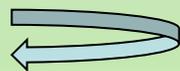


Галогены



Общая характеристика

Фтор и его соединения

Бром и иод

Хлор

Хлороводород и соляная кислота

Оксиды и оксокислоты хлора

В группу галогенов входят фтор, хлор, бром, иод и аstat. Эти элементы составляют главную подгруппу VII группы периодической системы Д. И. Менделеева. Электронная конфигурация внешнего уровня у атомов этих элементов ns^2np^5 , где n – номер периода.

Всего во внешнем электронном слое атомов галогенов 7 электронов, что определяет окислительные свойства галогенов.

Система эл		VII		И. Менделеев	
V	V			VIII	
		F	9		
N ⁷	O	Cl	17		
P ¹⁵	S	25	Mn	Fe ²⁷	Co ²⁸ Ni
As ³³	Se	35	Br	Ru ⁴⁵	Rh ⁴⁶ Pd
Sb ⁵¹	Te	43	Tc	Os ⁷⁷	Ir ⁷⁸ Pt
Bi ⁸³	Po	53	I		
* Ряд лан		75	Re	Ho ⁶⁸	Er ⁶⁹ Tm ⁷⁰ Y
Eu ⁶⁴	Gd ⁶⁴				
** Ряд ак		85	At	Es ¹⁰⁰	Fm ¹⁰¹ Md ¹⁰² (No)
Am ⁹⁵	Cm ⁹⁵				

	IA																		2																	
1	1	H	IIA																	He																
2	3	Li	4	Be								5	6	7	8	9	10			Ne																
3	11	Na	12	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	— VII —		IB	IB	13	14	15	16	17	18	Ar																
4	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	Y	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
5	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
6	55	Cs	56	Ba	57	*La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
7	87	Fr	88	Ra	89	+Ac	104	Ku	105	Nb	106		107																							

галогены 

положение галогенов в периодической системе

Для галогенов наиболее характерна степень окисления -1 . Но в соединениях, содержащих кислород, галогены (кроме фтора) имеют положительные степени окисления.

степень окисления	F	Cl	Br	I
-1		HCl	HBr	HI
0	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$+1$	—	HClO	HBrO	IF
$+V$	—	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
$+VII$	—	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄

Распространение в природе и важнейшие соединения галогенов

CaF_2 - плавиковый шпат

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ - криолит

$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ -
фторапатит

NaCl - каменная соль

KCl - сильвин

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -
карналлит



бромиды

NaBr , KBr , MgBr_2

в отложениях хлоридов

KIO_3 и KIO_4 в залежах

селитры, подземных

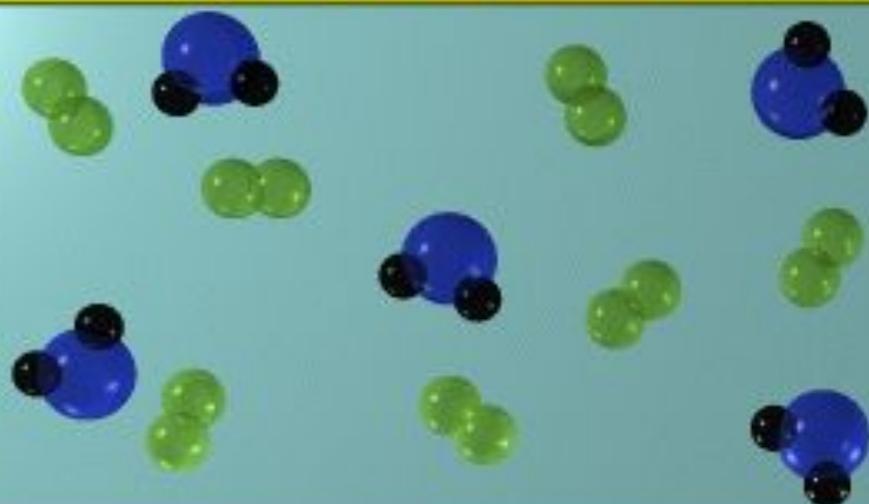
водах, морских растениях

Простые вещества - галогены - "физически" слабо растворимы в воде (ковалентные молекулы в полярном растворителе растворяются плохо), однако одновременно протекают химические реакции взаимодействия с водой.

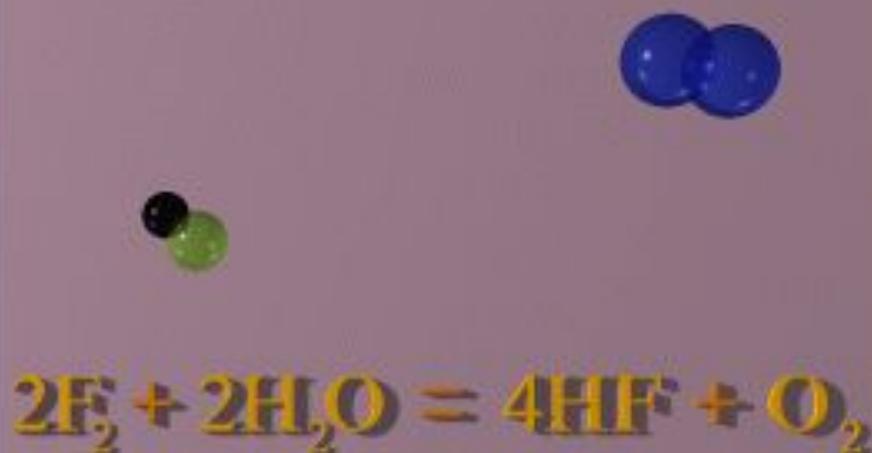
Фтор разлагает ее. Остальные галогены реагируют с водой менее бурно.

Растворение галогенов в воде - совокупность 2-х процессов:

**ФИЗИЧЕСКОЕ
РАСТВОРЕНИЕ**



**ХИМИЧЕСКОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ**

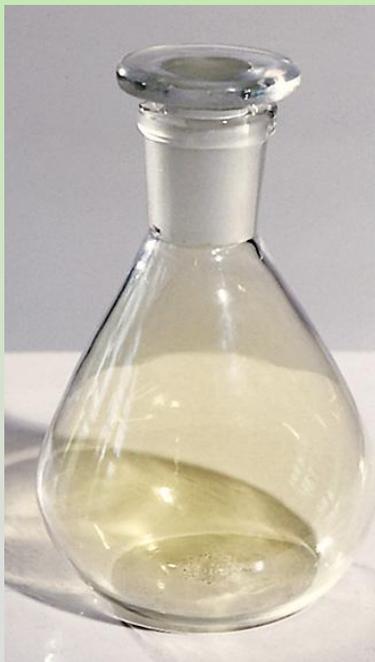


Галогены образуют двухатомные непрочные молекулы. Легкость распада молекул галогенов на атомы – одна из причин их высокой химической активности.

В свободном состоянии галогены состоят из двухатомных молекул: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . Астат – радиоактивный элемент и может быть получен только искусственным путем.



Агрегатное состояние и цвет галогенов



Фтор (газ)



Хлор (газ)



Бром (жидкость)



Иод (кристаллы)

Сильно ядовиты!

С увеличением молекулярной массы наблюдается закономерное изменение физических свойств галогенов:

а) увеличивается радиус атомов и образуемых ими отрицательных ионов,

б) усиливается интенсивность окраски,

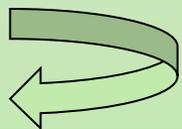
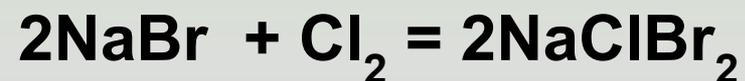
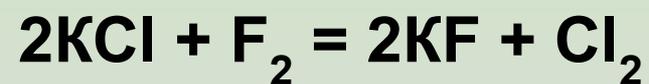
в) увеличиваются температуры плавления и кипения простых веществ,

г) уменьшается прочность химических связей в молекулах.

Все галогены образуют водородные соединения — галогеноводороды

Галогеноводород	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}$
HF	-83,0	+19,5
HCl	-114,2	-84,8
HBr	-89,0	-67,0
HI	-51,0	-35,0

С увеличением порядкового номера окислительная способность галогенов в свободном состоянии падает. Поэтому каждый предыдущий галоген вытесняет последующий из его соединений с металлами и водородом, например:



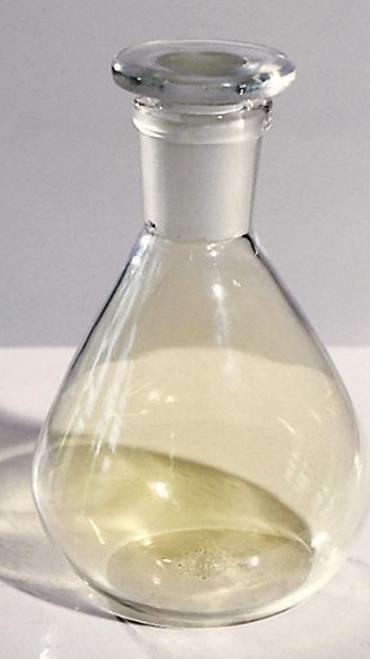
Сродство к электрону и электроотрицательность для атомов галогенов очень велики.

Поэтому галогены проявляют высокую химическую активность.

Наиболее характерным химическим процессом для них является участие в окислительно-восстановительных реакциях, сопровождающихся разрывом связи $\text{Г}-\text{Г}$ с присоединением к нейтральному атому галогена одного электрона: $\text{Г}^0 + \text{e}^- = \text{Г}^-$.

Особенно активен газообразный фтор.

Он непосредственно реагирует почти со всеми элементами периодической системы, даже с некоторыми инертными газами (Rn , Xe , Kr).



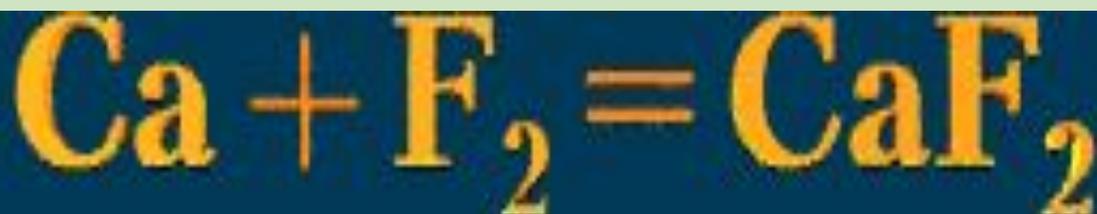
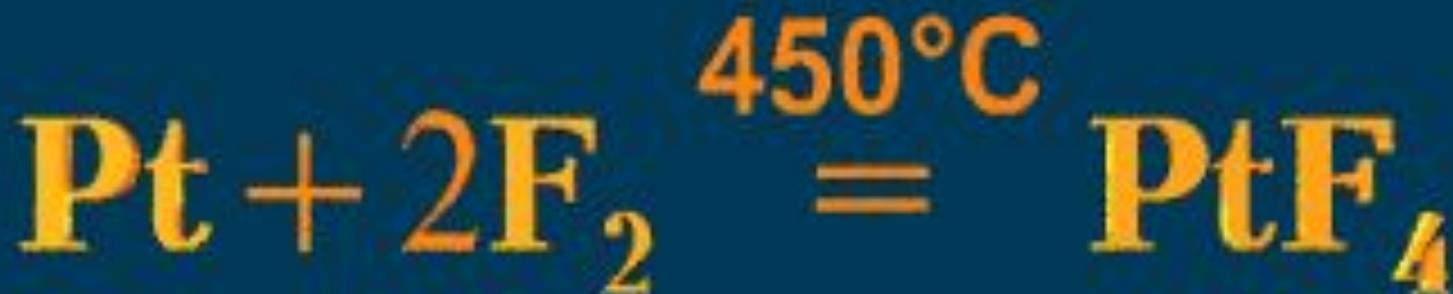
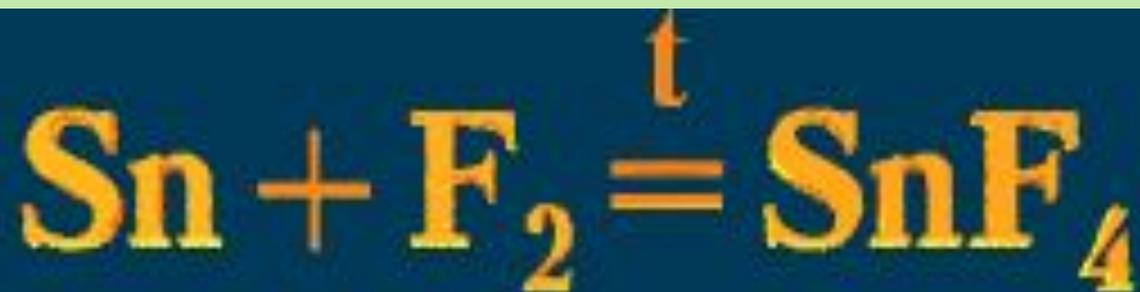
Фтор

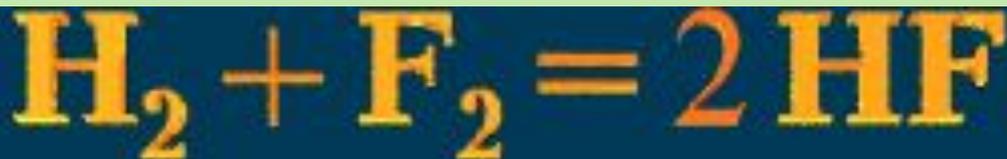
Фтор – самый сильный окислитель из всех известных элементов. Химически очень активен. Энергия связи в молекуле фтора невелика.

Фтор вступает в те же группы химических реакций, что и хлор, однако эти реакции зачастую протекают в более мягких условиях и сопровождаются выделением большого количества энергии.

Подавляющее большинство металлов соединяется с фтором уже при обычных условиях, причем фтор окисляет их до максимальных степеней окисления.

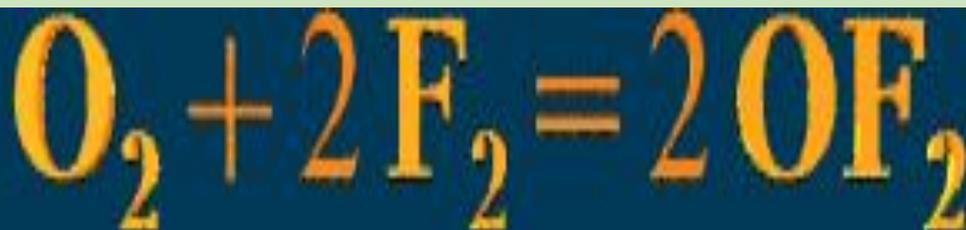
Натрий и кальций в атмосфере фтора воспламеняются.



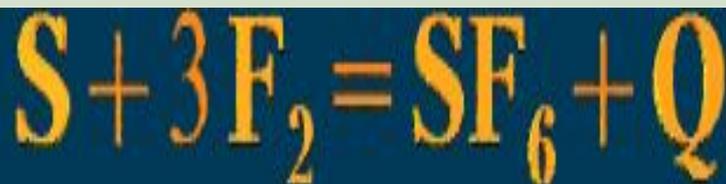
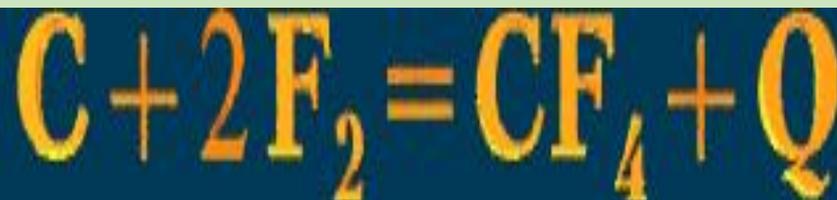
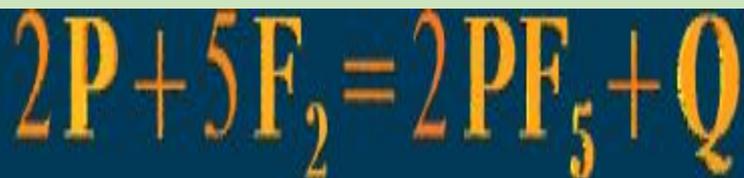


С водородом фтор реагирует со взрывом, который происходит даже при сильном охлаждении газов и в темноте.

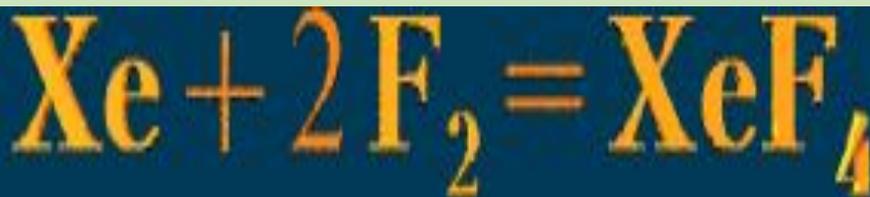
С кислородом фтор реагирует в электрическом разряде, при этом образуется ряд соединений, в которых кислород электроположителен.



Древесный уголь, сера, кремний, фосфор, бром, иод при соприкосновении с фтором воспламеняются.

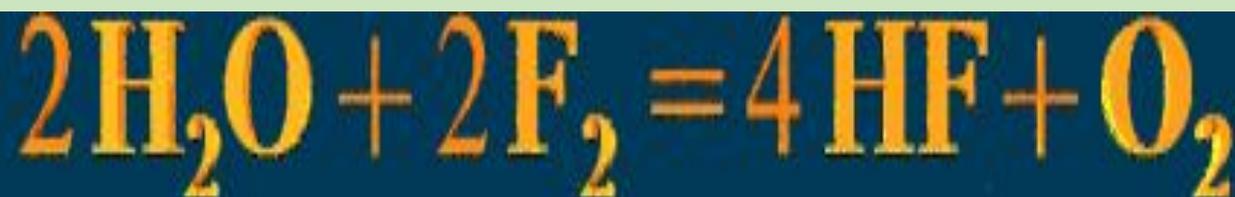
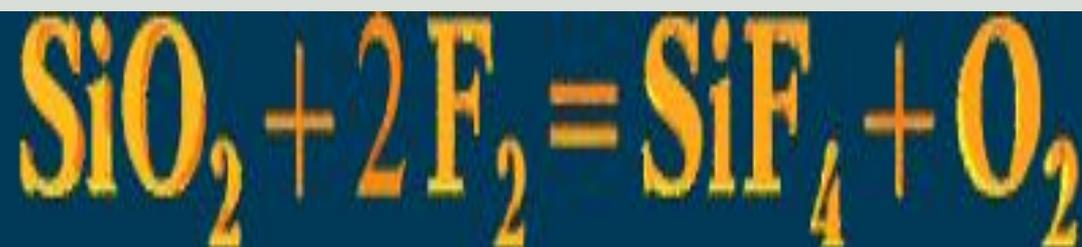


Фтор окисляет и некоторые инертные газы. В настоящее время получены фториды ксенона, криптона и радона.



Благодаря высокой химической активности фтор способен окислять устойчивые к окислению неорганические соединения.

При действии фтора на аморфный оксид кремния(IV) или горячую воду последние воспламеняются и горят с выделением газообразного кислорода (исключительно редкий случай! - кислород является продуктом горения, а не его причиной).



Из-за высокой химической активности и большой прочности соединений фтора его получение в свободном состоянии возможно лишь электролизом их расплавов.

Для этих целей обычно используют смесь **HF-KF** или фторогидрогенаты калия.

HF

Фтороводород (**HF**) - бесцветная жидкость с аномально высокими $t_{пл}$ и $t_{кип}$ среди галогеноводородов. Это объясняется большой склонностью молекул **HF** к ассоциации за счет водородных связей.

Энергия водородных связей **FH...FH** составляет примерно 42кДж/моль, средняя степень полимеризации в газовой фазе (при $t_{кип}$) равна 4.

Даже в состоянии газа фторид водорода состоит из смеси полимеров **H_2F_2 , H_3F_3 , H_4F_4 , H_5F_5 , H_6F_6** .

Простые молекулы **HF** существуют лишь при температуре выше 90⁰С.

Характерная особенность фтороводородной (плавиковой) кислоты - ее способность взаимодействовать с диоксидом кремния.

Поэтому ее нельзя хранить в стеклянной посуде. Хранят ее обычно в сосудах из свинца, каучука, полиэтилена или парафина.

Она токсична и при попадании на кожу вызывает плохо заживающие болезненные язвы.



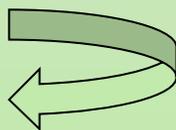
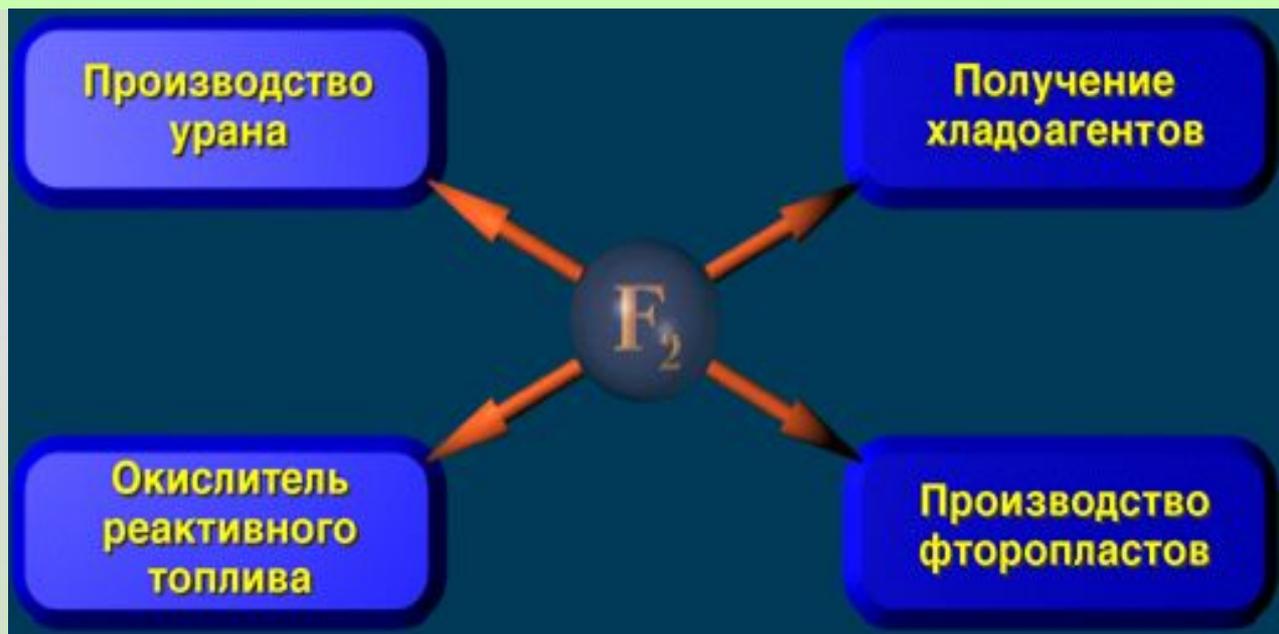
Поскольку часть молекул HF связана в комплексные ионы HF_2^- (а также H_2F_3^- , H_3F_4^- , ...), относительное содержание ионов H_3O^+ незначительно, и потому раствор HF является кислотой средней силы.

По этой же причине при нейтрализации растворов плавиковой кислоты образуются не фториды, а фторогидрогенаты типа $\text{K}[\text{HF}_2]$, $\text{K}[\text{H}_2\text{F}_3]$, $\text{K}[\text{H}_3\text{F}_4]$, $\text{K}[\text{H}_4\text{F}_5]$.

Широкое применение фтора началось в связи с работами по разделению изотопов урана.

В настоящее время фтор широко применяется для синтеза различных хладагентов и полимерных материалов - фторопластов, отличающихся высокой химической стойкостью.

Жидкий фтор и ряд его соединений применяются в качестве окислителя ракетного топлива.



Бром



Иод

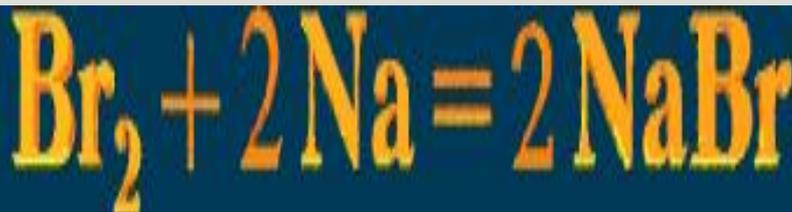
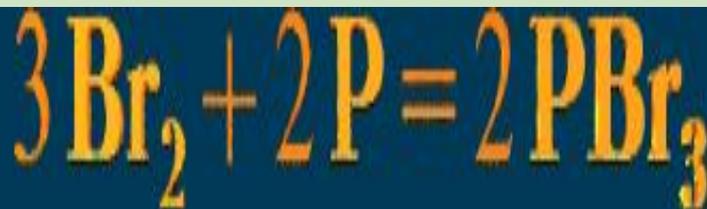
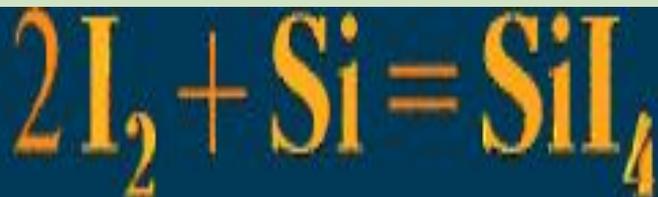


Бром – летучая красно-бурая жидкость, иод – чёрное кристаллическое вещество с металлическим блеском.

С химической точки зрения бром и иод обладают сходными свойствами с остальными галогенами, хотя и менее активны, чем фтор и хлор.



При взаимодействии с металлами и неметаллами бром и иод образуют соответственно бромиды и иодиды.



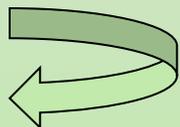
Бром и иод при взаимодействии с активными металлами образуют ионные, а с элементами переходного типа и неметаллами ковалентные соединения.

Водные растворы HI и HBr являются сильными кислотами, которые называются бромоводородной и иодоводородной.

Они проявляют все характерные свойства кислот - реагируют с основными и амфотерными оксидами, щелочами и нерастворимыми в воде основаниями, солями.

Соли этих кислот - бромиды и иодиды - по внешнему виду похожи на хлориды.

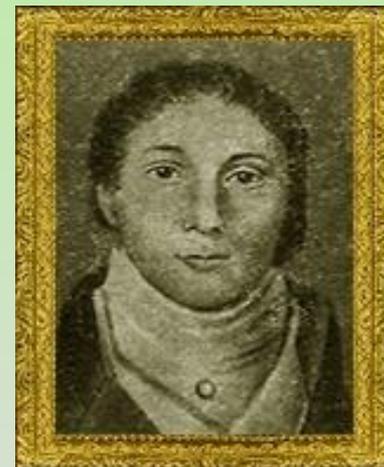
Большинство из них хорошо растворимы в воде. Исключение AgBr и AgI .



Хлор

История открытия хлора

Карл Вильгельм Шееле
(1742 – 1786)



В 1774г. химик К.Шееле, изучая действие muriевой кислоты (р-р HCl) на пиролюзит (MnO_2 - природный оксид марганца (IV)), обнаружил выделение желтого удушливого газа.

Будучи приверженцем господствующей в то время флогистонной теории, Шееле полагал, что при взаимодействии пиролюзита с muriевой кислотой из нее выходит флогистон, причем сама она превращается в желтый газ. В 1807г. английский химик Г.Деву при электролизе поваренной соли получил тот же газ, что и Шееле. Деву первый в 1810г. и дал хлору название "хлорин" ("хлорос" - желто-зеленый). В 1812г. Ж.Гей-Люссак переименовал его в хлор.

Физические свойства



Хлор – газ жёлто-зелёного цвета, со специфическим запахом. Ядовит. При -34°C легко сжижается, при -101°C затвердевает, образуя зеленоватые кристаллы. В 1 л воды растворяется около 2 л хлора, образуя раствор жёлтого цвета – «хлорную воду».

Химические свойства хлора

Cl_2

+

БРОМИД ИЛИ ИОДИД

БРОМ ИЛИ ЙОД И
ХЛОРИДЫ

Cl_2

+

ВОДОРОД

ХЛОРОВОДОРОД

Cl_2

+

ВОДА

ХЛОРОВОДОРОДНАЯ
И ХЛОРНОВАТИСТАЯ
КИСЛОТА

Cl_2

+

ЩЕЛОЧИ

ХЛОРИДЫ И
ГИПОХЛОРИТЫ
ИЛИ ХЛОРАТЫ

Cl_2

+

МЕТАЛЛЫ

ХЛОРИД МЕТАЛЛА

Химическая активность хлора

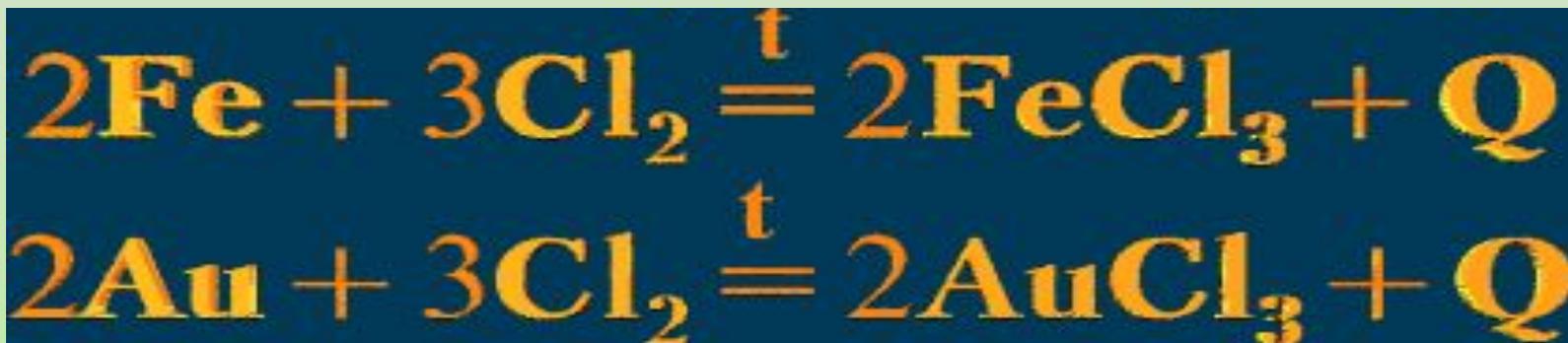
В обычных условиях простое вещество хлор относительно химически инертно.

Это следствие относительной прочности связи Cl-Cl в молекуле (Энергия связи составляет 242кДж/моль).

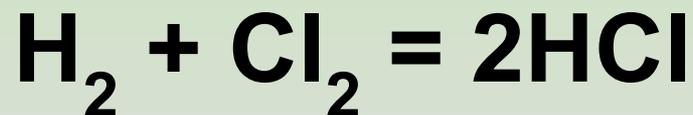
Однако, при повышенной температуре, действии облучения с различной энергией, а также в присутствии следов влаги химическая активность его значительно повышается, и в этих условиях хлор может реагировать с металлами, неметаллами, сложными неорганическими и органическими веществами.



Хлор один из самых активных неметаллов, несколько менее активный, чем фтор. Хлор легко присоединяет электрон и образует хлориды со степенью окисления -1 . Существуют и положительные степени окисления хлора вплоть до $+7$. Известны следующие оксиды хлора: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_5 и Cl_2O_7 . Все они неустойчивы, могут быть получены только косвенным путем и являются сильными окислителями, как и сам хлор. Хлор непосредственно реагирует с металлами и неметаллами:



При взаимодействии хлора с водородом образуется хлороводород:



При обычных условиях реакция идет медленно, при сильном нагревании или освещении – со взрывом.

Хлор не взаимодействует непосредственно с углеродом, азотом и кислородом.

Взаимодействие хлора с водой:

Раствор хлора в воде (хлорная вода) содержит две кислоты – соляную HCl и хлорноватистую HClO, а также молекулярный хлор.

Хлорноватистая кислота неустойчивая и распадается на хлорид водорода и атомарный кислород:



Выделяющийся при этом атомарный кислород очень активен, за счет чего хлорная вода является сильным окислителем.



Со щелочами:

Хлор взаимодействует с раствором NaOH, образуя соль хлорноватистой кислоты (гипохлорит) и хлорид натрия:

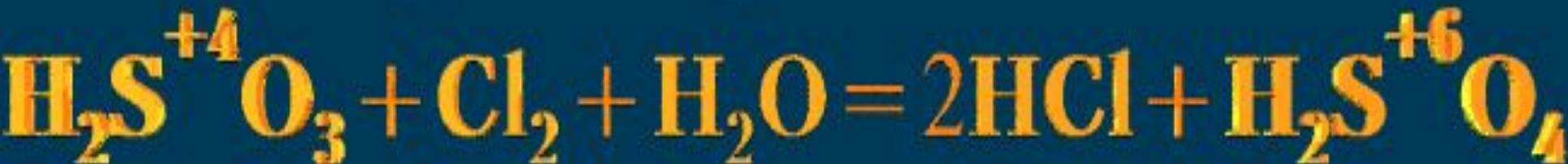
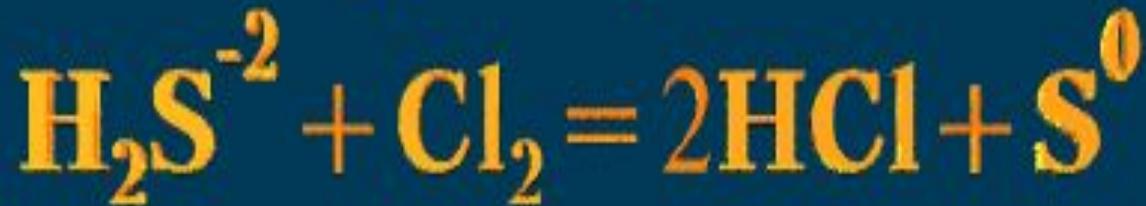
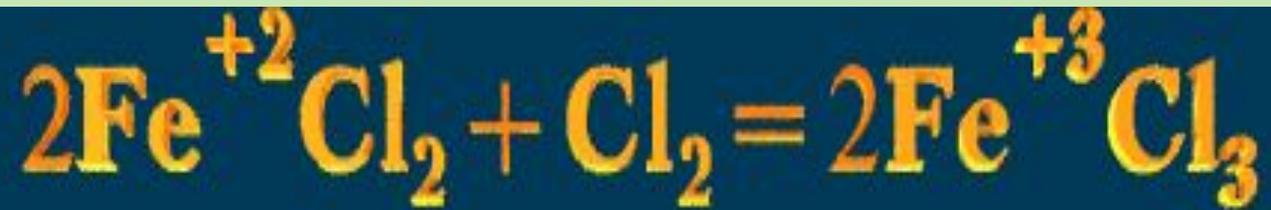


При пропускании хлора в горячий раствор щелочи образуется смесь растворов хлорида и хлората (в случае KOH образуется бертолетова соль):



Хлорная известь

Окислительные свойства хлора:



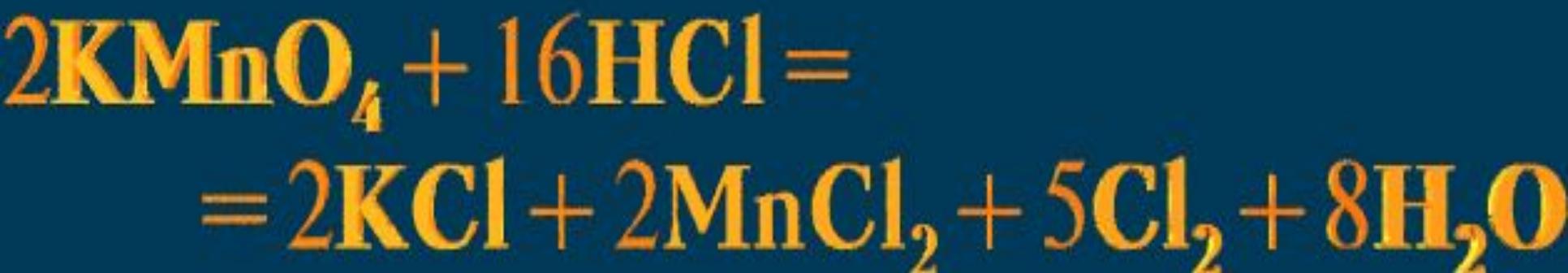


Способы получения хлора



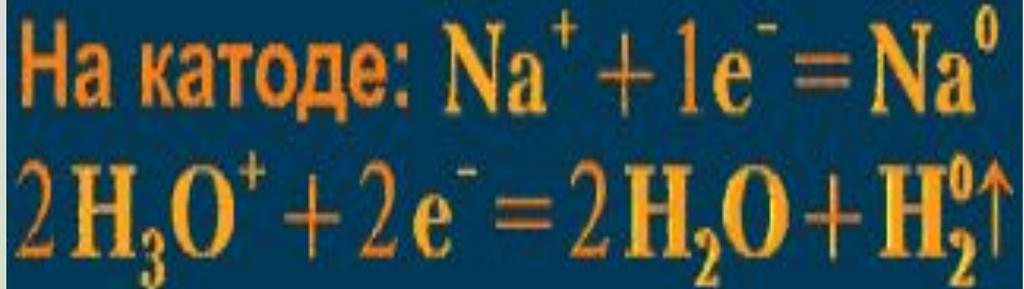
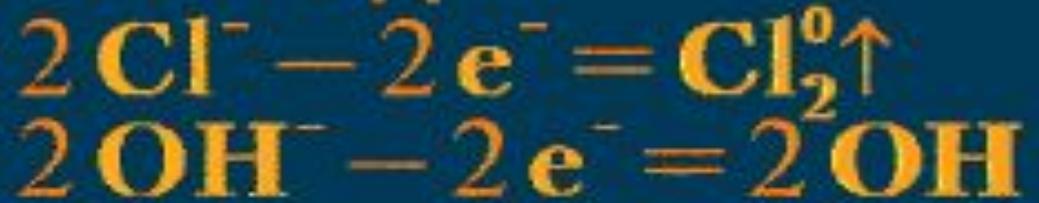
Для лабораторного получения хлора обычно используют реакцию соляной кислоты с MnO_2 или KMnO_4 .

Во втором случае реакция протекает энергичнее и не требует нагревания.



Основным промышленным способом получения хлора является электролиз концентрированного раствора NaCl . При электролизе на аноде выделяется хлор, а в прикатодном пространстве выделяется водород и образуется NaOH .

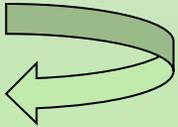
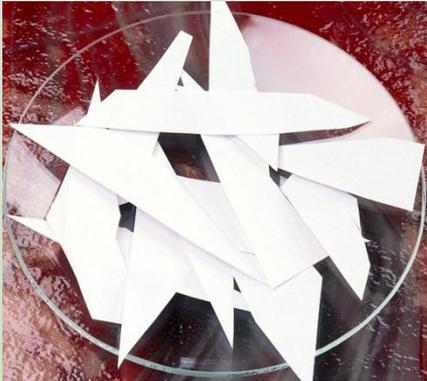
На аноде:





Применение хлора

Будучи практически наиболее важным из всех галогенов, хлор в больших количествах используется для отбеливания тканей и бумажной массы, обеззараживания питьевой воды (примерно 1,5г на 1м^3), получения соляной кислоты и в других отраслях техники. Ежегодное мировое потребление хлора исчисляется миллионами тонн.



Хлороводород Соляная кислота

Хлороводород HCl – бесцветный удушливый ядовитый газ, тяжелее воздуха, хорошо растворим в воде с образованием соляной кислоты.

**Растворимость хлороводорода очень высокая –
1л H_2O : 450л HCl .**

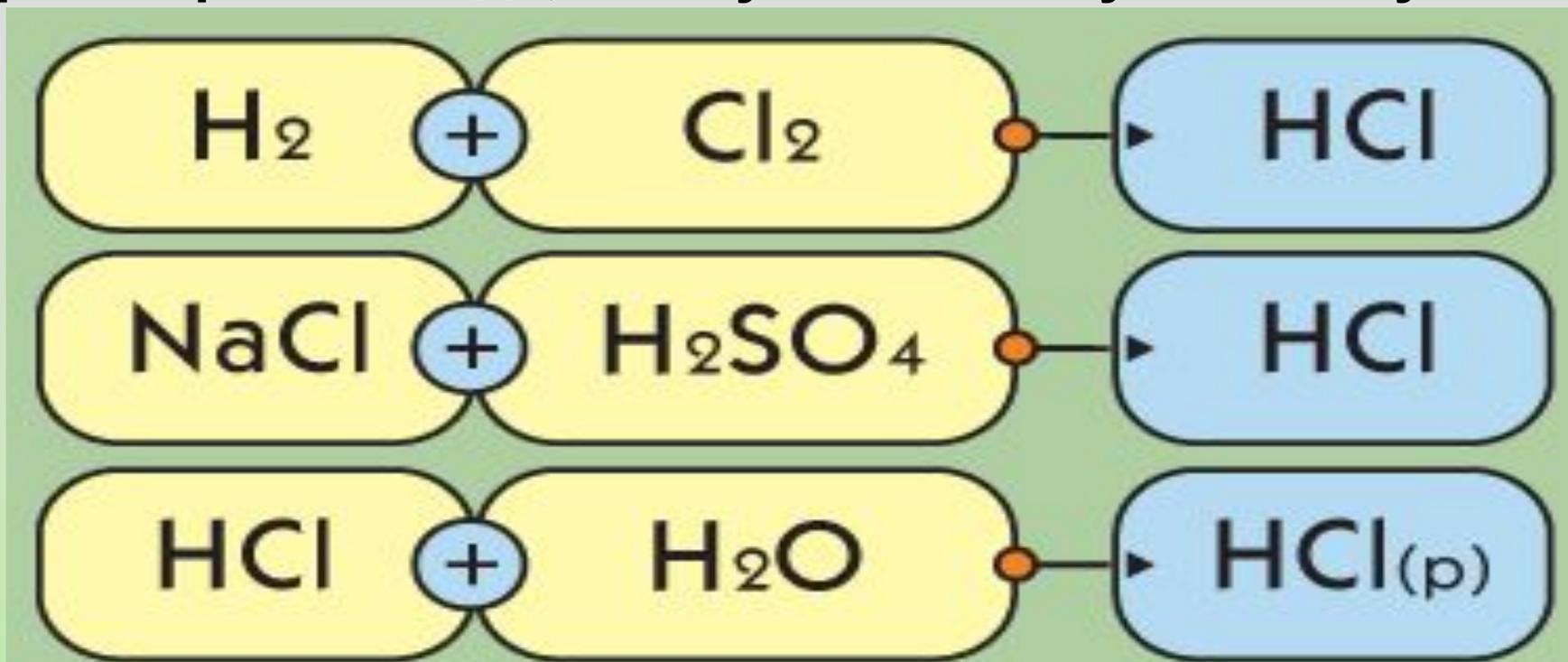
Концентрированная соляная кислота «дымит» на воздухе, т. к. выделяющийся из неё хлороводород притягивает пары воды.



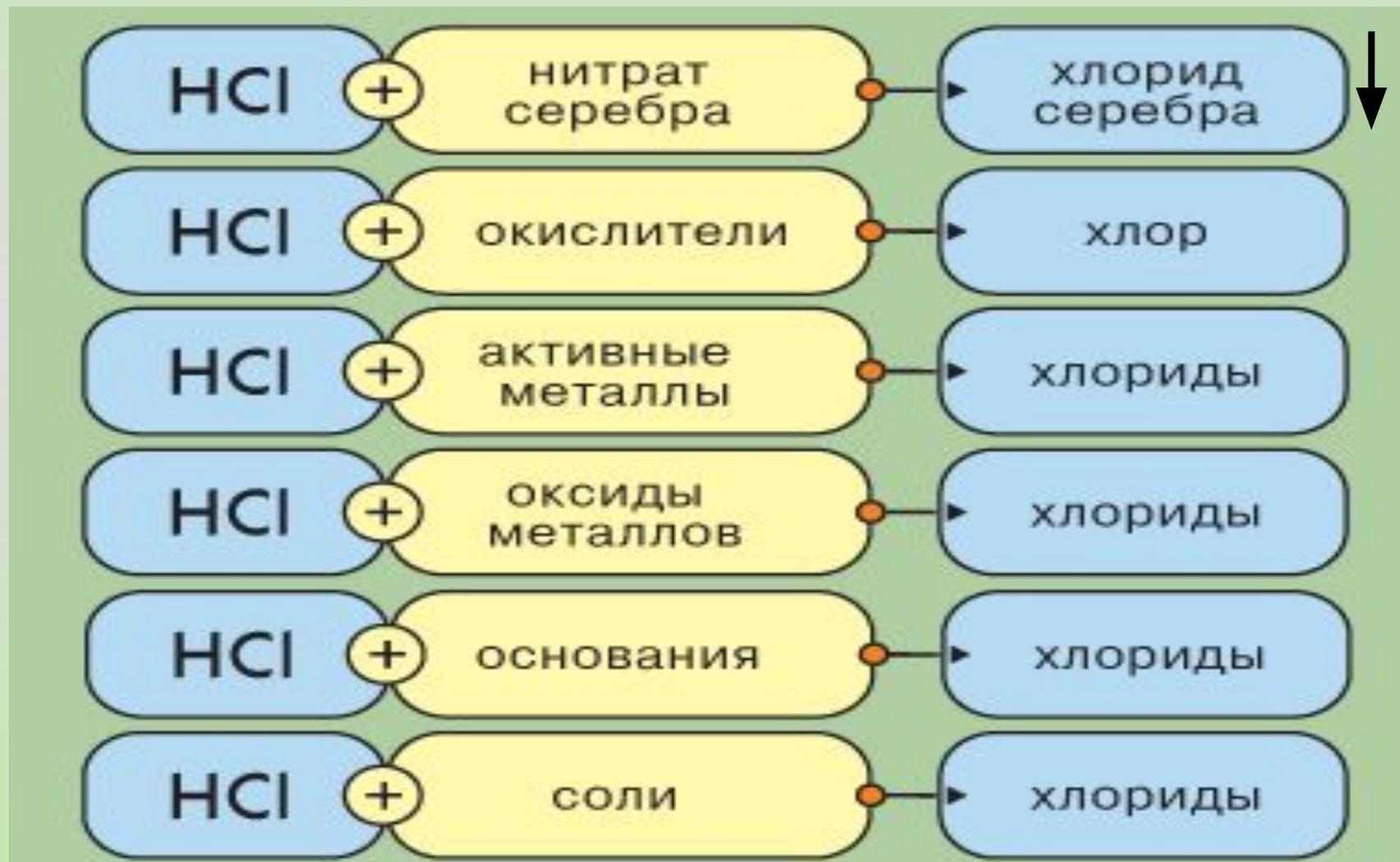
В лаборатории хлороводород получают из хлорида натрия и концентрированной серной кислоты:



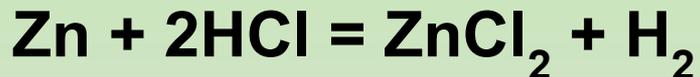
В промышленности хлороводород получают, сжигая водород в струе хлора. Далее хлороводород растворяют в воде, и получают соляную кислоту.



В водном растворе соляная кислота является сильной кислотой и вступает в реакции, характерные для этого класса химических соединений.



Соляная кислота – сильная, одноосновная, взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, например:



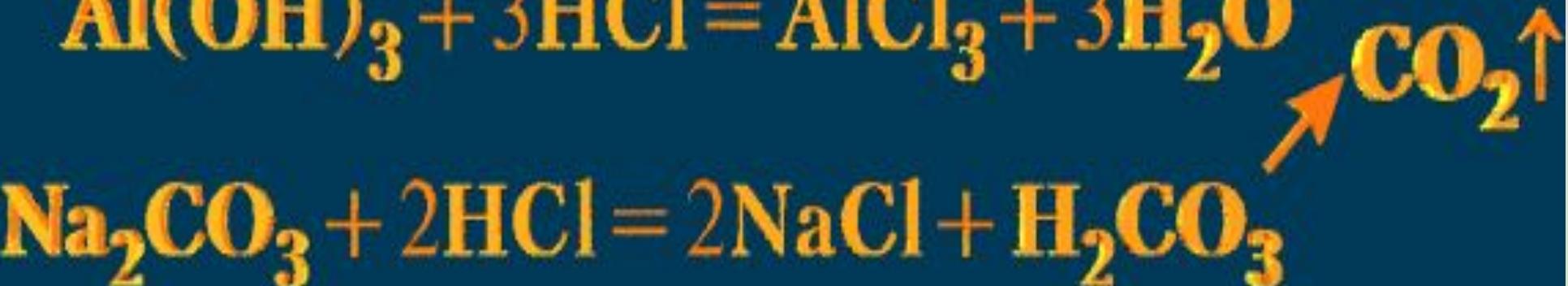
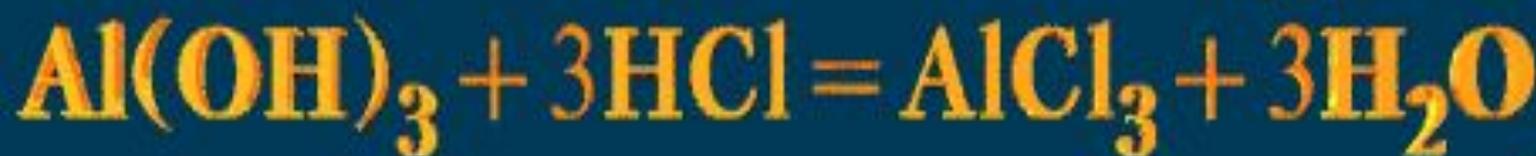
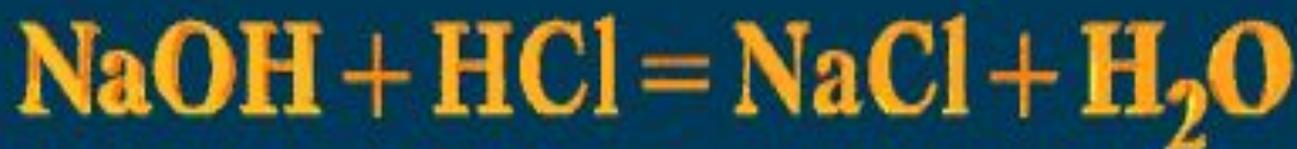
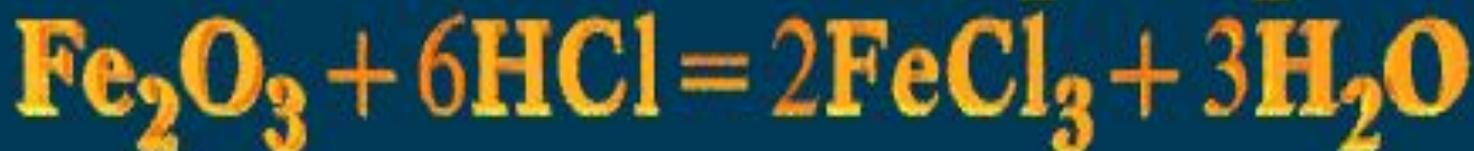
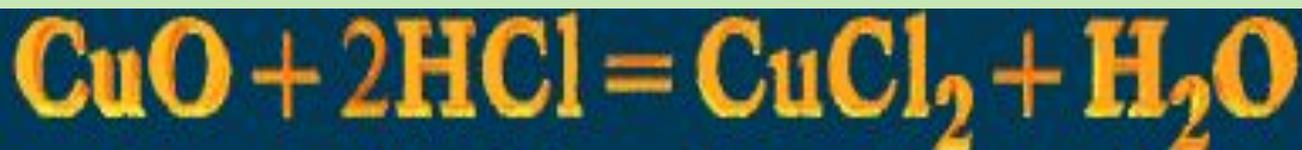
Как восстановитель реагирует с оксидами и гидроксидами многих металлов:



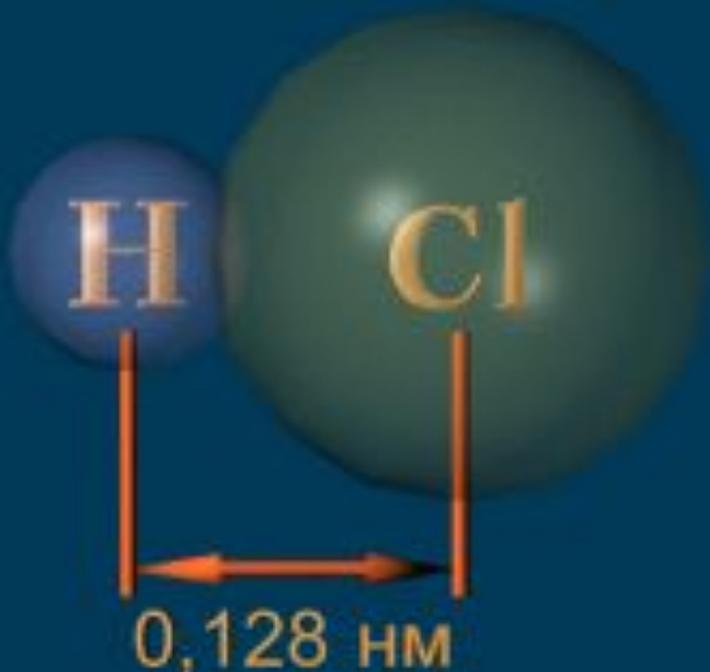
Соли соляной кислоты – хлориды, хорошо растворимы в воде.

Образование осадка AgCl при взаимодействии ионов Cl^- с ионами Ag^+ используется в качественном анализе.

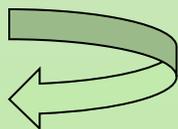








Хлороводородная кислота (**HCl**) используется в производстве неорганических хлоридов, угольной кислоты, лекарств, красителей, многих органических веществ, содержащих хлор.



Оксиды и оксокислоты хлора

Известны следующие оксиды хлора: Cl_2O , Cl_2O_3 , Cl_2O_5 и Cl_2O_7 . Все они неустойчивы, могут быть получены только косвенным путем и являются сильными окислителями, как и сам хлор.

Оксиды хлора реагируют с водой, образуя кислородсодержащие кислоты: хлорноватистую HOCl , хлористую HClO_2 , хлорноватую HClO_3 и хлорную HClO_4 .

Все соединения с хлором в положительных степенях окисления являются очень сильными окислителями. Наиболее сильно окислительные свойства выражены у хлорноватистой кислоты, хотя она слабая и неустойчивая. Сила кислот и их окислительные свойства – различные понятия.

Свободные кислородсодержащие кислоты хлора неустойчивы и, кроме хлорной кислоты, существуют только в растворе. Все они являются сильными окислителями.

Кислородные кислоты хлора и их соли являются хорошими окислителями.

В ряду $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$ сила кислот возрастает, а окислительные свойства ослабевают.

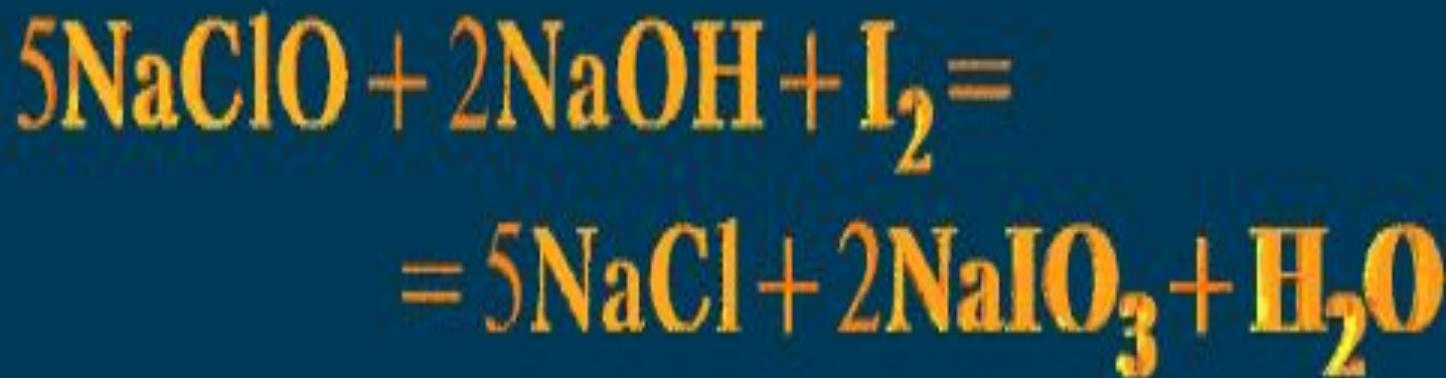
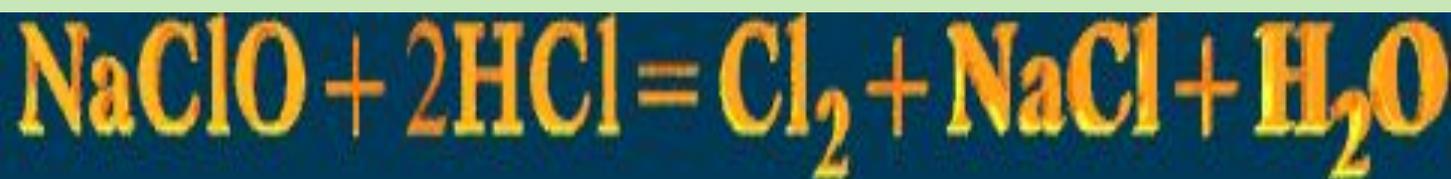
Хлорная кислота (HClO_4) и ее соли в растворах - слабые окислители, в то время как хлорноватистая кислота (HClO) и ее соли проявляют сильные окислительные свойства.

Хлорноватистая	HClO	гипохлориты
Хлористая	HClO_2	хлориты
Хлорноватая	HClO_3	хлораты
Хлорная	HClO_4	перхлораты

Хлорноватистая кислота - слабая кислота. Образуется при взаимодействии хлора с водой. Существует только в водных растворах, легко разлагается, особенно на свету.

Разрушает органические красители, чем и объясняется отбеливающее действие хлора. Ее соли - гипохлориты являются окислителями как в щелочной, так и в кислой среде.





Хлористая кислота - кислота средней силы. Проявляет окислительно - восстановительные свойства.

Неустойчива даже в водном растворе. Практического значения не имеет. Соли хлористой кислоты называются хлоритами.

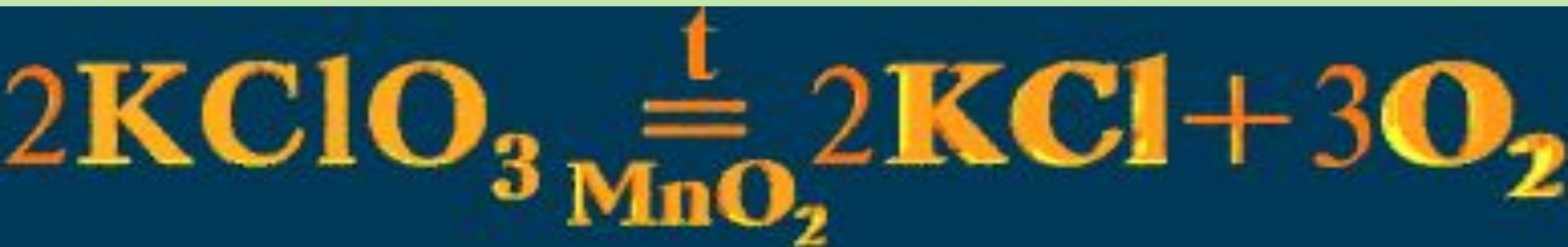


Хлорноватая кислота является сильной кислотой. Существует только в водных растворах.

Соли хлорноватой кислоты называются хлоратами.

Наибольшее значение имеет хлорат калия $KClO_3$ (бертолетова соль) - мощный окислитель. Используется в производстве спичек.





Хлорная кислота является одной из самых сильных неорганических кислот. Получают действием концентрированной серной кислоты на перхлораты.

Может существовать в свободном виде, хотя и мало устойчива. Безводная кислота взрывается при нагревании и соприкосновении с органическими веществами.

В водных растворах стабильна. Соли хлорной кислоты называются перхлоратами.



Получение хлорной кислоты:



Разложение хлорной кислоты:

