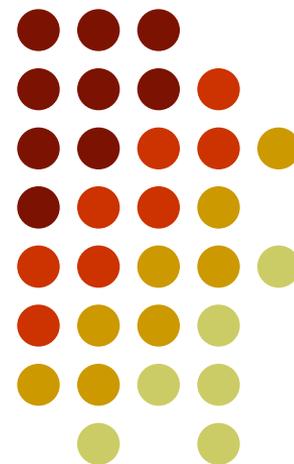


# Химия элементов.

## P-элементы 7-8 групп

---

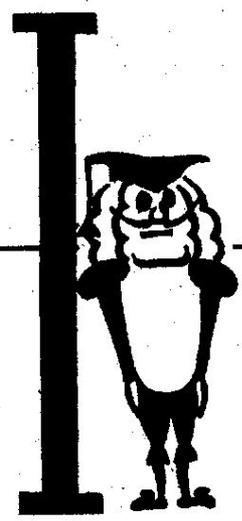




# ЭЛЕМЕНТЫ VII А ГРУППЫ.

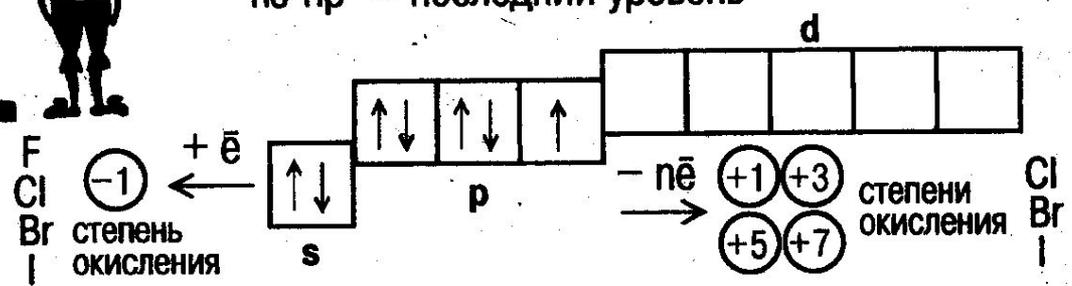
## Галогены

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

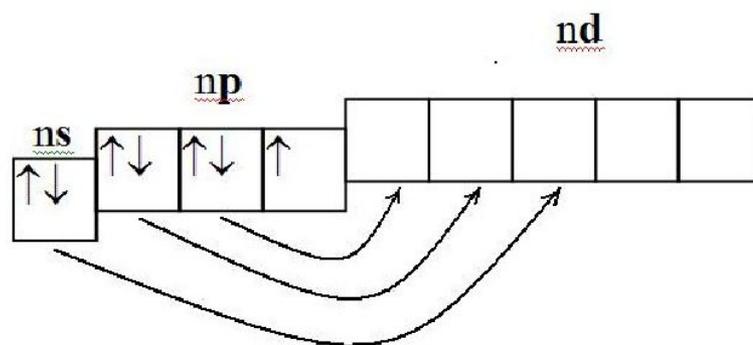
*Предыдущий элемент вытесняет последующий из его солей и кислот.*

# 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

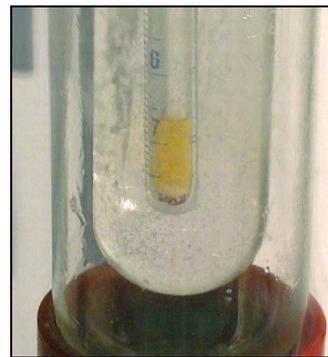
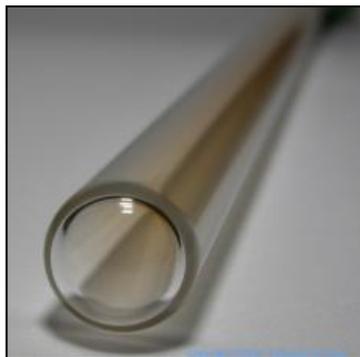
	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
Т.кип. (°C)	-188.1	-34.0	59.5	192.8 (субл.)
Т.пл. (°C)	-219.6	-101.0	-7.2	—
Внешний вид при н.у.	бледно-желтый газ	желто-зеленый газ	бурая жидкость	черные кристаллы
$\Delta H^0$ дисс., кДж/моль	158.8	242.6	192.8	151.1
$E^0 (X_2/X^-)$ , В	2.869	1.358	1.065	0.535



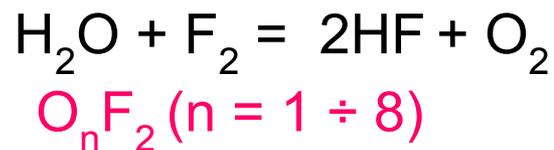
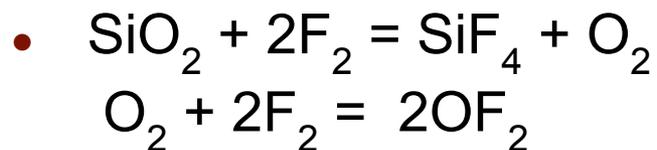
# Химические свойства галогенов

	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
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)



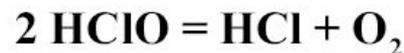
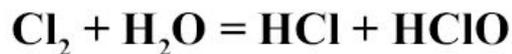
**$5 \text{Cl}_2 + 2 \text{Sb} = 2 \text{SbCl}_5$**  реакция идет без нагревания

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

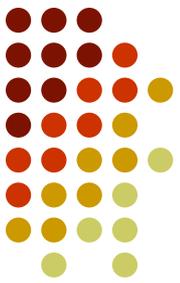
**$3 \text{Br}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlBr}_3$**  реакция начинается самопроизвольно

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

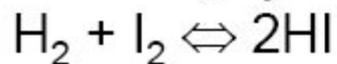
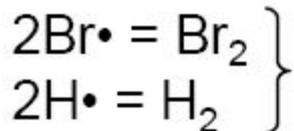
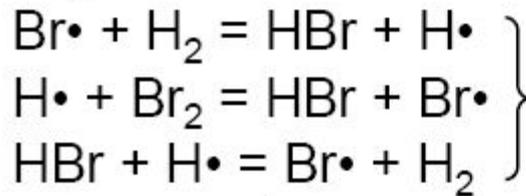
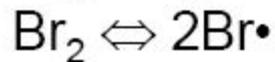
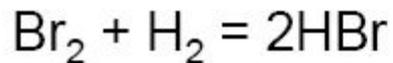
Галогены, кроме фтора, при взаимодействии с водой диспропорционируют:



## Взаимодействие с металлами



## Взаимодействие с водородом



цепная реакция  
инициация

развитие

рекомбинация

обратимая реакция

# Особенности астата

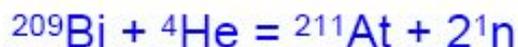


1 2 13 14 15 16 17 18

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

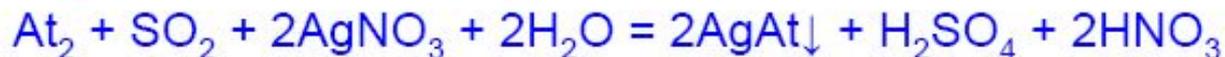


получение

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

## Свойства:

$\text{At}_2$  менее летуч, чем  $\text{I}_2$



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



# Галогенводороды

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

HF, HCl, HBr, HI

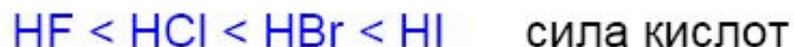
полярные молекулы

	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 <sub>св</sub> , кДж/моль	570	432	366	298
μ, D	1.83	1.11	0.83	0.45
Раств. в воде л HX в 1л H <sub>2</sub> O	∞	450	600	425
pKa	2.95	-9	-11.2	-12.4



# Свойства кислот HX

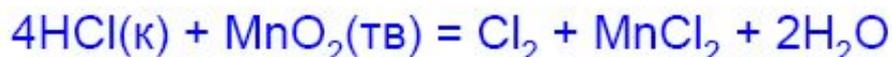
## 1. Сильные кислоты



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

уменьшение электростатического взаимодействия  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{X}^- \Rightarrow$   
увеличение способности к диссоциации

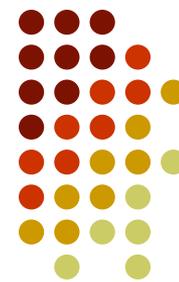
## 2. Восстановители (кроме HF)



## 3. Образование азеотропных смесей с водой

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

# Соединения фтора. Фтороводород

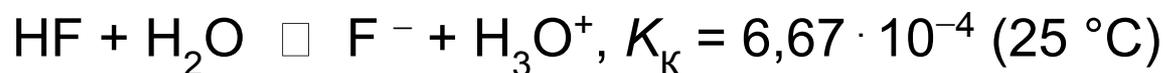


Фтороводород HF :  $(\text{HF})_n$   
т.кип. +19,5 °С, неограниченно  
растворим в воде

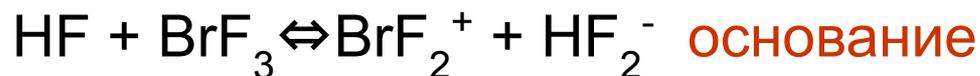
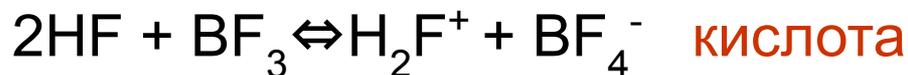
Протонодонорные свойства:



В водном р-ре – слабая кислота:



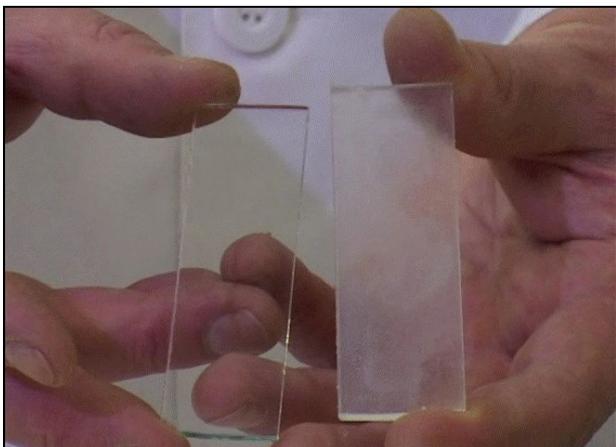
Жидкий HF –растворитель



# 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



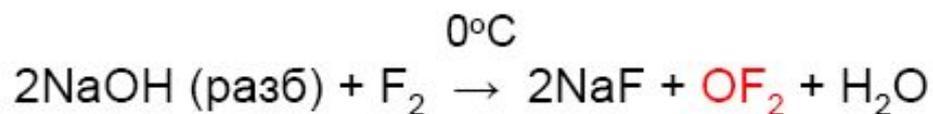
Т.пл.  $-223.8\text{ }^\circ\text{C}$

Т.кип.  $-145.3\text{ }^\circ\text{C}$

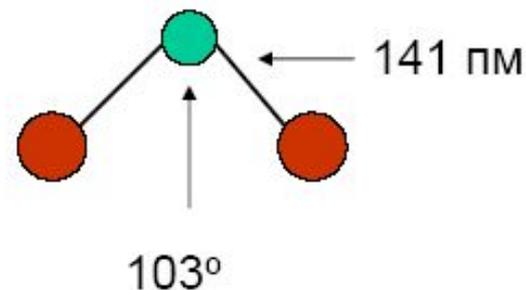
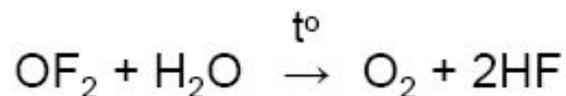
Т.разл.  $+201\text{ }^\circ\text{C}$



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



Сильнейший фторокислитель !



# Обзор оксидов Cl, Br, I



с.о.

+1

+2

+3

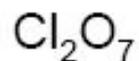
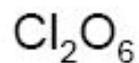
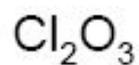
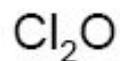
+4

+5

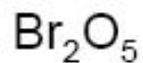
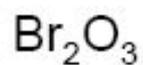
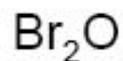
+6

+7

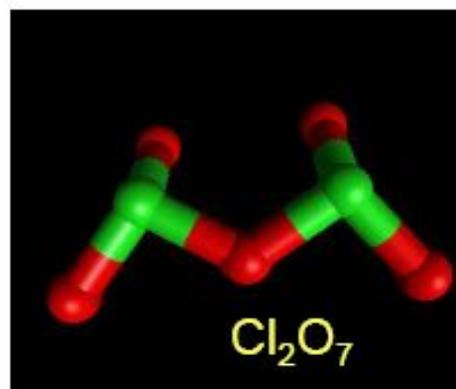
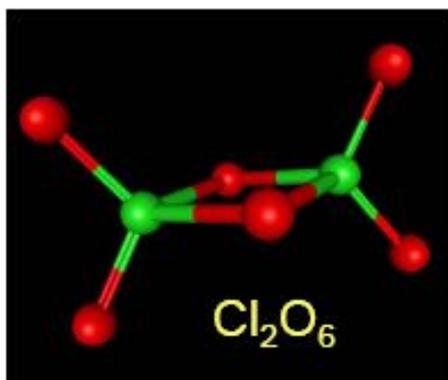
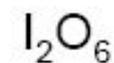
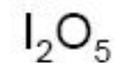
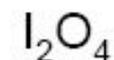
Cl



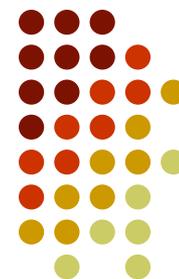
Br



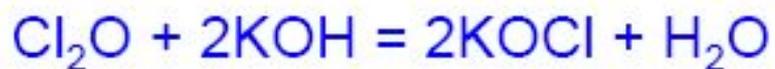
I



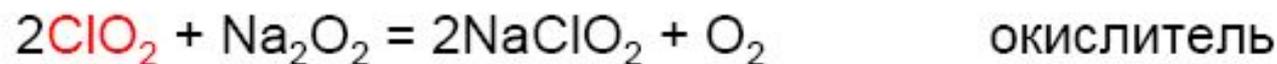
# Оксиды хлора

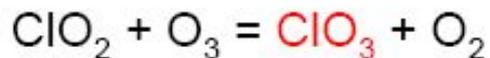
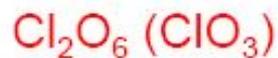


	$\text{Cl}_2\text{O}$	$\text{ClO}_2$	$\text{Cl}_2\text{O}_6$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
С.о.	+1	+4	+6	+7
Т.пл., °C	-120.6	-59	3.5	-91.5
Т.кип., °C	2	11	203	81
Внешний вид	желто-коричн. газ	желто-зеленый газ	красная жидкость	бесцв. жидкость



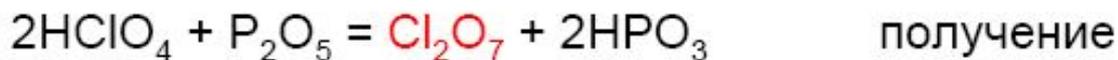
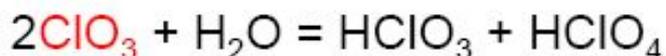
ангидрид



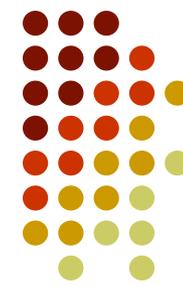


Димерен в жидкой фазе

Очень сильный окислитель, но легко диспропорционирует



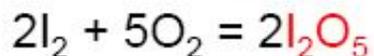
Очень взрывоопасен !



# «Пентаоксид» йода

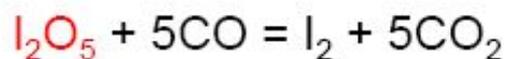


ангидрид

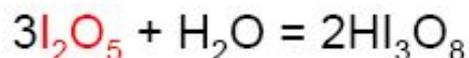


$$\Delta_f H^0_{298} = -158.1 \text{ кДж/моль}$$

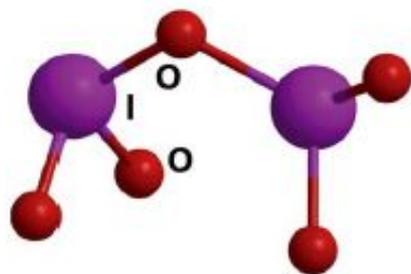
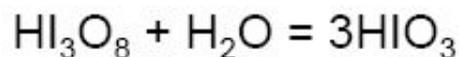
Единственный термодинамически стабильный оксид галогена, но:  
реакция обратима,  $I_2O_5$  разлагается при  $350^\circ C$



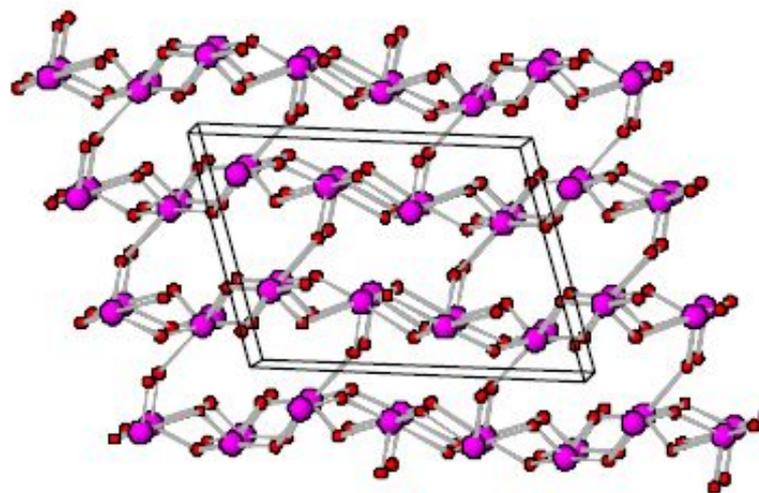
окислитель



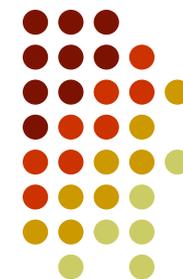
гигроскопичен



13  $I_2O_5$



Reaction 14-11  
James A. McInnes, *Chemical Equilibrium*, 1969  
© 1969 by S. K. Krieger, W. Allen, T. C. Overton, J. F. Moore, R. T. Miller, and J. A. Pines

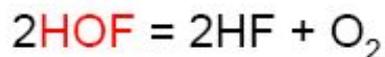
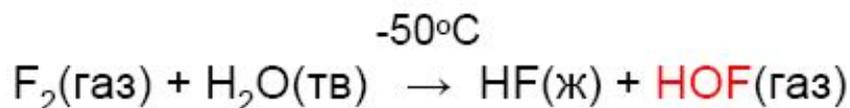


# Кислородные кислоты галогенов

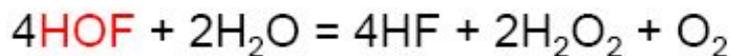
## 1. Общие сведения (обзор кислот)

с.о.	F	Cl	Br	I
-1	HO $\overset{\text{F}}$			
+1		HOCl	HOBr	HOI
+3		HOClO <sub>2</sub>		
+5		HOClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>
+7		HOClO <sub>4</sub>	(HBrO <sub>4</sub> )	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>

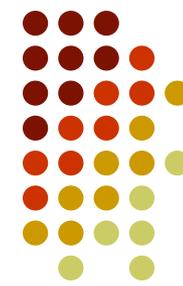
## 2. Фторноватистая кислота



неустойчива при н.у.



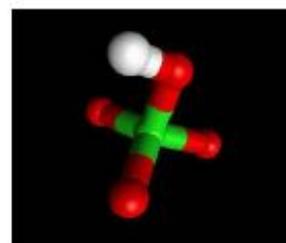
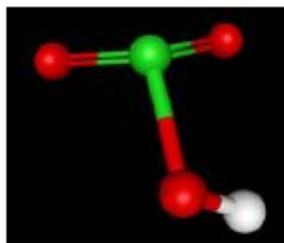
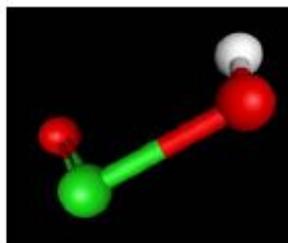
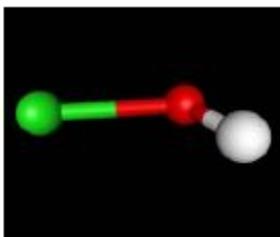
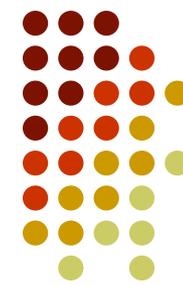
разложение воды



# Кислородные кислоты Cl, Br, I

	Cl	Br	I
+1	$\text{HOCl}$ $\text{pKa} = 4.53$ хлорноватистая гипхлориты	$\text{HOBr}$ $\text{pKa} = 8.69$	$\text{HOI}$ $\text{pKa} = 10.64$ $\text{pKb} = 10.1$
+3	$\text{HClO}_2$ $\text{pKa} = 2$ хлористая хлориты		
+5	$\text{HClO}_3$ $\text{pKa} = -1.2$ хлорноватая хлораты	$\text{HBrO}_3$ $\text{pKa} = 0.7$	$\text{HIO}_3$ $\text{pKa} = 0.8$
+7	$\text{HClO}_4$ $\text{pKa} = -10$ хлорная перхлораты	$\text{HBrO}_4$ $\text{pKa} = ?$	$\text{H}_5\text{IO}_6$ $\text{pKa}_1 = 3.3$ 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

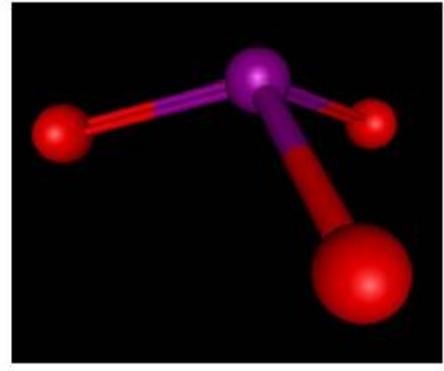
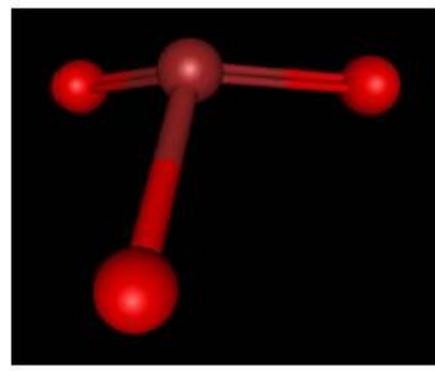
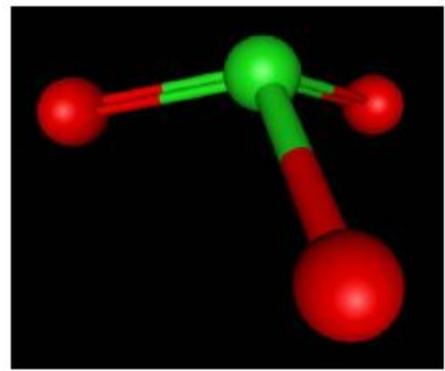
Увеличение силы и устойчивости кислот

Уменьшение окислительной активности

Только  $\text{HClO}_4$  существует в чистом виде и не является окислителем в разбавленном водном растворе



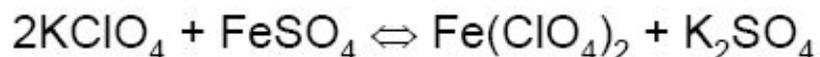
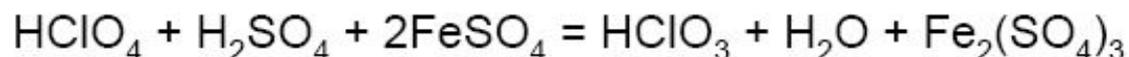
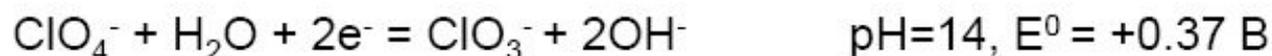
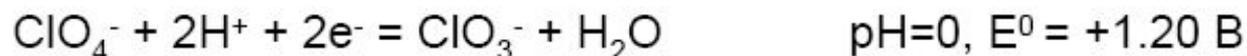
# Сравнение силы кислот





## Red/Ox способность кислот и оснований

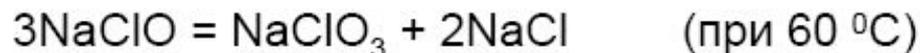
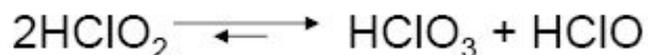
Все кислоты более сильные окислители, чем их соли



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

при pH=14 диспропорционируют  $\text{X}_2$

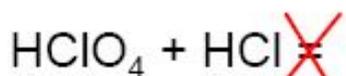
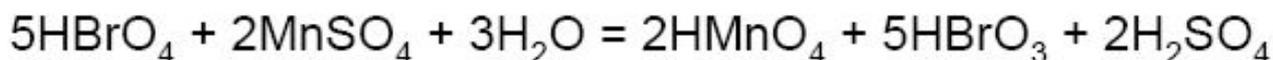
самая устойчивая с.о. +5





## Red/Ox способность кислот и оснований

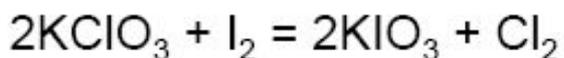
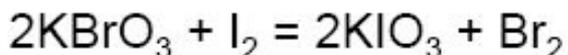
В с.о. +7 производные брома самые сильные окислители  
и при pH=0, и при pH=14



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

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





<b>Содержание галогенов в организме человека и в земной коре</b>				
	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>
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       $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CHCCl}_3$

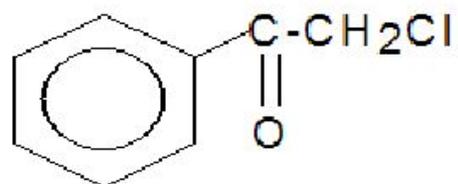
Наиболее эффективное средство против малярийных комаров, вшей и иксодовых (энцефалитных) клещей.

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

<b>Накопление ДДТ в пищевых цепях (озеро Мичиган)</b>	
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)

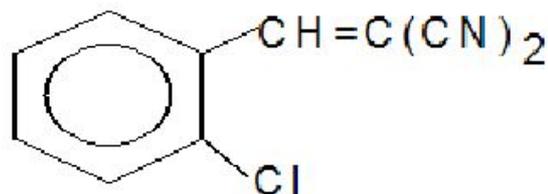


## Раздражающие ОВ



Хлорацетофенон (“Черемуха”)

Минимальная раздражающая концентрация в воздухе 0,0005 мг/л



2-хлорбензилиденмалондинитрил (CS)

Минимальная раздражающая концентрация в воздухе 0,001 мг/л



### Фосген $\text{COCl}_2$

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

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

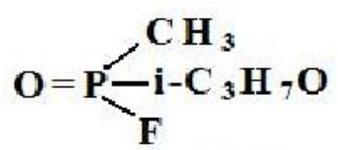
#### Иприт (2,2'-дихлордиэтилсульфид)

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

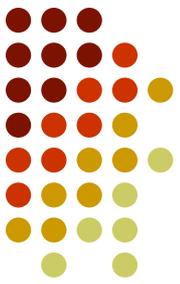


	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Эл. конфигурация	$1s^2$	$ns^2np^6$				
$I_1$ , эВ	24.6	21.6	15.8	14.0	12.1	10.8

Значения  $I_1$  слишком велики, чтобы затраты энергии на образование катиона  $\text{Э}^+$  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:  $\alpha$ -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.

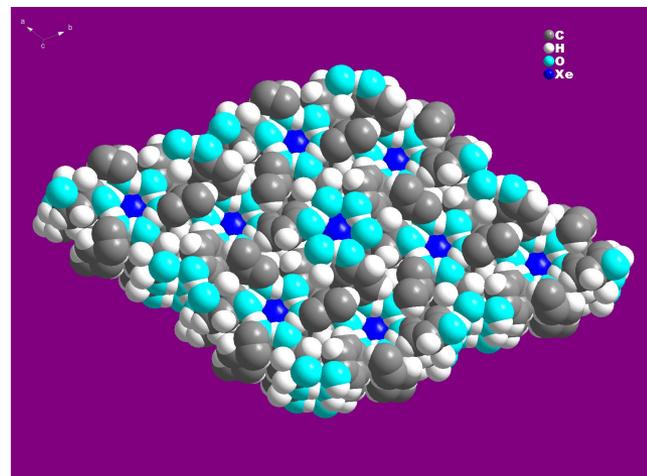
# КЛАТРАТЫ



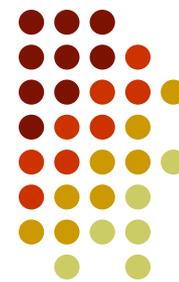
Первые клатраты были получены в 1896 г. французским ученым **Вийяром**.

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  $^{222}\text{Rn}$  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**

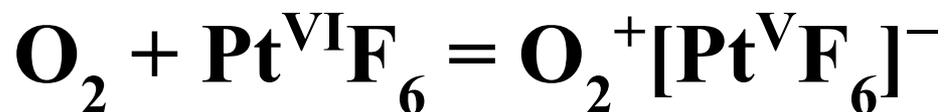


Изучая реакцию



Бартлетт установил, что в ней образуется соль катиона диоксигенила

$\text{O}_2^+$ :



диоксигенилгексафтороплатинат(V)

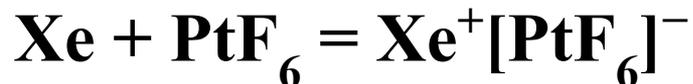
# Соединения ксенона



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

**PtF<sub>6</sub>** - темно-красный газ

**Xe[PtF<sub>6</sub>]** - желтый порошок

**Это было первое сенсационное сообщение о соединениях ксенона.**

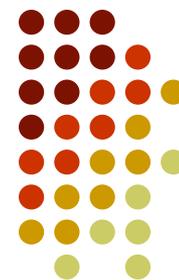
# Фториды ксенона



На сегодняшний день известны:

$\text{XeF}_2$	$\text{XeF}_4$	$\text{XeF}_6$	$\text{XeF}_8$	$\text{Xe}_2\text{F}_{10}$
бесцветные кристаллы			только упоминается о существовании	
$T_{\text{пл}} = 129$	117	49.6 °C		
линейная	квадрат	$\text{XeF}_5^+\text{F}^-$		

# Химические свойства фторидов ксенона

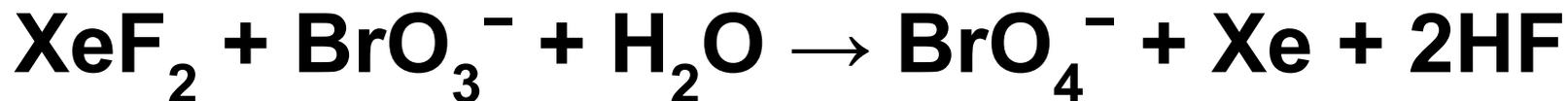


*Окислительные свойства:* **сильные окислители**



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

при комнатной температуре



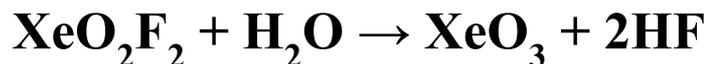
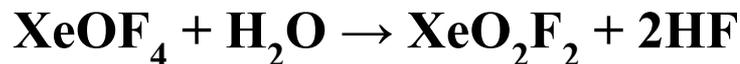
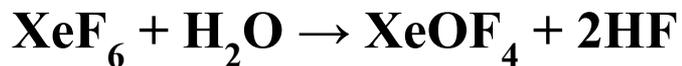
# Взаимодействие с водой



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



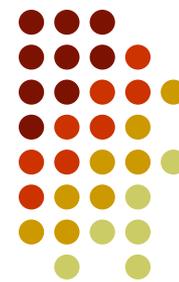
## Известные соли:



перксенат      конц.

$\text{XeO}_4$  - летучий, неустойчивый, взрывчатый

# Соединения криптона



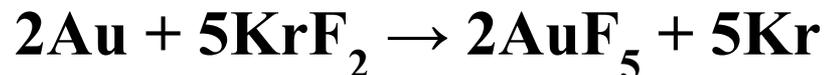
Соединения криптона менее устойчивы, чем ксенона, например:

$\text{XeF}_2$  - термод. стабилен (  $\Delta H_f^0 = -105 \text{ кДж / моль}$  ).

$\text{KrF}_2$  - термод. нестабилен (  $\Delta H_f^0 = +63 \text{ кДж / моль}$  ).

$\text{KrF}_2$  медленно разлагается при комнатной температуре.

$\text{KrF}_2$  является сильным окислителем:

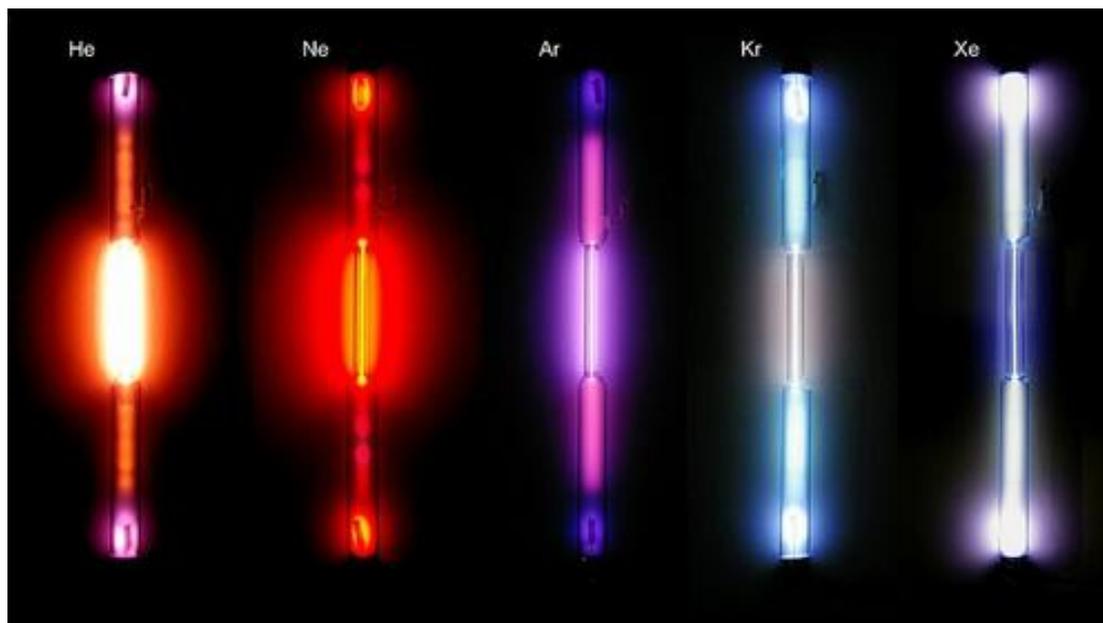


# газоразрядные лампы, лазеры.

Цвета:



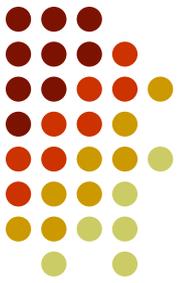
Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Цвет	желтое	красное	голубое	лиловато-зеленое	фиолет.



# 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