

Неметаллы

Водород и галогены

Автор: к.х.н., доцент

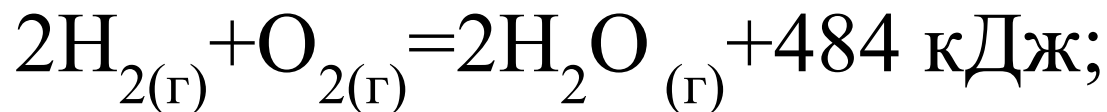
Мартынова Т.В.

Водород

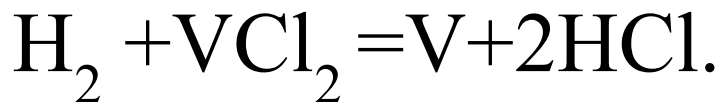
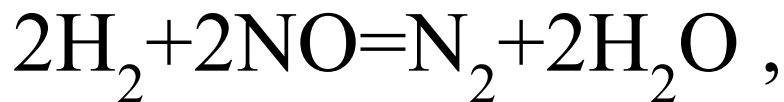
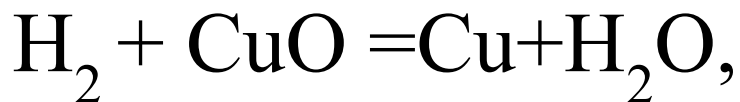
- Электронная формула – $1s^1$.
- Изотопы: протий ^1H , дейтерий ^2H (D), тритий ^3H (T) - радиоактивный изотоп. В природных соединениях $\text{D}:^1\text{H} = 1:6800$.
- Степени окисления: -1, +1.
- Содержание в земной коре – 1% по массе.
- Во Вселенной ~50% массы звезд.
- Молекула – H_2 прочная, неполярная, подвижная из-за малой массы и размеров.
- Газ без цвета, запаха, вкуса.
- $\rho = 8,99 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = -259,2^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -252,8^\circ\text{C}$.

Химические свойства

- *Восстановительные свойства* в р-циях с неметаллами:

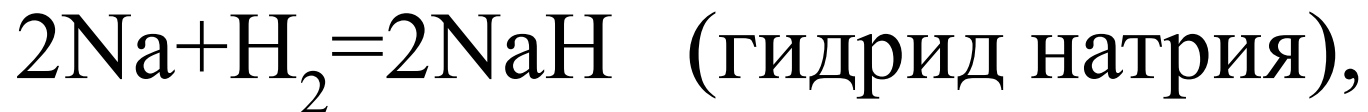


- с оксидами и галогенидами:



Наиболее активен [H] в момент выделения ($\text{Me} + \text{H}_n\text{A} \rightarrow \dots$).

- *Окислительные свойства* - в р-циях с активными Me:



Получение водорода

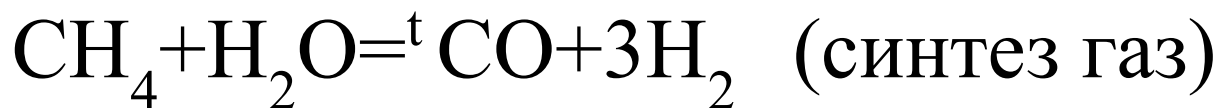
- В промышленности:

1. Электролиз воды.

2. Газификация твердого топлива:



3. Конверсия природного газа:



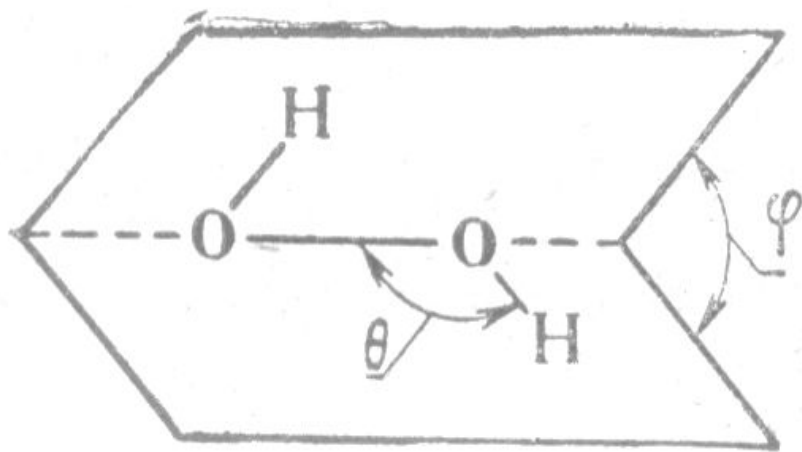
- В лаборатории:



Применение водорода

- Синтез аммиака.
- Получение хлороводорода и соляной кислоты.
- Гидрогенизация растительных жиров.
- Восстановление металлов (Mo, W, Fe) из оксидов.
- Сварка, резка, плавление металлов.
- Жидкий водород – ракетное топливо.

Пероксид водорода - H_2O_2

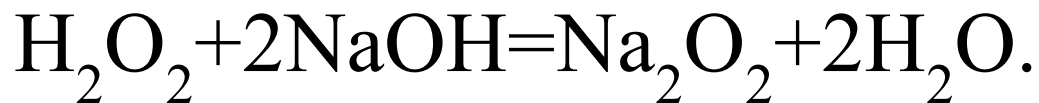


- Строение молекулы:
- $\angle \theta \sim 100^\circ$, $\angle \varphi \sim 95^\circ$, $l_{\text{св}}$
(O-O)=0,149 нм,
 $l_{\text{св}}$ (O-H)=0,097 нм
- $\mu = 0,7 \cdot 10^{-29}$ Кл·м
- Энергия связей:
O - O (210 кДж/моль),
O - H (468 кДж/моль)

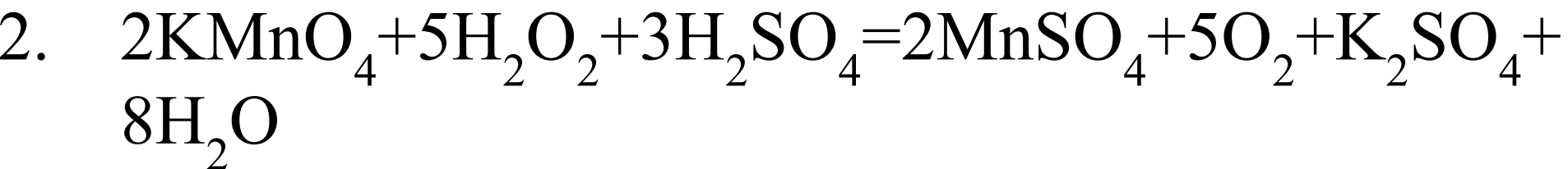
Свойства H_2O_2

- Физические - : бесцветная, вязкая прозрачная жидкость ($t_{\text{кип}} = 150,2^\circ\text{C}$), смешивается с водой в любых соотношениях.

- Химические: в водных растворах – слабая кислота: $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$



Окислитель (1) или восстановитель (2) в ОВР:



Применение H_2O_2

- Отбеливание тканей, мехов, кожи, бумаги.
- Дезинфицирующее средство в медицине.
- Наружное бактерицидное средство.
- Протравливание семян в с/х.
- Производство органических соединений, полимеров, пористых материалов.
- Окислитель в ракетном топливе.

Элементы VIIA группы

| Свойства | F | Cl | Br | I |
|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Валентные e ⁻ | 2s ² p ⁵ | 3s ² p ⁵ | 4s ² p ⁵ | 5s ² p ⁵ |
| R _{атома} , нм | 0,039 | 0,079 | 0,085 | 0,104 |
| R _{иона} ⁽⁻⁾ , нм | 0,133 | 0,181 | 0,196 | 0,220 |
| ЭИ ₁ , эВ | 17,46 | 13,01 | 11,82 | 10,30 |
| ОЭО | 4,0 | 3,0 | 2,8 | 2,5 |
| СО | -1 | -1, +1, +3,+5,+7 | -1, +1, +3,+5,+7 | -1, +1, +3,+5,+7 |



Хлор



Бром

Йод



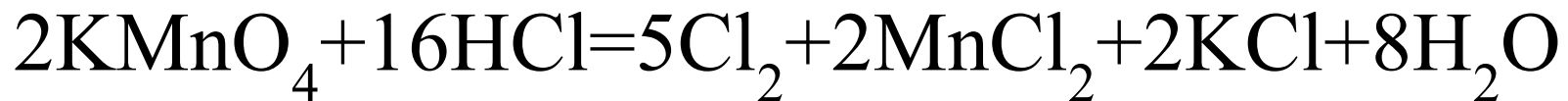
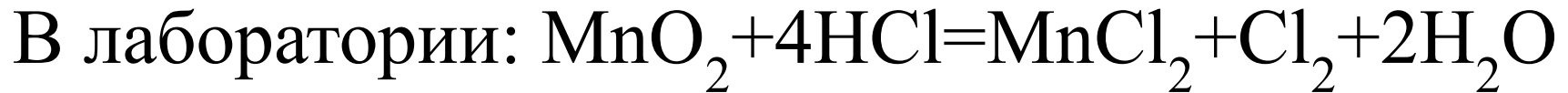
Простые вещества

| Свойства | F ₂ | Cl ₂ | Br ₂ | I ₂ |
|--|---|---|-------------------------------|---|
| Длина связи в молекуле Г ₂ , нм | 0,142 | 0,199 | 0,228 | 0,267 |
| Энергия диссоциации, кДж/моль | 159 | 242,6 | 192,6 | 150,7 |
| t _{пл} °С | -220,6 | -100,9 | -7,2 | 113,5 |
| t _{кип} °С | -187,7 | -34,2 | 58,8 | 184,5 |
| Физическое состояние | Желтоватый газ с резким запахом, яд, очень реакционноспособен | Желто-зеленый газ с резким раздражающим запахом, яд | Красно-бурая летучая жидкость | Черно-фиолетов. кристаллы с металлич. блеском |

Получение галогенов

- **Фтор** – электролиз расплава KHF_2 ($\text{KF} \cdot \text{HF}$).

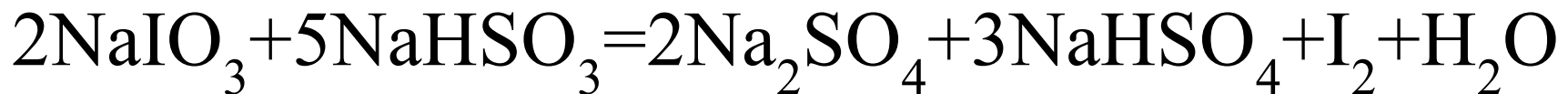
- **Хлор** – в промышленности электролизом раствора NaCl .



- **Бром** : $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{Br}_2$ (промышленный)



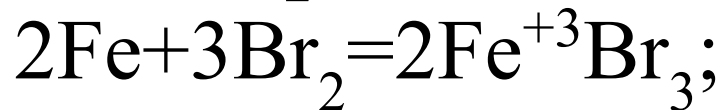
- **Йод**: $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$ (промышленный)



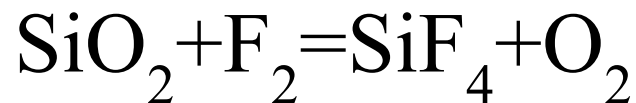
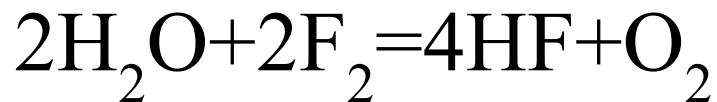
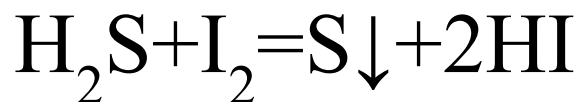
(из рассолов чилийской селитры)

Химические свойства галогенов

- Сильные окислители, вступают во взаимодействие почти со всеми простыми веществами:



- со сложными веществами:



Сравнение химической активности галогенов

- F_2 окисляет Me, в т.ч. при нагревании Au, Pt, а также Kr, Xe: $Xe + F_2 = XeF_2$.
- Cl_2 взаимодействует с простыми веществами (кроме O_2 , N_2 , инертных газов).
- Cl_2 с H_2 ($h\nu$ или t^0) со взрывом по цепному механизму.
- Br_2 реагирует с H_2 обратимо в присутствии катализатора.
- I_2 , при t^0 : $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$
- Окислительная активность уменьшается $F_2 \rightarrow I_2$:
 $Cl_2 + 2Br^- = 2Cl^- + Br_2$, $Br_2 + 2I^- = I_2 + 2Br^-$

Галогеноводороды

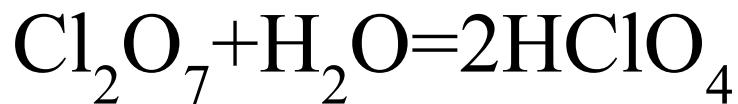
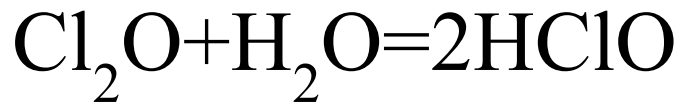
- Бесцветные газы с резким запахом, хорошо растворимы в воде (в 1 V H₂O – 500 V HCl). Водные растворы – кислоты. HF – кислота средней силы, остальные – сильные. Проявляют общие химические свойства кислот.
- Раствор HF – плавиковая кислота разрушает стекло:
$$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O},$$
окисляет все Me кроме Au, Pt.
- Соли – фториды, хлориды, бромиды, иодиды – **восстановители** (Гал⁻):
$$4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2$$
- В ряду HF – HCl – HBr – HI восстановительная способность Г⁻ увеличивается.

Кислородные соединения хлора

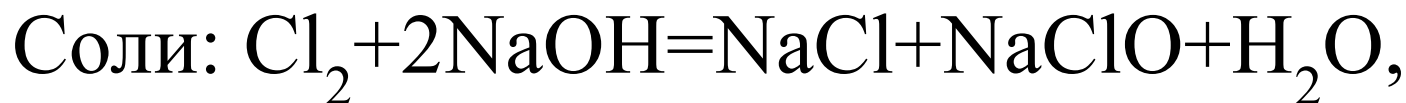
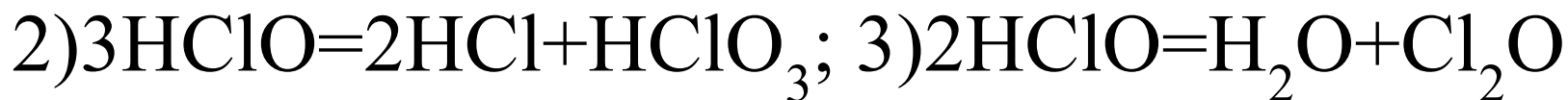
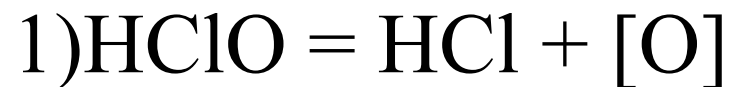
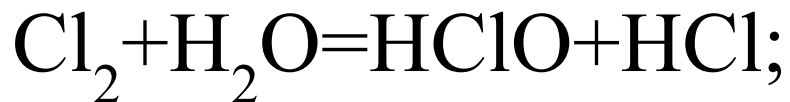
| СО | Оксиды | Кислоты | Соли |
|----|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| +1 | Cl_2O | HClO - хлорноватистая | KClO - гипохлорит калия |
| +3 | | HClO_2 - хлористая | NaClO_2 – хлорит натрия |
| +5 | | HClO_3 - хлорноватая | KClO_3 – хлорат калия |
| +7 | Cl_2O_7 | HClO_4 – хлорная | KClO_4 – перхлорат калия |

Кислородные соединения хлора получают косвенно.

- Оксиды хлора: Cl_2O , ClO_2 , ClO_3 , Cl_2O_7 .



- **HClO** - слабая, существует только в растворах:

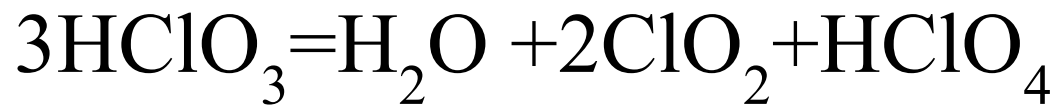


- HClO_2 -неустойчивая, быстро разлагается.

- Соли – сильные окислители получают:



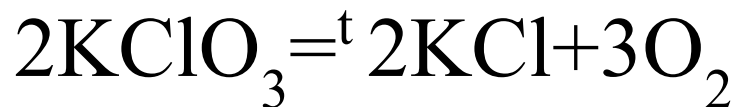
- HClO_3 – только в водном растворе, сильная к-та и окислитель, легко диспропорционирует:



- Соли: *бертолетова соль* образуется при пропускании хлора через горячую щелочь:



разлагается при нагревании в присутствии MnO_2 :



без катализатора: $4\text{KClO}_3 \xrightarrow{t} 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$

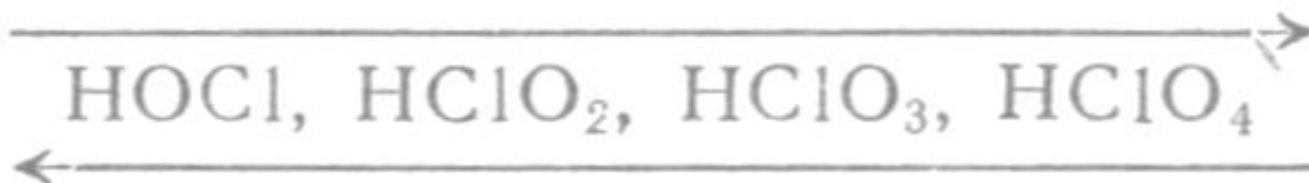
- HClO_4 – самая сильная кислота, существует в свободном виде. Бесцветная дымящая жидкость. Сильный окислитель.

Разлагается при нагревании:



- Получение: $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KHSO}_4 + \text{HClO}_4$.

Усиление кислотных свойств;
повышение устойчивости



Усиление окислительной способности

Кислородные соединения брома и йода

| Кислоты | Соли |
|--|---|
| HBr^{+1}O – бромноватистая (только в р-рах, слабая, сильн. ок-ль) | KBrO – гипобромит калия (устойчив в щел. среде, сильн. ок-ль) |
| $\text{HBr}^{+3}\text{O}_2$ – бромистая (непрочная, в р-рах разлагается за 4 ч) | NaBrO_2 – бромит натрия (желт. кр-лы, устойчив в обыч. усл, мягк. ок-ль) |
| $\text{HBr}^{+5}\text{O}_3$ – бромноватая (сущ. в р-рах, сильная, окислитель). | NaBrO_3 – бромат натрия (бесцв. кристаллы, устойчив в обычных усл.) |
| $\text{HBr}^{+7}\text{O}_4$ – бромная (в растворах до 80%, сильная, сильный ок-ль). | KBrO_4 – пербромат калия (кристаллы, умеренный ок-ль). |
| HI^{+1}O – йодноватистая (амфотер с преобладан. основных св.) | KIO – гипоиодит калия |
| HI^{+5}O_3 – йодноватая (устойч, кристаллич., при $t^\circ \rightarrow \text{I}_2\text{O}_5$) | KIO_3 – йодат калия |
| $\text{H}_5\text{I}^{+7}\text{O}_6$ – ортойодная (сл, ок.) | Ag_5IO_6 – периодат серебра |

Применение галогенов и их соединений

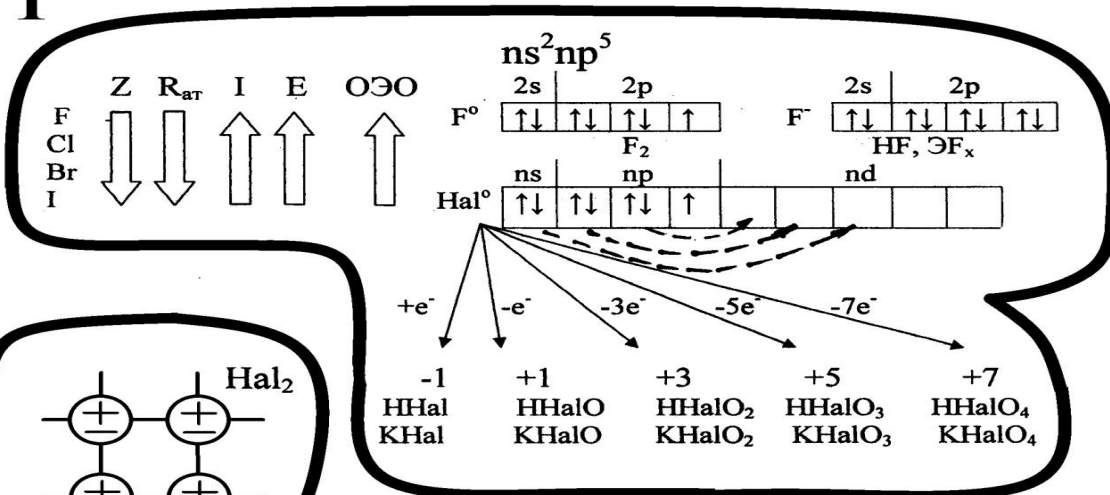
- Cl_2 – производство хлорсодержащих продуктов: растворителей, полимеров, красителей, ядохимикатов.
- ClO_2 и гипохлориты – отбеливание тканей и бумаги, дезинфекция.
- Перхлораты – окислители во взрывчатых смесях
- AlCl_3 , AlBr_3 – катализаторы оргсинтеза.
- Br_2 , I_2 , бромид и иодид фосфора – в органических синтезах.

Общие закономерности

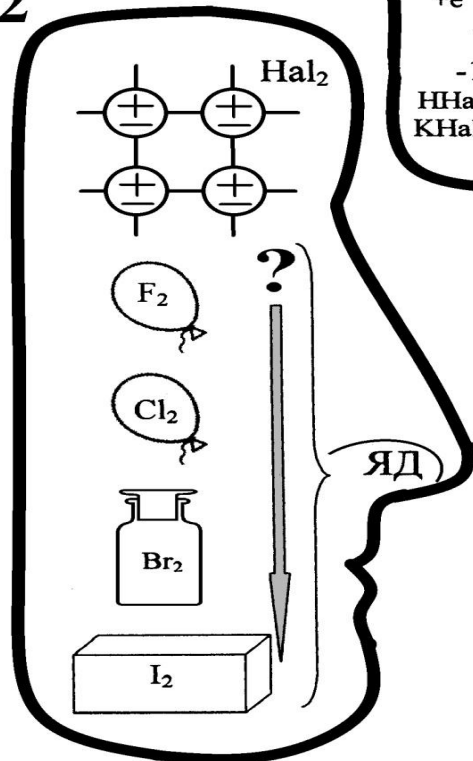
- 1. Все элементы существуют в виде 2х-атомных молекул. Изменение $t_{\text{пл}}$ и $t_{\text{кип}}$ указывает на ван-дер-ваальсово взаимодействие между X_2
- 2. Проявляют свойства типичных неметаллов. Для F неизвестны положительные степени окисления.
- 3. Галогены—окислители. Окислительная способность падает вниз по группе. F стабилизирует высшие С.О. почти всех элементов.
- 4. Стабильность HX падает вниз по группе. Для HF характерны наиболее прочные водородные связи.
- 5. Легко образуют межгалогенные соединения.
- 6. Кислородные соединения характерны для Cl, Br, I. Максимальная С.О. равна +7. Окислительная способность X^{+7} изменяется по ряду $Br > Cl > I$.
- 7. Наиболее стабильны С.О. -1 и +5. Особенность хлора— образование диоксида ClO_2
- 8. Сила кислородных кислот уменьшается вниз по группе.

Галогены

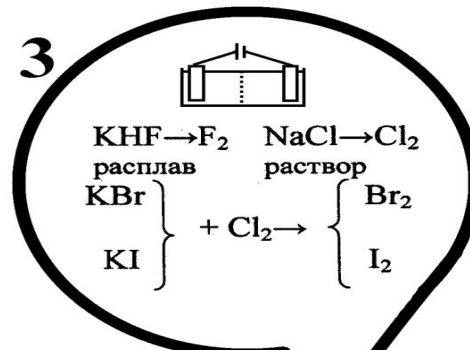
1



2



3



4

