \text{O}$

Наличие в системе сильных окислителей: Cl_2 , HClO и O объясняет дезинфицирующее свойство хлорной воды. С целью обеззараживания водопроводной воды проводят её хлорирование.

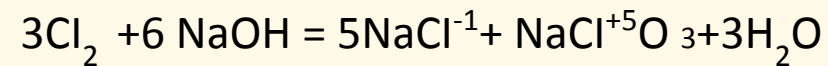


Химизм антисептического действия хлорирования заключается в окислительном разрушении **биосубстратов** биоорганизмов. Реакция окислительно-восстановительной дисмутации (диспропорционирования) хлора используется для получения отбеливающего и дезинфицирующего вещества - **хлорной(белильной) извести**. Это смешанная кальциевая соль двух кислот соляной HCl и HClO: $Cl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl(OCl) + H_2O$ (Cl⁻¹ -Ca—O—Cl⁺¹)

Во влажном воздухе хлорная известь, взаимодействуя с углекислым газом и водой, постепенно выделяет более слабую и неустойчивую хлорноватистую кислоту HClO, распадающуюся до атомарного кислорода:



Таким образом, отбеливающее и дезинфицирующее свойства белильной (хлорной) извести объясняются образованием при её распаде **очень сильных окислителей - хлорноватистой кислоты и атомарного кислорода**. При взаимодействии хлора с щелочами глубина окислительно-восстановительной реакции зависит от температуры и увеличивается до степени окисления +5:



Бром, подобно хлору, взаимодействует с водой, также проявляя окислительно-восстановительную двойственность $\text{Br}_2^0 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBr}^{-1} + \text{HBr}^{+1}\text{O}$; однако « бромная вода » более слабый окислитель , чем хлорная вода. Являясь более мягким реагентом, бром находит широкое применение в органической химии(бромирование фенола, анилина, качественная реакция на двойную связь..)

Йод практически в воде не растворим и не способен её окислять даже при нагревании; по этой причине не существует « йодной воды »

Окислительная способность йода используется в медицине и ветеринарной практике, где в качестве антисептических средств широко применяют 5%-й водно-спиртовой и 10%-й спиртовой растворы йода. Так же используется в качестве катализатора многих биологических процессах человека, без которых не может нормально работать щитовидная железа



За тысячу лет до того, как был открыт йод, его свойства были хорошо известны людям и какие последствия проявляются при его недостатке.

Первые упоминания древней китайской медицины о лечении зоба, увеличении щитовидной железы, морскими водорослями приходится на правление императора Китая Шен –Нунгу (2838-2698 годы до н.э.)



Йод существенно отличается по химической активности от остальных галогенов. Он **не реагирует с большинством неметаллов**, а с металлами медленно реагирует только при нагревании. В этом отношении очень показательна реакция взаимодействия йода с железом. Все галогены дают соли трёхвалентного железа, а йод превращается в йодид двухвалентного железа: $\text{Fe} + \text{I}_2 = \text{FeI}_2 + 116 \text{кДж}$. Взаимодействие йода с алюминием протекает очень бурно с большим выделением тепла.

Растворимость йода значительно повышается, если к воде добавить какой-либо растворимый йодид, например KI. Этим свойством пользуются на практике для приготовления раствора йода.

Причина увеличения растворимости заключается в химическом взаимодействии йода и его соли в результате которого образуется трийодид - представитель полийодидов:

$\text{I}_2 + \text{KI} = \text{KI}_3$; Значительно лучше чем в воде иод растворим в спирте, ацетоне, четыреххлористом углероде и т.д. В зависимости от растворителя растворы приобретают разную окраску.





ОПЫТЫ

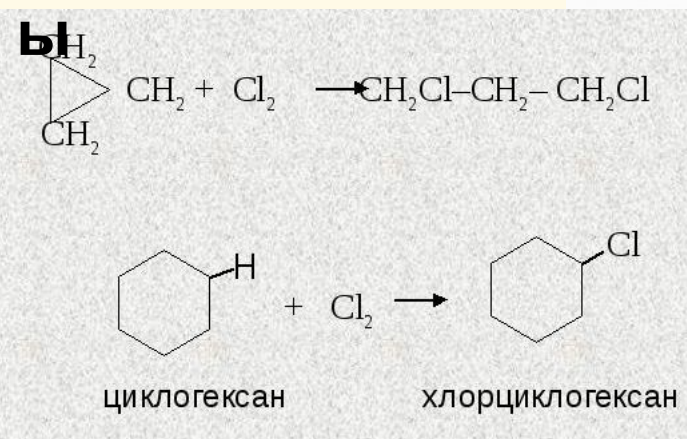
ДЛЯ ВЗРОСЛЫХ ДЕТЕЙ

Являясь сильными окислителями, галогены реагируют с **органическими веществами**, где атомы углерода выступают в качестве восстановителей. Эти окислительно – восстановительные реакции могут протекать как по свободнорадикальному, так и по электрофильно-нуклеофильному механизму в зависимости от условий проведения реакции и от природы органического реагента. На свету, при повышенной температуре или в присутствии радикалообразующих веществ (O_2 , H_2O_2 и др.)- молекулы галогенов распадаются на атомы-радикалы. Полярные вещества- катализаторы (H_2O , $AlBr_3$, $FeCl_3$) способствуют распаду молекул хлора, брома и йода по электрофильно-нуклеофильному механизму с образованием активированного комплекса, в котором реакционно-способной частицей является галоген-катион: $Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons [FeCl_4]^- Cl^+$ - галоген-катион $Br_2 + AlBr_3 = [AlBr_4]^- Br^+$. В ряду Cl_2 , Br_2 , I_2 склонность к образованию галоген-катионов возрастает от хлора к йоду, в такой же последовательности возрастает их устойчивость

Насыщенные углеводороды, из-за отсутствия в их молекулах подвижных электронов, окисляются галогенами по свободно-радикальному механизму, при этом происходят реакции **замещения**. Эти реакции протекают на свету, при высоких температурах, в газовой фазе. Этот процесс называется фотохимическим хлорированием или бромированием:



Циклоалкан

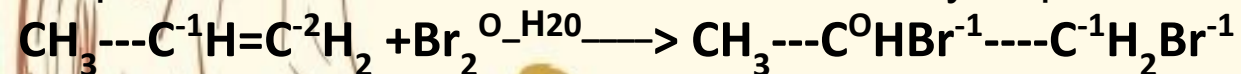


Реакции алканов с элементарным фтором не проводят, поскольку взаимодействие проходит с самоускорением до взрыва и сопровождается разложением молекул алканов.

В противоположность фтору атомарный йод малоактивен и не способен к радикальной атаке C-H связи. Препаративно значение имеют реакции хлорирования и бромирования. Хлорирование протекает с невысокой избирательностью, а бромирование с высокой степенью избирательности.

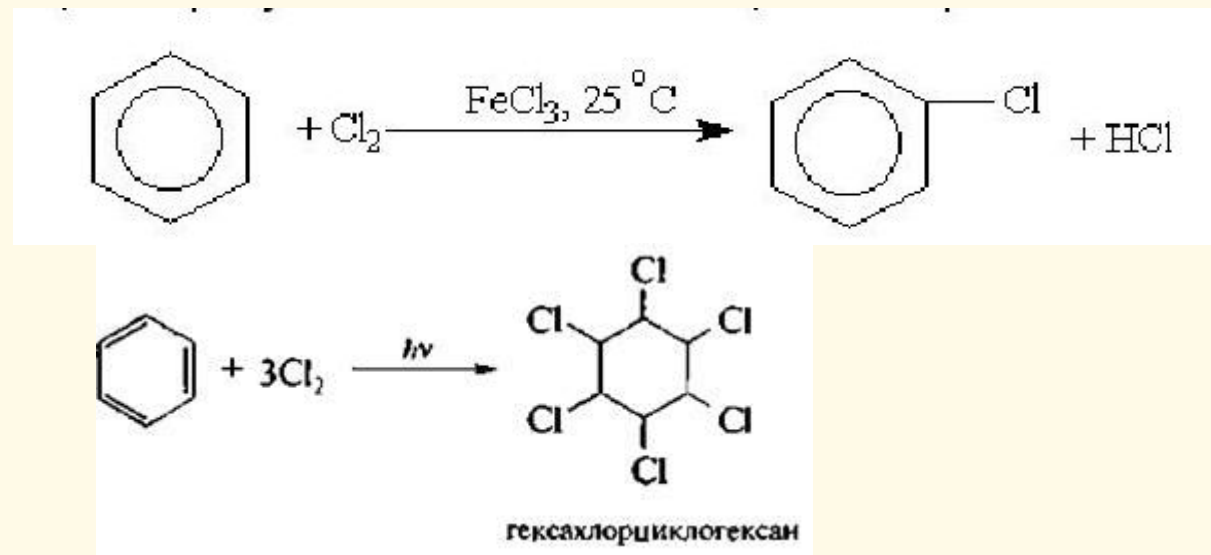
Это обусловлено *низкой реакционной способностью*

Непредельные углеводороды уже при низкой температуре в водной среде легко окисляются галогенами по электрофильному механизму из-за наличия в их молекулах подвижных электронов. При этом протекают реакции присоединения, сопровождающиеся окислением атомов углерода:



Окисление галогенами **ароматических** углеводородов в зависимости от условий протекания реакции может идти по разным механизмам: как реакции **замещения**, так и реакции **присоединения**.

В присутствии FeCl_3 или AlBr_3 галогенирование протекает как электрофильная реакция замещения с образованием галогенопроизводного бензола. При **фотохимическом** хлорировании бензола происходит свободнорадикальная реакция присоединения хлора, приводящая к образованию

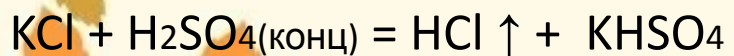
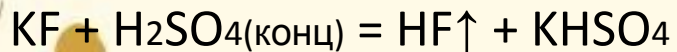


Химические свойства галогенов.

неметаллы	фтор	хлор	бром	иод
He, Ne, Ar	не взаимодействуют			
Kr, Xe	$\text{ЭF}_n, n = 2,4,6.$	не взаимодействуют		
галогены	XF ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); $\text{BrCl}, \text{ICl}, \text{IBr}$ XF_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); I_2Cl_6 XF_5 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) XF_7 ($\text{X}=\text{I}$)			
O_2	F_2O_2	не взаимодействуют		
S	$\text{SF}_6, \text{S}_2\text{F}_{10}$	$\text{S}_2\text{Cl}_2,$ $\text{SCl}_2, \text{SCl}_4$	S_2Br_2	Не взаимодействует
N_2	не взаимодействуют			
P	PX_3 и PX_5			$\text{PI}_3, \text{P}_2\text{I}_4, \text{PI}_5(?)$
H_2	со взрывом в темноте	со взрывом на свету	реагирует выше 2000°C ; Pt-катализатор	равновесие $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ смещено влево
металлы	загораются	реагируют при нагревании		

Галогеноводороды

HF и **HCl** получают действием концентрированной (безводной!) серной кислотой на твердые галогениды:

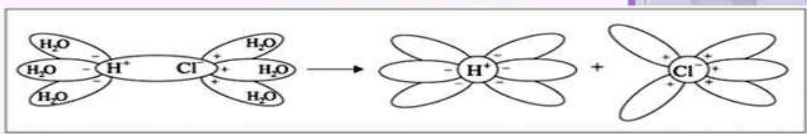


HBr и **HI** в аналогичной реакции получить не удастся т.к. они являются сильными восстановителями и окисляются серной кислотой.

Их получают гидролизом галогенидов фосфора, образующихся при взаимодействии красного фосфора с бромом и йодом:

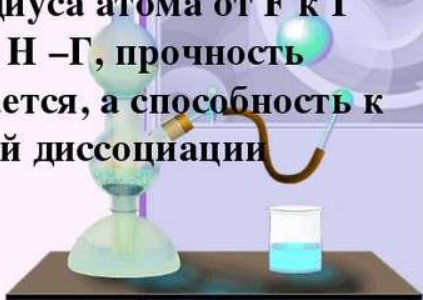


Галогеноводородные кислоты



HF
HCl
HBr
HI

Сила кислот усиливается, так как с увеличением радиуса атома от F к I растёт расстояние H – Г, прочность молекул уменьшается, а способность к электролитической диссоциации увеличивается.



pedsovet.ru

Галогеноводородные кислоты

■ Образуются при растворении галогеноводородов в воде.

HF	HCl	HBr	HI
Фтороводородная кислота (плавиковая)	хлороводородная кислота (соляная)	бромоводородная кислота	йодоводородная кислота



Все галогеноводороды -HF, HCl, HBr, HI- являются бесцветными газами, хорошо растворяющимися в воде с образованием соответствующих кислот.

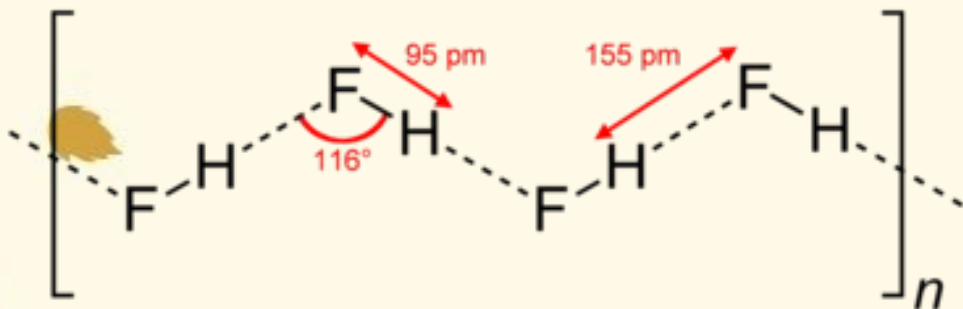
Фтор реагирует с водородом со взрывом. Хлор с водородом взрывает, причем взрывная волна распространяется со скоростью 2 км/сек. Бром с водородом реагирует при значительном нагревании. HI образуется из простых веществ при столь сильном нагревании, что значительная часть HI термически разлагается.

Структура жидкого фтористого водорода не известна.

Предполагается, что жидкий фтористый водород образует димер или кольцевой гексамер.

Исследования жидкого и газообразного фтористого водорода указывают на наличие линейных полимеров, в которых атомы фтора образуют зигзагообразную цепь, соединённую межмолекулярными водородными связями:

связями:



Галогеноводороды

Галогены	Общая формула H⁺ Г⁻	К.П.С. H⁺ a → Г⁻a															
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">F 9 18,9984 Фтор</td> <td style="text-align: center;">→</td> <td style="text-align: center;">HF</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Cl 17 35,453 Хлор</td> <td style="text-align: center;">→</td> <td style="text-align: center;">HCl</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Br 35 79,904 Бром</td> <td style="text-align: center;">→</td> <td style="text-align: center;">HBr</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">I 53 126,904 Иод</td> <td style="text-align: center;">→</td> <td style="text-align: center;">HI</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">At 85 [210] Астат</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	F 9 18,9984 Фтор	→	HF	Cl 17 35,453 Хлор	→	HCl	Br 35 79,904 Бром	→	HBr	I 53 126,904 Иод	→	HI	At 85 [210] Астат			<p>Физические свойства HГ:</p> <p>HF – жидкость HCl, HBr, HI – газы. Токсичны!!! Хорошо растворимы в воде В 1 V воды - 517 V HCl↑</p>	
F 9 18,9984 Фтор	→	HF															
Cl 17 35,453 Хлор	→	HCl															
Br 35 79,904 Бром	→	HBr															
I 53 126,904 Иод	→	HI															
At 85 [210] Астат																	



За счет водородных связей фтористый водород – ассоциированная, жидкость: $\text{HF} + \text{HF} = \text{H}_2\text{F}^+ \text{F}^-$. Наиболее устойчивой формой является ион гидрофторония HF_2^- . Этим объясняется способность HF образовывать кислые соли при определённых условиях (KNF_2). Раствор фтористого водорода в воде называется плавиковой *кислотой* $2\text{HF} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HF}_2^-$ (HF). Плавиковая кислота **СЛАБАЯ** кислота (за счет межмолекулярных водородных связей), а остальные – сильные кислоты. Так как по группе сверху вниз *радиус анионов* увеличивается от F^- к I^- , **сила**

- Устойчивость галогеноводородов уменьшается в ряду:



HF HCl HBr HI

- Сила галогеноводородных кислот увеличивается в ряду:



HF HCl HBr HI

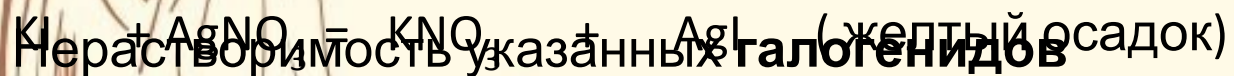
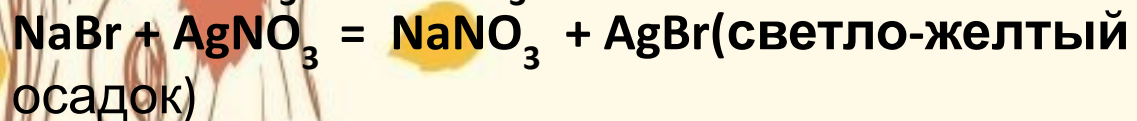
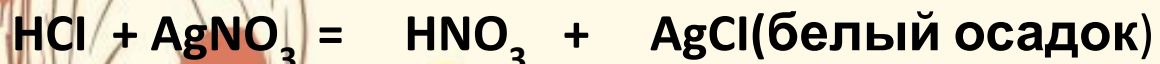
Среди солей галогеноводородных кислот только фториды подвергаются гидролизу в водных растворах по аниону

	H ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	M	—	H	H
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H



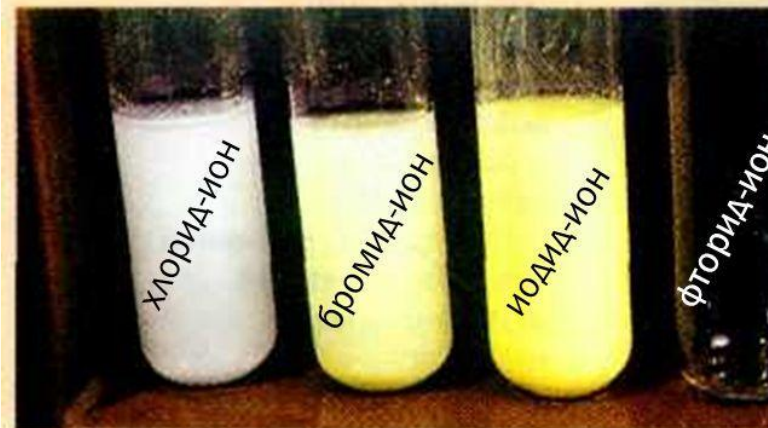
$NaF + H_2O \rightleftharpoons HF + NaOH$ В отличие от AgF , хлорид, бромид и йодид серебра практически нерастворимы в воде, на этом основаны

качественные реакции на галогенид-анионы:



Нерастворимость указанных галогенидов серебра и их чувствительность к свету используются в фотографии. Под действием света из галогенидов происходит выделение микрокристалликов металлического серебра.

КАЧЕСТВЕННЫЕ Р-ЦИИ НА ГАЛОГЕН-ИОНЫ



$AgNO_3$
нитрат серебра



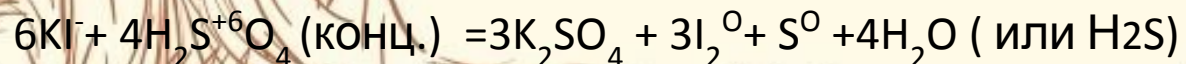
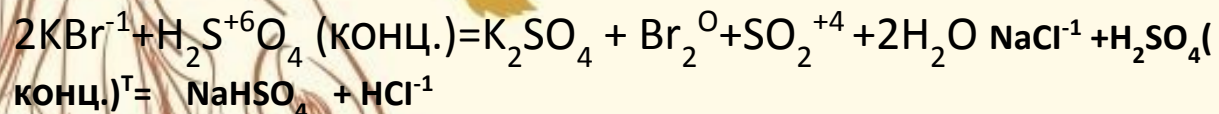
$Ca(NO_3)_2$
нитрат кальция

В окислительно-восстановительных

реакциях галогеноводороды проявляют свойства окислителей за счет катионов водорода: реагируют с металлами, стоящими в ряду активности до «H». В тоже время галогенид-анионы, исключая фторид-анион, при взаимодействии с сильными окислителями проявляют свойства **восстановителей**, причем из-за увеличения их радиуса **восстановительные свойства возрастают в ряду:**



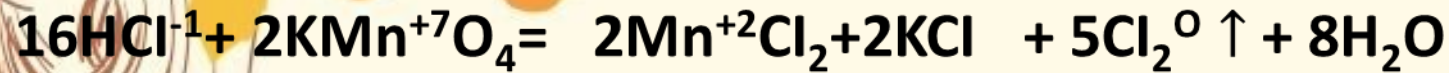
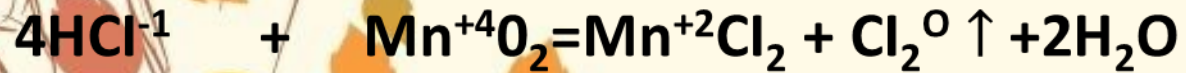
Фторид-анион восстанавливается только на **аноде при электролизе расплавов солей**. Различие в восстановительной способности других галогенид-анионов проявляется при их взаимодействии с очень сильным окислителем - концентрированной серной кислотой:



Окислительной способности H_2SO_4 концентрированной недостаточно для окисления хлорид-иона, поэтому в случае хлоридов происходит обычная обменная реакция, которая в лаборатории используется для получения сухого хлороводорода. Ввиду большого избытка серной кислоты образуется кислая соль - гидросульфат натрия. В отличие от аниона хлора, анионы брома и йода окисляются серной кислотой, при этом образуются свободные галогены Br_2 и I_2 . Анионы йода по сравнению с анионами брома более сильные восстановители, поэтому они восстанавливают серную кислоту до свободной серы - $\text{S}^0 (\text{S}^{2-})$, а анионы брома только до S^{+4} .

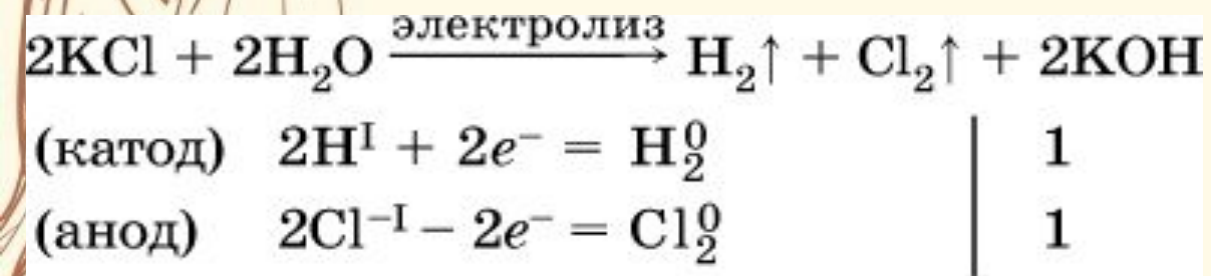
Получения

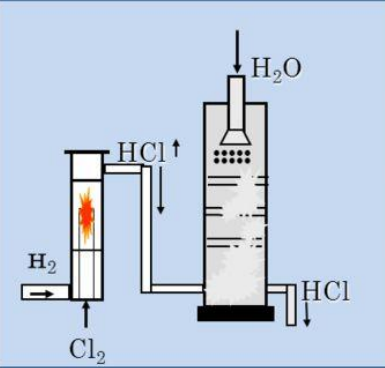
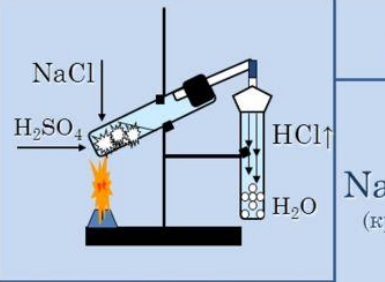
галогенов
 Восстановительные свойства аниона хлора проявляются при действии более сильных окислителей :



Эти реакции используются для получения хлора в лаборатории.

В промышленности хлор получают *электролизом водных растворов NaCl или KCl*:



	Получение хлороводорода (HCl)
	Промышленный способ: синтез из водорода и хлора
	$\text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow \rightarrow 2 \text{HCl} \uparrow$
	Лабораторный способ:
	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl} \uparrow$ <p style="font-size: small; text-align: center;"> (крист.) (конц.) (крист.) </p>

- | | |
|----|--|
| F | • Электролиз расплавов солей |
| Cl | • Электролиз расплавов и растворов солей |
| Br | • Вытеснением из солей галогеном |
| I | • Вытеснение из солей более активным галогеном |
| At | • Электролиз расплавов солей |

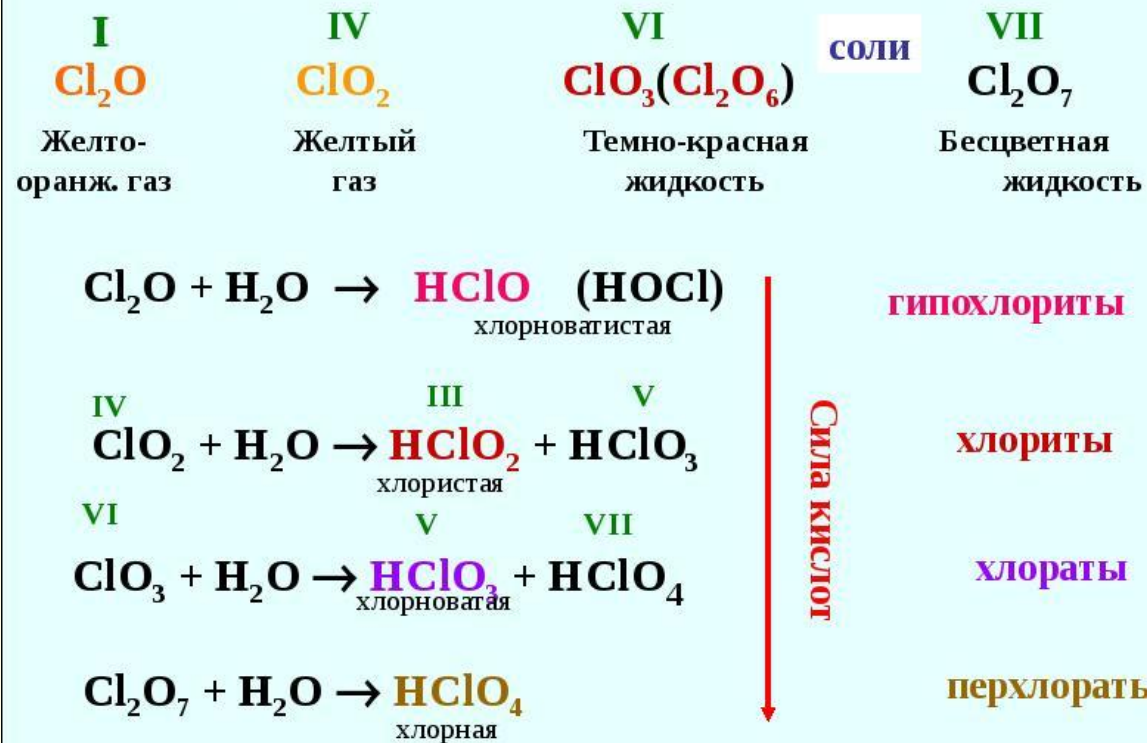
КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА

Хлор непосредственно с кислородом **не взаимодействует**, поэтому все оксиды хлора: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 - получают косвенным путем. Все они имеют кислотный характер и при взаимодействии с водой образуют кислоты: хлорноватистую HClO (гипохлориты), хлористую HClO_2 (хлориты), хлорноватую HClO_3 (хлораты) и хлорную HClO_4 (перхлораты). В скобках указаны названия соответствующих солей.

Оксиды ClO_2 и Cl_2O_6 являются *смешанными оксидами*, так как при взаимодействии каждого из них со щелочью, образуются две соли разных кислородсодержащих кислот хлора:



Кислородные соединения галогенов



Формула	ИЮПАК
	HClO_4
HClO_3	триоксохлорат(V) водорода
HClO_2	диоксохлорат(III) водорода
HClO	оксохлорат(I) водорода

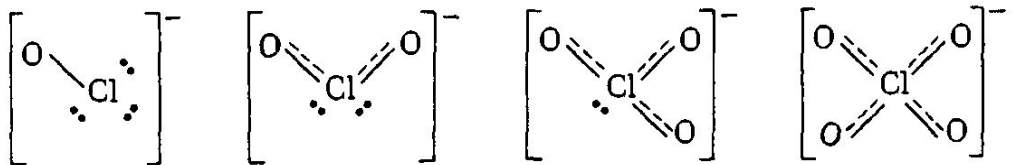
Сила кислородсодержащих кислот хлора по мере увеличения степени окисления атома хлора возрастает

Усиление кислотных свойств,
повышение устойчивости



Это объясняется увеличением полярности связи O-H, которая связана с возрастанием устойчивости анионов этих кислот по мере увеличения в них числа атомов кислорода.

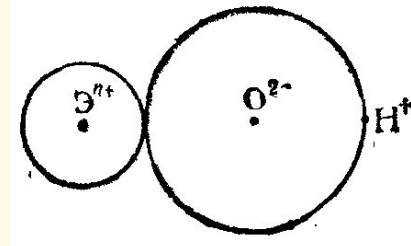
Повышение устойчивости анионов связано с эффектом сопряжения ковалентных связей, вызванным делокализацией электронов в сопряженных системах (между атомами кислорода 2 связи- сигма и π O=O).



С увеличением числа электронов атома хлора, принимающих участие в образовании связей с кислородом устойчивость атомов хлора растет, а окислительная способность падает. Это объясняется тем что с увеличением количества атомов кислорода в кислотах, увеличивается экранирование атомов хлора ими.

Зависимость силы кислот и оснований от заряда и радиуса иона можно предсказать, рассмотрев схему Коссея. Она изображает группировку атомов Э-O-H. Ионы Э^{+n} и O^{2-} представлены в виде сфер, их взаимодействие определяется законом Кулона. Радиус водорода (протона) ничтожно мал и его изображают точкой.

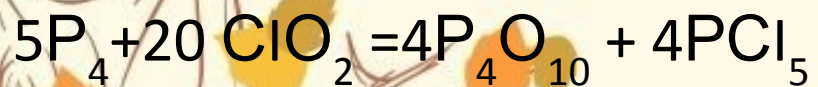
Согласно схеме Коссея, связь Э-O тем прочнее чем больше заряд и меньше радиус элемента, в результате связь O-H становится слабее: увеличение степени окисления элемента и уменьшение радиуса иона элемента приводит к усилению кислотного характера.



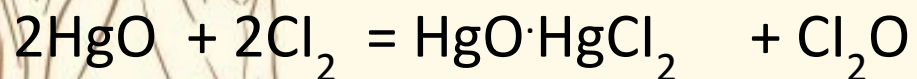
Вернемся к оксидам хлора

ClO_2 - бурый газ ($T_{\text{кип}} = 11^\circ\text{C}$), молекула полярная и имеет угольковое строение. При растворении в воде на свету происходит реакция диспропорционирования:

$6\text{ClO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + 5\text{HClO}_3$
 ClO_2 - достаточно сильный окислитель, реагирует со многими простыми и сложными веществами, например:



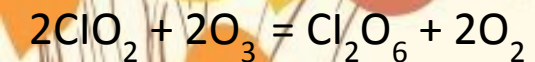
Лабораторным способом получения Cl_2O является реакция :



Это соединение представляет практический интерес (отбеливатель бумаги), получить можно по реакциям: $\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaHSO}_4$

это промышленный способ

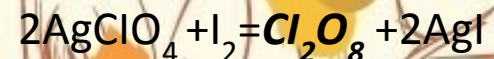
$2\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Cl_2O_6 – красноватая жидкость
(Ткип. =4⁰С) с небольшим выходом образуется в реакции:



Наиболее стабильным из кислородных соединений хлора является Cl_2O_7 – ангидрид хлорной кислоты, представляющий собой бесцветную маслянистую жидкость с Т кип=83⁰С. Получается при обезвоживании хлорной кислоты P_4O_{10} .

Молекула представляет собой два тетраэдра, соединённые вершинами.

Пероксидное соединение Cl_2O_8 можно получить по реакции :



Соединение нестабильно, сильный окислитель.

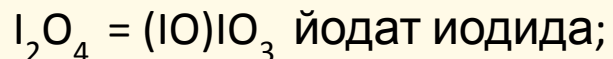
Все оксиды хлора могут взрываться. Оксиды брома недостаточно изучены; известно, что они кинетически устойчивы лишь при температурах существенно ниже 0⁰С. Оксиды йода :

I_2O_5 **бесцветные кристаллы** получают при термическом разложении йодноватой кислоты:

$2\text{HIO}_3 \xrightarrow{250} \text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$; I_2O_5 **термически устойчив до 300⁰С. проявляет окислительные свойства, применяется для обнаружения**

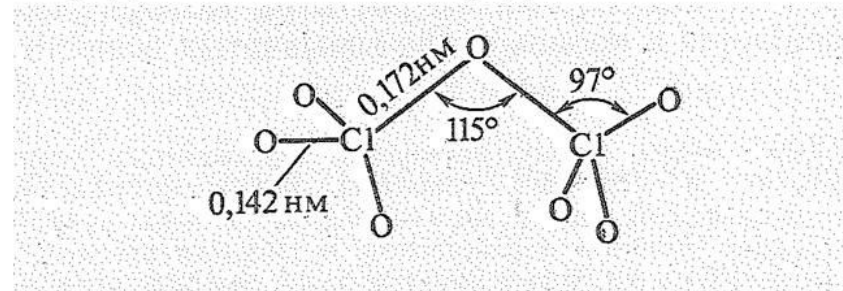
СО: $\text{I}_2\text{O}_5 + 5\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{I}_2$;

другие оксиды: I_2O_4 и I_4O_9 **представляют собой солеподобные соединения:**



$\text{I}_4\text{O}_9 = \text{I}(\text{IO}_3)_3$ йодат йода (III)

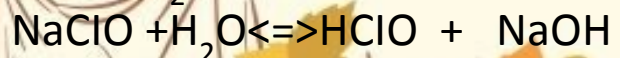
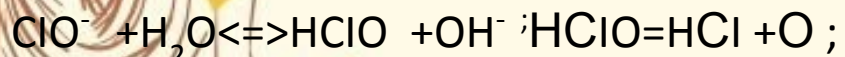
- Молекула Cl_2O_7 полярна ($\mu = 0,24 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). В ней согласно электронографическому исследованию два тетраэдра объединены посредством атома кислорода:



Оксид Cl_2O_7 относительно устойчив, но при нагревании (выше 120⁰С) разлагается со взрывом.

Соли очень слабой хлорноватистой кислоты

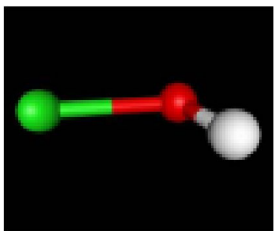
Например NaClO и $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, подвергаются сильному гидролизу по аниону, и поэтому их водные растворы обладают дезинфицирующим и отбеливающим свойствами вследствие образования неустойчивой HClO и продукта её разложения – атомарного кислорода:



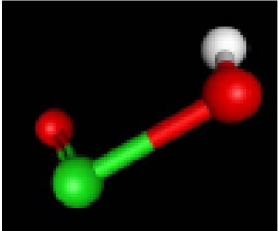
Подобные реакции лежат в основе действия хлорной извести $\text{CaCl}(\text{OCl})$. Соли сильных кислот-

хлораты (KClO_3) и перхлораты (NaClO_4) в водных растворах не гидролизуются. Еще раз отметим, что окислительные свойства кислородсодержащих кислот хлора и их анионов по мере уменьшения степени окисления не уменьшаются, а увеличиваются!

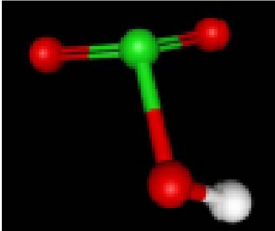
HClO



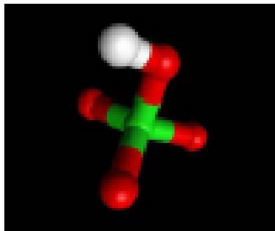
HClO_2



HClO_3

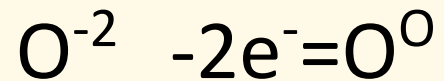
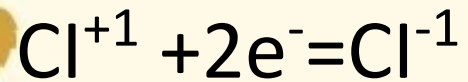


HClO_4



Как рассматривали выше, такой неожиданный характер изменения окислительной активности объясняется *повышением устойчивости анионов и возрастанием их радиусов* по мере увеличения в них числа атомов кислорода, которые **очень сильно экранируют атом хлора**.

Хлорноватистая кислота нестойка и даже при комнатной температуре, особенно на свету, **распадается** в результате реакции внутримолекулярного окисления:

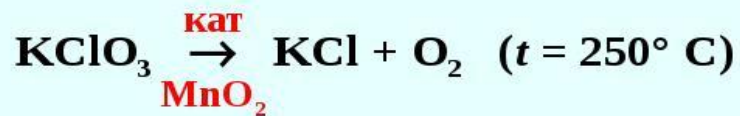
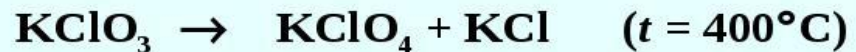


Эта реакция наглядно демонстрирует сильную окислительную активность атомов хлора со степенью окисления +1, так как они окисляют даже атомы O^{-2} до атомарного кислорода.

Хлорная кислота и её соли (перхлораты) проявляют окислительные свойства только при *высоких температурах*, когда происходит термическое разложение, сопровождающееся внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакцией с образованием кислорода

Хлораты

KClO_3 - бертолетова соль



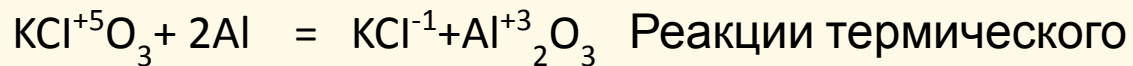
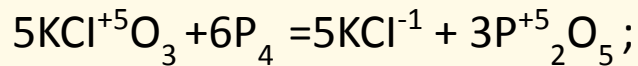
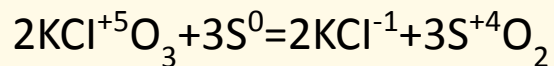
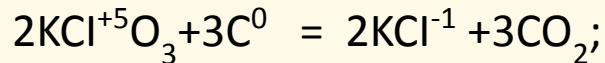
Перхлораты



При более высокой температуре, особенно в присутствии катализатора MnO_2 , происходит полное разложение бертолетовой соли с образованием кислорода;

При высоких температурах сухие хлораты и перхлораты являются *сильными окислителями*.

Например, смеси KClO_3 с C, S, P₄, Mg, Al или органическими веществами при поджигании сгорают ярким пламенем, а при резком ударе – взрываются. При этом протекают межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции с образованием хлорида калия и оксидов других элементов:



Реакции термического разложения хлоратов и перхлоратов в присутствии восстановителей лежат в основе горения спичек, пиротехнических средств, а также твердого ракетного топлива.

Термический распад хлоратов, например бертолетовой соли при температуре 400°C , сопровождается реакцией диспропорционирования за

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ КИСЛОТЫ БРОМА и ЙОДА

HBrO – бромноватистая кислота,

HIО – йодноватистая кислота – это малостабильные соединения, известны только в водных растворах, слабые электролиты.

Являются хорошими окислителями.

В ряду:

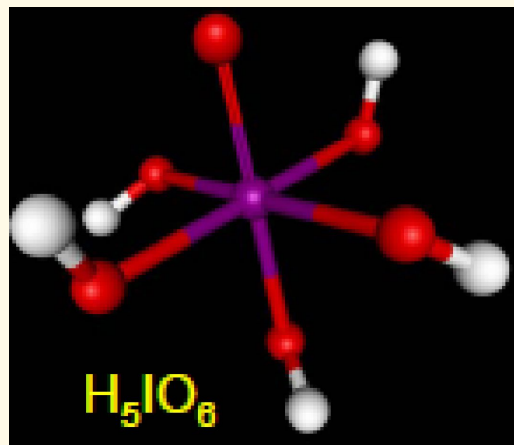
HClO – HBrO – HIО окислительная активность и сила кислот ослабевает.

Кислоты HBrO₂ – бромистая и HIО₂ – йодистая не получены.

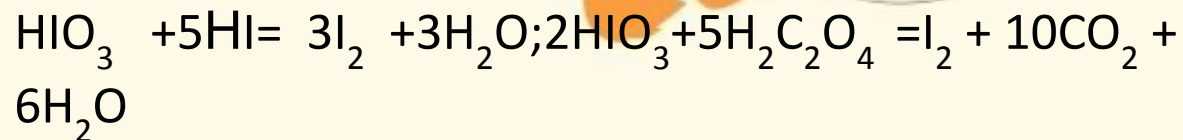
Кислоты HBrO₃ – бромноватая и HIО₃ – йодноватая известны. HIО₃ – можно выделить в кристаллическом виде:



Для йодноватой кислоты есть ангидрид – I₂O₅



Бромноватая и йодноватая кислоты являются активными окислителями:



Соли этих кислот в нейтральных растворах не проявляют окислительной активности, но становятся *сильными окислителями в подкисленных растворах.*

ЙОДНОВАТАЯ КИСЛОТА И ЕЁ СОЛИ



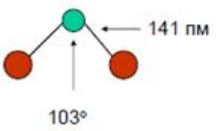


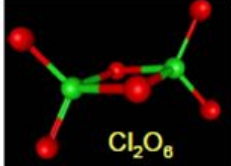
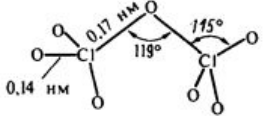
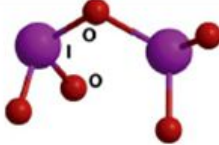
Иодат-анион

Иодноватая кислота

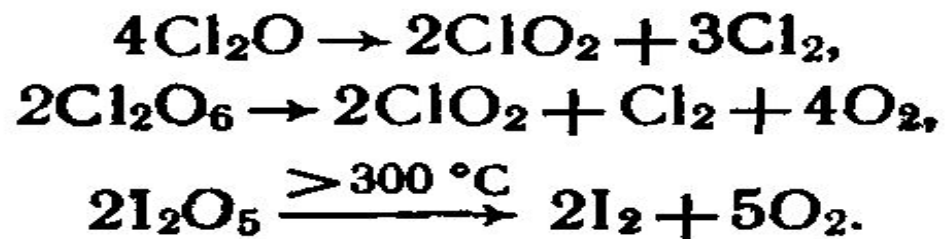
Иодат калия

Галогены образуют ряд соединений с кислородом. Но эти соединения неустойчивы, $\Delta G^\circ > 0$, они легко взрываются при нагревании и в присутствии органических соединений. Их получают только косвенным путем.

Относительно устойчивы следующие кислородные соединения галогенов:

Свойства	OF ₂	Cl ₂ O	ClO ₂	Cl ₂ O ₆	Cl ₂ O ₇	I ₂ O ₅
Внешний вид при н.у.	Желтый газ	Желто-коричн. газ. Ядовит	Желто-зелен. газ. Ядовит	Темно-красная жидкость	Бесцветная жидкость. Взрывоопасна	Бесцв. крист. вещество
Темп. пл., °C	-223,8	-116	-59	3,5	-90 (устойчивее остальных оксидов)	Разл. при t > 350 °C
ΔG° , кДж/моль	+42,5	93,40	122,3			-
Строение молекул						
→ Усиление окислительной активности →						

Также известны Cl₂O₃, Br₂O₃, BrO₂, Br₂O₅, I₂O₄, I₂O₆.



Все кислородсодержащие кислоты галогенов хорошо растворимы в воде. HClO_4 , HIO_3 и H_5IO_6 известны в свободном виде, остальные нестойки, существуют только в разбавленный водных растворах. Наиболее стабильны соединения в С.О. -1 и +5.

С.О.	Формула	Внешний вид	Кисл.-осн. свойства	К	Названия кислот	Названия солей
+1	HOX HOCl HOBr HOI	Существуют только в растворе	Слабые кислоты Амфотерное соед.	$5 \cdot 10^{-8}$ $2 \cdot 10^{-9}$ $2 \cdot 10^{-10}$	Фторноватистая Хлорноватистая Бромноватистая Иодноватистая	Гипофториты Гипохлориты Гипобромиты Гипоидиты
+3	HClO_2	"-	Кислота средн. силы	$1,1 \cdot 10^{-2}$	Хлористая	Хлориты
+5	HClO_3 HBrO_3 HIO_3	"- "- Бесцв. кристаллы	Сильные кислоты	10 0,2 0,15	Хлорноватая Бромноватая Иодноватая	Хлораты Броматы Иодаты
+7	HClO_4 (HBrO_4) H_5IO_6	Бесцв. жидкость Бесцв. кристаллы	Самая сильная кислота Слабая кислота	10^{10} $5 \cdot 10^{-4}$	Хлорная Бромная Ортоодная	Перхлораты Перброматы Периодаты

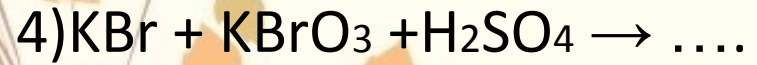
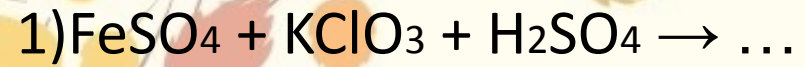
С помощью каких реакций можно отличить раствор иодида калия от раствора хлорида натрия?



Напишите уравнения реакций, которые могут происходить при действии концентрированной серной кислоты на все твердые галогениды калия. Возможны ли эти реакции в водном растворе?



Составьте уравнения следующих реакций:



Через 75 г горячего 10 %-ого раствора муравьиной кислоты пропускают газообразный хлор до тех пор, пока массовые доли обеих кислот в растворе не станут одинаковыми. Определите, сколько моль каждого соединения в образовавшемся растворе приходится на 1 моль воды.



К раствору смеси бромида и иодида калия добавляют бромную воду. Масса остатка, полученного при упаривании и прокаливании, на b г меньше массы исходной смеси солей. Полученный остаток вновь растворяют в воде, и через раствор пропускают хлор. Масса полученного после упаривания и прокаливания вещества на b г меньше массы вещества, полученного в первом опыте. Определите массовые доли солей в исходной смеси.



После нагревания 22,12 г перманганата калия образовалось 21,16 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора(н.у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл). Какой объем кислоты при этом расходуется?

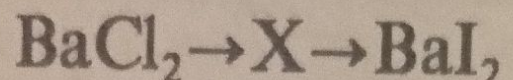


К подкисленному раствору, содержащему 0,543 г некоторой соли, в состав которой входят натрий, хлор и кислород, добавили раствор иодида калия до прекращения выделения иода. Масса образовавшегося иода равна 3,05 г. Установите формулу соли. На сколько процентов уменьшится масса твердого вещества при полном термическом разложении исходной соли?

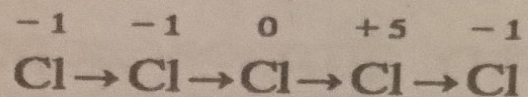


Ответ: NaClO_2 . Потеря массы 55,4%

581. Составьте уравнения реакций, протекающих без изменения степеней окисления элементов, по схеме:

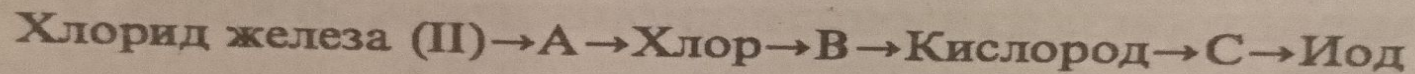


582. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих схему:

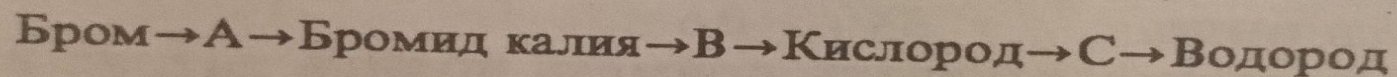


583. Напишите уравнения реакций по схеме: хлороводород \rightarrow хлор \rightarrow хлорат калия \rightarrow хлорид калия \rightarrow хлорид серебра.

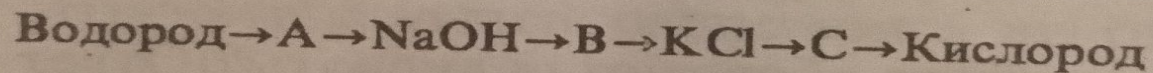
584. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой:



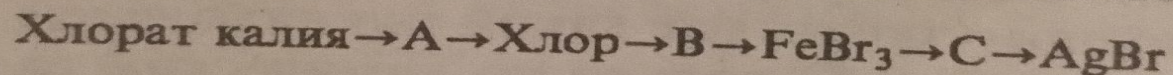
585. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой:



586. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой:



587. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой:



588. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой:

