

p - элементы **VII** группы :

F

Cl

Br

I

$ns^2 np^5$

Галогены **F** **Cl** **Br** **J**

Свойство	F	Cl	Br	J
Атомный радиус, A⁰	0.72	1.00	1.15	1.40

Галогены **F** **Cl** **Br** **J**

Свойство	F	Cl	Br	J
Атомный радиус, A⁰	0.72	1.00	1.15	1.40
E ионизации, кДж/м 10⁻³	1.68	1.25	1.14	1.01

Галогены

F**Cl****Br****I**

Свойство	F	Cl	Br	I
Атомный радиус, Å	0.72	1.00	1.15	1.40
Е ионизации, кДж/м 10⁻³	1.68	1.25	1.14	1.01
Сродство к электрону, кДж/м	-332	-349	-325	-295

Галогены

F**Cl****Br****I**

Свойство	F	Cl	Br	I
Атомный радиус, Å	0.72	1.00	1.15	1.40
Е ионизации, кДж/м 10^{-3}	1.68	1.25	1.14	1.01
Сродство к электрону, кДж/м	-332	-349	-325	-295
Относительная электроотрицательность	4.0	3.2	3.0	2.7

Галогены

F**Cl****Br****I**

Свойство	F	Cl	Br	I
Атомный радиус, A⁰	0.72	1.00	1.15	1.40
E ионизации, кДж/м 10⁻³	1.68	1.25	1.14	1.01
Сродство к электрону, кДж/м	-332	-349	-325	-295
Относительная электроотрицательность	4.0	3.2	3.0	2.7
E связи X-X, кДж/м	155	242	193	151

Галогены

F
Cl
Br
I

Свойство	F	Cl	Br	I
Атомный радиус, A⁰	0.72	1.00	1.15	1.40
E ионизации, кДж/м 10⁻³	1.68	1.25	1.14	1.01
Сродство к электрону, кДж/м	-332	-349	-325	-295
Относительная электроотрицательность	4.0	3.2	3.0	2.7
E связи X-X, кДж/м	155	242	193	151
0.5X₂ + e = X¹⁻ E⁰, в	2.87	1.36	1.07	0.54

Валентные возможности галогенов

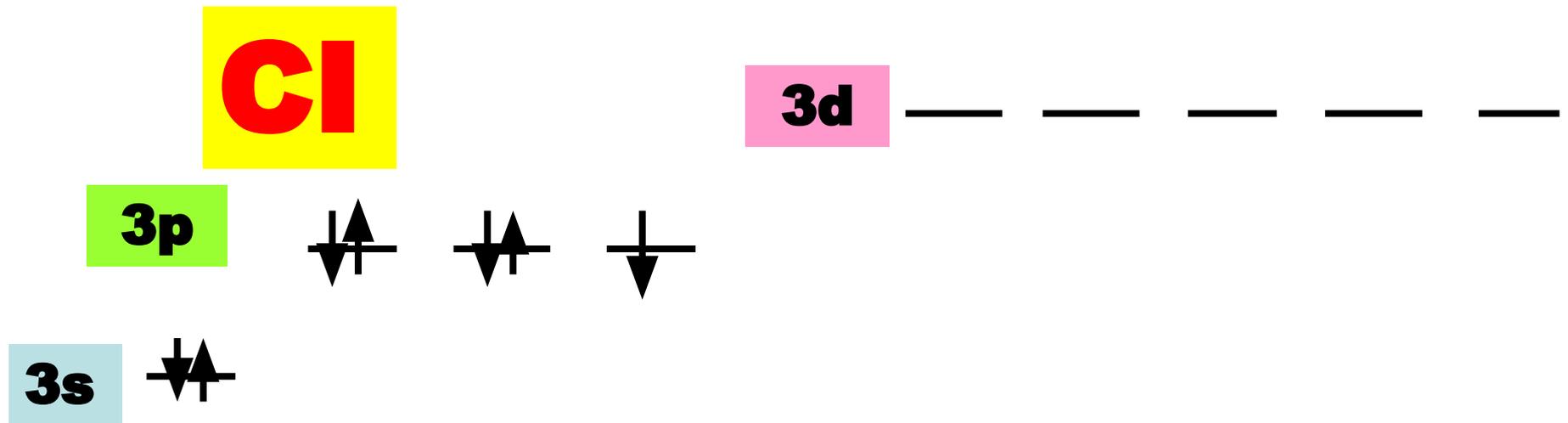
Электронная конфигурация атомов **F, Cl, Br, J**



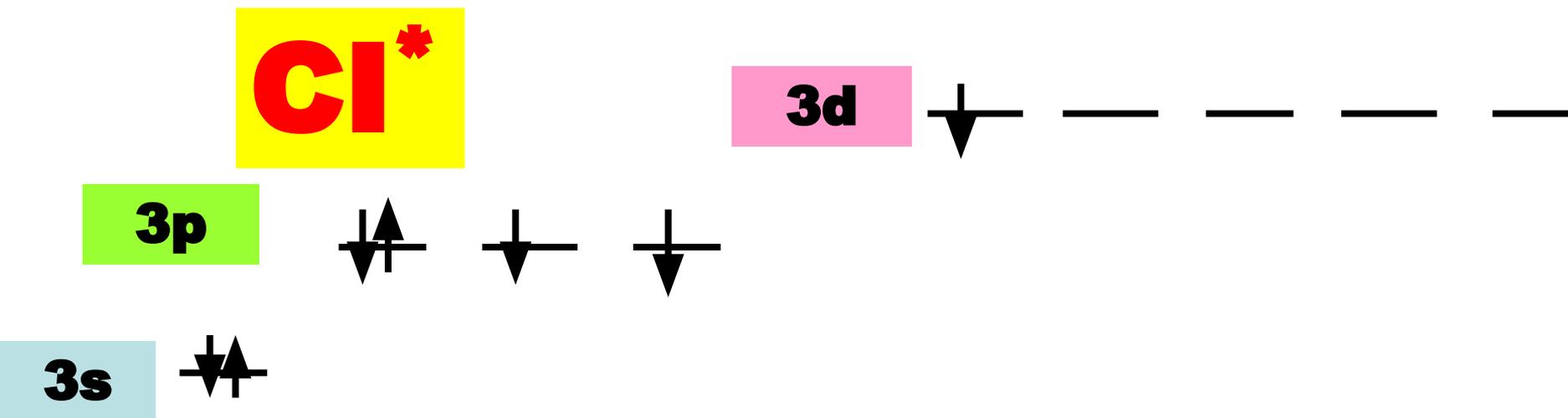
Степени окисления: **F = -1, 0**

[Cl						
	Br	-1	0	+1	+3	+5	+7
	J						

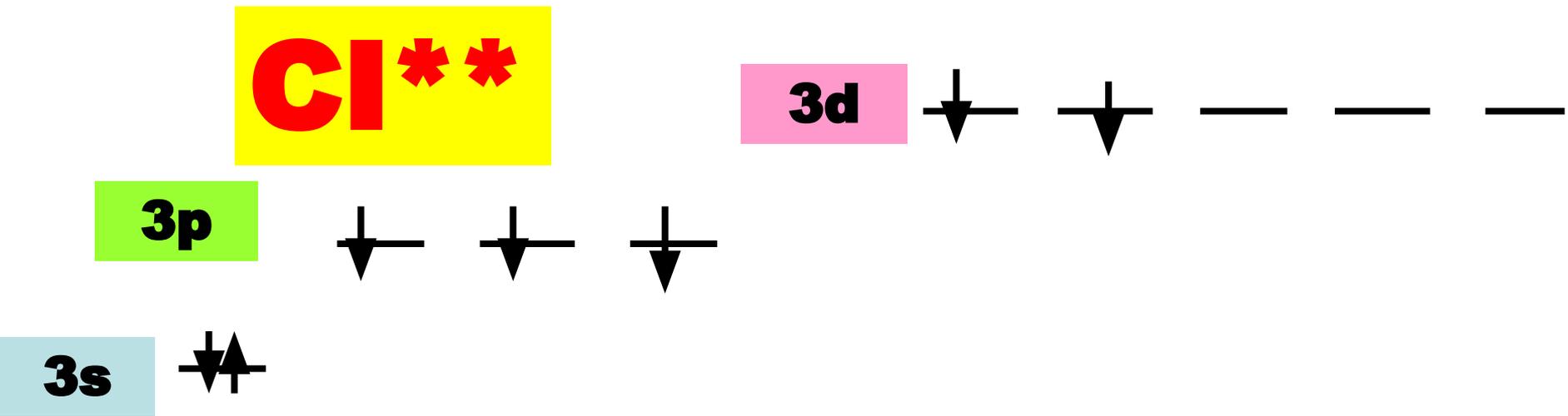
Графическая электронная формула атома **Cl** в основном состоянии



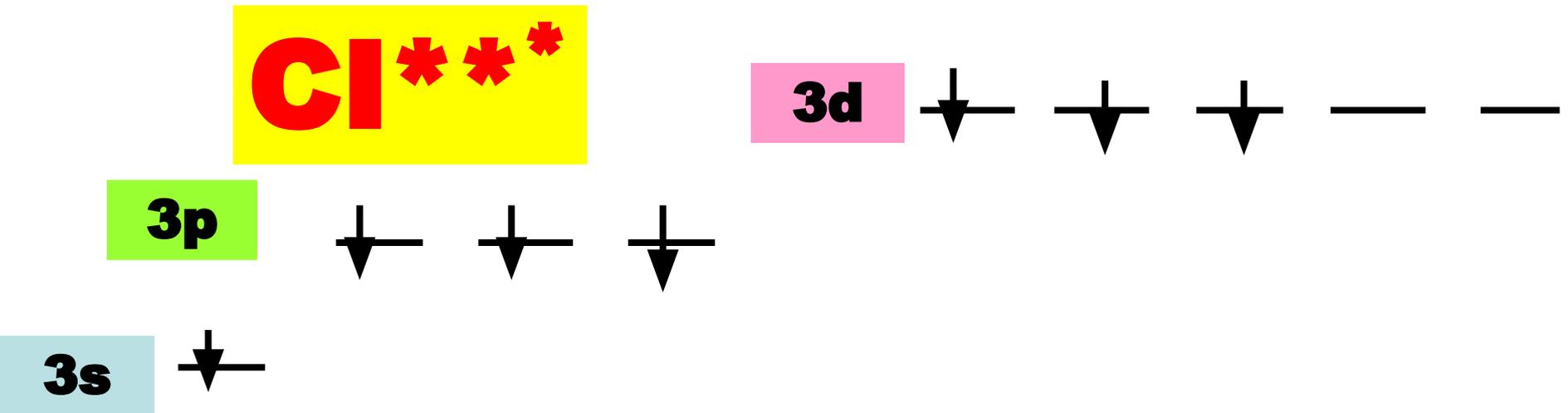
Графическая электронная формула в I степени возбуждения



Графическая электронная формула во II степени возбуждения



Графическая электронная формула в максимальном возбуждении



Φ T O P

Фтор

Фтор (реч.) – разрушающий !!!

Флюор (франц.) – текучий

Флюорит (плавиковый шпат) - **CaF₂** снижает
температуру плавления руд

и металлических шлаков

Фтор (F) – электроотрицательный

полюс периодической системы !!!

Фтор

История открытия фтора :

В **1780** г **Шееле** высказал предположение

о **новом элементе.**

Однако этот элемент

был открыт только спустя **100** лет !!!

Фтор

Целый ряд выдающихся ученых
предпринимал усилия в поисках
нового элемента

Среди них знаменитый Х. Дэви , который
открыл **Na K Mg Ca Li B**
и доказал элементарность хлора

История открытия фтора

Далее - плеяда не менее знаменитых ученых ■

Гей-Люссак, Тенар, Лавуазье,

Фарадей, Фреми и др.

Фарадей в течение **50** лет

пытался решить эту проблему,

но это ему не удалось сделать

История открытия фтора

Наконец **Фреми** научился

получать **безводный, жидкий HF**

Этот факт оказался **важным шагом** для

решения проблемы открытия фтора **!!!**

Открытие фтора

В **1886** г Анри Муассан проводил электролиз
безводного **HF**

Из-за разрушительного действия продуктов
электролиза ему

пришлось заменить **Pt**

на **Cu** , **Ni** , сталь , графит

Именно в этом опыте был открыт
новый элемент – фтор !!!

Казус Муассана

Муассан сообщил об открытии в Академию наук и стал готовиться к публичной демонстрации своего открытия

Тщательно почистил реагенты, приборы

Но демонстрация не состоялась, т. к. **высокоочищенный жидкий HF**

не проводил электрический ток !!!

Этот эпизод известен в истории,

как **« Казус Муассана »**

Казус Муассана

Для того, чтобы электролиз

безводного HF

произошел, необходимо для обеспечения

электропроводности добавлять

соли фтороводородной кислот

KF , KNF_2 , KN_2F_3 и др.

Области применения фтора

Лед

Хладоагенты – фреоны (фторорганические жидкости) :

CF_4 - фреон **14**

CF_2Cl_2 – фреон **12**

Области применения фтора

Лед

Хладоагенты – фреоны

(фторорганические жидкости) :

CF₄ - фреон 14 **CF₂Cl₂ – фреон 12**

Пламень

Высокотемпературное пламя :

“ **O₂ + H₂”** т - ра пламени **2800° C**

“ **O₂ + C₂H₂”** **3500° C**

“ **H₂ + F₂”** **3700° C**

Области применения фтора

**Пластмассовая платина
(фторопласты)**

Области применения фтора

Пластмассовая платина

(фторопласты)

Алюминиевая промышленность

(криолит Na_3AlF_6)

Области применения фтора

Фтор и атомная промышленность :

Газовая диффузия UF_6

($t_{\text{кип.}} = - 56^\circ \text{C}$)

разделение изотопов U^{238} и U^{235}

так называемый

процесс обогащения урана

Получение фтора

F₂ получают

путем электролиза смеси



Соли обеспечивают

электропроводность смеси

Получение фтора

Материалы электролизера :

нержавеющая сталь, никель,

медь, алюминий

Электроды угольные

Катодное и анодное пространство разделено

диафрагмой

Получение фтора

Процессы :



Энергия связи

в молекулах Γ_2 , кДж/м

Е связи,

Cl_2

Br_2

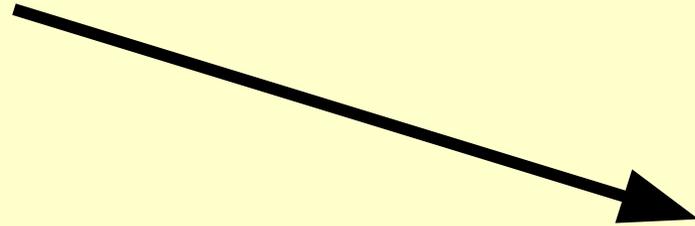
J_2

кДж/м

242

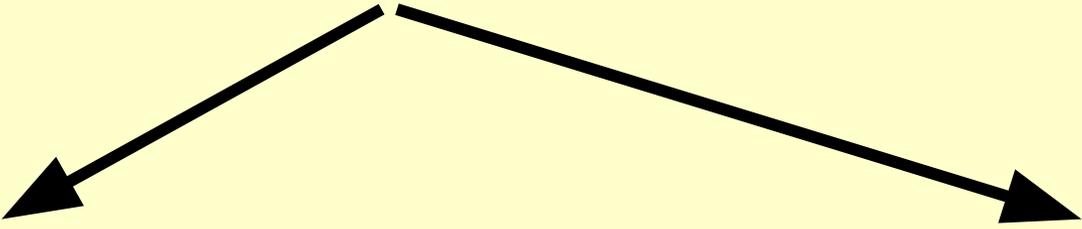
193

151



Энергия связи

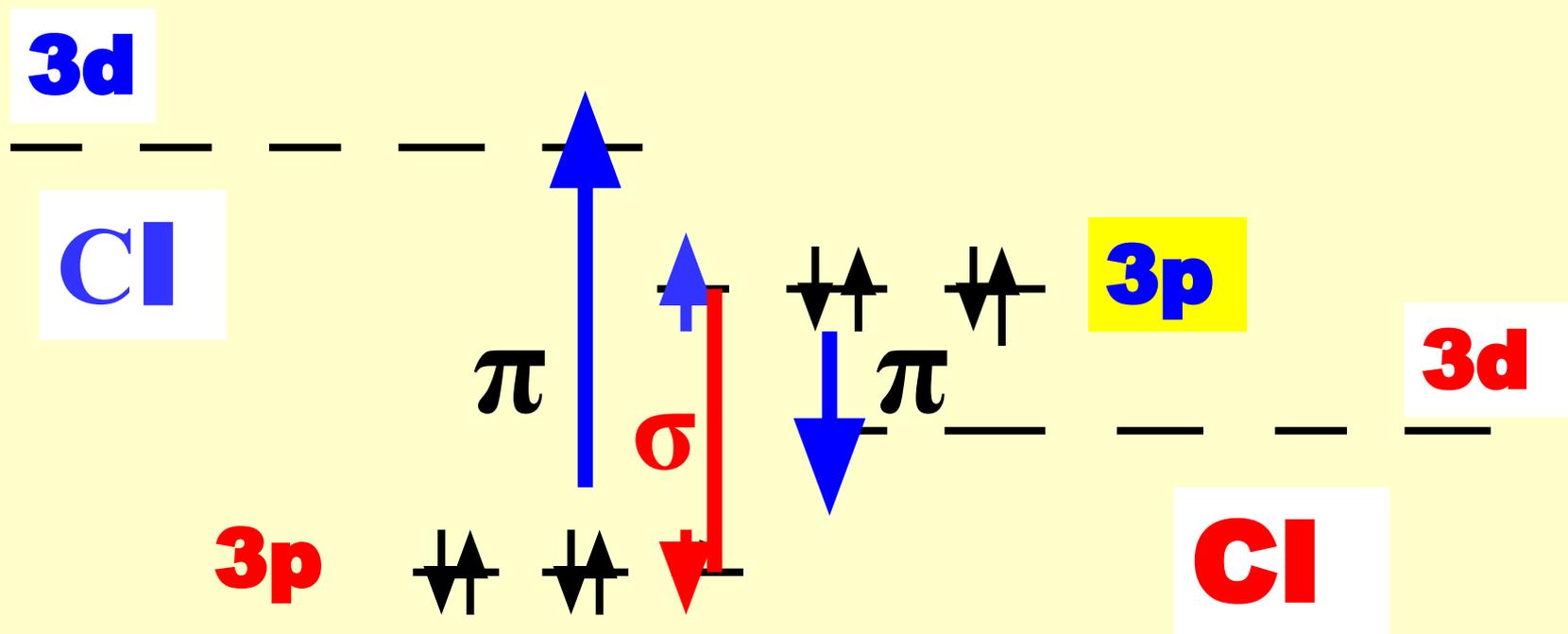
в молекулах Γ_2 , кДж/м



Е связи,	F₂	Cl₂	Br₂	J₂
кДж/м	<u>155</u>	242	193	151

Энергия связи в молекулах F_2 , кДж/м

В молекулах Cl_2 Br_2 I_2 , в отличие от F_2 ,
есть $p_{\pi} - d_{\pi}$ дативное взаимодействие ▣



Реакционная способность F_2

F_2 реагирует со всеми элементами

(исключая He Ne Ar)

Высокая реакционная способность обусловлена

низкой $E_{св.}$ в F_2

и высокой $E_{св.}$ ($\Delta - F$)

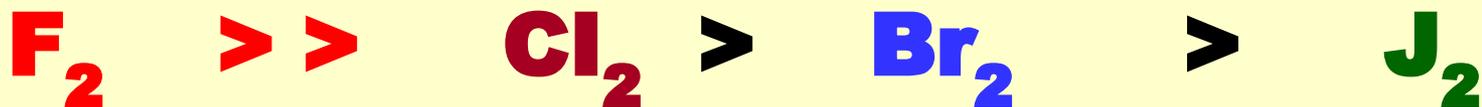
Реакционная способность F_2

Все галогены являются окислителями :



Окислительная способность

уменьшается от F_2 к J_2 :



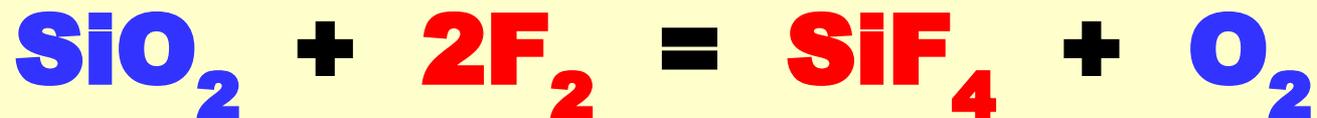
E^0, v **2.87** **1.36** **1.08** **0.54**

Реакционная способность **F₂**

Горение воды :



Горение стеклянной ваты :



Фтороводород **HF**

Получение :

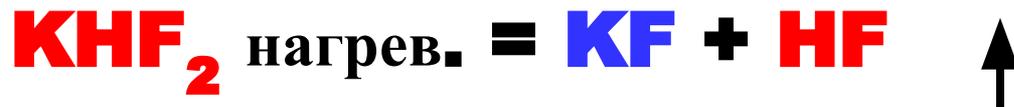


реакция протекает со взрывом !!!

Промышленный способ :



Способ получения **безводного HF** :



Фтороводород **HF**

Физические свойства **HF** :

При $t - ре < 19,5^{\circ}C$ **HF** - жидкость

HF_{жидк.} ионизирующий растворитель

($\epsilon = 83.5$)

При $t - ре > 19.5^{\circ}C$ - **HF** – бесцветный газ

Свойства **HF**

В отличие от **HCl** **HBr** **HJ**,

кислота **HF** слабая (**$K_a = 10^{-4}$**)

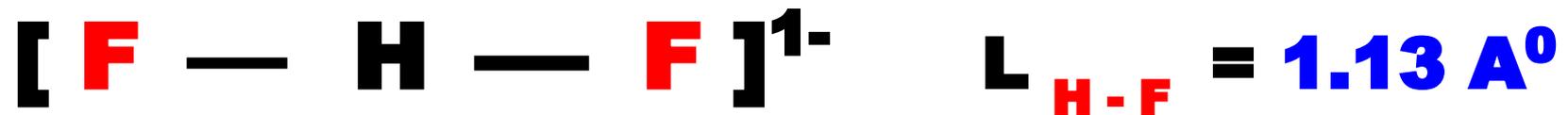
Причина :

более высокая $E_{\text{связи}}$ (**H – F**)

и склонность к ассоциации за счет образования
водородных связей

Водородные связи

Ион HF_2^{1-} имеет линейную структуру :



Этот ион является

единственным примером

равенства E связи ковалентной

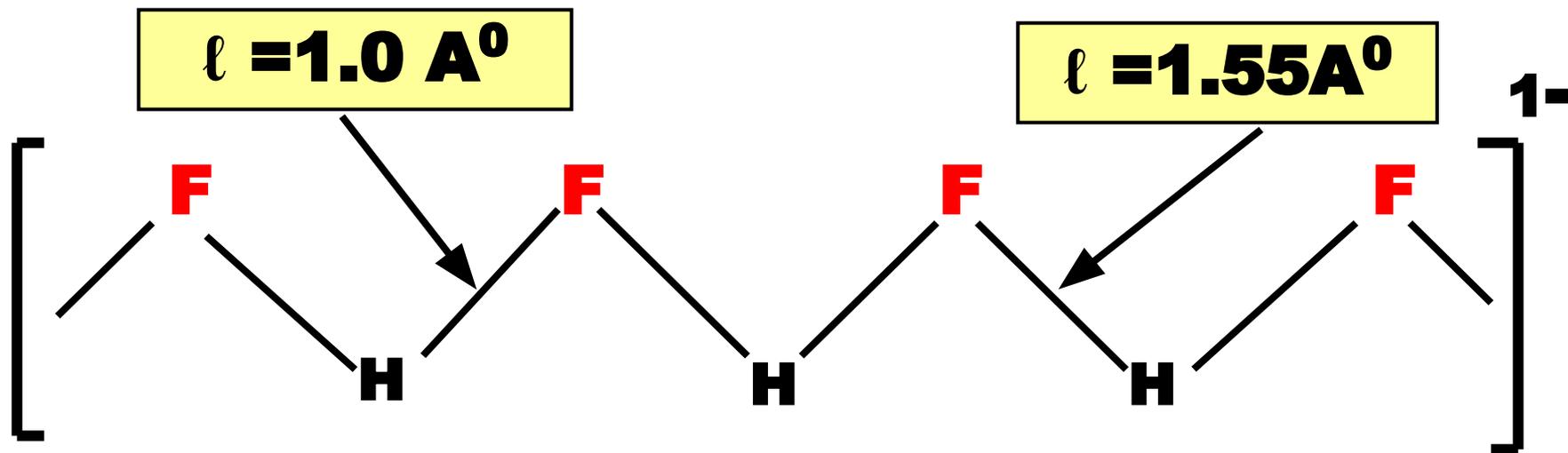
и E связи водородной

Водородные СВЯЗИ

Другие формы



ИМЕЮТ зигзагообразное строение :



Области применения **HF**

Стекольная , **пищевая** ,

нефтяная , **металлургическая** , **атомная** ,

химическая ,

авиационная , **бумажная** и др.

Области применения **HF**

Фтор и металлургия :

Al_2O_3 - глинозем – сырьё для
получения **Al**

Т - ра плавл. **Al_2O_3** очень высокая **$2053^{\circ}C$** !!!

В криолите (**Na_3AlF_6**)
глинозем плавится при **$950^{\circ}C$** .

Без криолита не было бы
алюминиевой промышленности

Области применения **HF**

Фтор и атомная промышленность :

Изотоп **U^{235}** , но не **U^{238}**

является ядерным горючим !!!

Природный **U** содержит всего **0.75 %** изотопа **U^{235}** .

Природный **U** надо обогащать.

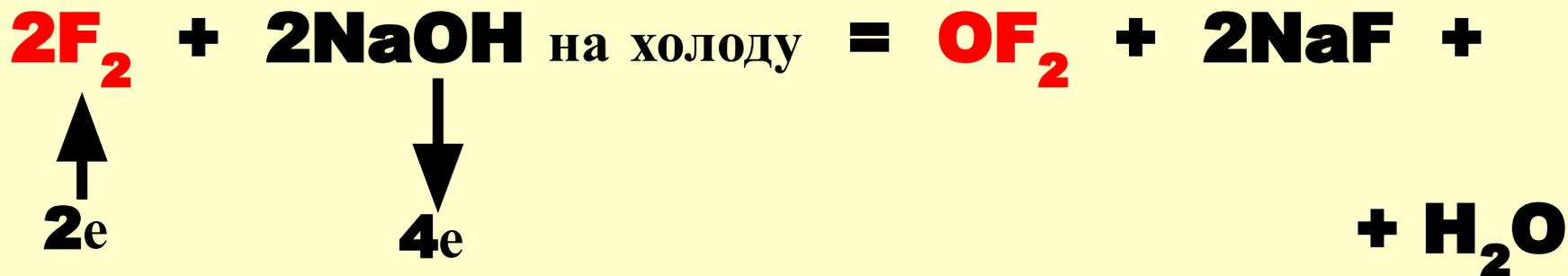
Для этого существует

практически единственный путь :

использовать разницу в скорости диффузии

газообразных **$U^{235}F_6$** и **$U^{238}F_6$**

Свойства F_2



OF_2 – бесцветный токсичный газ

угол связи = 103°

термически устойчив до $200^\circ C$

Свойства F_2

В реакциях с водой

OF_2 disproportionирует :



OF_2 – очень сильный окислитель

Соли фтороводородной кислоты

Малорастворимые :



и другие

Соли фтороводородной кислоты

Комплексные соединения :

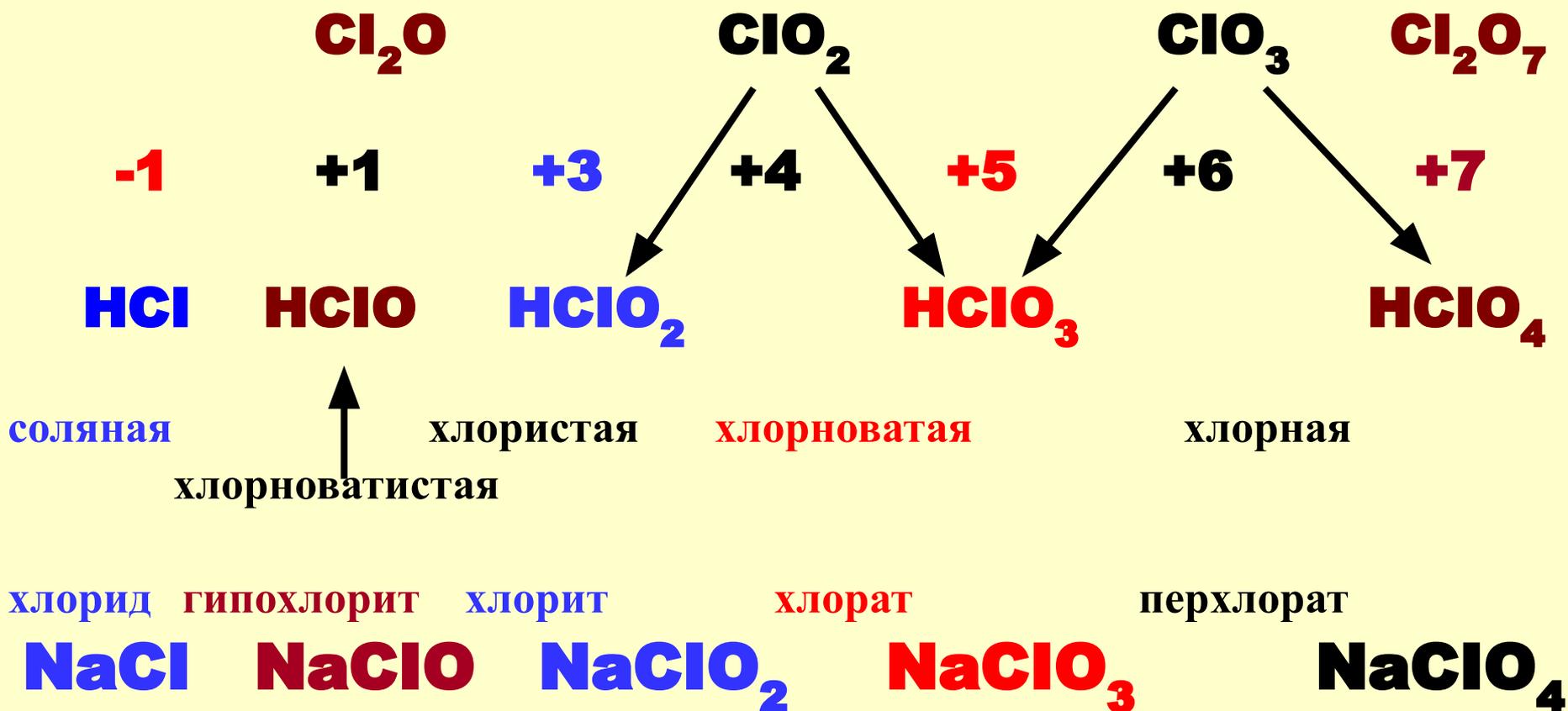
F¹⁻ - ион в качестве лиганда является жестким основанием :



Х Л О Р



Степени окисления :



+1

+3

+5

+7



хлористая

хлорноватистая

хлорноватая

хлорная

гипохлорит

хлорит

хлорат

перхлорат



Свойства хлора

Cl₂ взаимодействует со всеми элементами

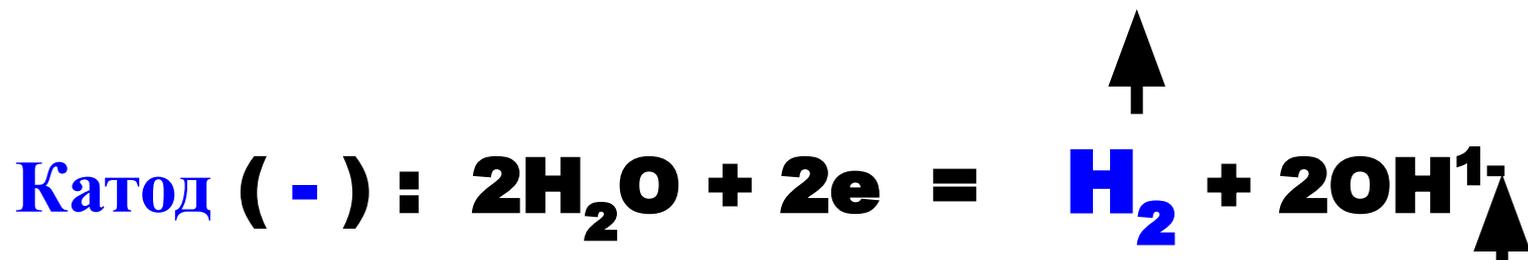
(кроме **O₂** **N₂** **C** **He** **Ne** **Ar** **Kr** **Xe**)

Получение :



Получение **Х л о р а**

Электролиз водного раствора NaCl :



Катодное и **анодное** пространство электролизера

должно быть **отделено диафрагмой**



Получение **Х л о р а**

Электролиз расплава **NaCl**



Галогенводороды **HCl** **HBr** **HJ**

Прямой синтез :



Реакция фотохимическая

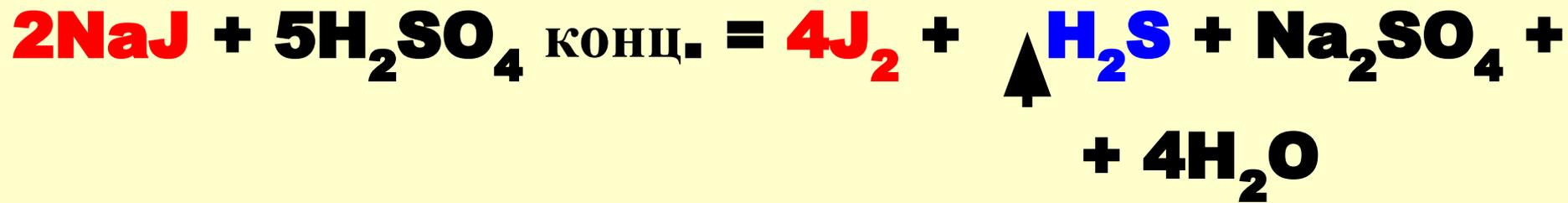
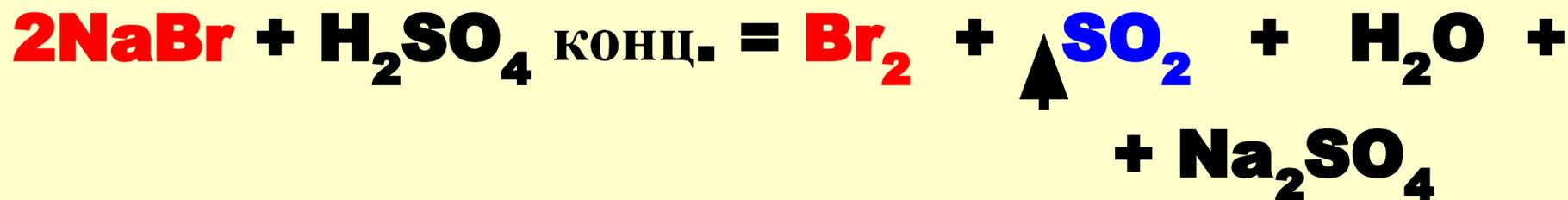
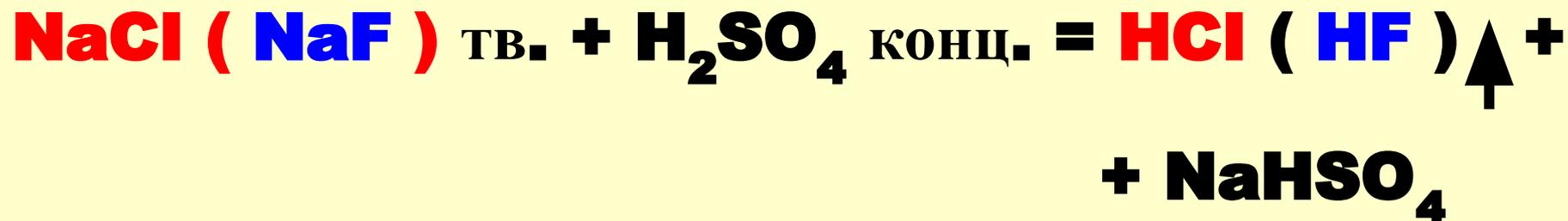
HBr и **HJ** таким способом **получать не выгодно** **из-за малых выходов**

Галогенводороды

HCl

HBr

HJ



Получение

HBr

HJ

HBr и **HJ** получают **КОСВЕННЫМ** путем :

Гидролиз соединений **фосфора (III)** :



Окисление :



Свойства

НСІ

НВr

НJ

Все галогенводороды –
газообразные вещества

Термическая устойчивость **НГ**

уменьшается в ряду :

HF > **НСІ** > **НВr** > **НJ**

Связь **Н - Г** ковалентная ,

ионизация происходит

только при растворении в **Н₂О !**

Характер изменения силы кислот

HF

HCl

HBr

HJ

HF – кислота слабая ($K_a = 10^{-4}$)

HCl **HBr** **HJ** – кислоты сильные

Сила кислот **увеличивается** в ряду :

HF << **HCl** < **HBr** < **HJ**



Для понимания этого факта **надо учитывать не степень ионного характера связи**

(она больше в **H - F**), а энергию связи **H - Г**,

которая **уменьшается** в ряду :

HF >> **HCl** > **HBr** > **HJ**

Свойства галогенводородных кислот

Водные растворы **HГ** проявляют

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ свойства

за счёт ионов **H⁺** :



Свойства галогенводородных кислот

За счёт Cl^{1-} Br^{1-} J^{1-} - ионов

НГ проявляют восстановительные

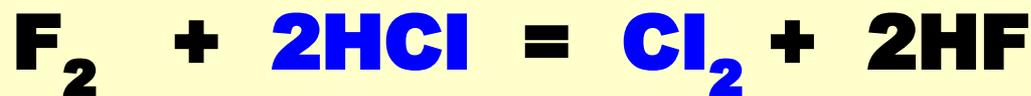
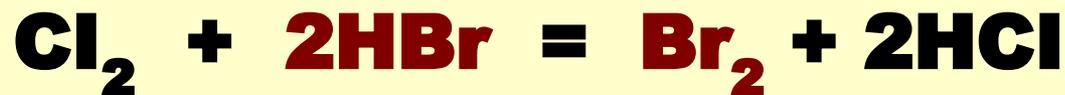
свойства, которые увеличиваются

в ряду :



Свойства галогенводородных кислот

Примеры :



Кислородные соединения хлора

Оксиды:



Оксиды, кроме ClO_2 , практического значения не имеют

Cl_2O – ангидрид хлорноватистой кислоты
(HClO)

Cl_2O_7 – ангидрид хлорной кислоты (HClO_4)

Кислородные соединения хлора

ClO_2 – смешанный ангидрид кислот

HClO_2 и HClO_3

Cl_2O_6 – смешанный ангидрид кислот

HClO_3 и HClO_4

Состояние окисления хлора(+1)



Эти соединения очень реакционноспособны

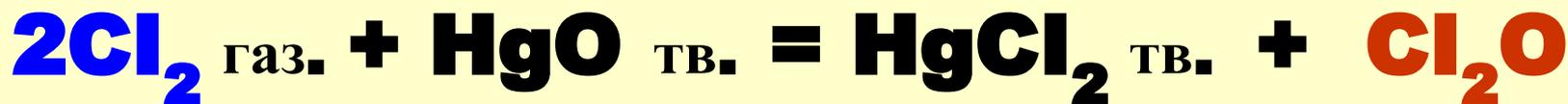
Cl_2O способен взрываться :



Cl_2O – ангидрид хлорноватистой кислоты HClO



Получение :



Хлорноватистая кислота **НСlO**

НСlO – кислота слабая ($K_a = 10^{-8}$)

Получение



НСlO в свободном виде не выделена !!!

НСlO склонна к разложению :



Соли **НСlO** – гипохлориты : **NaClO** **KClO**

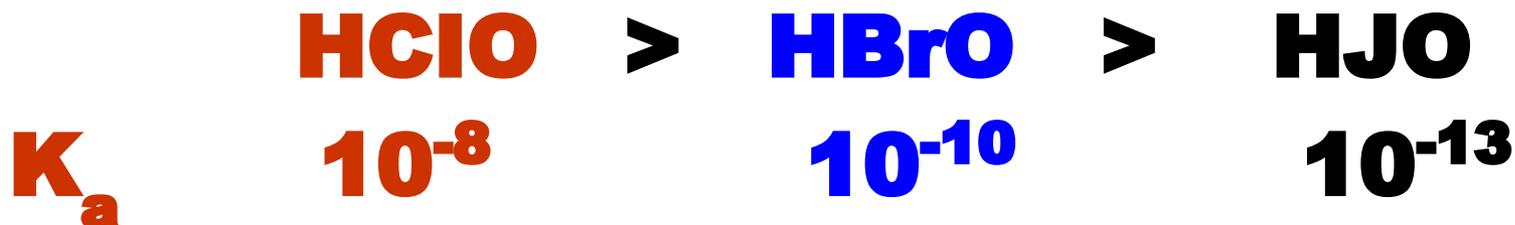
являются довольно устойчивыми соединениями,

используются в качестве окислителей

Взаимодействие Cl_2 Br_2 J_2 с водой



Изменение силы кислот НГО :

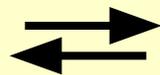




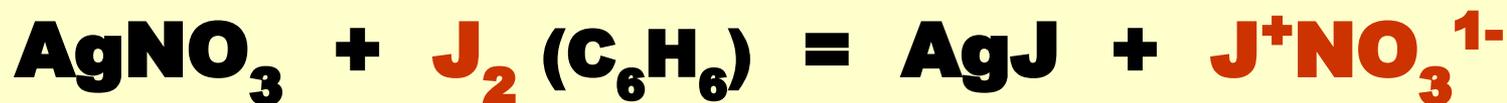
Характер изменения силы кислот **НОГ** не позволяет
объяснить порядок изменения

К_{РАВН.} процессов гидролиза галогенов.

Для того, чтобы объяснить эти факты надо рассматривать
НОГ не как кислоты, а как основания **ГОН** :



Аргумент :





Основные свойства **IOH**

изменяются в ряду :

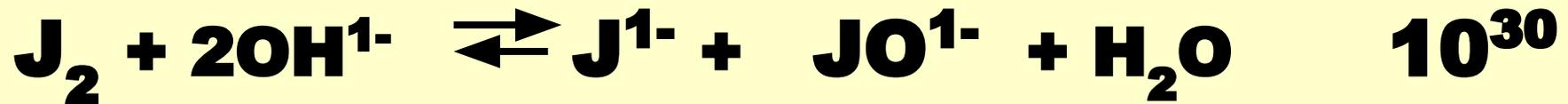
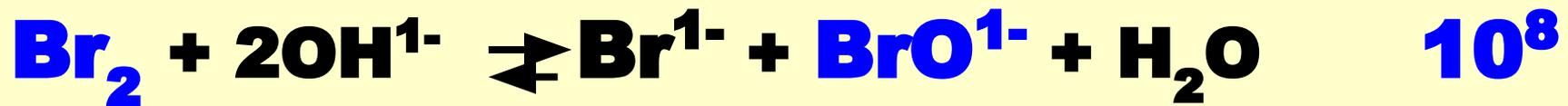
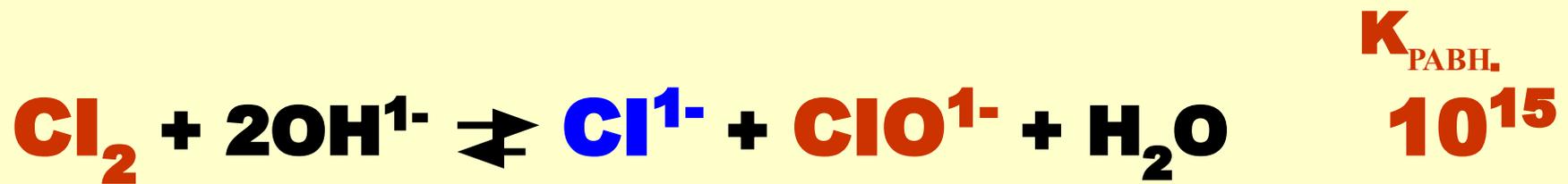


ClOH – наиболее слабое основание, поэтому

гидролиз **Cl₂** происходит в большей степени

!!!

Превращения галогенов **Cl₂** **Br₂** **J₂**
в щелочной среде



Реакции протекают **быстро и практически полностью.**

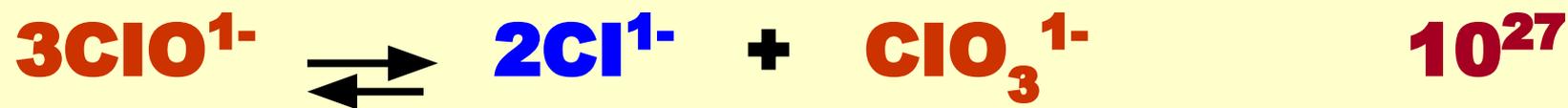
Однако **есть осложнения** :



Диспропорционирование

ГИПОГАЛОГЕНИТ - ИОНОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

$K_{\text{равн}}$



Диспропорционирование гипогалогенит - ионов в щелочной среде

На скорость реакций



большое

влияние оказывает температура !!!

При 20°C диспропорционирование
 ClO^{1-} и BrO^{1-} происходит медленно !!!

Превращение гипоиодит - ионов JO^{1-} происходит
быстро при любой температуре !!!

Влияние температуры на скорость диспропорционирования ГО^{1-} ионов

В обычных условиях (20 - 30⁰С)

происходят реакции :



Скорость диспропорционирования

BrO^{1-} - ионов становится значительной

при 40 - 60⁰С ,

а ClO^{1-} - ионов – при 70 - 80⁰С

Влияние температуры на скорость диспропорционирования галогенов

при **70 - 80⁰С** :



при **40 - 60⁰С** :



при **20⁰С** :



Хлорная известь



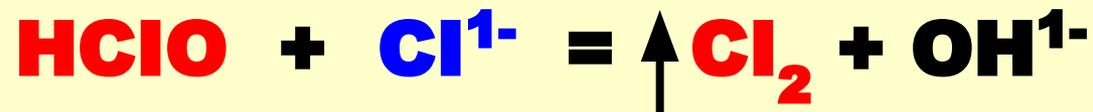
Хлорную известь

часто представляют формулой



Хлорная известь

Взаимодействие хлорной извести с водой :



Эти реакции протекают довольно медленно с

выделением Cl_2 , который оказывает

дезинфицирующее действие !!!

Окислительные свойства **HOCl** и её солей

E^0, v



1.56



0.88

Кислота **HOCl** и её соли в любой среде являются
сильными окислителями :



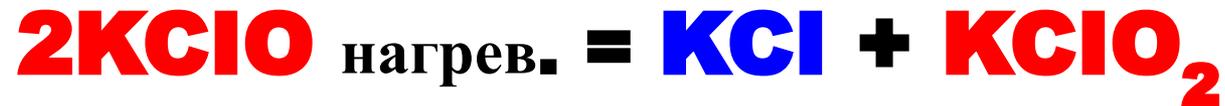
Жавелевая вода

(широко используемый **окислитель**) :

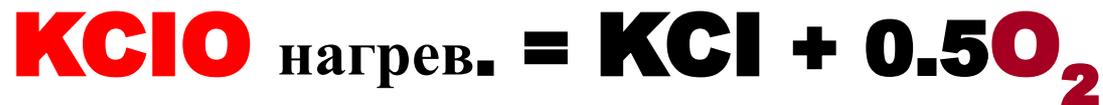


Термические превращения ГИПОХЛОРИТОВ в твердой фазе

Диспропорционирование :



С катализатором происходит разложение :



Состояние окисления хлора (+3)



ClF_3 – мало устойчивое соединение, сильный фторирующий реагент

HClO_2 – хлористая кислота более устойчивая чем HClO

но в свободном виде

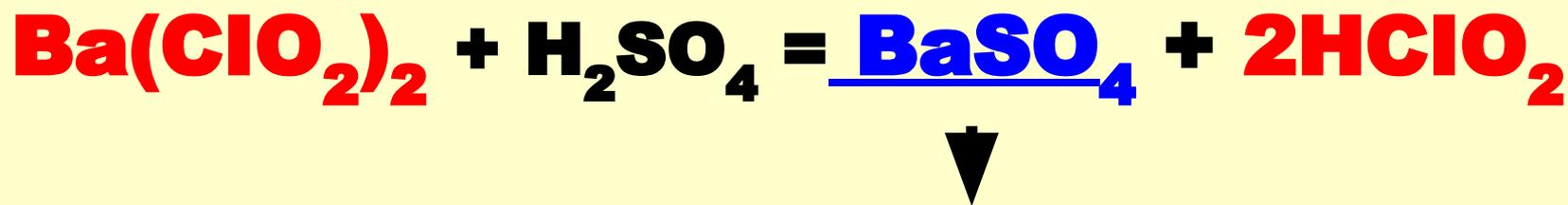
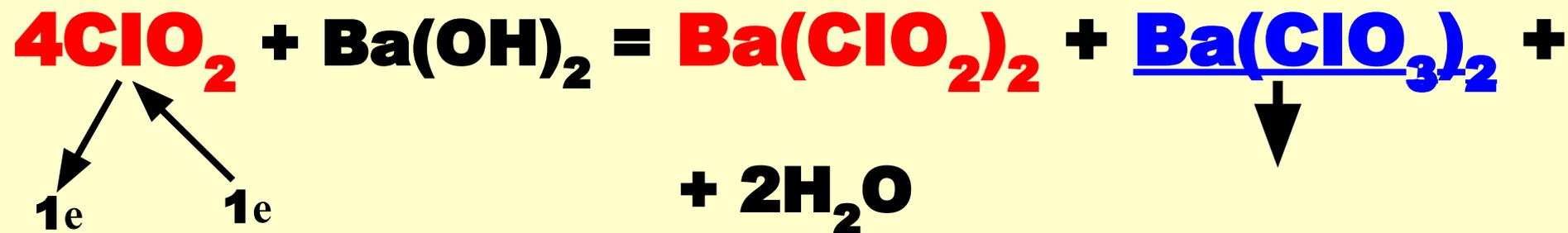
также не получена

HClO_2 ($K_a = 10^{-2}$) – кислота более сильная

чем HClO ($K_a = 10^{-8}$)

Состояние окисления хлора (+3)

Получение :



Строение хлорит - иона ClO_2^{1-}

1. $\text{Cl}^* 3s^2 3p^2 3d^1 3p^1 3d^1$

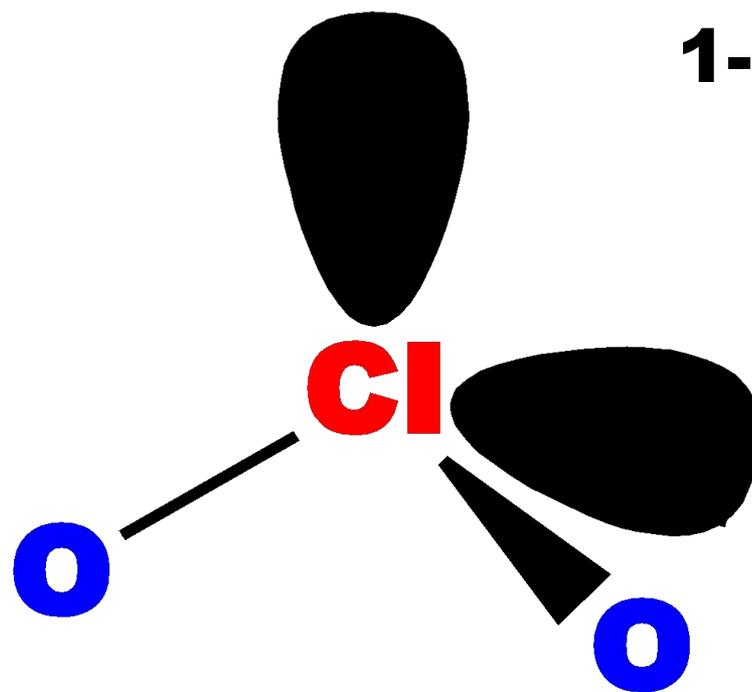
2. 2δ СВЯЗИ (1π)

3. sp^2 гибридные

4. уголковая

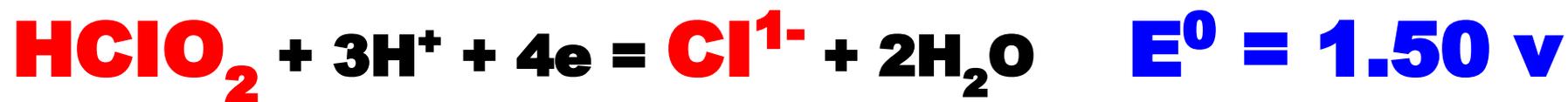
Угол связи

$\text{O} - \text{Cl} - \text{O} \quad 111^\circ$



Окислительные свойства **НСlO₂** и её солей

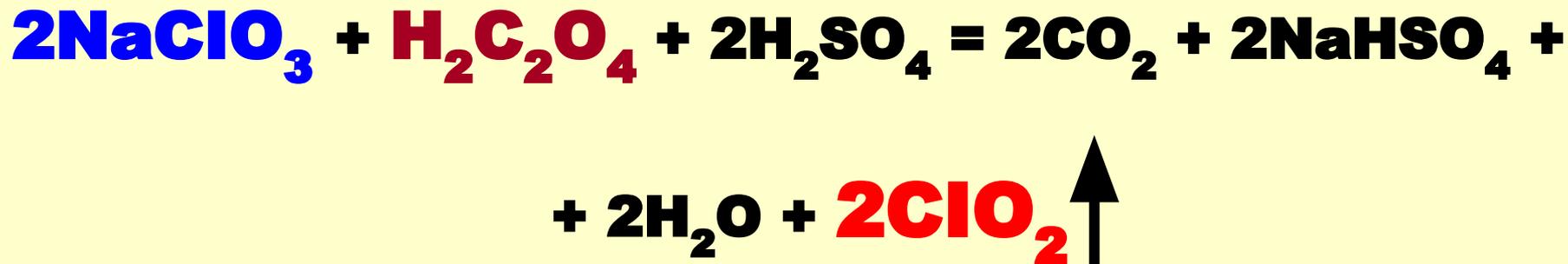
НСlO₂ и её соли несколько
менее сильные окислители,
чем **НСlO** и её соли :



Состояние окисления хлора (+4)

ClO₂ – единственный оксид, имеющий практическое применение, он используется для отбеливания бумажной массы.

ClO₂ получают в момент потребления :

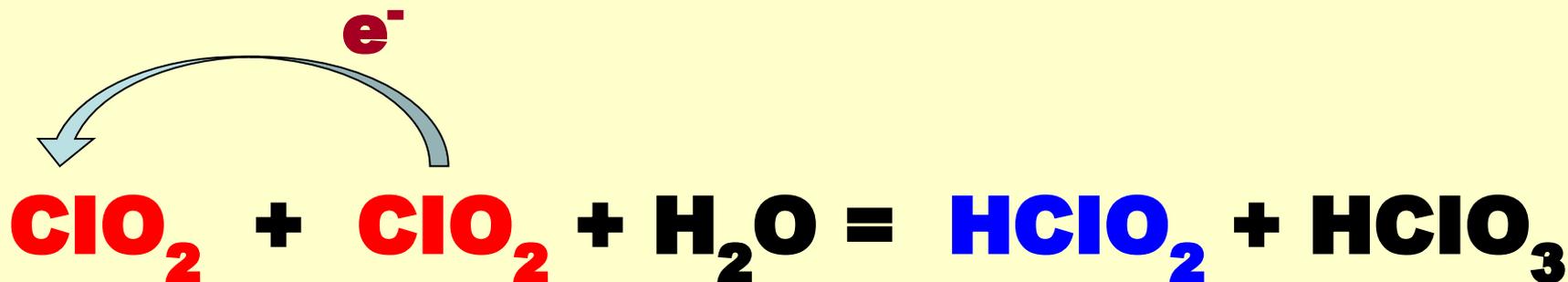


Свойства ClO_2

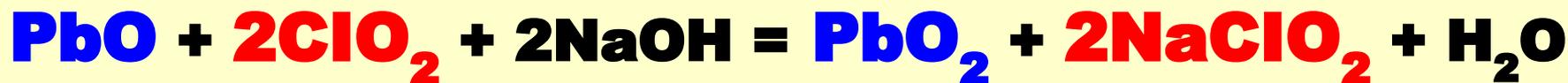
Молекула ClO_2 уголковая $\angle \text{O} - \text{Cl} - \text{O} \ 117^\circ$

ClO_2 имеет **1** неспаренный электрон, но склонности к димеризации не проявляет

ClO_2 – ангидрид **2-х** кислот : HClO_2 и HClO_3



Окислительные свойства ClO_2 :



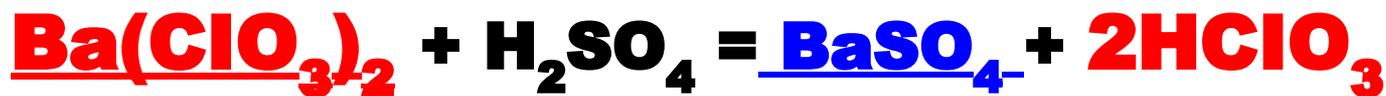
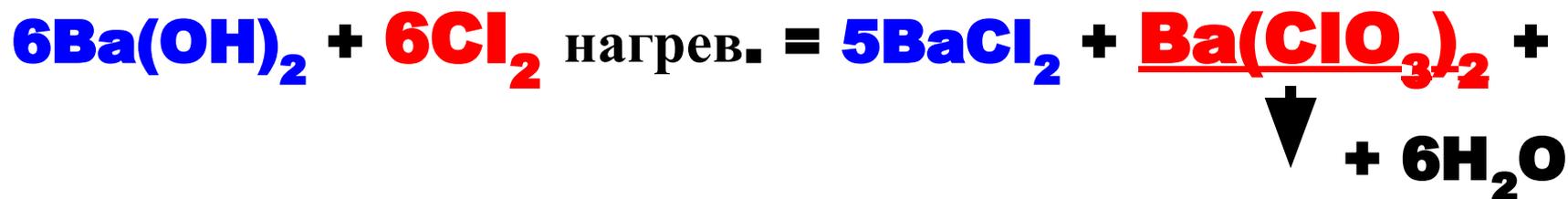
Состояние окисления хлора (+5)



HClO_3 хлорноватая кислота ,

кислота **сильная** , соли – хлораты

Получение :



↓ ↓
Раствор HClO_3 упаривают до **50%** концентрации Растворы с концентрацией $\text{HClO}_3 > 50\%$ взрываются

Строение хлорат - иона ClO_3^{1-}

1. $\text{Cl}^{**} 3s^2 3p^3 3d^2$

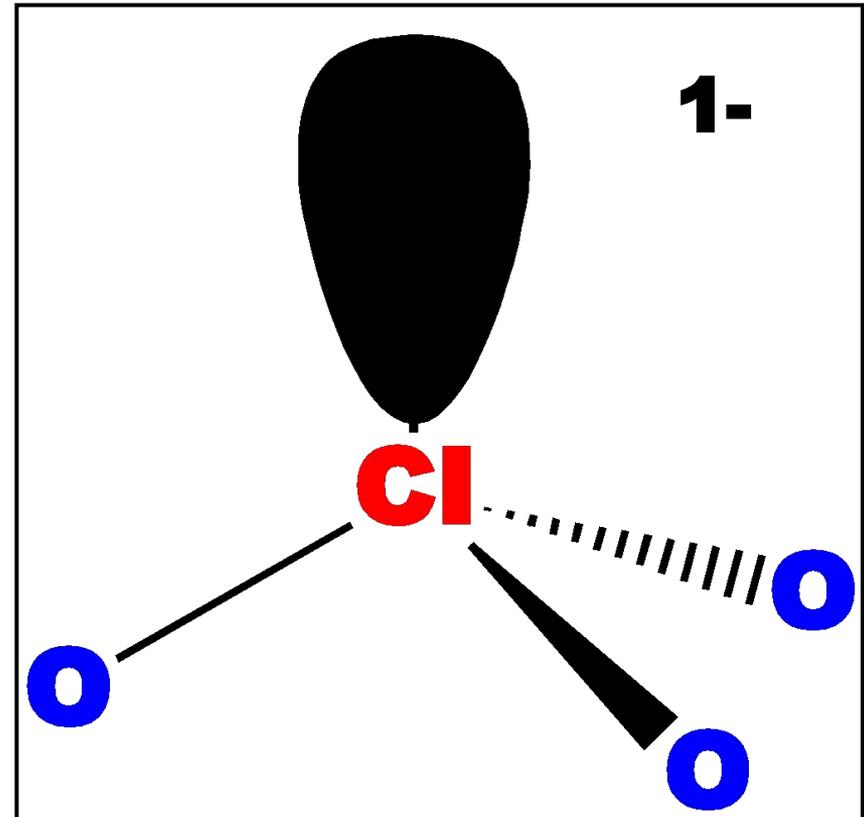
2. 3δ – связи (2π)

3. sp^3 гибридные

4. Трехгранная пирамида

Угол связи

$\text{O} - \text{Cl} - \text{O} \quad 106^\circ$



Соли **HClO_3** - хлораты

Соли **NaClO_3** **KClO_3** получают путем

электролиза водных растворов солей **NaCl**

KCl в электролизере **без диафрагмы** :



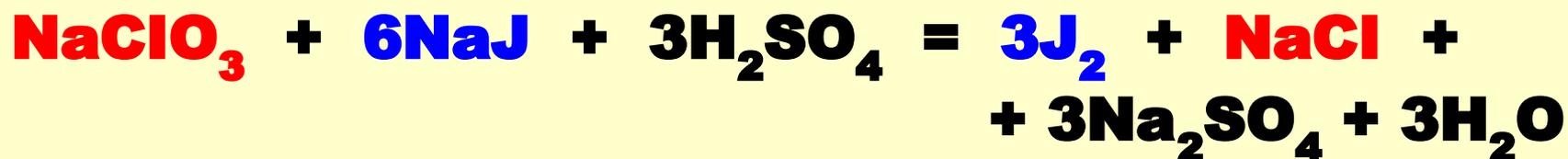
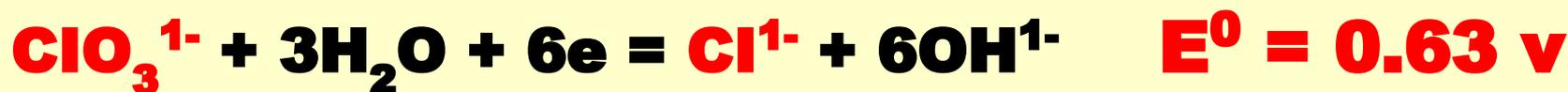
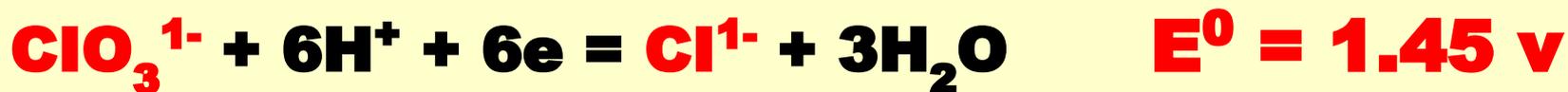
Среда становится **щелочной**.

В горячем электролите происходит реакция :



Окислительные свойства **НСlO₃** и её солей

Окислительная способность **ClO₃¹⁻** ионов
ниже, чем **ClO¹⁻** и **ClO₂¹⁻**:

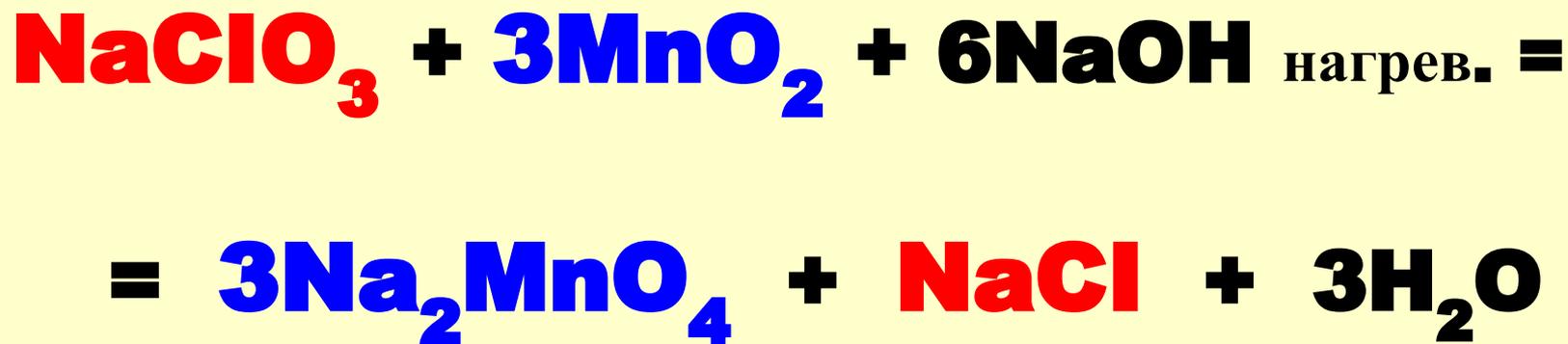


В отличие от **ClO¹⁻**, **ClO₂¹⁻** реакция
с **ClO₃¹⁻** идет только в кислой среде !!!

Окислительные свойства **HClO_3** и её солей

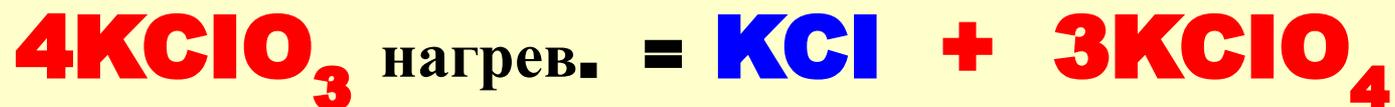
Хлораты щелочных металлов являются

сильными окислителями !

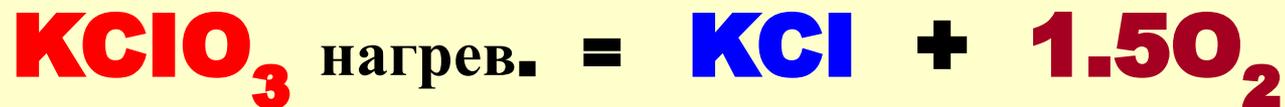


Поведение хлоратов в твердой фазе при нагревании

Термические превращения
диспропорционирование :



С катализатором происходит разложение :



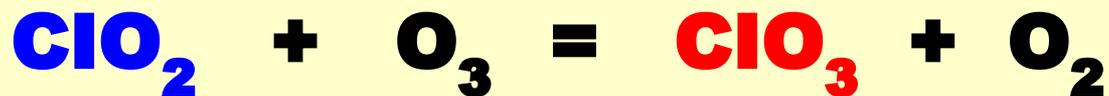
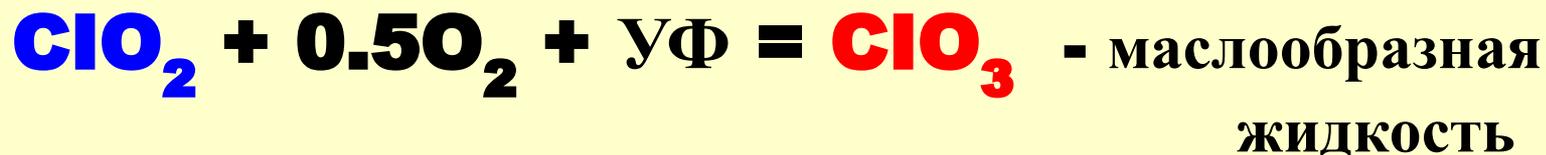
Бенгальские огни - смесь :

KClO_3 , **C** , **S** , соли щелочных и щелочноземельных
металлов

для окраски пламени

Состояние окисления хлора (+6)

Получение :



ClO_3 – молекула с **1** неспаренным электроном
димеризуется :

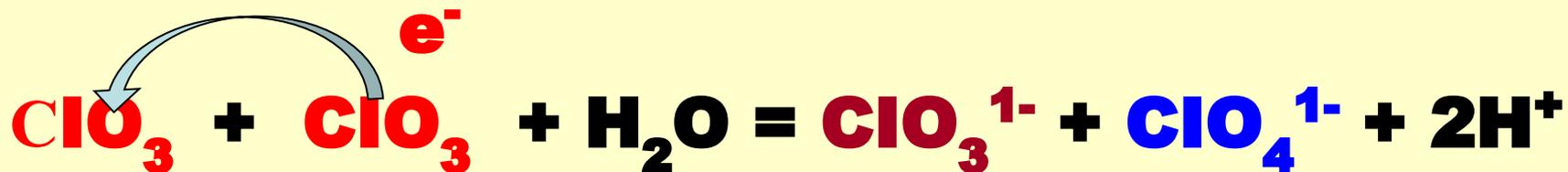


Состояние окисления хлора (+6)

Cl_2O_6 неустойчив :



ClO_3 – смешанный ангидрид :



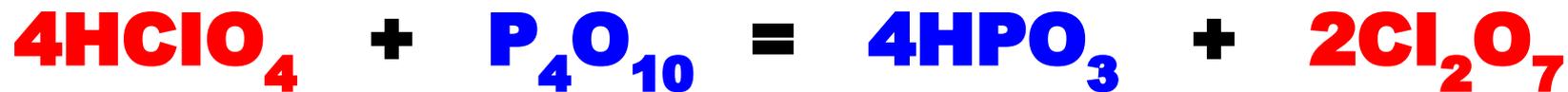
Состояние окисления хлора (+7)



Cl_2O_7 – наиболее устойчивый оксид из всех

кислородсодержащих соединений хлора, но тоже взрывается при нагревании или ударе

Получение :

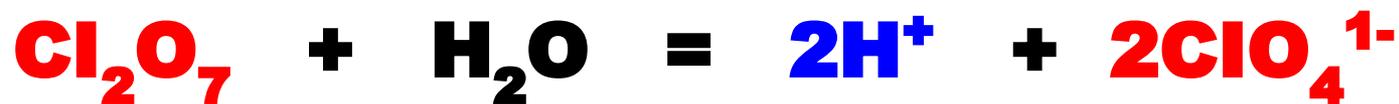


При -10°C Cl_2O_7
превращается в жидкость

Состояние окисления хлора (+7)

Очистку производят
путем перегонки в вакууме

Cl_2O_7 – ангидрид хлорной кислоты HClO_4 :



HClO_4 – самая сильная
минеральная кислота !

Получение HClO_4 и перхлоратов

HClO_4 получают путем электролиза
растворов хлоратов :



Для получения HClO_4 необходимо использовать
электролизер с диафрагмой, т. к. без неё
будет получаться не HClO_4 , а соли перхлораты

Получение **НСlO₄** и перхлоратов

Другой способ :



Кислоту **НСlO₄** выделяют

перегонкой в вакууме

Свойства NClO_4

NClO_4 при нагревании $> 100^\circ\text{C}$
взрывается !!!

NClO_4 безводная бурно
реагирует с органикой,
часто со взрывом !!!

Свойства **HClO_4**

HClO_4 и её соли

менее сильные окислители,

чем **ClO^{1-}** **ClO_2^{1-}** **ClO_3^{1-}** ионы

Однако **при нагревании** реакции с участием

HClO_4 и её солей протекают бурно,

со взрывом

Особенно опасны **перхлораты тяжелых**

металлов, например **AgClO_4 !!!**

Строение перхлорат - иона ClO_4^{1-}

1. $\text{Cl}^{***} 3s^1 3p^3 3d^3$

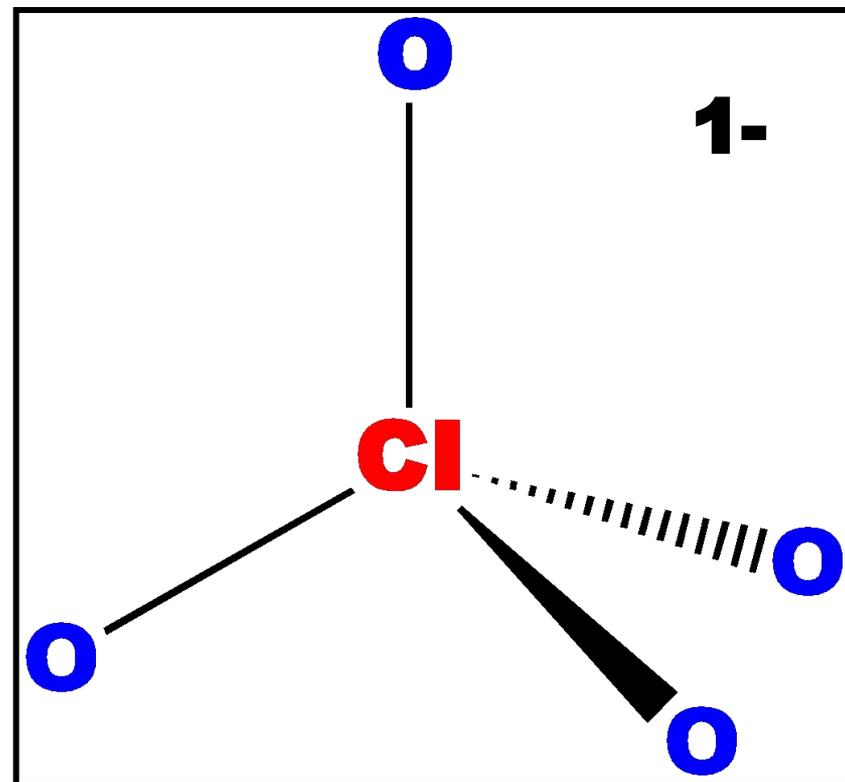
2. $4d$ – СВЯЗИ (3π)

3. sp^3 гибридные

4. тетраэдр

УГОЛ СВЯЗИ

$\text{O} - \text{Cl} - \text{O} \quad 109^\circ$



Сравнение свойств



Сила кислот возрастает :



сильные кислоты

Окислительные свойства увеличиваются :



Сравнение свойств

НСЮ

НСЮ₂

НСЮ₃

НСЮ₄



В ряду слева направо :

увеличивается число σ и π связей ,

растет устойчивость ,

становится более совершенной симметрия :

от уголковой (**СЮ₂¹⁻**) ,

трехгранной пирамиды (**СЮ₃¹⁻**)

до тетраэдра (**СЮ₄¹⁻**)

Сравнение свойств

ИОН	Длина связи, Å^0	Е св., ккал/м	Строение	Угол связи	E^0 , В
ClO^{1-}	1.7	50			1.56
ClO_2^{1-}	1.64	58.5	Угловая	111^0	1.50
ClO_3^{1-}	1.57	58	Трех гранная пирамида	106^0	1.45
ClO_4^{1-}	1.45	87	тетраэдр	109^0	1.38

Агрегатные состояния галогенов Г_2

Молекулы Г_2 неполярные. Между молекулами действуют только дисперсионные силы.

Энергия связи между молекулами

увеличивается от F_2 к J_2 .

Образуются молекулярные жидкости и кристаллы с низкими температурами плавления и кипения:



При 20°C

газ

газ

жидкость

твердое

Агрегатные состояния галогенов Г_2

Галогены **хорошо** растворяются

в неполярных растворителях

(C_6H_6 CCl_4 CHCl_3 и др.)

Растворимость в воде ограниченная,

уменьшается в ряду :



Агрегатные состояния галогенов Γ_2

Чтобы увеличить растворимость

иода в воде

надо молекулу \mathbf{J}_2 поляризовать

электростатическим полем

иодид – иона $\mathbf{:}$



Образуется очень устойчивый

трииодид – ион \mathbf{J}_3^{1-}

Степень окисления (+1)

Соли : гипохлориты гипобромиты гипоиодиты

Кислоты : **HClO** > **HBrO** > **HOI**

хлорноватистая бромноватистая иодноватистая

K_a 10^{-8} 10^{-10} 10^{-13}

Сила кислот уменьшается :



Степень окисления (+1)

НСlO

>

HBrO

>

HIО

хлорноватистая

бромноватистая

иодноватистая

ОЭО :

Cl

>

Br

>

I

Электронная плотность на атомах кислорода

Увеличивается :



Энергия связи O - H увеличивается :



Сила кислот уменьшается :



Окислительная способность уменьшается :



Степень окисления (+5)

Соли :

хлораты

броматы

иодаты

Кислоты :



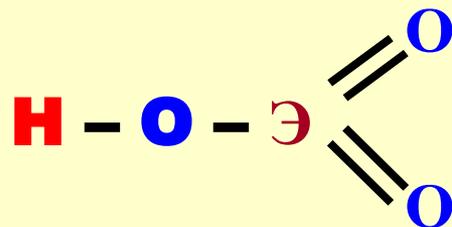
хлорноватая

бромноватая

иодноватая

Все кислоты **сильные**

Сила кислот уменьшается в ряду :



Электронная плотность на атомах **O**

в **HIO₃** > чем в **HClO₃**

Связь **O – H** более прочная, кислота **HIO₃**

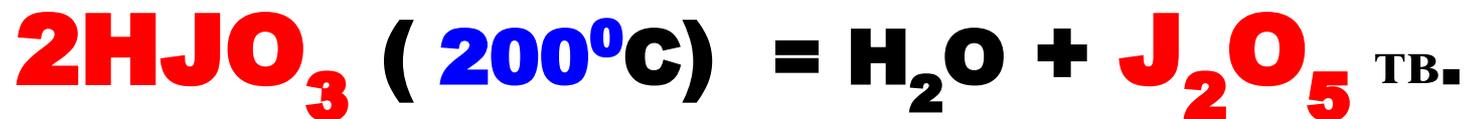
несколько слабее, чем **HClO₃**

Иодноватая кислота HJO_3

Получение :



Термические превращения HJO_3 :



Иодноватая кислота HJO_3

Окислительные свойства HJO_3

и её солей :



$$E^0 = 1.08 \text{ v}$$



$$E^0 = 1.19 \text{ v}$$

Влияние pH на электродные потенциалы и на сдвиг равновесия

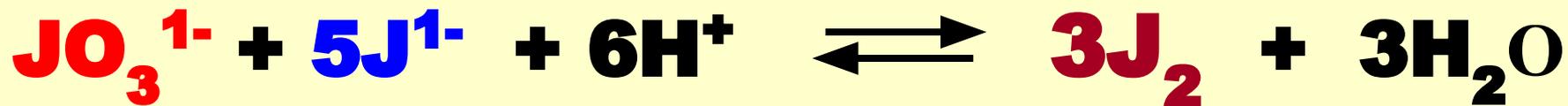


$E^0_{\text{RED}} = 0.54 \text{ v}$ от pH не зависит !



$E^0_{\text{OX}} = 1.19 \text{ v}$ (pH = 0)

Влияние pH на электродные потенциалы и на сдвиг равновесия



Определить K_p при $\text{pH} = 8$

$$E_{\text{OX}} = 1.19 + 0.059 / 5 \log [\text{H}^+]^6 = 0.61\text{v}$$

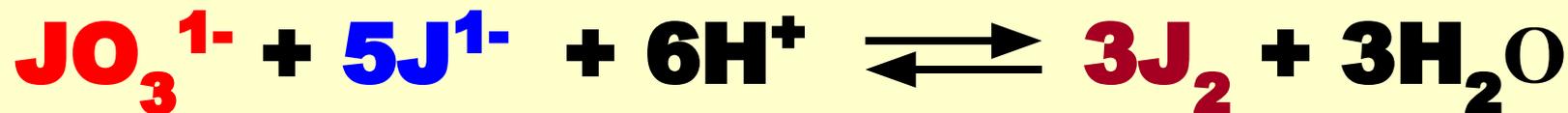
$$E_{\text{ЭЛ-ТА}} = E_{\text{OX}} - E_{\text{RED}} = 0.61 - 0.54 = 0.07\text{ v.}$$

$$\lg K_{\text{РАВН.}} = nE_{\text{ЭЛ-ТА}} / 0.059 =$$

$$= 5 \cdot 0.07 / 0.059 = 5.9$$

$$K_{\text{РАВН.}} = 7.9 \cdot 10^5$$

Влияние pH на электродные потенциалы и на сдвиг равновесия



Определить K_p при pH = 10

$$E_{\text{OX}} = 1.19 + 0.059 / 5 \log [\text{H}^+]^6 = 0.47\text{v}$$

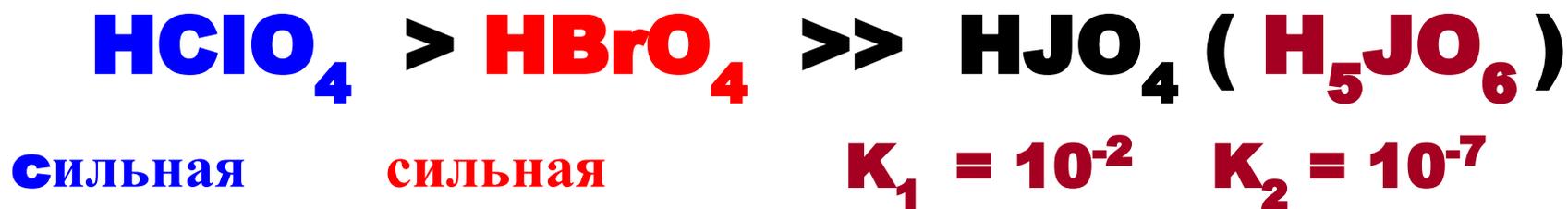
$$E_{\text{ЭЛ-ТА}} = E_{\text{OX}} - E_{\text{RED}} = 0.47 - 0.54 = - 0.07 \text{ v}$$

$$\lg K_{\text{РАВН.}} = nE_{\text{ЭЛ-ТА}} / 0.059 =$$

$$= 5 (- 0.07) / 0.059 = - 5.9$$

$$K_{\text{РАВН.}} = 1.2 \cdot 10^{-6}$$

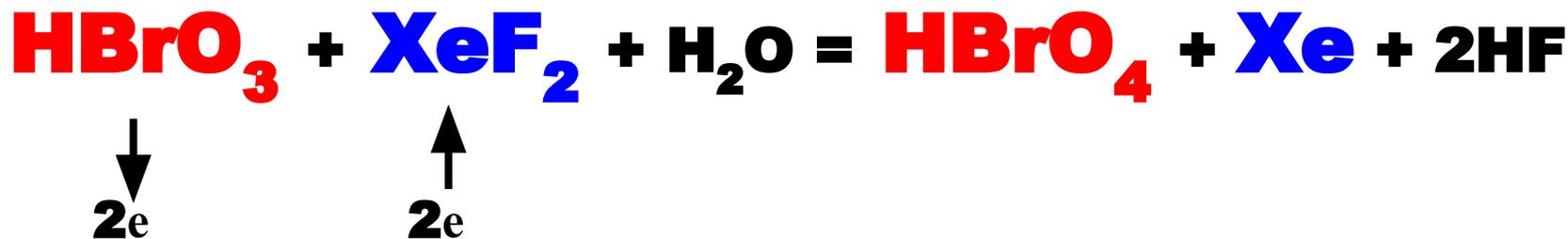
Степень окисления (+7)



HBrO₄ не была получена до **1962** г.

Степень окисления (+7)

С появлением соединений XeF_2 XeF_4
стало возможным получение HBrO_4 :



Растворы HBrO_4 устойчивые

до концентрации 6 м/л

при $>$ концентрациях HBrO_4 разлагается

Иодная кислота HJO_4 (H_5JO_6)

Иодную кислоту получают путем анодного окисления

иодноватой кислоты :



Иодная кислота HJO_4 (H_5JO_6)

Иодная кислота существует в различных формах :

HJO_4 – мета - H_3JO_5 – мезо -

H_5JO_6 – орто - $\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9$ - диодная кислота

Ортоиодная кислота H_5JO_6 ,

в отличие от HClO_4 и HBrO_4 ,

является **слабой кислотой** :

$$K_1 = 10^{-2} \quad K_2 = 10^{-7}$$

Межгалогенные соединения

ClF

ClF₃

ClF₅

ClO₂F

ClO₃F

BrF

BrF₃

BrF₅

JF

JF₃

JF₅

JF₇

BrCl

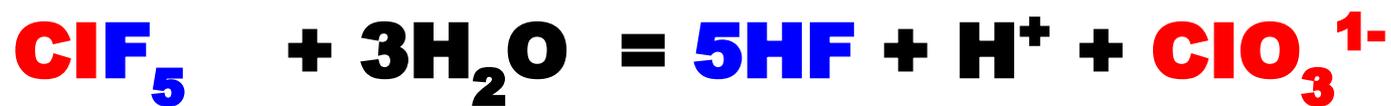
JCl

JCl₃

JBr

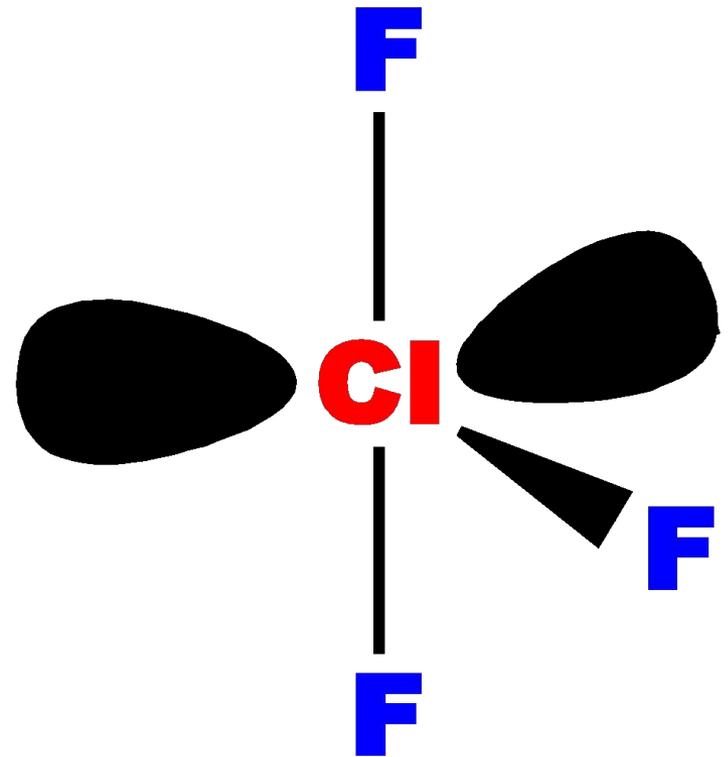
Межгалогенные соединения

Гидролиз межгалогенных соединений :



Строение молекулы **ClF₃**

1. **Cl^{*}** **3s²** **3p²** **3p²** **3d¹**
2. **3σ** СВЯЗИ
3. **sp³d** гибридные
4. **T** - образная



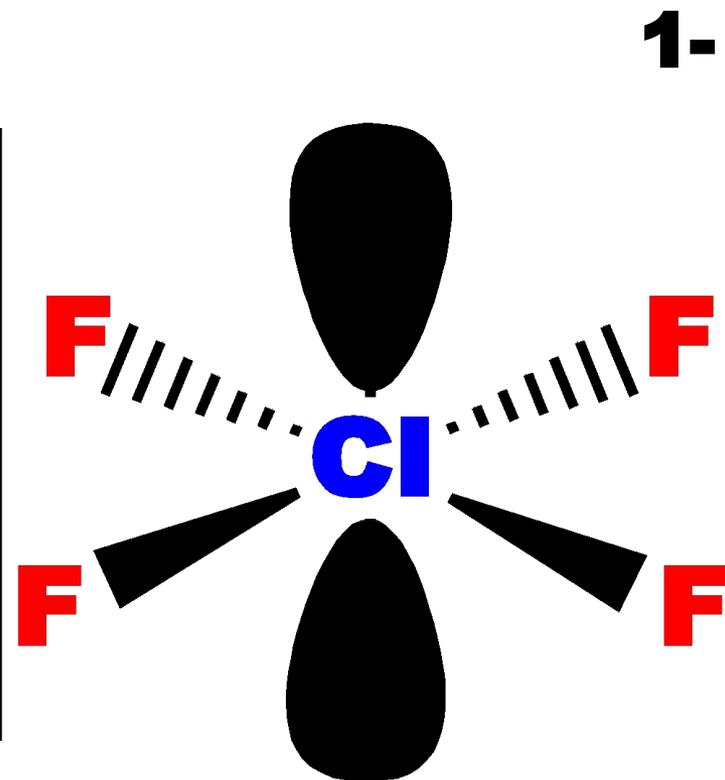
Строение иона ClF_4^{1-}

1. Cl^* $3s^2 3p^2 3p^2 3d^1 3d^0$

2. 4σ СВЯЗИ

3. sp^3d^2 гибридные

4. квадрат



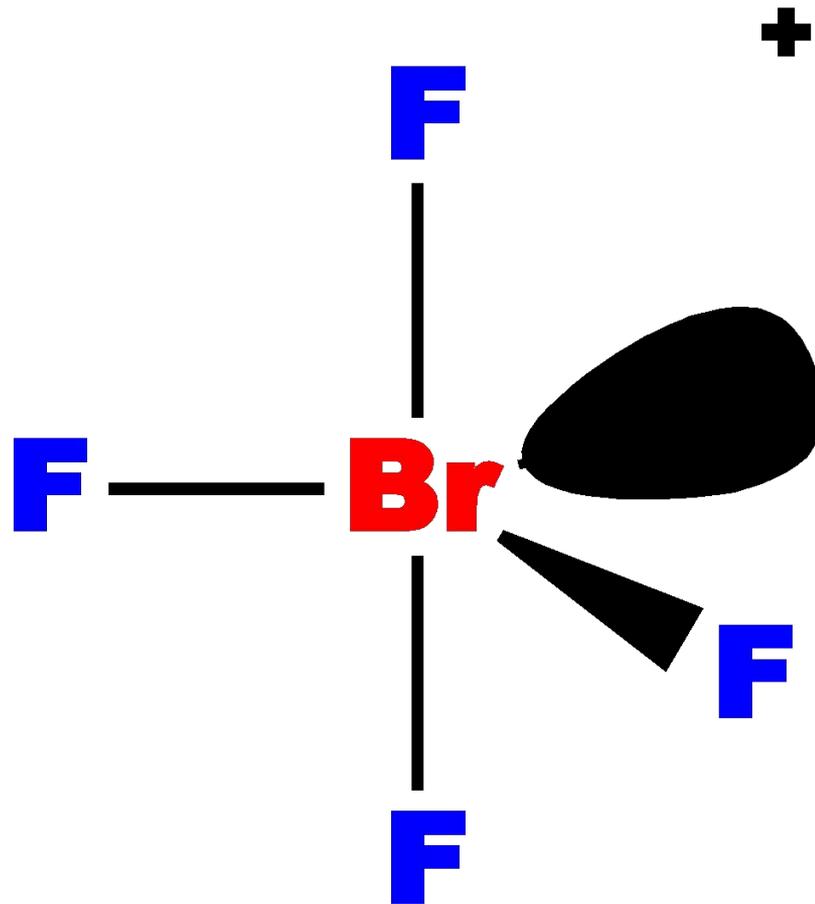
Строение иона BrF_4^+

1. $\text{Br}^{+*} 4s^2 4p^3 4d^1$

2. 4σ СВЯЗИ

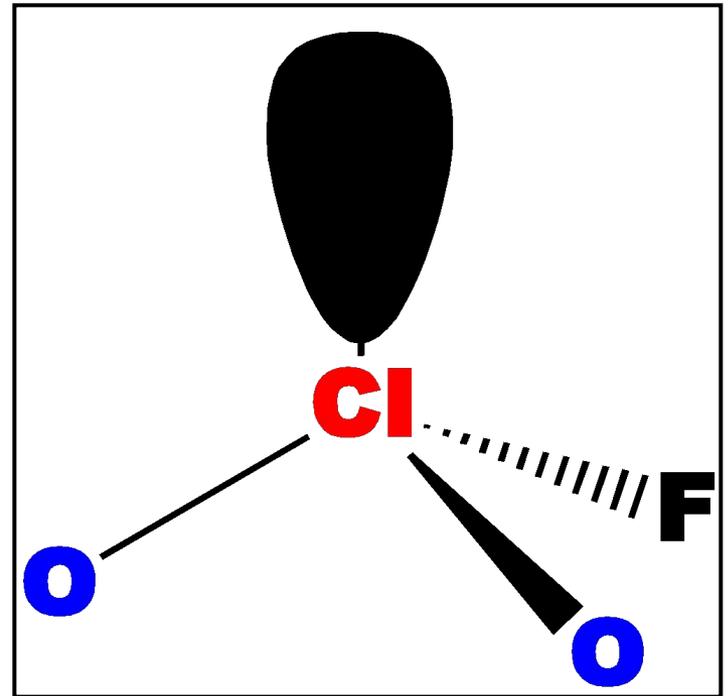
3. sp^3d гибридные

4. дисфеноид



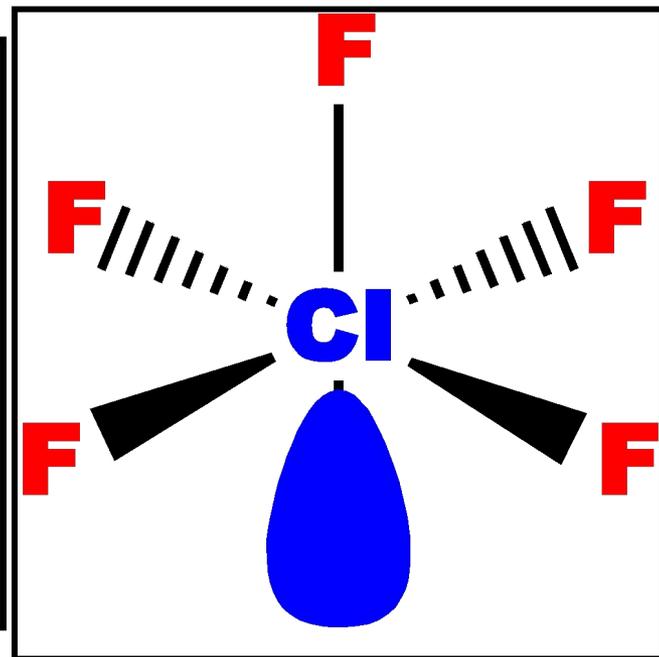
Строение молекулы ClO_2F

1. Cl^{**} $3s^2 3p^3 3d^2$
2. $3d$ СВЯЗИ (2π)
3. sp^3 гибридные
4. Трехгранная пирамида



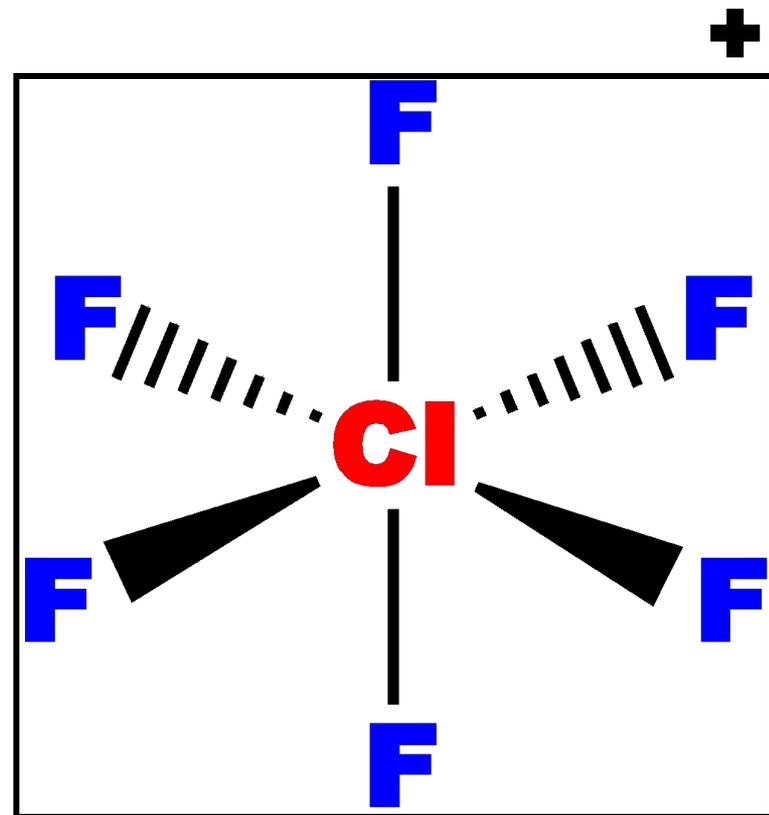
Строение молекулы **ClF₅**

1. **Cl^{**} 3s² 3p³ 3d²**
2. **5σ** связей
3. **sp³d²** гибридные
4. **тетрагональная пирамида**



Строение иона ClF_6^+

1. $\text{Cl}^{+***} 3s^1 3p^3 3d^2$
2. 6σ связей
3. sp^3d^2 гибридные
4. октаэдр



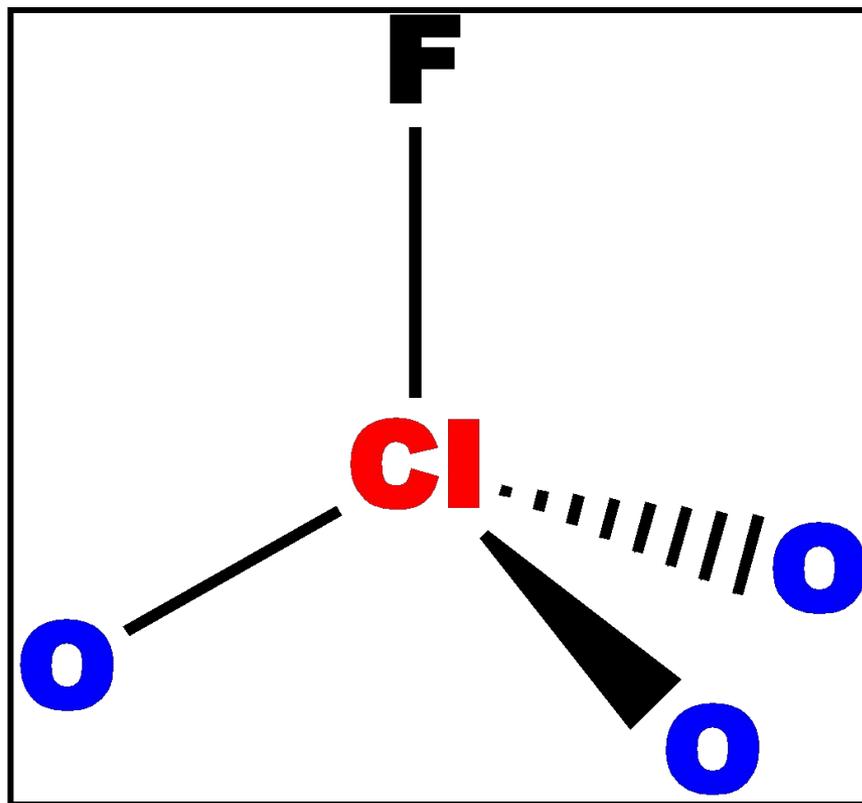
Строение молекулы ClO_3F

1. $\text{Cl}^{***} 3s^1 3p^3 3d^3$

2. 4σ связи (3π)

3. sp^3 гибридные

1. тетраэдр



Строение молекулы JF_7

1. $\text{J}^{***} 5s^1 5p^3 5d^3$
2. 7σ связей
3. sp^3d^3 гибридные
4. пентагональная бипирамида

