

Химия общая и неорганическая. Лекция.

**Общая характеристика
элементов VIIA группы
(галогены).**

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834–1907

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																Энергетический уровень		
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII				
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б			
1	1	H 1.008 ВОДОРОД																He 4.003 ГЕЛИЙ	2	
2	2	Li 6.941 ЛИТИЙ	Be 9.0122 БЕРИЛЛИЙ	B 10.811 БОР	C 12.011 УГЛЕРОД	N 14.007 АЗОТ	O 15.999 КИСЛОРОД	F 18.998 ФТОР	Ne 20.179 НЕОН										10	
3	3	Na 22.99 НАТРИЙ	Mg 24.312 МАГНИЙ	Al 26.982 АЛЮМИНИЙ	Si 28.086 КРЕМНИЙ	P 30.974 ФОСФОР	S 32.064 СЕРА	Cl 35.453 ХЛОР	Ar 39.948 АРГОН										18	
4	4	K 39.102 КАЛИЙ	Ca 40.08 КАЛЬЦИЙ	Sc 44.956 СКАНДИЙ	Ti 47.88 ТИТАН	V 50.941 ВАНАДИЙ	Cr 51.996 ХРОМ	Mn 54.938 МАРГАНЕЦ	Fe 55.849 ЖЕЛЕЗО	Co 58.933 КОБАЛЬТ	Ni 58.7 НИКЕЛЬ									
	5	Cu 63.546 МЕДЬ	Zn 65.37 ЦИНК	Ga 69.72 ГАЛЛИЙ	Ge 72.59 ГЕРМАНИЙ	As 74.922 АРСЕН	Se 78.96 СЕЛЕН	Br 79.904 БРОМ	Kr 83.8 КРИПТОН											36
5	6	Rb 85.468 РУБИДИЙ	Sr 87.62 СТРОНЦИЙ	Y 88.906 ИТРИЙ	Zr 91.22 ЦИРКОНИЙ	Nb 92.906 НИОБИЙ	Mo 95.94 МОЛИБДЕН	Tc 98 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 101.07 РУТЕНИЙ	Rh 102.905 РОДИЙ	Pd 106.4 ПАЛЛАДИЙ									
	7	Ag 107.868 СЕРЕБРО	Cd 112.41 КАДМИЙ	In 114.82 ИНДИЙ	Sn 118.69 ОЛОВО	Sb 121.75 СУРЬМА	Te 127.6 ТЕЛЛУР	I 126.905 ИОД	Xe 131.3 КСЕНОН											54
6	8	Cs 132.905 ЦЕЗИЙ	Ba 137.34 ВАРИЙ	La-71 ЛАНТАНОИДЫ	Hf 178.49 ГАФНИЙ	Ta 180.948 ТАНТАЛ	W 183.85 ВОЛЬФРАМ	Re 186.207 РЕНИЙ	Os 190.2 ОСМИЙ	Ir 192.22 ИРИДИЙ	Pt 195.09 ПЛАТИНА									
	9	Au 196.967 ЗОЛОТО	Hg 200.59 РУТУТЬ	Tl 204.37 ТАЛЛИЙ	Pb 207.19 СВИНЕЦ	Bi 208.98 ВИСМУТ	Po 209 ПОЛОНИЙ	At 210 АСТАТ	Rn 222 РАДОН											86
7	10	Fr 223 ФРАНЦИЙ	Ra 226 РАДИЙ	Ac-103 АКТИНОИДЫ	Rf 261 РЕЗЕРФОРДИЙ	Db 262 ДУБИЙ	Sg 263 СИБОРГИЙ	Bh 264 БОРИЙ	Hn 265 ХАНИЙ	Mt 266 МЕЙТНЕРИЙ										
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇												RO ₄
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR												



- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

Л А Н Т А Н О И Д Ы

57 La 138.906 ЛАНТАН	58 Ce 140.12 ЦЕРИЙ	59 Pr 140.908 ПРАЗЕОДИЙ	60 Nd 144.24 НЕОДИМ	61 Pm [145] ПРОМЕТИЙ	62 Sm 150.4 САМАРИЙ	63 Eu 151.96 ЕВРОПИЙ	64 Gd 157.25 ГАДОЛИНИЙ	65 Tb 158.928 ТЕРБИЙ	66 Dy 162.5 ДИСПРОЗИЙ	67 Ho 164.93 ГОЛЬМИЙ	68 Er 167.26 ЭРБИЙ	69 Tm 168.934 ТУЛЬИЙ	70 Yb 173.04 ИТТЕРБИЙ	71 Lu 174.97 ЛЮТЕЦИЙ
-----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

А К Т И Н О И Д Ы

89 Ac [227] АКТИНИЙ	90 Th 232.038 ТОРИЙ	91 Pa [231] ПРОТАКТИНИЙ	92 U 238.029 УРАН	93 Np [237] НЕПУТУНИЙ	94 Pu [244] ПУТОНИЙ	95 Am [243] АМЕРИЦИЙ	96 Cm [247] КЮРИЙ	97 Bk [247] БЕРКЛИЙ	98 Cf [251] КАЛЬФОРНИЙ	99 Es [254] ЭЙНШТЕЙНИЙ	100 Fm [257] ФЕРМИЙ	101 Md [258] МЕНДЕЛЕВИЙ	102 No [259] НОБЕЛИЙ	103 Lr [260] ЛОУРЕНСИЙ
----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------	------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

Элементы VIIA-группы (галогены)

- Общая электронная формула:



- $E_i \approx 1700$ кДж/моль

- $E_e \approx -385$ кДж/моль

Г стремятся образовать анион Г⁻

- Степени окисления:

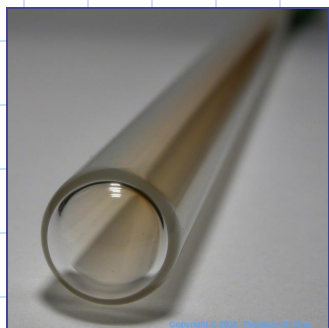
F: -I, 0

Cl, Br, I, At: -I, 0, +I, +VII

Элементы VIIA-группы (галогены)

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

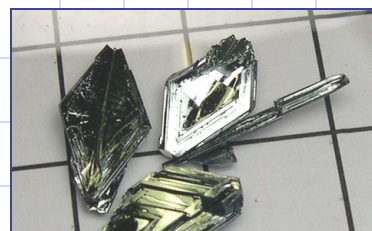
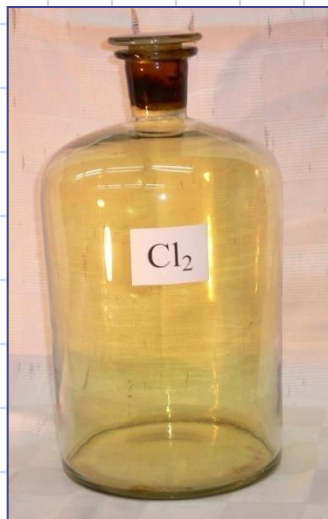
Простые вещества: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , At_2



Фтор



Бром



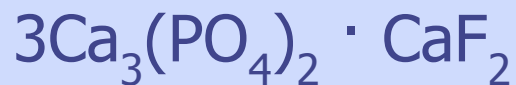
Хлор



Иод

Фтор: распространение в природе

- Кларк 0,03%
- *Флюорит* (плавиковый шпат) CaF_2
- *Криолит* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
- *Фторапатит*



Флюорит



Криолит

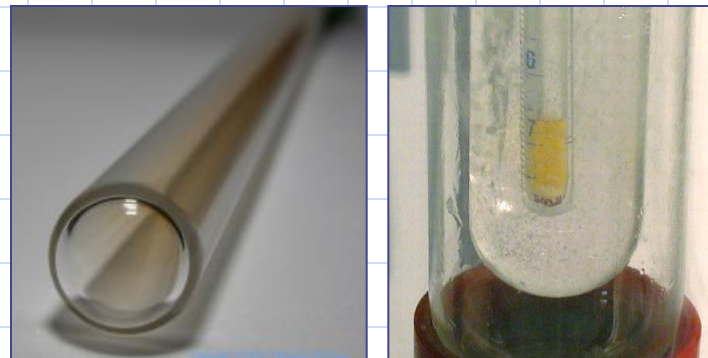


Фторапатит

Кристаллы флюорита



Фтор F₂



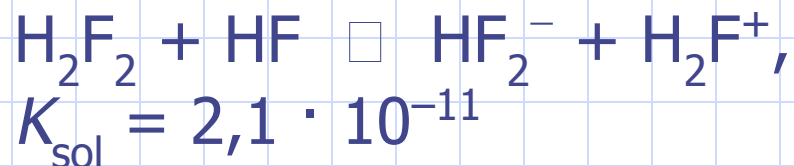
- т.пл. $-220\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.кип. $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $\text{Э} + \text{F}_2 \rightarrow \text{Э}^{+v}\text{F}_v^{-1}$ (v - высшая возможная степень окисления; Э – все, кроме He, Ne, Ar, N₂, O₂)
- $\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 = \text{NF}_3 + 3\text{HF}$
- $\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 = 2\text{HF} + [\text{O}]$
 $[\text{O}] + \text{F}_2 = \text{OF}_2$ $\text{O}_n\text{F}_2 (n = 1 \div 8)$
- $2\text{F}_2 + 2\text{KOH (разб.)} = 2\text{KF} + \text{OF}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + \text{O}_2$

Соединения фтора. Фтороводород

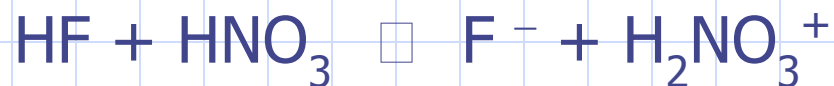


- **Фтороводород** HF : (HF)_n
т.кип. +19,5 °С, неограниченно растворим в воде

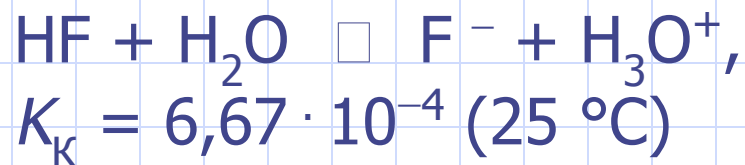
- **Автопротолиз:**



- **Протонодонорные свойства:**

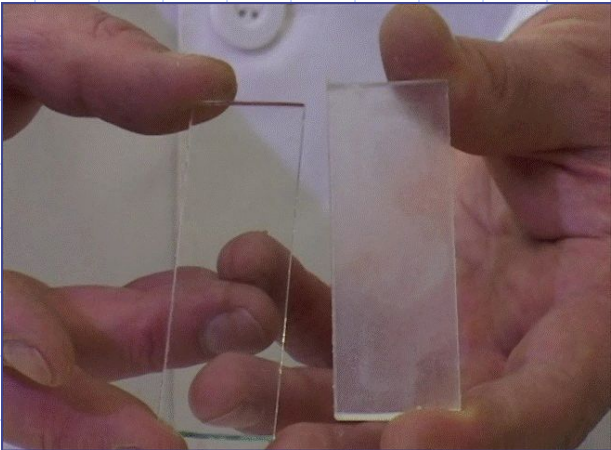


- **В водном р-ре – слабая кислота:**



Фтороводород

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

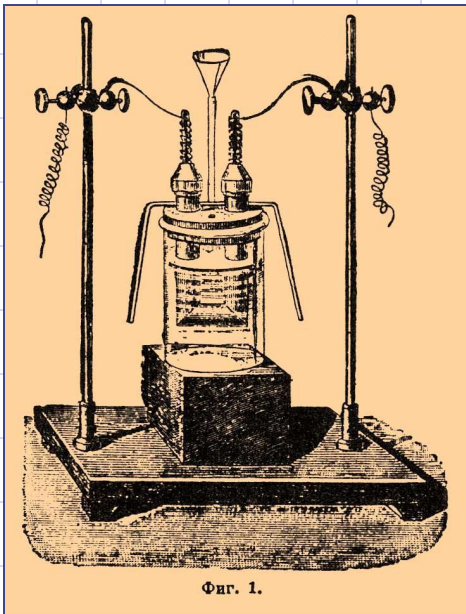


Открытие фтора

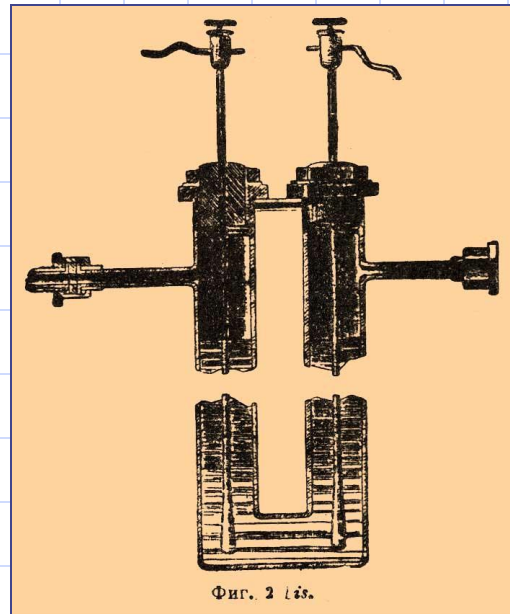
- Фтор впервые получен в 1886 г. (А. Муассан, электролиз смеси HF и KF)



Анри Муассан
(1852 - 1907)

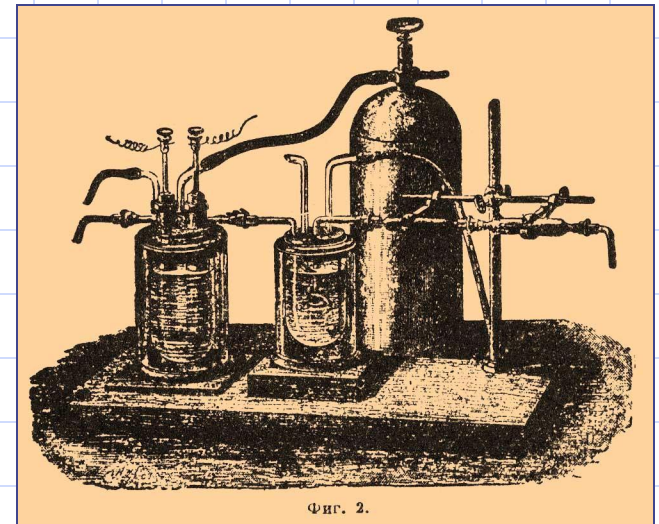


Фиг. 1.



Фиг. 2 1/2 s.

Установки для получения фтора



Фиг. 2.

Получение фтора и фтороводорода

- **В промышленности:** электролиз расплава KHF_2 (т. пл. $239\text{ }^\circ\text{C}$) или KH_2F_3 (т. пл. $70\text{ }^\circ\text{C}$)



- **В лаборатории:**



- **Получение HF:**



Применение



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

Галогены в природе

- 11. Хлор (0,19%)
- 43. Бром
- 70. Иод
- 94. Астат

Редкие
рассеянные
элементы



Карналлит



Сильвинит

- *Галит* (каменная соль) NaCl
- *Сильвинит* $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$
- *Карналлит* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Галит

Редкие минералы

- Бромаргирит AgBr
- Иодаргирит AgI
- Лаутарит $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$
- Диэтзеит $7\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 8\text{CaCrO}_4$



Лаутарит



Бромаргирит



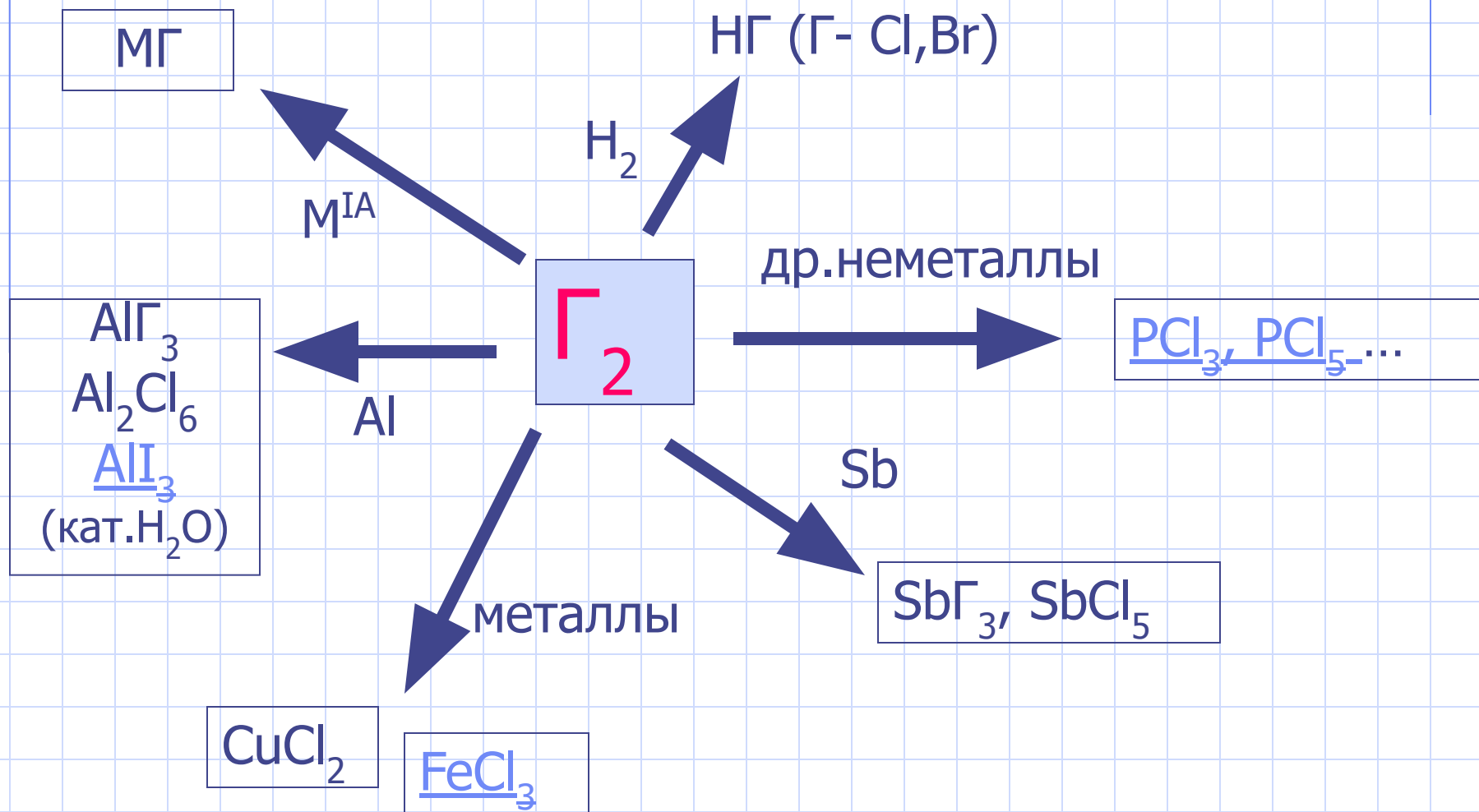
Иодаргирит

Хлор, бром, иод: физические свойства

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

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

Хлор, бром, иод: химические свойства

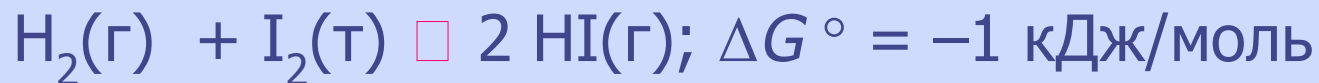
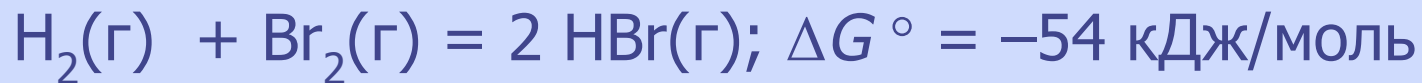


Окисл. св-ва убывают



Неметаллич. св-ва убывают

Примеры:



3. Взаимодействие с водой

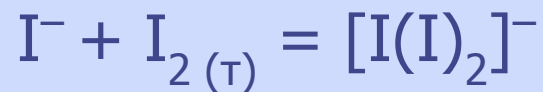
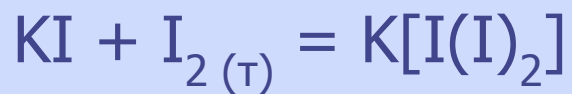
- $\Gamma_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \Gamma_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (гидратация)
- $\Gamma_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}\Gamma + \text{H}\Gamma\text{O} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ (диспроп-ие)

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

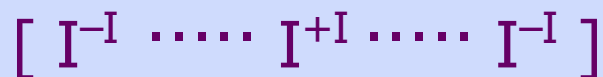


Растворимость галогенов повышается:

В р-ре KI:



диiodoiodat(I)-ион



В растворах щелочей

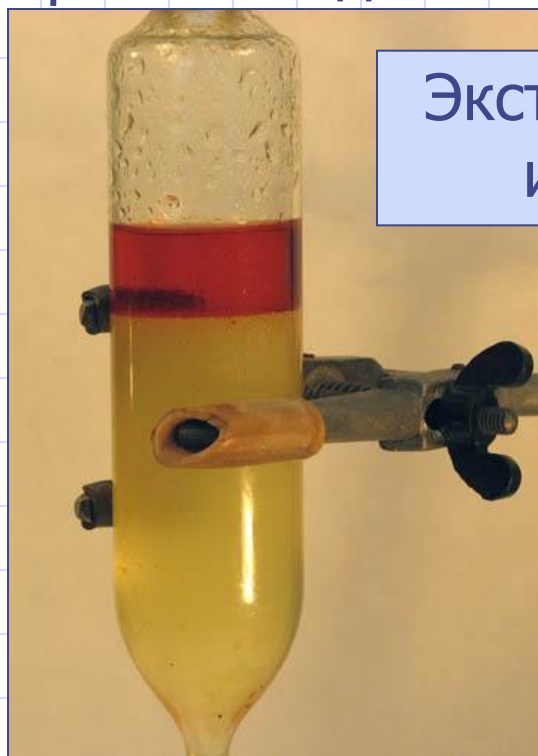


(при нагревании)

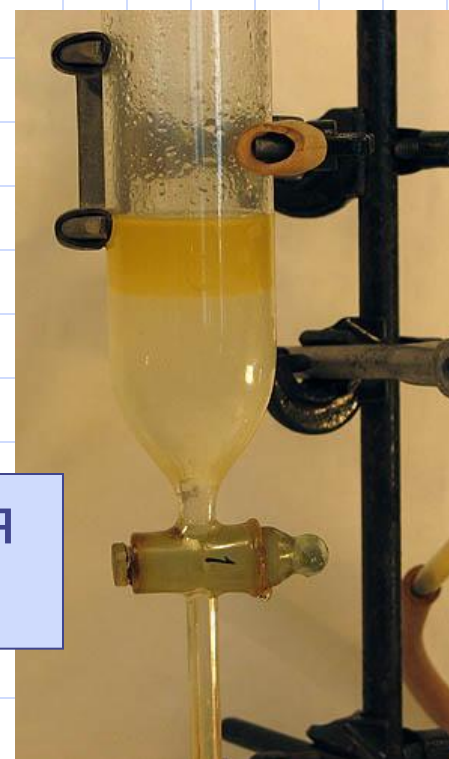


В органических растворителях

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



Экстракция
иода



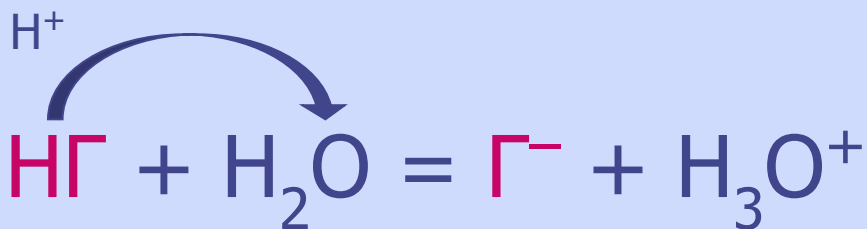
Экстракция
брома

Галогеноводороды HГ

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

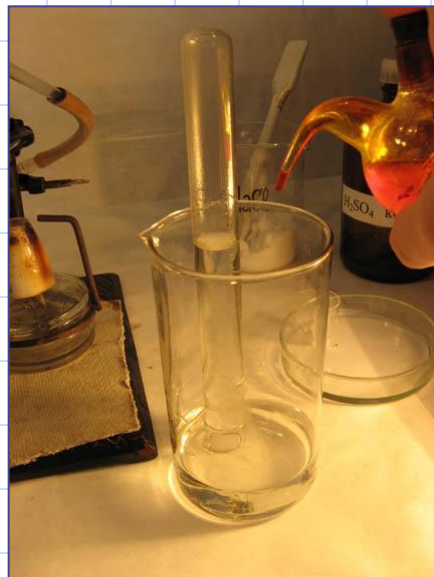
$\text{HГ}_{(ж)}$ – бесцв., маловязкие неэлектролиты, неактивны, не реагируют с MO , MCO_3 , M^{IA} !!!

Водные растворы НГ (Г – Cl, Br, I)



сильная
кислота

непротолит



Растворение
HCl в воде

ВОССТАНОВИТ. СВ-ВА РАСТУТ

HCl

HBr

HI

- $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) \neq$
- $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) = \text{Br}_2 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$



- $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$



Получение HCl

- В промышл. – прямым синтезом:
- $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$
- В лаборатории:
- $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HCl}\uparrow + \text{NaHSO}_4$ (без нагревания) или
- $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCl}\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (при нагревании)

Получение HBr и HI

- В лаборатории и в промышл. усл. – синтез галогенидов фосфора с последующим их необр. гидролизом:
- $2P + 3G_2 = 2PG_3$
- $PG_3 + 3H_2O = 3HG\uparrow + H_2(PHO_3)$
- Восст. в водн. среде сероводородом:
- $G_2 + H_2S = S\downarrow + 2HG$

Оксиды галогенов

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

Кислородные кислоты

Ст. ок.	Cl	Br	I
+I	HClO (слабая к-та)	HBrO (слабая к-та)	$\text{I}_2(\text{OH})$ - амфотерный гидроксид
+III	HClO_2 (слабая к-та)	-	-
+IV	-	-	-
+V	HClO_3 (сильная к-та)	HBrO_3 (сильная к-та)	HIO_3 (сильная к-та)
+VI	-	-	-
+VII	HClO_4 (сильная к-та)	HBrO_4 (сильная к-та)	HIO_4 (сильная к-та) H_5IO_6 (слабая к-та)

Взаимодействие с водой

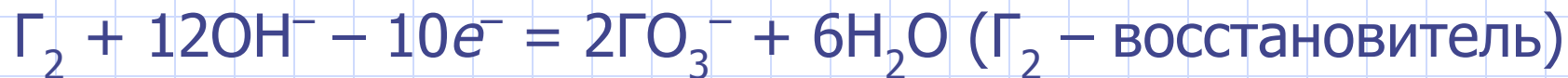
В водном растворе HClO , HClO_2 , HBrO и H_5IO_6 – слабые кислоты:

- $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+; K_{\text{K}} = 2,82 \cdot 10^{-8}$
- $\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+; K_{\text{K}} = 1,07 \cdot 10^{-2}$
- $\text{HBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{H}_3\text{O}^+; K_{\text{K}} = 2,06 \cdot 10^{-9}$
- $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{IO}_6^- + \text{H}_3\text{O}^+; K_{\text{K}} = 2,82 \cdot 10^{-2};$

Остальные кислородсодержащие кислоты – сильные:

- $\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$

В щелочной среде – диспропорционируют (дисмутация):



- $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) - E^\circ(\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2) = 1,09 - 0,52 = 0,57\text{В}$

- $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^-) - E^\circ(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) = 0,54 - 0,20 = 0,34\text{В}$

В кислотной среде – конмутация (сопропорционирование):

- $5\text{Na}\Gamma + \text{Na}\Gamma\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\Gamma_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\Gamma^- - 2e^- = \Gamma_2$ (Γ^- – восстановитель)
- $2\Gamma\text{O}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \Gamma_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (ΓO_3^- – окислитель)
- $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2) - E^\circ(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1,51 - 1,09 = 0,42\text{V}$
- $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) - E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 1,19 - 0,54 = 0,65\text{V}$