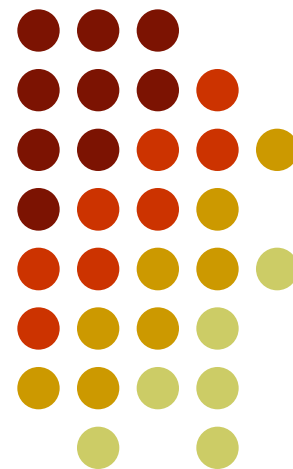


Химия элементов.

P-элементы 7-8 групп





ЭЛЕМЕНТЫ VII А ГРУППЫ.

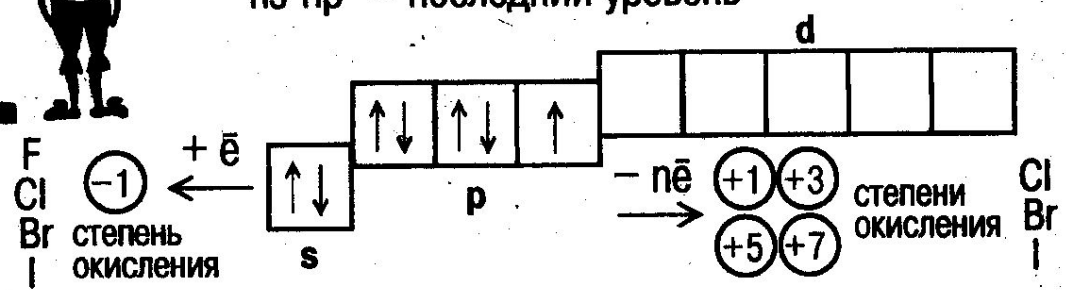
Галогены

F, Cl, Br, I



Общая характеристика элементов

ns^2np^5 – последний уровень



- увеличение атомного номера
- уменьшается прочность связи между атомами в простом веществе
- повышается плотность, t кипения и плавления
- уменьшается реакционная способность
- растет сродство к O_2
- падает сродство к H_2
- растет сила галогеноводородных кислот

F – трудно сжижающийся газ
Cl – легко сжижающийся газ
Br – жидкость
I – твердое вещество

типичные неметаллы

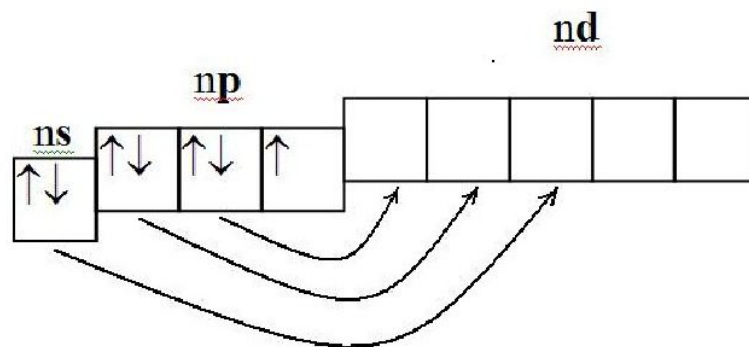
Предыдущий элемент вытесняет последующий из его солей и кислот.

Свойства элементов



	F	Cl	Br	I
Ат. Номер	9	17	35	53
Эл. Конф.	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радиус (пм)	71	99	114	133

Все галогены, кроме фтора,
могут использовать при образовании химических связей
d-орбитали



С.О.	-1,0	-1,0,1,3,(4),5,(6),7	-1,0,1,3,5,(7)	-1,0,(1),3,5,7
------	------	----------------------	----------------	----------------



Молекулярные галогены

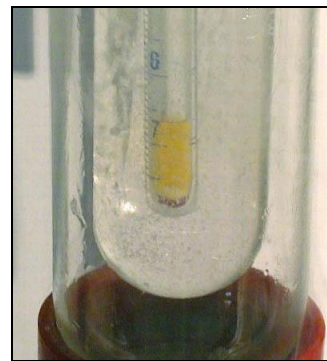
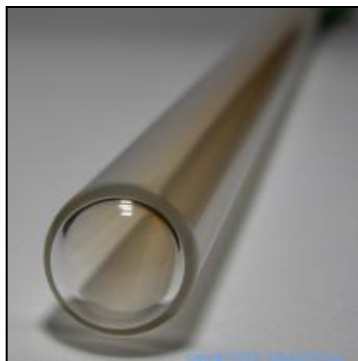
	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Т.кип. (°C)	-188.1	-34.0	59.5	192.8 (субл.)
Т.пл. (°C)	-219.6	-101.0	-7.2	—
Внешний вид при н.у.	бледно-желтый газ	желто-зеленый газ	бурая жидкость	черные кристаллы
ΔH^0 дисс., кДж/моль	158.8	242.6	192.8	151.1
$E^0 (X_2/X^-)$, В	2.869	1.358	1.065	0.535



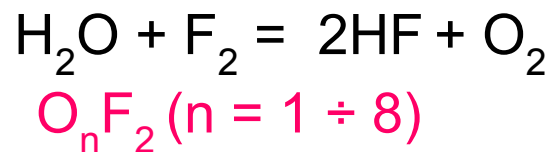
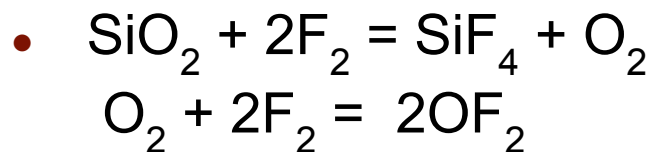
Химические свойства галогенов

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

Фтор F_2



- $\text{Э} + F_2 \rightarrow \text{Э}^{+v}F_v^{-l}$ (v - высшая возможная степень окисления;
Э – все, кроме He, Ne, Ar, N_2 , O_2)



Хлор (20°C), бром (20°C), иод (40°C)



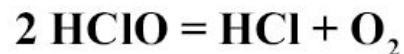
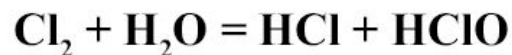
$5 \text{Cl}_2 + 2 \text{Sb} = 2 \text{SbCl}_5$ реакция идет без нагревания

$5 \text{Cl}_2 + 2 \text{P} = 2 \text{PCl}_5$ реакция начинается самопроизвольно

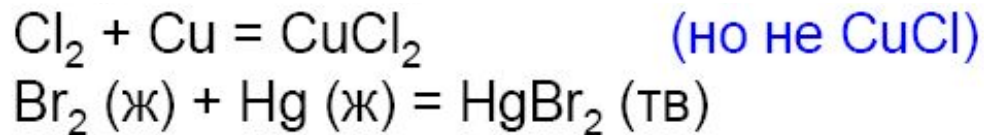
$3 \text{Br}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlBr}_3$ реакция начинается самопроизвольно

$3 \text{I}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlI}_3$ реакция начинается в присутствии воды

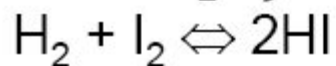
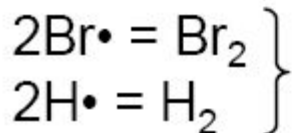
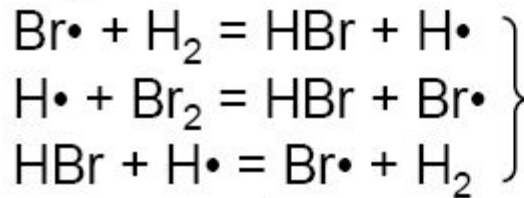
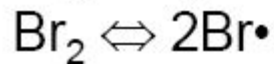
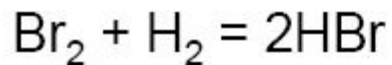
Галогены, кроме фтора, при взаимодействии с водой диспропорционируют:



Взаимодействие с металлами



Взаимодействие с водородом



цепная реакция
инициация

развитие

рекомбинация

обратимая реакция

Особенности астата

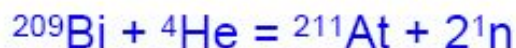


1 2 13 14 15 16 17 18

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

Астат

имеет порядковый номер 85,
не имеет стабильных изотопов,
почти не встречается в природе,
мало изучен химически

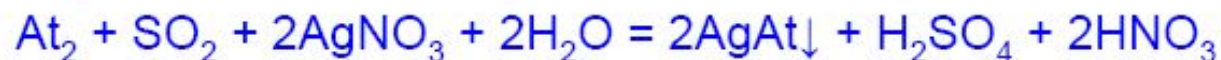


получение

Наиболее устойчивый изотоп ${}_{85}^{211}\text{At}$, $t_{1/2} = 8$ часов, 6 минут

Свойства:

At_2 менее летуч, чем I_2



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



Галогенводороды

В с.о.-1 галогены образуют галогенводороды и галогениды

HF, HCl, HBr, HI

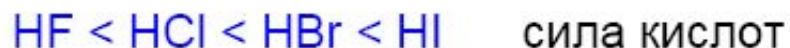
полярные молекулы

	HF	HCl	HBr	HI
Т.пл., °C	-83.5	-114.2	-86.9	-51.0
Т.кип., °C	19.5	-85.1	-67.1	-35.1
d(H-X), pm	92	127.5	141.5	161
E _{св} , кДж/моль	570	432	366	298
μ, D	1.83	1.11	0.83	0.45
Раств. в воде л HX в 1л H ₂ O	∞	450	600	425
pKa	2.95	-9	-11.2	-12.4



Свойства кислот HX

1. Сильные кислоты



Причина: уменьшение $E_{\text{св}}$ в ряду $\text{HF} \rightarrow \text{HI} \Rightarrow$

уменьшение электростатического взаимодействия H_3O^+ и $\text{X}^- \Rightarrow$
увеличение способности к диссоциации

2. Восстановители (кроме HF)



3. Образование азеотропных смесей с водой

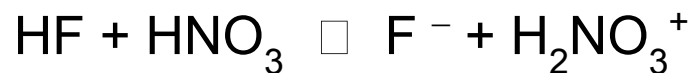
	HF	HCl	HBr	HI
Т.кип, °С (p = 1 атм)	112	108.6	124.3	126.7
C _{HX} , мас.%	38	20.2	47.6	56.7

Соединения фтора. Фтороводород

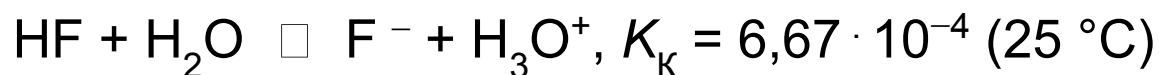


Фтороводород HF : $(\text{HF})_n$
т.кип. +19,5 °С, неограниченно
растворим в воде

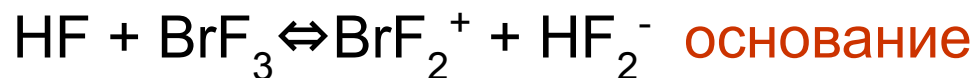
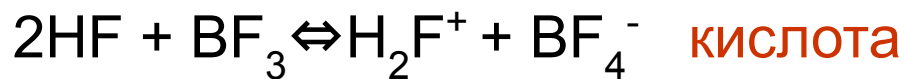
Протонодонорные свойства:



В водном р-ре – слабая кислота:



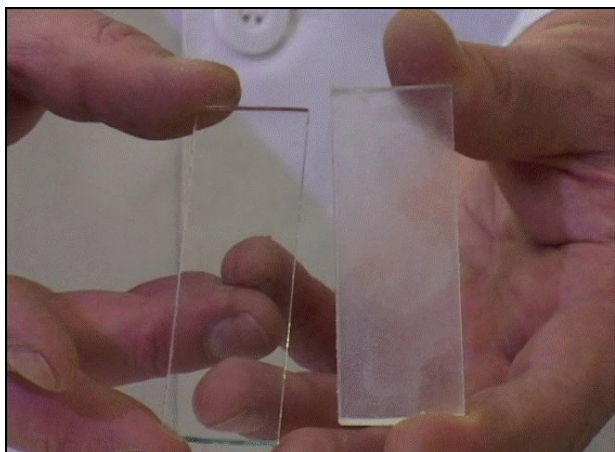
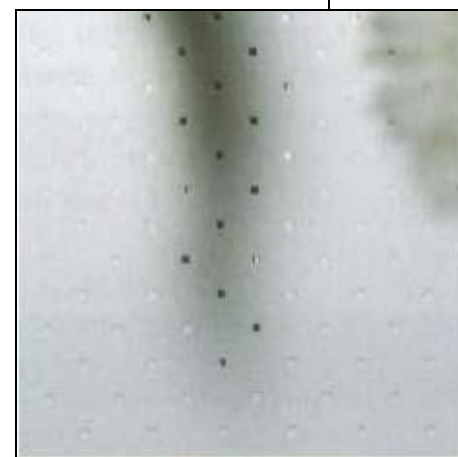
Жидкий HF –растворитель



Фтороводород



- $\text{SiO}_2 + 4\text{HF}(\text{г}) = \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
(травление стекла)
- $\text{SiO}_2 + 6\text{HF}(\text{изб.}) =$
 $=\text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$





Кислородные соединения галогенов

Оксиды фтора → фториды кислорода



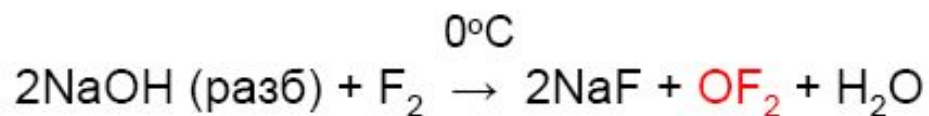
Т.пл. $-223.8\text{ }^\circ\text{C}$

Т.кип. $-145.3\text{ }^\circ\text{C}$

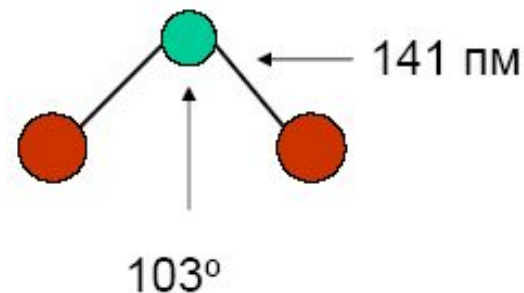
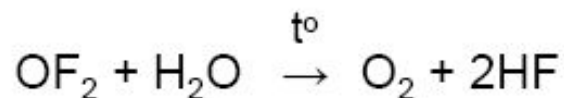
Т.разл. $+201\text{ }^\circ\text{C}$



Разлагаются ниже $0\text{ }^\circ\text{C}$



Сильнейший фторокислитель !



Обзор оксидов Cl, Br, I



с.о.

+1

+2

+3

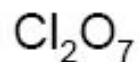
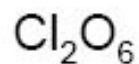
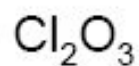
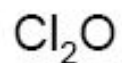
+4

+5

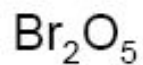
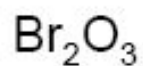
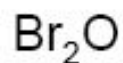
+6

+7

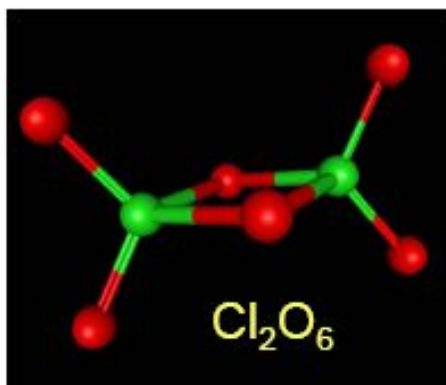
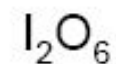
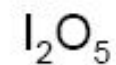
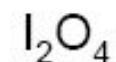
Cl



Br



I



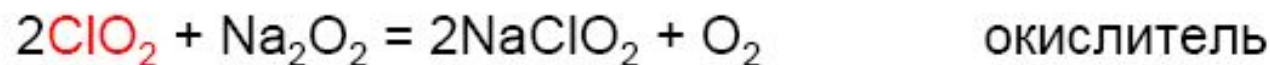
Оксиды хлора

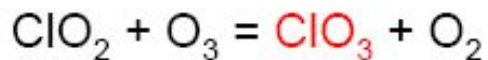


	Cl_2O	ClO_2	Cl_2O_6	Cl_2O_7
С.о.	+1	+4	+6	+7
Т.пл., °C	-120.6	-59	3.5	-91.5
Т.кип., °C	2	11	203	81
Внешний вид	желто-коричн. газ	желто-зеленый газ	красная жидкость	бесцв. жидкость



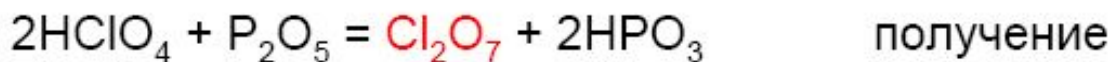
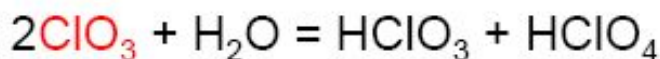
ангидрид





Димерен в жидкой фазе

Очень сильный окислитель, но легко диспропорционирует



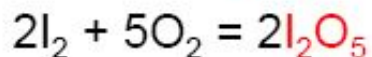
Очень взрывоопасен !



«Пентаоксид» йода

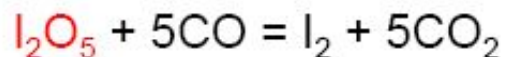


ангидрид

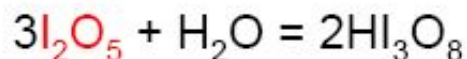


$$\Delta_f H^0_{298} = -158.1 \text{ кДж/моль}$$

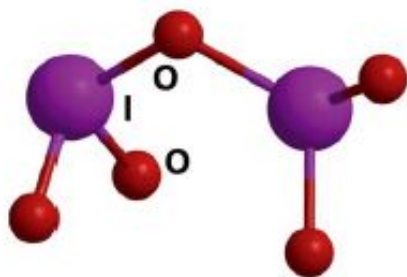
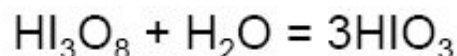
Единственный термодинамически стабильный оксид галогена, но:
реакция обратима, I_2O_5 разлагается при $350^\circ C$



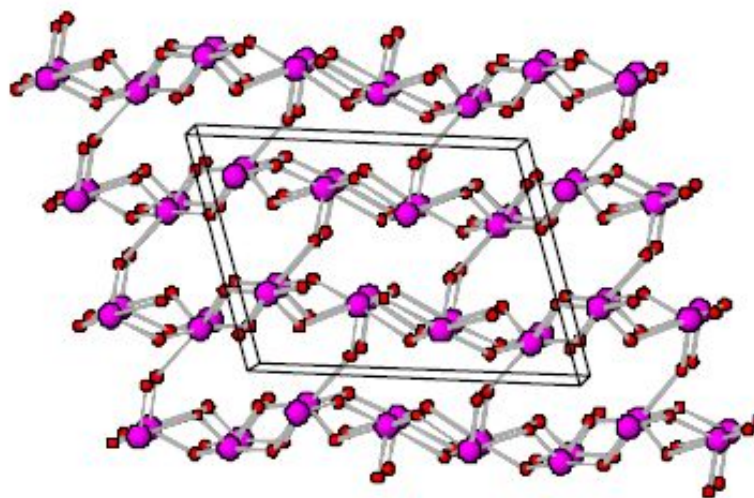
окислитель



гигроскопичен



13 I_2O_5



Reaction 14-11
James A. McInnes, Department of Chemistry, University of Toronto
© 2004 by S. A. McInnes, J. A. McInnes, T. C. Overton, J. F. Mackay, R. T. Miles, and J. A. McInnes

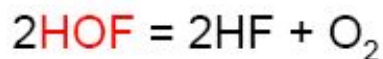
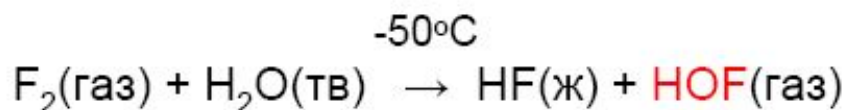


Кислородные кислоты галогенов

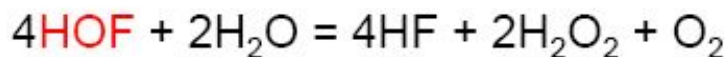
1. Общие сведения (обзор кислот)

с.о.	F	Cl	Br	I
-1	HO $\overset{\text{F}}$			
+1		HOCl	HOBr	HOI
+3		HOClO ₂		
+5		HOClO ₃	HOBrO ₃	HOIO ₃
+7		HOClO ₄	(HOBrO ₄)	HO ₅ IO ₆

2. Фторноватистая кислота



неустойчива при н.у.



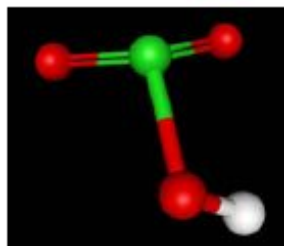
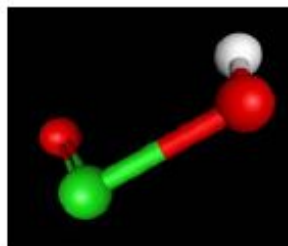
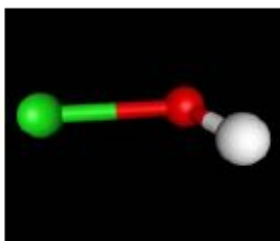
разложение воды



Кислородные кислоты Cl, Br, I

	Cl	Br	I
+1	HOCl $\text{pKa} = 4.53$ хлорноватистая гипхлориты	HOBr $\text{pKa} = 8.69$	HOI $\text{pKa} = 10.64$ $\text{pKb} = 10.1$
+3	HClO_2 $\text{pKa} = 2$ хлористая хлориты		
+5	HClO_3 $\text{pKa} = -1.2$ хлорноватая хлораты	HBrO_3 $\text{pKa} = 0.7$	HIO_3 $\text{pKa} = 0.8$
+7	HClO_4 $\text{pKa} = -10$ хлорная перхлораты	HBrO_4 $\text{pKa} = ?$	H_5IO_6 $\text{pKa}_1 = 3.3$ ортоиодная

Сравнение силы кислот



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

Ослабление связи O-H

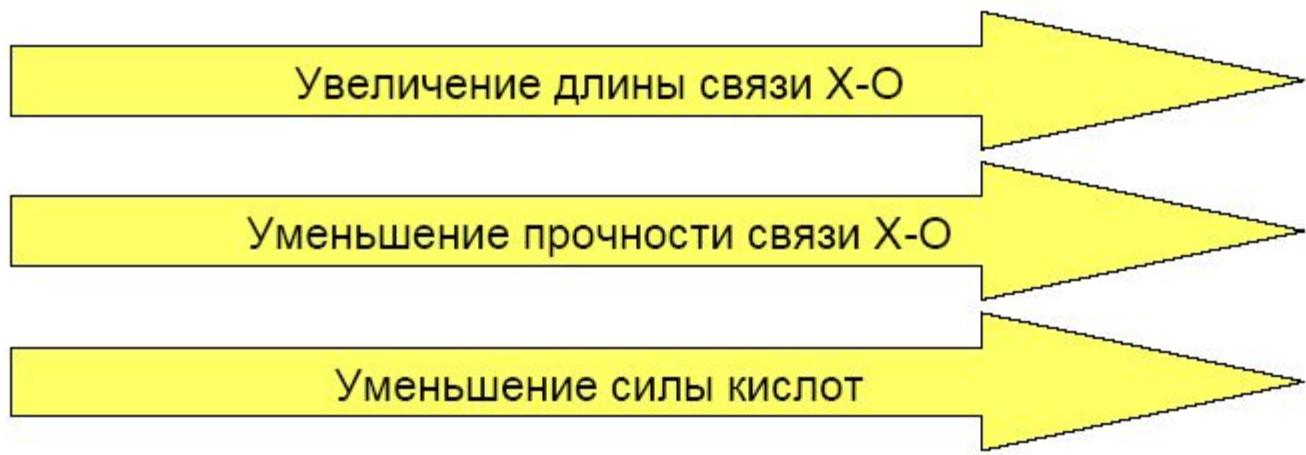
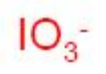
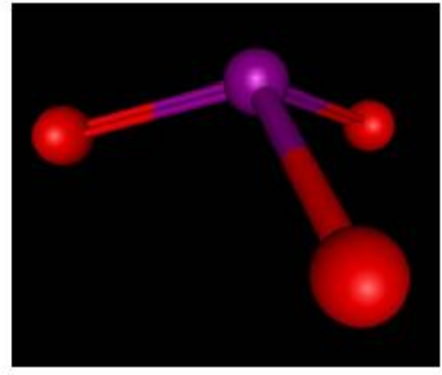
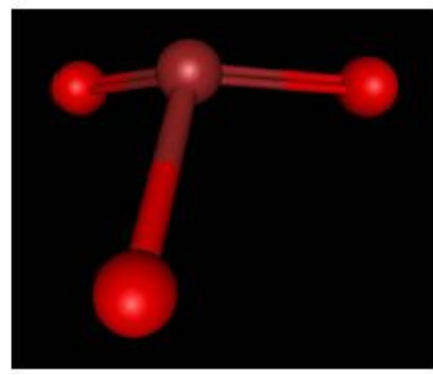
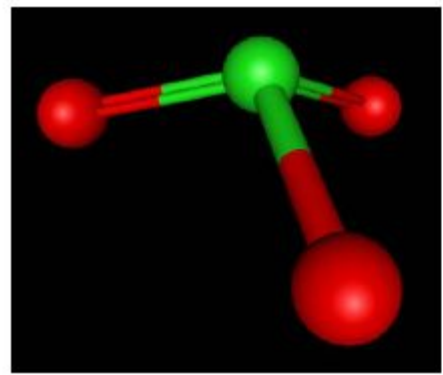
Увеличение силы и устойчивости кислот

Уменьшение окислительной активности

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



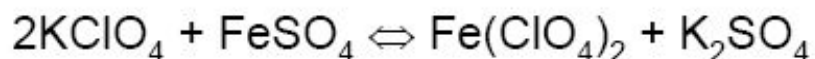
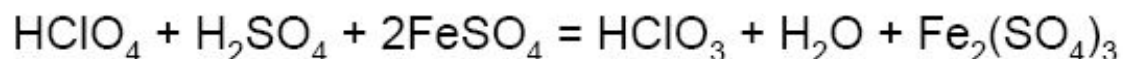
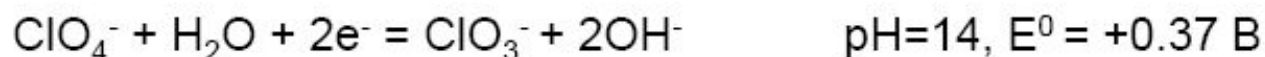
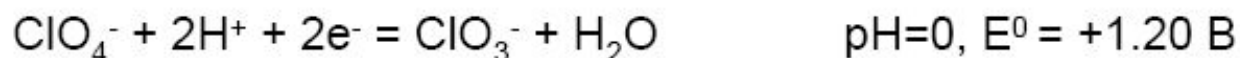
Сравнение силы кислот





Red/Ox способность кислот и оснований

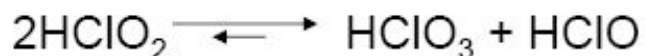
Все кислоты более сильные окислители, чем их соли



При pH=0 X^+ и Cl^{3+} склонны к диспропорционированию

при pH=14 диспропорционируют X_2

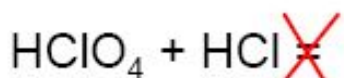
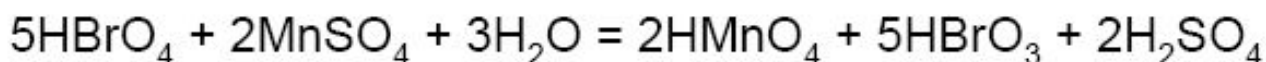
самая устойчивая с.о. +5





Red/Ox способность кислот и оснований

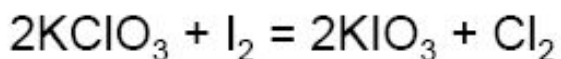
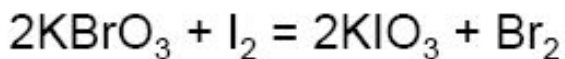
В с.о. +7 производные брома самые сильные окислители
и при pH=0, и при pH=14



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

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

$\text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I}$





Содержание галогенов в организме человека и в земной коре				
	F	Cl	Br	I
В организме человека, % по массе	$10^{-5}\%$	0,15	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$
В земной коре, % по массе	$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,013	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$



Инсектицид ДДТ:

1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4хлорфенил) этан $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CHCCl}_3$

Наиболее эффективное средство против малярийных комаров, вшей и иксодовых (энцефалитных) клещей.

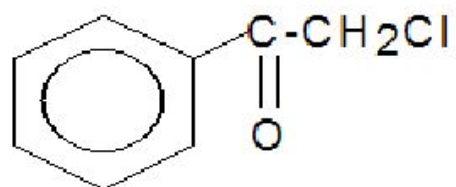
В 1948 г. Пауль Мюллер получил за открытие ДДТ (1939 г.) Нобелевскую премию (физиология и медицина).

Накопление ДДТ в пищевых цепях (озеро Мичиган)

Донный ил, мг/кг	0,014 (1)
Донные ракообразные, мг/кг	0,41 (29)
Рыбы, мг/кг	3-6 (215-430)
Чайки, питающиеся рыбой, мг/кг	24 (1700)

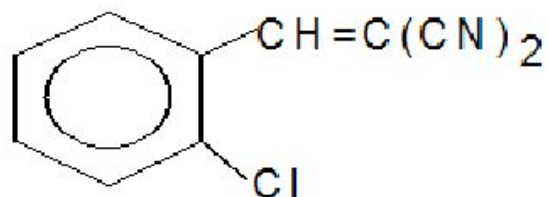


Раздражающие ОВ



Хлорацетофенон (“Черемуха”)

Минимальная раздражающая концентрация в воздухе 0,0005 мг/л



2-хлорбензилиденмалондинитрил (CS)

Минимальная раздражающая концентрация в воздухе 0,001 мг/л



Фосген COCl_2

Смертельная концентрация фосгена в воздухе – свыше 0,02 мг/л
В течение первой мировой войны произведено 150000 т фосгена;
около 80% погибших от отравляющих веществ за 1915-1918 гг.
(до 80000 человек) были отравлены именно фосгеном

$(\text{CH}_2\text{ClCH}_2)_2\text{S}$

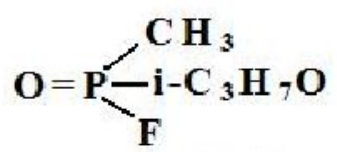
Иприт (2,2'-дихлордиэтилсульфид)

При попадании на кожу свыше 0,01 мг возникают волдыри;
смертельная концентрация в воздухе 0,03 мг/л;
смертельная доза через кожу – 50 мг/кг массы тела.

$\text{ClCH}=\text{CH}-\text{AsCl}_2$

Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин)

Волдыри на коже образуются при попадании свыше 0,1 мг;
смертельная концентрация в воздухе 0,05 мг/л;
смертельная доза через кожу – 20 мг/кг массы тела



Зарин – изопропиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты (1938).

Смертельная доза при попадании на кожу - 24 мг/кг массы тела.

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ



	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Эл. конфигурация	$1s^2$	ns^2np^6				
I_1 , эВ	24.6	21.6	15.8	14.0	12.1	10.8

Значения I_1 слишком велики, чтобы затраты энергии на образование катиона Э^+ были компенсированы энергией, выделяющейся при образовании обычной химической связи ($\approx 4-9$ эВ).

Образование катионов инертных газов возможно в условиях физического эксперимента (Электрический разряд, ускоритель, ядерная реакция).

Например: α -частица - ${}^4_2\text{He}^{2+}$



Соединения включения – клатраты

(*clatratus* - греч. закрытый решеткой)

**Построены по принципу гость -
ХОЗЯИН.**

Хозяин (вода тв., фенол, гидрохинон и др.) -
соединение, в кристаллической решетки
которого имеются полости, подходящие по
размеру для "гостей" - атомов инертных
газов.

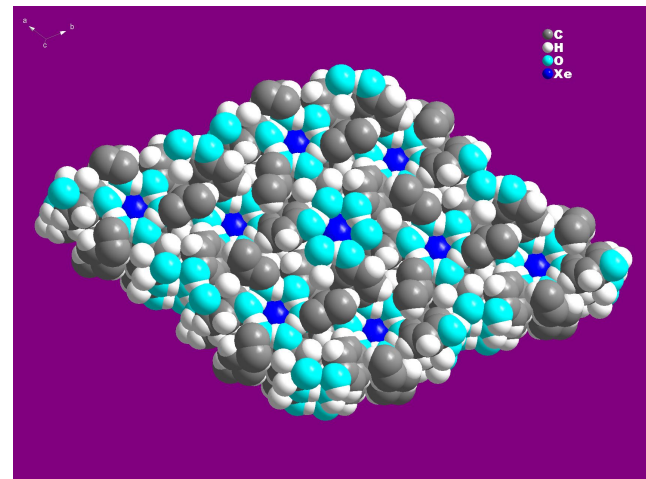
КЛАТРАТЫ



Первые клатраты были получены в 1896 г. французским ученым **Вийяром**.

Замораживая воду в присутствии Ar, он получил соединения состава $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- Позднее **Б.А. Никитиным** были получены: $\text{Э} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для $\text{Э} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ и Rn.
- А также: $\text{Ar}(\text{Kr}) \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Xe} \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$



Соединения с ковалентными связями Хе–Э



Способность инертных газов к образованию химических соединений открыта сравнительно недавно.

В настоящее время лучше изучена химия ксенона (**Xe**), хуже криптона (**Kr**) и радона (**Rn**).

Kr - более инертен по сравнению с ксеноном,

Rn - радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{222}Rn имеет период полураспада - 3.825 дней.

Соединения ксенона



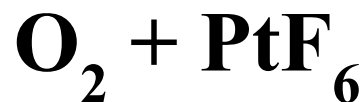
Ксенон - первый разрушил миф о химической инертности благородных газов.

Первые соединения получены

Нилом Бартлеттом (Nil Bartlett) в 1962 году

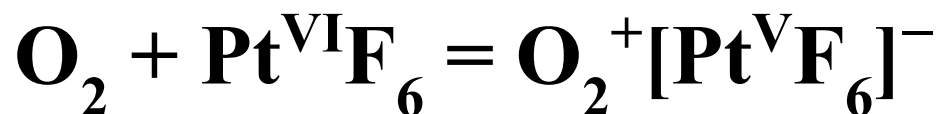


Изучая реакцию



Бартлетт установил, что в ней образуется соль катиона диоксигенила

O_2^+ :



диоксигенилгексафтороплатинат(V)

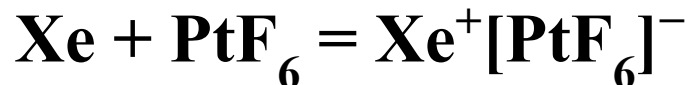
Соединения ксенона



Далее он обратил внимание на то, что потенциал ионизации дикислорода и ксенона очень близки по значению:

$I(\text{O}_2) = 12.2 \text{ эВ}$ $I(\text{Xe}) = 12.1 \text{ эВ}$

Вместо кислорода в реакцию был введен ксенон:



Xe - бесцв. газ

PtF₆ - темно-красный газ

Xe[PtF₆] - желтый порошок

Это было первое сенсационное сообщение о соединениях ксенона.

Фториды ксенона



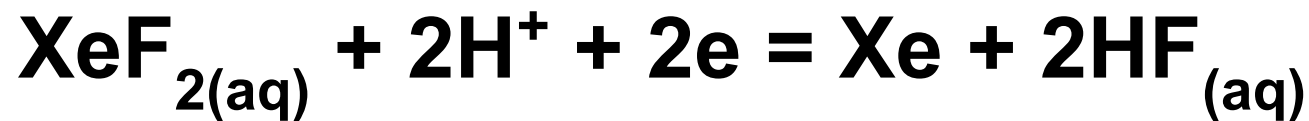
На сегодняшний день известны:

XeF_2	XeF_4	XeF_6	XeF_8	Xe_2F_{10}
бесцветные кристаллы			только упоминается о существовании	
$T_{\text{пл}} = 129$	117	49.6 °C		
линейная	квадрат	XeF_5^+F^-		

Химические свойства фторидов ксенона

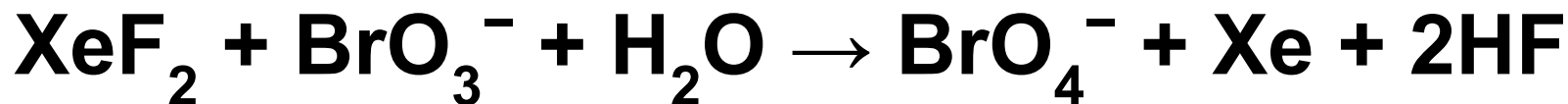


Окислительные свойства: **сильные окислители**



$$E_{\circ} = + 2.64 \text{ V}$$

при комнатной температуре



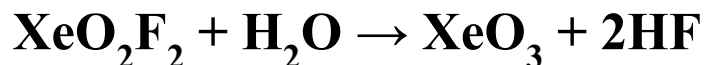
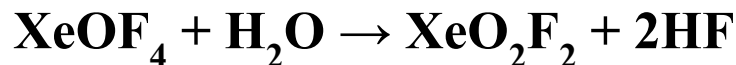
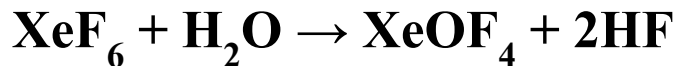
Взаимодействие с водой



чрезвычайно чувствителен даже к следам воды (например, в воздухе), требуется тщательная защита). Протекает гидролиз, который сопровождается диспропорционированием:



также очень чувствителен к влаге, но гидролизуется ступенчато без изменения степени окисления:



Комплексообразование



$\text{XeF}_6 + \text{CsF} \rightarrow \text{Cs}[\text{XeF}_7]$ - бесцв. крист.,
разлагаются при $\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$

$\text{XeF}_6 + 2\text{CsF} \rightarrow \text{Cs}_2[\text{XeF}_8]$ - желтые
кристаллы, устойчивы при температуре
выше $400\text{ }^\circ\text{C}$

Кислородные соединения ксенона



Известные соли:



перксенат конц.

XeO_4 - летучий, неустойчивый, взрывчатый

Соединения криптона



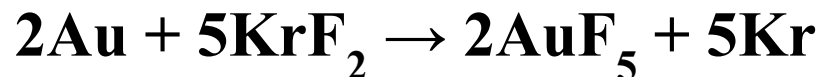
Соединения криптона менее устойчивы, чем ксенона, например:

XeF₂ - термод. стабилен ($\Delta H_f^0 = -105 \text{ кДж / моль}$).

KrF₂ - термод. нестабилен ($\Delta H_f^0 = +63 \text{ кДж / моль}$).

KrF₂ медленно разлагается при комнатной температуре.

KrF₂ является сильным окислителем:

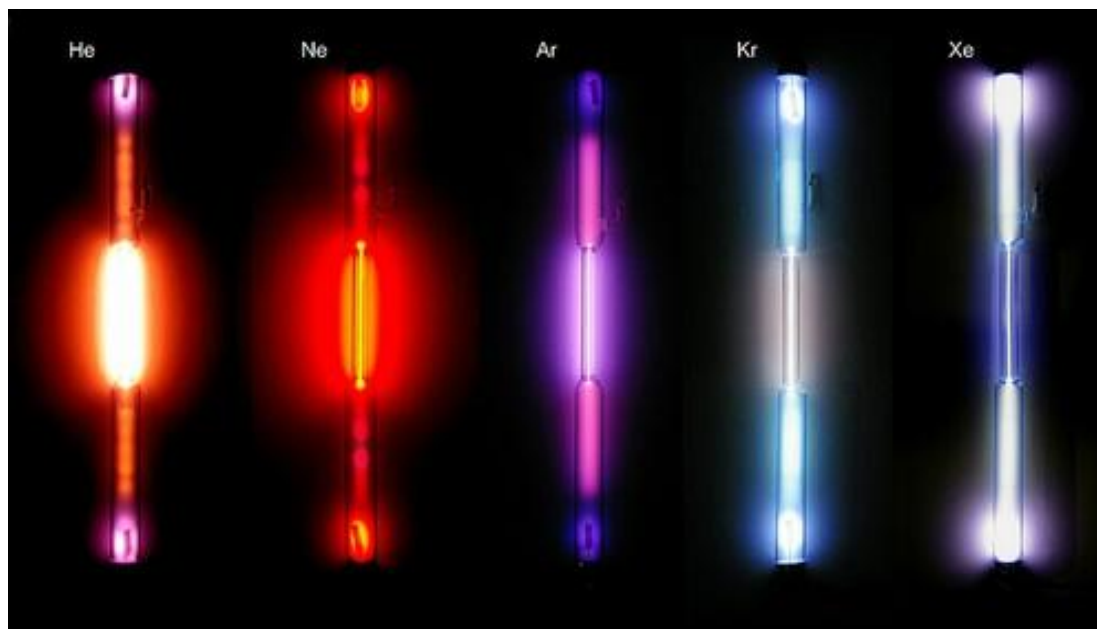


газоразрядные лампы, лазеры.



Цвета:

Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Цвет	желтое	красное	голубое	лиловато-зеленое	фиолет.



гелий-кислородные дыхательные

смеси для подводников

(гелий в отличие от азота практически не растворяется в плазме крови и не дает кессонной болезни)





СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ