Химия общая и неорганическая. Лекция.

Общая характеристика элементов VIIA группы (галогены).

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ I а	I б	II а	II б	III а	III б	IV а	IV б	V а	V б	VI а	VI б	VII а	VII б	VIII б	VIII а
1	1																2 He Гелий 4,003
2	2	3 Li Литий 6,941		4 Be Бериллий 9,0122		5 B Бор 10,811		6 C Углерод 12,011		7 N Азот 14,007		8 O Кислород 15,999		9 F Фтор 18,998			10 Ne Неон 20,179
3	3	11 Na Натрий 22,99		12 Mg Магний 24,312		13 Al Алюминий 26,092		14 Si Кремний 28,086		15 P Фосфор 30,974		16 S Сера 32,064		17 Cl Хлор 35,453			18 Ar Аргон 39,948
4	4	19 K Калий 39,102		20 Ca Кальций 40,08		21 Sc Скандий 44,956		22 Ti Титан 47,956		23 V Ванадий 50,941		24 Cr Хром 51,996		25 Mn Марганец 54,938		26 Fe Железо 55,849 / 27 Co Кобальт 58,933 / 28 Ni Никель 58,7	
	5	29 Cu Медь 63,546		30 Zn Цинк 65,37		31 Ga Галлий 69,72		32 Ge Германий 72,59		33 As Мышьяк 74,922		34 Se Селен 78,96		35 Br Бром 79,904			36 Kr Криптон 83,8
5	6	37 Rb Рубидий 85,468		38 Sr Стронций 87,62		39 Y Иттрий 88,906		40 Zr Цирконий 91,22		41 Nb Ниобий 92,906		42 Mo Молибден 95,94		43 Tc Технеций [99]		44 Ru Рутений 101,07 / 45 Rh Родий 102,906 / 46 Pd Палладий 106,4	
	7	47 Ag Серебро 107,868		48 Cd Кадмий 112,41		49 In Индий 114,82		50 Sn Олово 118,69		51 Sb Сурьма 121,75		52 Te Теллур 127,6		53 I Иод 126,905			54 Xe Ксенон 131,3
6	8	55 Cs Цезий 132,905		56 Ba Барий 137,34		57–71 Лантаноиды		72 Hf Гафний 178,49		73 Ta Тантал 180,948		74 W Вольфрам 183,85		75 Re Рений 186,207		76 Os Осмий 190,2 / 77 Ir Иридий 192,22 / 78 Pt Платина 195,09	
	9	79 Au Золото 196,967		80 Hg Ртуть 200,59		81 Tl Таллий 204,37		82 Pb Свинец 207,19		83 Bi Висмут 208,98		84 Po Полоний [210]		85 At Астат [210]			86 Rn Радон [222]
7	10	87 Fr Франций [223]		88 Ra Радий [226]		89–103 Актиноиды		104 Rf Резерфордий [261]		105 Db Дубний [262]		106 Sg Сиборгий [263]		107 Bh Борий [262]		108 Hn Ханий [265] / 109 Mt Мейтнерий / 110	
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R_2O		RO		R_2O_3		RO_2		R_2O_5		RO_3		R_2O_7		RO_4	
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ								RH_4		RH_3		H_2R		HR			

Л А Н Т А Н О И Д Ы

57 La Лантан 138,906	58 Ce Церий 140,12	59 Pr Празеодим 140,908	60 Nd Неодим 144,24	61 Pm Прометий [145]	62 Sm Самарий 150,4	63 Eu Европий 151,96	64 Gd Гадолиний 157,25	65 Tb Тербий 158,926	66 Dy Диспрозий 162,5	67 Ho Гольмий 164,93	68 Er Эрбий 167,26	69 Tm Тулий 168,934	70 Yb Иттербий 173,04	71 Lu Лютеций 174,97

А К Т И Н О И Д Ы

89 Ac Актиний [227]	90 Th Торий 232,038	91 Pa Протактиний [231]	92 U Уран 236,29	93 Np Нептуний [237]	94 Pu Плутоний [244]	95 Am Америций [243]	96 Cm Кюрий [247]	97 Bk Берклий [247]	98 Cf Калифорний [251]	99 Es Эйнштейний [254]	100 Fm Фермий [257]	101 Md Менделевий [256]	102 No Нобелий [259]	103 Lr Лоуренсий [260]

Д.И. Менделеев
1834–1907

s-элементы

p-элементы

d-элементы

f-элементы

Элементы VIIA-группы (галогены)

- Общая электронная формула:

$$[\ldots]\ ns^2\ (n-1)d^{10}np^5$$

- $E_i \approx 1700$ кДж/моль
- $E_e \approx -385$ кДж/моль

Г стремятся образовать анион $Г^-$

- Степени окисления:

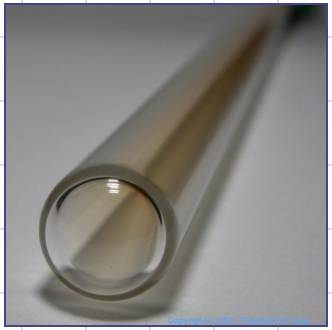
F: –I, 0

Cl, Br, I, At: –I, 0, +I, …. +VII

Элементы VIIA-группы (галогены)

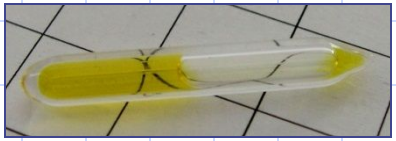
	F	Cl	Br	I	At
z	9	17	35	53	85
A_r	18,998	35,45	79,90	126,90	209,99
X	4,10	2,83	2,74	2,21	1,90

Простые вещества: F_2, Cl_2, Br_2, I_2, At_2

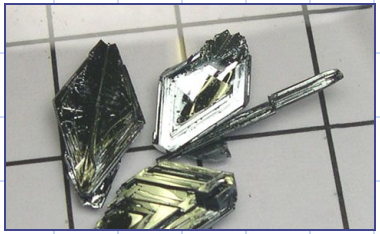


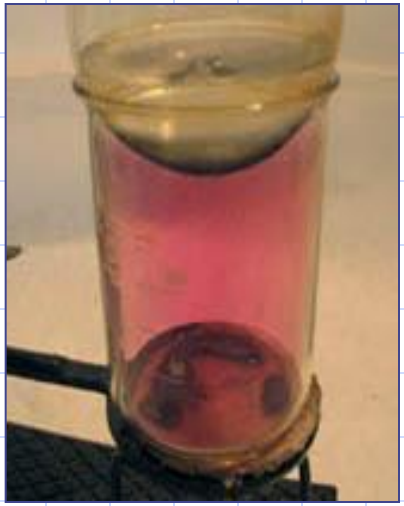
Фтор

Бром



Хлор





Иод

Фтор: распространение в природе

- Кларк 0,03%
- *Флюорит* (плавиковый шпат) CaF_2
- *Криолит* $Na_3[AlF_6]$
- *Фторапатит*

$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$$

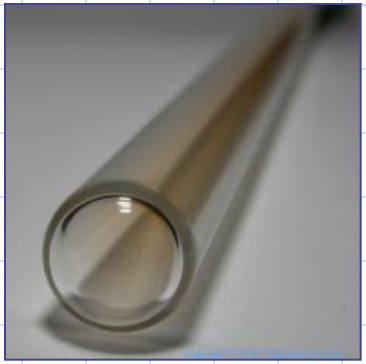
Флюорит

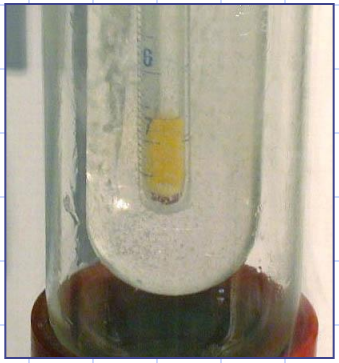
Криолит

Фторапатит

Кристаллы флюорита

Фтор F_2





- т.пл. –220 °С, т.кип. –183 °С
- $Э + F_2 \rightarrow Э^{+v}F_v^{-I}$ (v - высшая возможная степень окисления; Э – все, кроме He, Ne, Ar, N_2, O_2)
- $NH_3 + 3F_2 = NF_3 + 3HF$
- $H_2O + F_2 = 2HF + [O]$

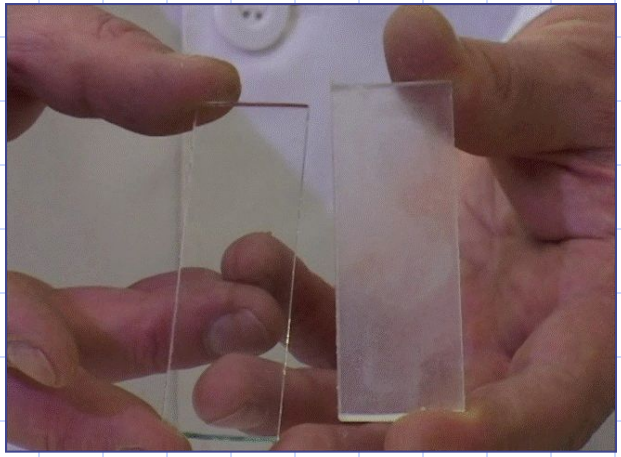
  $[O] + F_2 = OF_2$ $\qquad O_nF_2\ (n = 1 \div 8)$
- $2F_2 + 2KOH\ (разб.) = 2KF + OF_2 + H_2O$
- $SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$

Соединения фтора. Фтороводород

- Фтороводород HF : $(HF)_n$
  т.кип. +19,5 °C, неограниченно растворим в воде
- Автопротолиз:
  $H_2F_2 + HF \rightleftarrows HF_2^- + H_2F^+$,
  $K_{sol} = 2{,}1 \cdot 10^{-11}$
- Протонодонорные свойства:
  $HF + HNO_3 \rightleftarrows F^- + H_2NO_3^+$
- В водном р-ре – слабая кислота:
  $HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$,
  $K_K = 6{,}67 \cdot 10^{-4}$ (25 °C)

Фтороводород

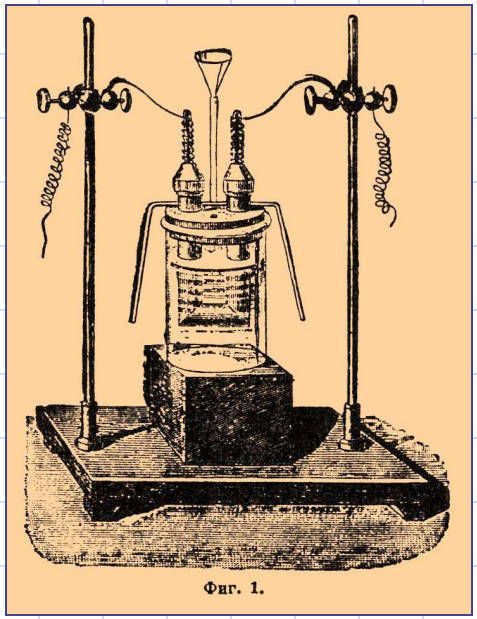
- $SiO_2 + 4HF(г) = SiF_4\uparrow + 2H_2O$ (травление стекла)
- $SiO_2 + 6HF$ (изб.) $= H_2[SiF_6] + 2H_2O$

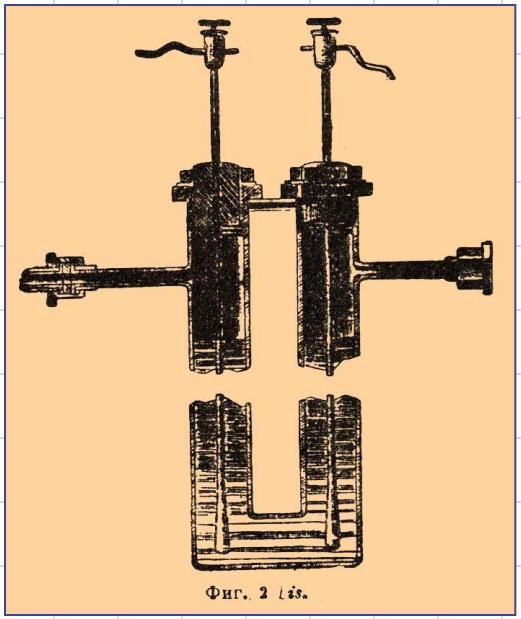


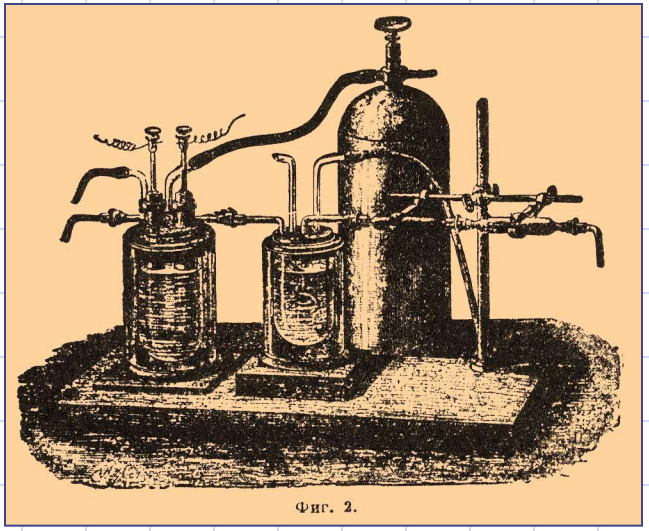
Открытие фтора

- Фтор впервые получен в 1886 г. (А. Муассан, электролиз смеси HF и KF)

Анри Муассан
(1852 - 1907)







Установки для получения фтора

Получение фтора и фтороводорода

- В промышленности: электролиз расплава KHF_2 (т. пл. 239 °C) или KH_2F_3 (т. пл. 70 °C)

  Катод (–) : $2HF + 2e^- = H_2\uparrow + 2F^-$

  Анод (+): $2F^- - 2e^- = F_2\uparrow$

- В лаборатории:

$2CoF_3 = 2CoF_2 + F_2\uparrow$

$K_2[NiF_6] = 2KF + NiF_2 + F_2\uparrow$

- Получение HF:

$CaF_2 + H_2SO_{4(конц)} = CaSO_4\downarrow + 2HF\uparrow$ (150-300 °C)

Применение

- Водоподготовка (обеззараживание воды фторированием)
- Фторуглеродные соединения (фреоны, фторкаучуки, фторопласты (тефлоны) и т.п.
- HF: получение синтетического криолита для производства алюминия, катализаторы, травление стекла и металлов, получение фторидов урана, олова и др.

Галогены в природе

- 11. Хлор (0,19%)

Редкие рассеянные элементы

- 43. Бром
- 70. Иод
- 94. Астат

Карналлит

Сильвинит

- *Галит* (каменная соль) NaCl
- *Сильвинит* NaCl·KCl)
- *Карналлит* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Галит

Редкие минералы

- *Бромаргирит* $AgBr$
- *Иодаргирит* AgI
- *Лаутарит* $Ca(IO_3)_2$
- *Диэтзеит* $7Ca(IO_3)_2 \cdot 8CaCrO_4$

Лаутарит

Бромаргирит

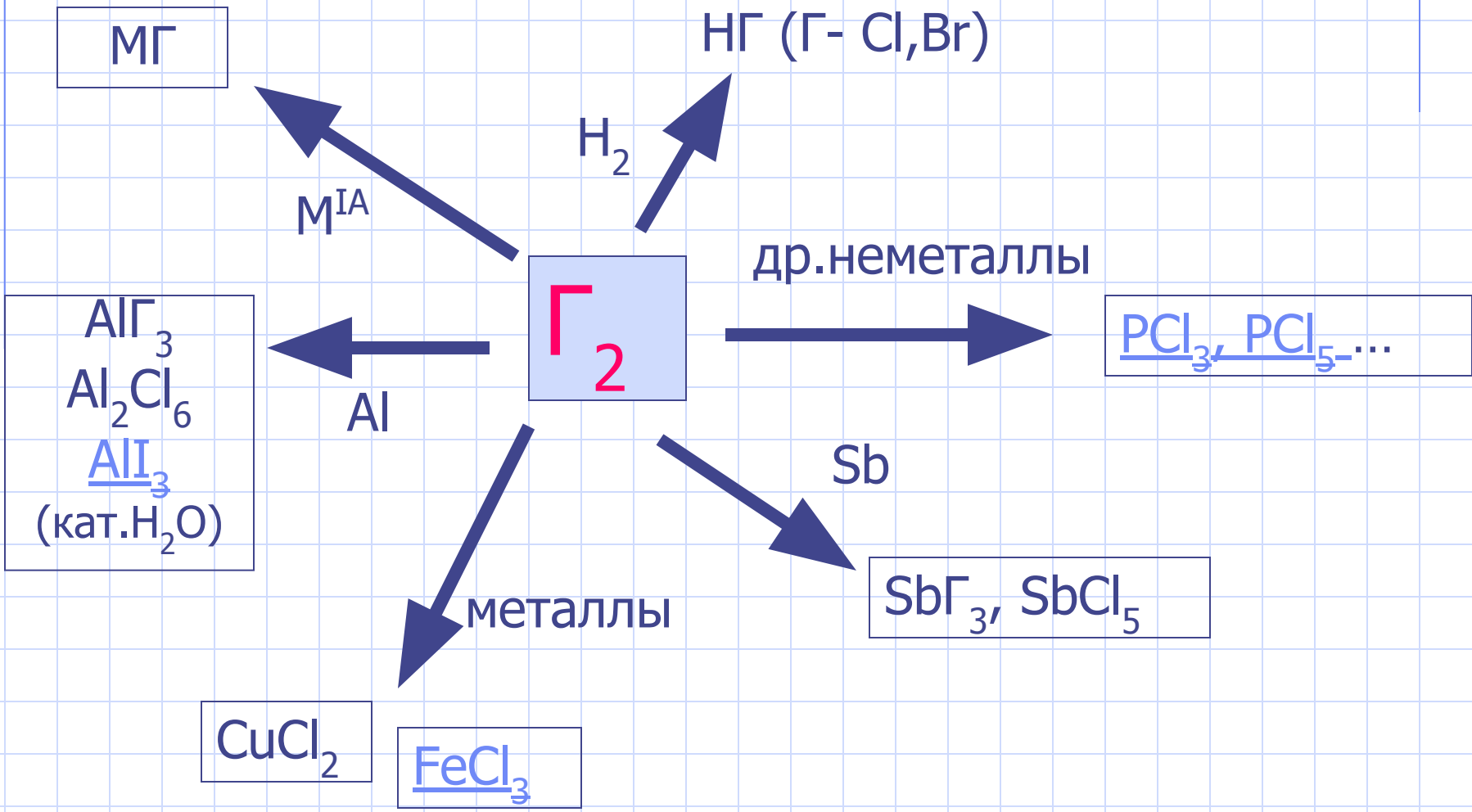
Иодаргирит

Хлор, бром, иод: физические свойства

	Cl_2	Br_2	I_2
т. пл., °C	–101,03	–7,2	+113,5*
т. кип., °C	–34,1	+59,8	+184,3*
плотность, г/см^3	1,56 (ж, –35 °C) 3,214 г/л (г, при н.у.)	3,12 (ж, 20 °C)	4,93 (т)

* при повышенном давлении; в обычных условиях иод склонен к сублимации.

Хлор, бром, иод: химические свойства



Окисл. св-ва убывают

$Г_2$: Cl Br I (At)

Неметаллич. св-ва убывают

Примеры:

1. I_2 + конц.к-та → $I^{+I}ClO_4$, $I^{+I}NO_3$, $I^{+I}HSO_4$

Cl_2 (Br_2) + конц.к-та ≠

2. $H_2(г) + Cl_2(г) = 2\,HCl(г)$; $\Delta G^\circ = -95$ кДж/моль

$H_2(г) + Br_2(г) = 2\,HBr(г)$; $\Delta G^\circ = -54$ кДж/моль

$H_2(г) + I_2(т) \square 2\,HI(г)$; $\Delta G^\circ = -1$ кДж/моль

3. Взаимодействие с водой

- $Г_2 + n\,H_2O \rightleftarrows Г_2 \cdot n\,H_2O$ (гидратация)
- $Г_2 \cdot n\,H_2O \rightleftarrows НГ + НГО + (n-1)H_2O$ (диспроп-ие)

	Cl_2	Br_2	I_2
Растворимость в воде, моль/л	$9 \cdot 10^{-2}$	0,5	$1 \cdot 10^{-3}$
Степень диспроп-ия	0,5	0,05	0,0017

$Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$ (ОВР)

$Cl_2 + 2e^- = 2\,Cl^-$

$Cl_2 + 2H_2O - 2e^- = 2H^+ + 2HClO$

Растворимость галогенов повышается:

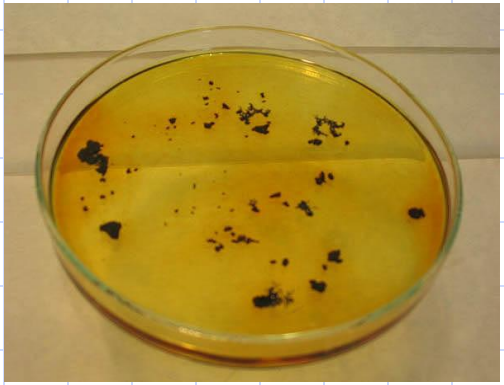
В р-ре KI:

$KI + I_{2\,(т)} = K[I(I)_2]$

$I^- + I_{2\,(т)} = [I(I)_2]^-$

дииодоиодат(I)-ион

$[\ I^{-I} \cdots I^{+I} \cdots I^{-I}\ ]$



В растворах щелочей

$Br_2 + 2KOH = KBr + KBrO + H_2O$

(на холоду)

$Br_2 + 2e^- = 2\,Br^-$

$Br_2 + 4OH^- - 2e^- = 2BrO^- + 2H_2O$

$3Br_2 + 6KOH = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$

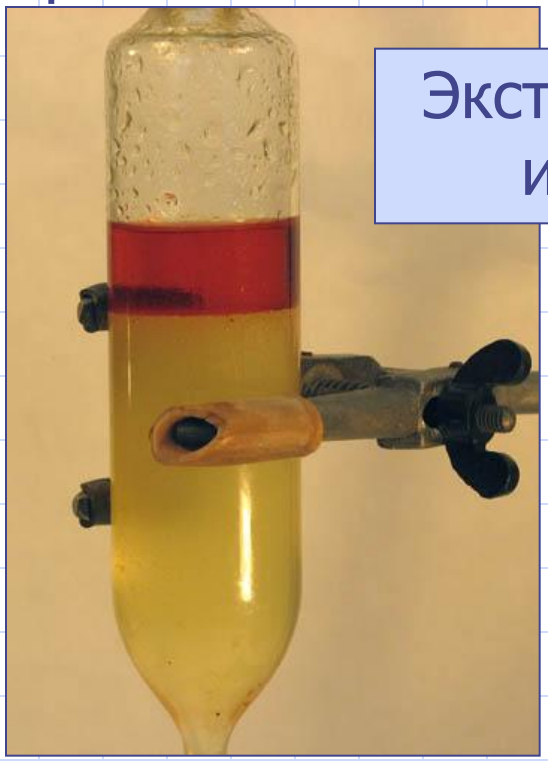
(при нагревании)

$Br_2 + 2e^- = 2\,Br^-$

$Br_2 + 12OH^- - 10e^- = 2BrO_3^- + 6H_2O$

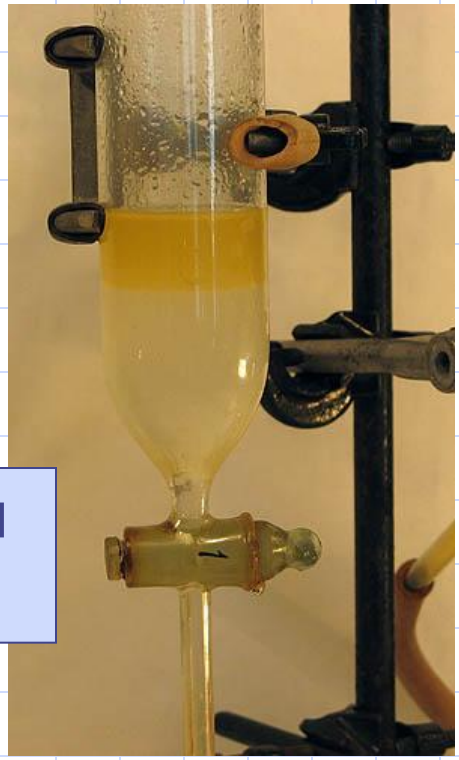
В органических растворителях

Органические растворители, не смешивающиеся с водой, используют для извлечения (экстракции) брома и иода.



Экстракция иода

Экстракция брома



Галогеноводороды HГ

	HCl	HBr	HI
т. пл., °C	–114,0	–86,9	–50,9
т. кип., °C	–85,1	–66,8	–35,4
Р-римость, г/100 г воды	72,0 (20 °C)	198,2 (20 °C)	234 (10 °C)

$HГ_{(ж)}$ – бесцв., маловязкие неэлектролиты, неактивны, не реагируют с МО, MCO_3, M^{IA} !!!

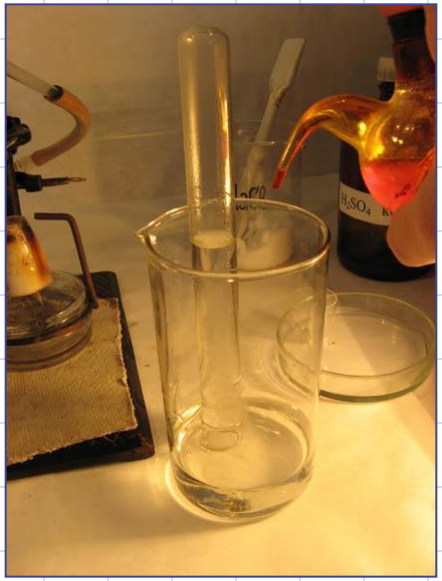
Водные растворы НГ (Г – Cl, Br, I)

$$HГ + H_2O = Г^- + H_3O^+$$

(H^+ – над стрелкой)

сильная кислота

непротолит



Растворение HCl в воде

восстановит. св-ва растут

HCl HBr HI

- $HCl + H_2SO_4(к) \neq$
- $2HBr + H_2SO_4(к) = Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

$2Br^- - 2e^- = Br_2$

$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_2 + 2H_2O$

- $8HI + H_2SO_4(к) = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$

$2I^- - 2e^- = I_2$

$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$

Получение HCl

- В промышл. – прямым синтезом:
- $H_2 + Cl_2 = 2HCl$
- В лаборатории:
- $NaCl + H_2SO_4 = HCl\uparrow + NaHSO_4$ (без нагревания) или
- $2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl\uparrow + Na_2SO_4$ (при нагревании)

Получение HBr и HI

- В лаборатории и в промышл. усл. – синтез галогенидов фосфора с последующим их необр. гидролизом:
- $2P + 3Г_2 = 2PГ_3$
- $PГ_3 + 3H_2O = 3HГ\uparrow + H_2(PHO_3)$
- Восст. в водн. среде сероводородом:
- $Г_2 + H_2S = S\downarrow + 2HГ$

Оксиды галогенов

Ст. ок.	Cl	Br	I
+I	Cl_2O	Br_2O	–
+III	–	Br_2O_3	–
+IV	ClO_2	Br_2O_4	I_2O_4
+V	–	Br_2O_5	I_2O_5
+VI	–	–	I_2O_6
+VII	Cl_2O_7	–	I_2O_7

Кислородные кислоты

Ст. ок.	Cl	Br	I
+I	$HClO$ (слабая к-та)	$HBrO$ (слабая к-та)	$I_2(OH)$ - амфотерный гидроксид
+III	$HClO_2$ (слабая к-та)	–	–
+IV	–	–	–
+V	$HClO_3$ (сильная к-та)	$HBrO_3$ (сильная к-та)	HIO_3 (сильная к-та)
+VI	–	–	–
+VII	$HClO_4$ (сильная к-та)	$HBrO_4$ (сильная к-та)	HIO_4 (сильная к-та) H_5IO_6 (слабая к-та)

Взаимодействие с водой

В водном растворе $HClO$, $HClO_2$, $HBrO$ и H_5IO_6 – слабые кислоты:

- $HClO + H_2O \square ClO^- + H_3O^+$; $K_к = 2{,}82 \cdot 10^{-8}$
- $HClO_2 + H_2O \square ClO_2^- + H_3O^+$; $K_к = 1{,}07 \cdot 10^{-2}$
- $HBrO + H_2O \square BrO^- + H_3O^+$; $K_к = 2{,}06 \cdot 10^{-9}$
- $H_5IO_6 + H_2O \square H_4IO_6^- + H_3O^+$; $K_к = 2{,}82 \cdot 10^{-2}$;

Остальные кислородсодержащие кислоты – сильные:

- $HClO_3 + H_2O = ClO_3^- + H_3O^+$
- $HClO_4 + H_2O = ClO_4^- + H_3O^+$

В щелочной среде – диспропорцио-нируют (дисмутация):

- $3Г_2 + 6NaOH = 5NaГ + NaГO_3 + 3H_2O$

$Г_2 + 2e^- = 2Г^-$ ($Г_2$ – окислитель)

$Г_2 + 12OH^- - 10e^- = 2ГO_3^- + 6H_2O$ ($Г_2$ – восстановитель)

- $\Delta E° = E°(Br_2/ Br^-) - E°(BrO_3^-/ Br_2) = 1,09 - 0,52 = 0,57В$
- $\Delta E° = E°(I_2/ I^-) - E°(IO_3^-/ I_2) = 0,54 - 0,20 = 0,34В$

В кислотной среде – конмутация (сопропорционирование):

- $5NaГ + NaГO_3 + 3H_2SO_4 = 3Г_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$
- $2Г^- - 2e^- = Г_2$ ($Г^-$ – восстановитель)
- $2ГO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Г_2 + 6H_2O$ ($ГO_3^-$ – окислитель)

- $\Delta E° = E°(BrO_3^-/ Br_2) - E°(Br_2/ Br^-) = 1,51 - 1,09 = 0,42В$
- $\Delta E° = E°(IO_3^-/ I_2) - E°(I_2/ I^-) = 1,19 - 0,54 = 0,65В$