

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

Авторы-составители:
Кожина Л.Ф., Акмаева Т.А.

Галогены, их соединения и свойства
Учебно-методическое пособие

Направление «Техносферная безопасность»

Саратов – 2015

Учебно – методическое пособие «Галогены, их соединения и свойства» предназначено для студентов 1 курса Института химии СГУ, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность».

В пособии рассмотрено положение галогенов в Периодической системе Д.И. Менделеева, электронная конфигурация атомов галогенов в основном и возбужденном состоянии, валентные возможности атомов, проявляемые степени окисления, образование химической связи в молекулах галогенов, их физические и химические свойства.

Атомами рассмотрены наиболее распространенные химические соединения (строение и получение). Дана сравнительная характеристика изменения кислотно – основных и окислительно – восстановительных свойств данных соединений в зависимости от степени окисления атомов галогенов. При этом использованы знания, полученные студентами при изучении тем раздела «Общая химия».

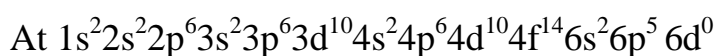
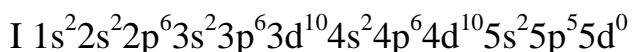
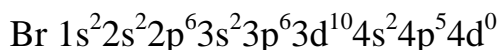
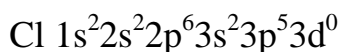
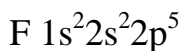
Для самоконтроля степени усвоения предложенного материала в помощь студентам приведены тестовые задания, особенностью которых является одновременное существование нескольких правильных ответов на один вопрос. Это требует наличия прочных знаний и исключает элемент угадывания.

В данном пособии обобщены и систематизированы материалы, содержащиеся в различных учебниках, что, несомненно, окажет существенную помощь студентам, изучающим общую и неорганическую химию, при подготовке к лабораторным работам, зачетам и экзаменам.

ГАЛОГЕНЫ, ИХ СОЕДИНЕНИЯ И СВОЙСТВА

Элементы главной подгруппы VII группы – фтор, хлор, бром, йод и астат – называются галогенами, что означает - «солерождающие».

Электронные формулы атомов:



Галогены являются электронными аналогами, имеют электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня $ns^2 np^5$, где n- номер периода.

Таблица 1

Сравнительная характеристика элементов VII A группы

	${}^9\text{F}$	${}^{17}\text{Cl}$	${}^{35}\text{Br}$	${}^{53}\text{I}$	${}^{85}\text{At}$
Валентные электроны	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
Атомная масса	19	35,5	80	127	[210]
Ковалентный радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	0,144
Радиус иона Э^- , нм	0,133	0,181	0,195	0,220	0,23
Сродство к электрону, эВ	3,5	3,6	3,5	3,3	-
Энергия ионизации, эВ $\text{Э}^0 - 1e = \text{Э}^+$	17,42	12,97	11,81	10,45	9,2
Энергия разрыва связи Г-Г, кДж/моль	154,8	242,7	192,5	120,6	-

В атоме фтора валентные электроны находятся на втором энергетическом уровне, имеющем только s- и p-подуровень. Электроны, находящиеся на 2s-подуровне характеризуются следующими квантовыми числами:

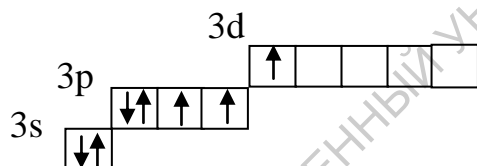
1-й электрон	$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = +1/2$
2-й электрон	$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = -1/2$

Электроны, находящиеся на 2p-подуровне, характеризуются следующими квантовыми числами:

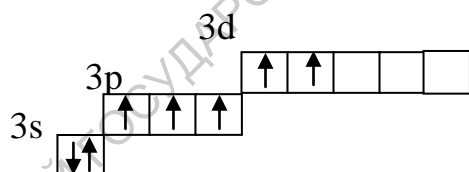
1-й электрон	$n = 2$	$l = 1$	$m_l = -1$	$m_s = +1/2$
2-й электрон	$n = 2$	$l = 1$	$m_l = -1$	$m_s = -1/2$
3-й электрон	$n = 2$	$l = 1$	$m_l = 0$	$m_s = +1/2$
4-й электрон	$n = 2$	$l = 1$	$m_l = 0$	$m_s = -1/2$
5-й электрон	$n = 2$	$l = 1$	$m_l = +1$	$m_s = +1/2$

Атомы других галогенов способны переходить в возбужденное состояние: например, хлор Cl^0 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^0$ - основное состояние; имеет несколько возбужденных состояний за счет наличия вакантных 3d-орбиталей:

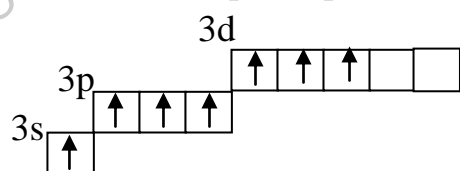
$\text{Cl}^* 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^1$ - 3 неспаренных электрона



$\text{Cl}^{**} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^2$ - 5 неспаренных электронов



$\text{Cl}^{***} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^3$ - 7 неспаренных электронов

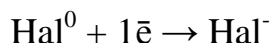


Для образования устойчивой электронной конфигурации атому фтора не хватает одного электрона, поэтому фтор во всех соединениях проявляет постоянную валентность, равную I. Фтор – самый электроотрицательный

элемент, поэтому в соединениях проявляет постоянную степень окисления -1 (NaF).

Строение внешнего электронного слоя галогенов - ns²np⁵ обуславливает значительное сходство элементов:

- типичные неметаллы, p-элементы;
- большая величина энергии сродства к электрону;
- стремление к присоединению 1 электрона:



- высокие значения электроотрицательности;
- высокая окислительная активность;
- наиболее устойчивая степень окисления атомов в соединениях - 1.

Закономерное изменение свойств элементов по группе:

- увеличение заряда ядра;
- увеличение числа электронных слоев;
- увеличение радиуса атомов;
- уменьшение величин электроотрицательности, энергии сродства к электрону, потенциала ионизации;
- уменьшение окислительной активности;
- уменьшение неметаллических свойств.

Сродство к электрону от фтора к хлору растет, а от хлора к иоду падает.

Низкое значение сродства к электрону для фтора объясняется сильным межэлектронным отталкиванием из-за высокой электронной плотности на атоме и его небольшого радиуса. В ряду хлор - бром - иод с увеличением атомного радиуса эффект отталкивания валентных электронов ослабевает, так как уменьшается электронная плотность на атомах галогенов, и основное влияние на сродство к электрону оказывает экранирование ядра внутренними электронами. Образуя связи с атомами более электроотрицательных элементов, атомы хлора, брома, йода могут переходить из основного состояния в возбужденное, что сопровождается увеличением числа неспаренных электронов. Атомы хлора, брома, йода могут проявлять валентность I, III, V, VII. Это приводит к

образованию большего числа ковалентных связей. Хлор, бром, йод в соединениях проявляют степени окисления -1, 0, +1, +3, +5, +7 (NaCl, Cl₂, KClO, KClO₂, KClO₃, KClO₄).

Молекулы галогенов двухатомны. В образование связи принимают участие неспаренные электроны p-подуровня с противоположным спином (сигма-связь). Молекулы галогенов диамагнитны, не содержат неспаренных электронов. В молекуле фтора каждый атом имеет три несвязывающие электронные пары, которые взаимно отталкиваются. Это приводит к ослаблению связи фтор - фтор и ее невысокой прочности.

С увеличением радиуса атомов в группе галогенов возрастает поляризуемость молекул. В результате усиливается межмолекулярное дисперсионное взаимодействие, что приводит к возрастанию температур плавления и кипения галогенов, межъядерное расстояние в молекулах увеличивается.

Электронное строение молекулы фтора по методу молекулярных орбиталей: $F_2 [KK(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z^{cb})^2(\pi_x^{cb})^2(\pi_y^{cb})^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2(\sigma_z^{cb})^0]$

В ряду Cl₂ – Br₂ – I₂ прочность связи между атомами уменьшается, уменьшается и энтальпия диссоциации молекул на атомы, понижается устойчивость к нагреванию. Фтор выпадает из общей закономерности: прочность связи между атомами в его молекуле меньше, а степень термической диссоциации молекул выше, чем у хлора. Аномальные свойства фтора объясняются отсутствием d-подуровня во внешнем электронном слое его атома, самым малым радиусом и самой высокой электроотрицательностью. В молекуле хлора связь образуется по обменному механизму с участием неспаренных электронов на 3p-подуровне. Один атом хлора способен проявлять свойства донора электронов (неподеленные электронные пары на 3p-подуровне), а другой – акцептора электронов (вакантный 3d-подуровень), при этом происходит упрочнение связи за счет π-дативного взаимодействия. Аналогично происходит образование связи в молекулах брома и иода. Однако, прочность связи меньше,

чем в молекуле хлора, что обусловлено увеличением радиусов атомов галогенов (табл. 1).

Сравнивая значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов галогенов:

$$E^{\circ}(\text{F}_2/2\text{F}^-) = 2,87 \text{ В}$$

$$E^{\circ}(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$$

$$E^{\circ}(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,09 \text{ В}$$

$$E^{\circ}(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$$

их можно расположить в ряд: F_2 , Cl_2 , Br_2 и I_2 по уменьшению окислительной способности.

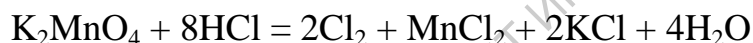
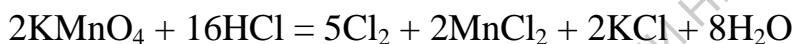
Таким образом, по группе сверху вниз окислительные свойства галогенов уменьшаются, а восстановительные свойства увеличиваются.

Фтор и хлор - распространенные элементы, а тяжелые галогены относятся к редким элементам. Во всех природных соединениях галогены в основном имеют степень окисления -1. В природе фтор встречается в виде минералов: *плавикового шпата* CaF_2 , *криолита* Na_3AlF_6 и *фторapatита* $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Важнейшими природными соединениями хлора являются хлорид натрия NaCl (*поваренная соль*), хлорид калия в виде минералов *карналлита* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и *сильвина* KCl . Подобно хлору бром находится в природе преимущественно в виде солей калия, натрия и магния, содержащихся в морской воде и в подземных рассолах. Соединения иода также имеются в морской воде, в водорослях, в подземных и буровых водах. Иод встречается в виде солей калия – *иодата* KIO_3 и *периодата* KIO_4 , сопутствующих залежам *натриевой селитры* NaNO_3 . Самый тяжелый галоген – аstat в природе практически не встречается. Его получают путем искусственно осуществляемых ядерных реакций. Все его изотопы радиоактивны. Самый стабильный из них ^{219}At имеет период полураспада ~ 8 часов.

В природных соединениях галогены находятся в основном в виде отрицательно заряженных ионов, поэтому почти все способы получения галогенов в свободном состоянии сводятся к окислению их ионов с помощью

сильных окислителей или действием электрического тока. Фтор нельзя получить из растворов, т. к. он является самым сильным окислителем. Его получают только электролизом расплава кислых фторидов калия. Хлор получают в больших количествах путем электролиза водных растворов (или расплавов) хлоридов натрия и калия.

В лаборатории хлор получают действием различных окислителей на концентрированную соляную кислоту. Часто окислителями служат оксид марганца (IV) MnO_2 , хромат калия K_2CrO_4 , дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, хлорат калия $KClO_3$, хлорная известь $CaOCl_2$, перманганат калия $KMnO_4$, манганат калия K_2MnO_4 и др.:

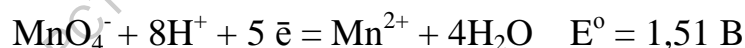


Рассмотрим в качестве примера получение хлора по реакции:



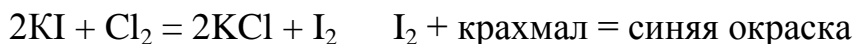
$KMnO_4$ - темно фиолетовые кристаллы.

Запишем полуреакции:



Рассчитаем ΔE (ЭДС реакции – разность между значениями стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя): $\Delta E = 1,51 - 1,36 = 0,15$ (В) > 0 . Реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях с малой скоростью. Для увеличения ΔE отходим от стандартных условий, используя окислитель в виде твердого вещества, а восстановитель - в виде концентрированного раствора соляной кислоты ($C=12M$). Как известно, при этом происходит увеличение окислительных свойств окислителя, так и увеличение восстановительных свойств восстановителя, что приводит к увеличению ΔE реакции.

Обнаружить выделение хлора можно с помощью иод-крахмальной бумаги:

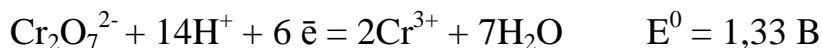


При использовании дихромата калия происходит взаимодействие:



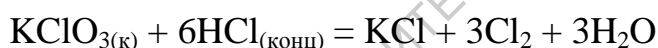
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - оранжевые кристаллы.

Запишем полуреакции:



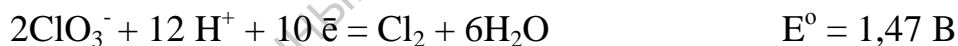
ΔE реакции = $1,33 - 1,36 = -0,03$ (В) < 0. Реакция не может протекать самопроизвольно в стандартных условиях. Для увеличения ΔE реакции отходим от стандартных условий, как и в предыдущем случае.

Наиболее часто в лаборатории используют хлорат калия:



KClO_3 - белое твердое вещество.

Запишем соответствующие полуреакции, значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и рассчитаем ΔE реакции:



$$\Delta E = 1,47 - 1,36 = 0,11 \text{ (В)} > 0.$$

При стандартных условиях данная реакция будет протекать с незначительной скоростью, поэтому также необходим отход от стандартных условий.

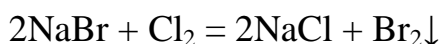
Таким образом, *основой лабораторного способа получения хлора является реакция окисления концентрированной соляной кислоты сильным твердым окислителем. При этом соляная кислота проявляет нехарактерные для нее восстановительные свойства.*

В промышленности для получения хлора используют процесс электролиза расплава или раствора хлорида натрия.

Электролиз расплава: $2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2\uparrow$

Электролиз раствора: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow$

Бром и иод получают из бромидов или иодидов щелочных металлов, действуя на них окислителями. Наиболее часто используют хлор, окислительное действие которого основано на принципе – более активный галоген вытесняет менее активный из растворов его солей:

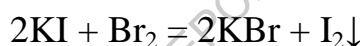
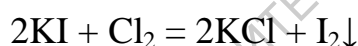


При этом образуется раствор бурого цвета (Br_2)



$\Delta E = 1,36 - 1,07 = 0,29 \text{ (В)} > 0$, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

При получении иода:

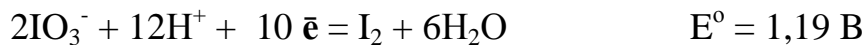
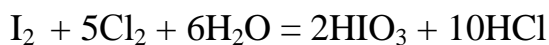


образуется раствор темно-бурого цвета, вплоть до черного, за счет образования иода, плохо растворимого в воде.

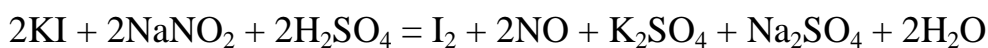


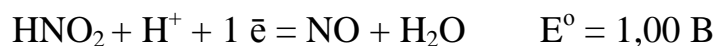
$\Delta E = 1,36 - 0,54 = 0,82 \text{ (В)} > 0$. Реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

При избытке хлора возможно более глубокое окисление иода :



$\Delta E = 1,36 - 1,19 = 0,17 \text{ (В)} > 0$. Реакция в стандартных условиях идет самопроизвольно, именно по этой причине вместо хлора часто используют нитрит натрия при получении иода:





$\Delta E = 1,00 - 0,54 = 0,46 \text{ (В)} > 0$. ЭДС данной реакции меньше, чем ЭДС реакции окисления иода хлором (0, 82 В).

Нитрит-ион более слабый окислитель по сравнению с хлором, окисления иода до HIO_3 не происходит.

Мировое производство фтора измеряется тысячами тонн в год. Примерно половина этого количества расходуется на перевод урана в гексафторид UF_6 , который затем разделяют на изотопы. Фтор применяют для получения гексафторида серы SF_6 , фторорганических материалов: фторопластов, световодов для оптической электроники, высокотемпературных ионных проводников.

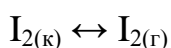
Ежегодно в мире производится ~ 50 млн. т хлора, который используется в качестве сильного и недорогого окислителя при отбеливании целлюлозы, в органическом синтезе, при обеззараживании питьевой воды, для получения красителей, фотоматериалов и лекарств.

Бром является сырьем для синтеза броморганических веществ, бромоводорода, бромидов и броматов различных металлов.

Основное применение иода и его соединений связано с фармацевтической промышленностью, медициной и фотографией.

При обычных условиях фтор – бледно-зеленый газ с резким запахом, хлор – зеленовато-желтый газ с резким запахом, бром – красно-бурая жидкость (*единственный жидкий при нормальных условиях неметалл*), иод – черно-фиолетовые кристаллы, астат – черно-синие кристаллы.

Галогены в твердом состоянии имеют молекулярную кристаллическую решетку. Иод достаточно легко переходит из твердого состояния в парообразное:



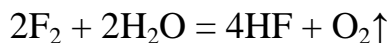
	$\text{I}_{2(\text{к})}$	$\text{I}_{2(\text{г})}$
H° , кДж/моль	0	62,43

$\Delta_r H^\circ = 62,43 - 0 = 62,43$ кДж - эндотермическая реакция.

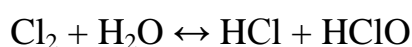
$\Delta_r S^\circ$ = увеличивается, т. к. беспорядок в системе растет, образуется газообразное вещество. Реакция возможна только при нагревании.

Галогены малорастворимы в воде, т.к. молекулы галогенов неполярны.

Фтор не может быть растворен в воде, т.к. энергично разлагает ее:



Раствор, в котором в одном объеме воды растворено 2,5 объема хлора, называется *хлорной водой*. Растворяясь, хлор частично взаимодействует с водой по обратимой реакции:

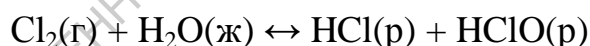


Запишем полуреакции и значения стандартных потенциалов:



Рассчитаем значение ΔE : $1,36 - 1,63 = -0,27$ (В) < 0 , реакция не протекает самопроизвольно в стандартных условиях. Равновесие процесса смещено влево, в сторону обратной реакции.

Рассмотрим данную реакцию с точки зрения термодинамики:



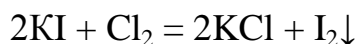
	$Cl_2(г)$	$H_2O(ж)$	$HCl(р)$	$HClO(р)$
$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	0	-285,8	-166,9	-124
$\Delta_r S^\circ$, Дж/моль К	22,9	70,1	56,5	129

$$\Delta_r H^\circ = -166,9 - 124,3 - (-285,8) = 5,4 \text{ кДж}$$

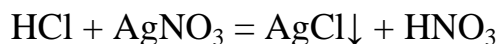
$$\Delta_r S^\circ = 56,5 + 129 - (70,1 + 222,9) = -107,5 \text{ Дж/К}$$

Таким образом, реакция растворения хлора в воде является эндотермической, беспорядок в системе уменьшается (уменьшается объем газов).

Наличие хлора доказываем, используя иод-крахмальную бумагу, которая при взаимодействии иода I_2 с крахмалом приобретает синюю окраску:



Наличие хлорид-ионов доказываем взаимодействием с раствором нитрата серебра:



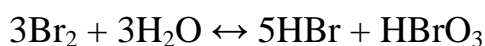
Признак реакции - образование белого творожистого осадка, нерастворимого в воде и в разбавленных кислотах. Наличие катионов водорода в растворе доказываем с помощью лакмуса, раствор которого приобретает красную окраску.

Скорость реакции разложения $\text{HClO}(\text{p}) = \text{HCl}(\text{p}) + \text{O}$ увеличивается при освещении. Молекулярный хлор и атомарный кислород проявляют сильные дезинфицирующие и отбеливающие свойства (как сильнейшие окислители).

Бром и иод аналогично хлору диспропорционируют в воде с образованием соответствующих кислот. Равновесие этих реакций существенно в большей степени смещено влево, чем в аналогичной реакции с участием хлора.

Кислота	Равновесная концентрация в насыщенном растворе, моль/л
HClO	$3 \cdot 10^{-2}$
HBrO	$1,15 \cdot 10^{-3}$
HOI	$6,4 \cdot 10^{-6}$

В литературе имеются данные, что в бромной и иодной воде диспропорционирование галогенов при стандартных условиях происходит более глубоко и, при этом, устанавливаются следующие равновесия:



Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов веществ, присутствующих в водных растворах галогенов:

$$E^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = 1,47 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,09 \text{ В}$$

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

$$E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1,45 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,50 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,19 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,63 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 1,08 \text{ В}$$

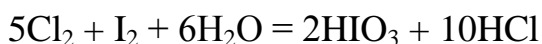
$$E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1,45 \text{ В}$$

При добавлении хлорной воды к бромной наблюдается обесцвечивание раствора:



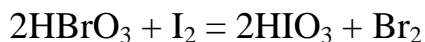
$$\Delta E = 1,63 - 1,52 = 0,11 \text{ (В)}$$

При добавлении хлорной воды к иодной наблюдается обесцвечивание последней:



$$\Delta E = 1,36 - 1,19 = 0,17 \text{ (В)}$$

При добавлении бромной воды к иодной наблюдается изменение окраски с коричневой на красно-бурую:



$$\Delta E = 1,52 - 1,19 = 0,33 \text{ (В)}$$

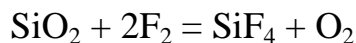
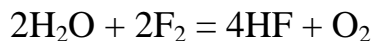
Значительно лучше, чем в воде, бром и иод растворяются в органических растворителях: сероуглероде, этиловом спирте, хлороформе, бензоле. Это используют при экстракции брома и иода из водных растворов. Применение органических растворителей при получении брома и иода связано с тем, что они плохо растворимы в воде, но хорошо растворяются в неполярных органических растворителях. Применение последних позволяет проводить концентрирование растворов, содержащих бром и иод. При этом значительно уменьшается объем растворов. При переходе брома в слой органического растворителя, последний окрасится в оранжевый цвет; а в случае иода – в красно-фиолетовый цвет.

Химическая активность галогенов очень высока. Она обусловлена способностью атомов галогенов присоединять электроны (восстанавливаться), проявляя окислительные свойства. Галогены очень энергичные окислители. Окислительные свойства галогенов проявляются при взаимодействии их с металлами, неметаллами, сложными веществами.

Фтор – наиболее реакционно способный неметалл, что объясняется низкой энергией диссоциации и высокой энергией гидратации фторид-ионов. При химических реакциях на разрушение молекул фтора затрачивается значительно меньше энергии, чем ее выделяется при образовании новых связей с

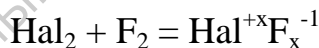
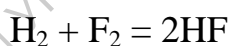
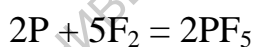
другими элементами. Это и определяет высокую химическую активность фтора. Например, энергия связи в молекуле фтора 159 кДж/моль, в молекуле фтороводорода – 565 кДж/моль.

В атмосфере фтора сгорает вода и диоксид кремния:

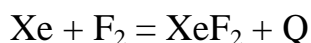


Взаимодействие фтора с металлами сопровождается образованием солей – фторидов: со щелочными металлами реакция протекает со взрывом, с большинством металлов – с воспламенением, с малоактивными металлами – при нагревании. Непосредственно фтор не взаимодействует только с N_2 , He , Ne , Ar и при обычных условиях с O_2 .

Со многими неметаллами (водород, иод, бром, сера, фосфор, мышьяк, сурьма, углерод, кремний, бор) фтор взаимодействует на холоду, реакции протекают со взрывом или с воспламенением:



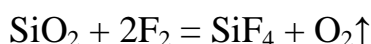
При нагревании с фтором взаимодействуют хлор, криптон, ксенон:



С кислородом фтор образует соединения, в которых кислород имеет положительную степень окисления: OF_2 и O_2F_2 . Их получают косвенным путем:



Очень энергично протекает взаимодействие фтора со сложными веществами:

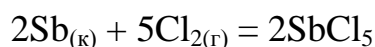
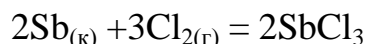


Свободный хлор также проявляет очень высокую химическую активность, хотя и меньшую, чем фтор. Он непосредственно взаимодействует с простыми веществами, за исключением кислорода, углерода, азота и

благородных газов. Такие неметаллы, как фосфор, мышьяк, сурьма, кремний уже при низкой температуре реагируют с хлором:



Сурьма горит в атмосфере хлора. Реакция сопровождается выделением большого количества теплоты (вспышка).

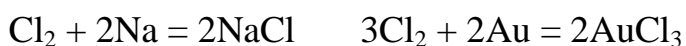


Данная реакция является окислительно-восстановительной, Cl_2 проявляет сильные окислительные свойства. Использовать E^0 для обсуждения этих процессов нельзя, т.к. стандартные потенциалы применяют для реакций, протекающих в растворе. Рассмотрим термодинамические характеристики этих процессов:

	$\text{Sb}_{(\text{к})}$	$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	SbCl_3	SbCl_5
ΔH° , кДж/моль	0	0	-381,2	-437
ΔS° , Дж/моль К	45,69	222,9	183	295
$\Delta_r H^\circ_1 = 2(-381,2) = -762,4$ кДж			$\Delta_r H^\circ_2 = 2(-437) = -874$ кДж	
$\Delta_r S^\circ_1 = 2 \cdot 183 - 3 \cdot 222,9 - 2 \cdot 45,69 = -394,08$ Дж/К				
$\Delta_r S^\circ_2 = 2 \cdot 295 - 5 \cdot 222,9 - 2 \cdot 45,69 = -615,88$ Дж/К				
$\Delta_r G^\circ_1 = -762,4 - 298(-0,394) = -644,98$ кДж				
$\Delta_r G^\circ_2 = -874 - 298(-0,616) = -690,43$ кДж				

Обе реакции протекают самопроизвольно. Вторая реакция термодинамически более выгодна. Продуктами реакции является смесь двух веществ.

Энергично протекает взаимодействие хлора с активными металлами – натрием, калием, магнием и др.:



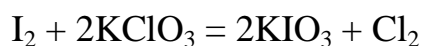
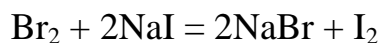
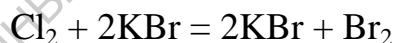
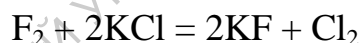
Фосфор также горит в атмосфере хлора:



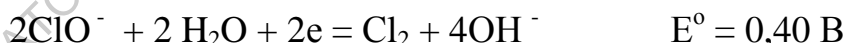
Реакция сопровождается выделением большого количества теплоты (вспышка). Обе реакции протекают самопроизвольно. Вторая реакция термодинамически более выгодна. Продуктами реакции является смесь двух веществ.

Химическая активность брома и иода меньше, чем хлора, но все же велика. Со многими металлами и неметаллами они реагируют при обычных условиях. Бром по активности мало уступает хлору, тогда как активность иода значительно меньше, чем у хлора.

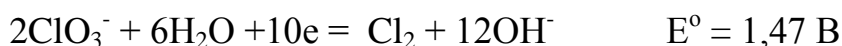
Окислительная активность галогенов последовательно уменьшается от фтора к астату. Этот эффект проявляется в способности более легких галогенов в виде простых веществ окислять галогенид-ион более тяжелых галогенов и в способности более тяжелых галогенов восстанавливать кислородные соединения более легких галогенов:



В щелочи происходит реакция диспропорционирования хлора (одновременное проявление окислительных и восстановительных свойств):

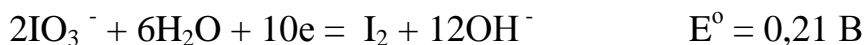
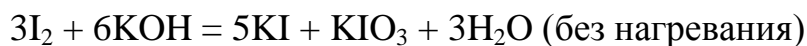
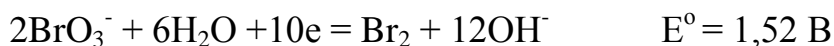


$$\Delta E = 1,36 - 0,40 = 0,96 \text{ (В)}$$



$$\Delta E = 1,47 - 1,36 = 0,11 \text{ (В)}$$

Протеканию реакции способствует температура. При нагревании восстановительные свойства хлора увеличиваются.



$\Delta E = 0,54 - 0,21 = 0,33 \text{ (В)} > 0$, реакция протекает самопроизвольно.

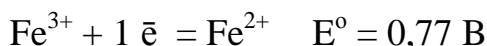
Записанные уравнения реакций свидетельствуют о том, что восстановительные свойства галогенов увеличиваются по группе сверху вниз. При наличии в растворе двух галогенов, хлор проявляет окислительные свойства, а бром восстановительные:



Окислительные свойства хлора можно наблюдать в реакциях взаимодействия со сложными веществами:



Запишем полуреакции и значения стандартных электродных потенциалов:



Рассчитаем электродвижущую силу реакции: $\Delta E = 1,36 - 0,77 = 0,59 \text{ (В)} > 0$, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

Окислительные свойства хлора проявляются и в щелочной среде: соединение $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ можно получить:



Признак реакции – образование раствора изумрудно-зеленого цвета. При действии хлорной воды протекает реакция:



При этом образуется раствор желтого цвета K_2CrO_4



$\Delta E = 1,36 - (-0,17) = 1,53 \text{ (В)} > 0$, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

Соединения галогенов с водородом носят название *галогеноводородов*. Все галогеноводороды – бесцветные газы (исключение – HF, который также может существовать в виде жидкости, дымящейся на воздухе). Характерное свойство HF – склонность к ассоциации $(\text{HF})_n$ ($n = 2-12$). Водные растворы галогеноводородов представляют собой кислоты и проявляют *все общие свойства кислот*, обусловленные присутствием катионов водорода:



Прочность химической связи закономерно уменьшается в ряду HF – HCl – HBr – HI, что обусловлено увеличением радиуса атома галогена и приводит к увеличению длины связи галоген – водород и соответственно к увеличению кислотных свойств. Связь H-Г ковалентная полярная, причем величины дипольного момента убывают в ряду галогеноводородов. По мере увеличения размера атома галогена перекрывание s- электронов атома водорода и p- электронов атомов галогенов уменьшается, межатомное расстояние H - Г увеличивается, энергия связи уменьшается. Следовательно, в ряду галогеноводородов HF – HI энергия диссоциации молекул уменьшается

	HF	HCl	HBr	HI
$E_{\text{дисс.}}$ кДж/моль	563	431	364	297

Молекулы галогеноводородов полярны. С ростом массы и размеров молекул усиливается межмолекулярное взаимодействие и, как следствие, при переходе от хлороводорода к иодоводороду температуры плавления и кипения.

Для HF температуры плавления и кипения существенно выше, чем можно было бы ожидать при простой экстраполяции этих величин для ряда HI – HF. Эту аномалию в свойствах можно объяснить усилением межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородных связей между молекулами HF; твердый HF состоит из зигзагообразных полимерных цепей.

	HF	HCl	HBr	HI
Т.пл.°С	-83,4	-114,3	-86,9	-50,9
Т.кип.°С	19,7	-85,1	-66,8	-35,4

С увеличением размера и уменьшением энергии ионизации атомов галогенов восстановительная способность в ряду галогеноводородов HF – HI увеличивается.

Плавииковая кислота (водный раствор фтороводорода) проявляет слабые кислотные свойства, а иодоводородная кислота – самая сильная среди галогеноводородных кислот.

	HF	HCl	HBr	HI
pK	3,2	-7,0	-9,5	-10
K	$6,2 \cdot 10^{-4}$	10^7	10^9	10^{11}

Сила кислот в этом ряду увеличивается, что обусловлено уменьшением прочности связи H – Hal с увеличением радиуса атома галогена. В разбавленных водных растворах HF – слабая кислота, что связано с высокой энергией связи H – F по сравнению с энергией связи H – O в молекуле воды.

Для подтверждения кислотных свойств можно написать уравнения реакций, характеризующих свойства, например, соляной кислоты – свойства, обусловленные наличием в растворе катионов водорода H⁺.

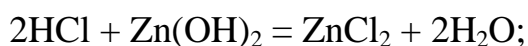
- диссоциация кислот в водных растворах: $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$;

- взаимодействие с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода с выделением водорода: $2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$;

- взаимодействие с основными и амфотерными оксидами:

$2\text{HCl} + \text{ZnO} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

- взаимодействие с растворимыми и нерастворимыми в воде гидроксидами:



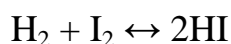
- взаимодействие с солями с образованием осадка или газа:



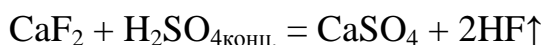
Безводный хлороводород и в газообразном, и в жидком состояниях не электропроводен; химически инертен по отношению к металлам, оксидам, и гидроксидам металлов. Это означает, что *в отсутствие воды хлороводород не проявляет кислотных свойств.*

Наиболее важной в практическом отношении является хлороводородная (соляная) кислота. Ежегодное мировое потребление хлороводородной кислоты исчисляется миллионами тонн. Широкое практическое значение находят также ее соли, которые являются сырьем для получения хлора, щелочей, мыла, удобрений и других ценных продуктов.

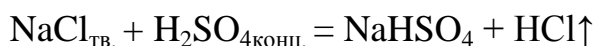
Галогеноводороды можно получить из простых веществ. Фтор взаимодействует с водородом на холоду (реакция протекает со взрывом). Хлор при комнатной температуре без освещения практически не взаимодействует с водородом, но при нагревании или на ярком солнечном свете реакция протекает по цепному механизму со взрывом. Взаимодействие брома с водородом происходит лишь при нагревании. Иод с водородом реагирует только при достаточно сильном нагревании и не полностью, т.к. происходит обратная реакция разложения иодоводорода:



Существуют также и иные способы получения галогеноводородов. Для получения HF действуют концентрированной серной кислотой на фторид кальция при нагревании:



Хлороводород получают при взаимодействии кристаллического хлорида натрия с концентрированной серной кислотой:



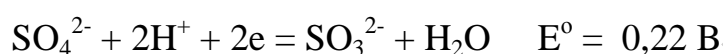
Признак реакции – выделение бесцветного газа с резким запахом.

Указанное уравнение реакции используют для получения хлороводорода в лаборатории и промышленности (сульфатный способ получения хлороводорода).

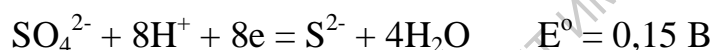
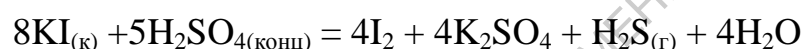
Получить аналогичным способом бромоводород и иодоводород нельзя, т.к. они проявляют восстановительные свойства:



Расчет ΔE в стандартных условиях (концентрация реагирующих веществ в растворе – 1 моль/л):



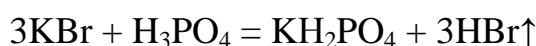
$$\Delta E = 0,22 - 1,07 = -0,85 \text{ (В)} < 0$$



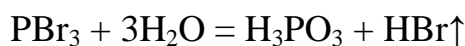
$$\Delta E = 0,15 - 0,54 = -0,39 \text{ (В)} < 0$$

показывает, что реакция самопроизвольно не протекает. Для изменения значения ЭДС отходим от стандартных условий: используем бромид или иодид калия в кристаллическом виде, а серную кислоту – концентрированную.

Бромоводород и иодоводород получают при взаимодействии бромидов и иодидов с кислотой-неокислителем при нагревании:

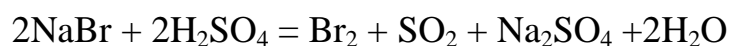


или гидролизом бромидов (иодидов) фосфора:

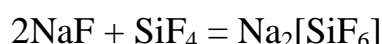


При электролизе расплавов солей все галогенид-ионы обладают восстановительными свойствами, возрастающими по ряду $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$. В растворе восстановительные свойства проявляют галогенид-ионы, за исключением фторид-иона. Хлорид-ион окисляется фтором, перманганатом калия и другими сильными окислителями. Еще легче окисляются бромид- и особенно иодид-ионы:

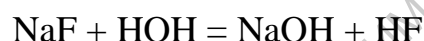




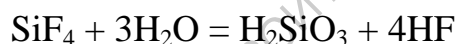
Соли фтороводорода (плавиковой кислоты) – фториды, относятся к классу бинарных соединений. Большинство из них малорастворимы в воде. Хорошо растворимы фториды натрия, калия, алюминия, олова и серебра. Все соли плавиковой кислоты ядовиты. С точки зрения химической связи различают ионные - основные фториды и ковалентные – кислотные, которые способны взаимодействовать между собой:



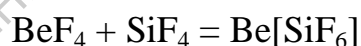
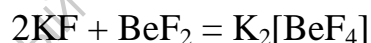
Растворимые в воде основные фториды подвергаются гидролизу по аниону, поскольку образованы слабой кислотой:



Кислотные фториды при гидролизе создают кислотную среду:

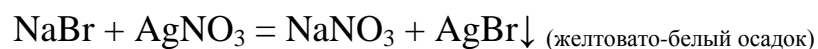
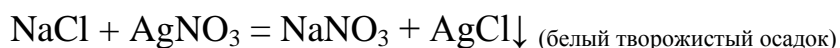


Амфотерные фториды реагируют как с основными, так и с кислотными фторидами:



Соли хлороводорода (соляной кислоты) – хлориды, большинство из которых хорошо растворимы в воде. Малорастворимы хлориды серебра, свинца, меди (I), ртути (I). Соли бромоводорода и иодоводорода – соответственно бромиды и иодиды. Растворимость в воде подобна растворимости соответствующих хлоридов.

Качественной реакцией на галогенид-ионы является взаимодействие растворимых солей с нитратом серебра:



$$P(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

$$P(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$$

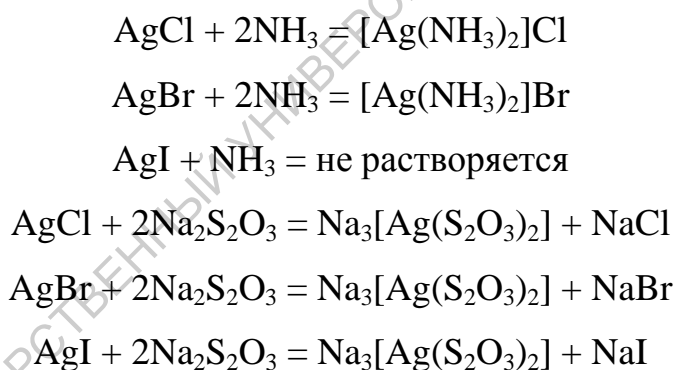
$$PP(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

Растворимость галогенидов серебра уменьшается с увеличением порядкового номера галогена.

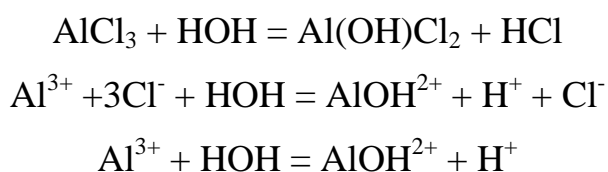
	$\text{Ag}^+_{(p)}$	$\text{Cl}^-_{(p)}$	$\text{Br}^-_{(p)}$	$\text{I}^-_{(p)}$	$\text{AgCl}_{(к)}$	$\text{AgBr}_{(к)}$	$\text{AgI}_{(к)}$
$\Delta G^\circ, \text{кДж/моль}$	77,12	-131,4	-107,1	-51,7	-109,8	-97,2	-66,4
$\Delta_r G^\circ(\text{AgCl})$	$= -109,8 - 77,12 + 131,4 = -55,52 \text{ кДж}$						
$\Delta_r G^\circ(\text{AgBr})$	$= -97,2 - 77,12 + 107,1 = -67,22 \text{ кДж}$						
$\Delta_r G^\circ(\text{AgI})$	$= -66,4 - 77,12 + 51,7 = -91,82 \text{ кДж}$						

PP в ряду галогенидов серебра уменьшается, энергия Гиббса также уменьшается.

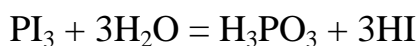
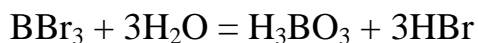
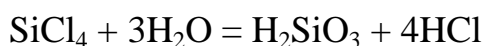
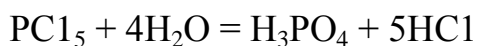
Образующиеся соли серебра AgCl, AgBr и AgI нерастворимы в воде и кислотах, но растворимы в растворах аммиака и тиосульфата натрия за счет процесса **комплексообразования**.



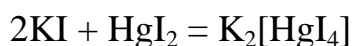
Растворимые в воде основные хлориды, бромиды и иодиды гидролизуются по аниону не подвергаются т.к. образованы сильными кислотами. Например, в растворе хлорида натрия среда – нейтральная, т.к. соль образована сильным основанием и сильной кислотой. В растворе хлорида алюминия среда кислотная, происходит гидролиз по катиону; соль образована сильной кислотой, но слабым основанием.



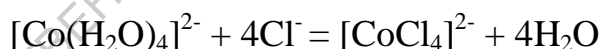
Кислотные хлориды, бромиды и иодиды гидролизуются полностью и необратимо:



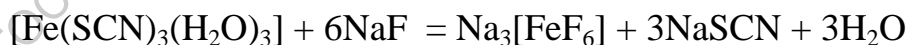
Амфотерные взаимодействуют как с кислотными, так и с основными. Кислотные и основные могут взаимодействовать между собой:



Галогенид-ионы могут принимать участие в реакциях комплексообразования. Например, если к водному раствору хлорида кобальта добавить концентрированной соляной кислоты, то наблюдается изменение окраски исходного раствора (розовая окраска меняется на голубую), что обусловлено изменением геометрии комплекса (октаэдрическая конфигурация переходит в тетраэдрическую) и удалением воды из внутренней координационной сферы, а также координацией хлорид-ионов в качестве лигандов:



Галогенид-ионы могут принимать участие в реакции конкурирующего комплексообразования:



При этом кирпично-красная окраска раствора становится бесцветной; равновесие данного процесса смещено вправо в сторону образования более слабого электролита (комплекса с большей величиной константы устойчивости). Галогенид-ионы могут выступать в роли лигандов, так как имеют неподеленные электронные пары и способны проявлять свойства доноров электронов.

Все соединения галогенов с кислородом неустойчивы, не образуются при непосредственном взаимодействии галогенов с кислородом и могут быть получены только косвенным путем.

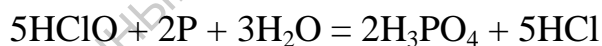
Кислородные соединения галогенов	Свойства
OF ₂	Довольно устойчив, газ б/ц; плохо растворим в воде $2F_2 + 2NaOH = OF_2 + 2NaF + H_2O$
O ₂ F ₂	Неустойчивое, взрывчатое вещество, аналог пероксида водорода H ₂ O ₂
Cl ₂ O	Газ желто-коричневого цвета; при нагревании разлагается на Cl ₂ и O ₂ ; при комнатной температуре: $3Cl_2O = 2ClO_2 + 3Cl_2$; кислотный оксид, молекула имеет угловое строение; sp ³ -гибридизация центрального атома кислорода, две неподеленные электронные пары.
ClO ₂	Газ желто-зеленого цвета; угловое строение, центральный атом хлора имеет несвязывающую электронную пару и один неспаренный электрон; хорошо растворяется в воде: $2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$
Cl ₂ O ₆	Маслообразная жидкость красного цвета, разлагается на ClO ₂ и O ₂ ; взрывается при соприкосновении с органическими веществами; ангидрид двух кислот: $Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$ Разлагается $Cl_2O_6 = 2ClO_2 + O_2$
Cl ₂ O ₇	Наиболее устойчивый из всех оксидов хлора, молекула состоит из двух искаженных тетраэдров ClO ₄ , имеющих один общий атом кислорода; б/ц маслообразная жидкость; кислотный оксид: $Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$
Br ₂ O	Неустойчив, красно-коричневая жидкость
Br ₂ O ₃	Неустойчив, оранжевые кристаллы, взрывается, кислотный
Br ₂ O ₅	Неустойчив, разлагается до плавления
I ₂ O ₄	Неустойчив, твердое, разлагается до плавления
I ₂ O ₅	Кристаллическое вещество белого цвета, ангидрид иодноватой кислоты $I_2O_5 + H_2O = 2HIO_3$

Вспомним, как определяется тип гибридизации орбиталей центрального атома в бинарных соединениях. В соответствии с алгоритмом, рассмотренным

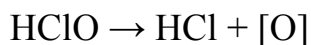
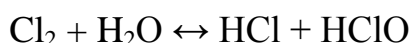
при изучении темы «Химическая связь», запишем формулу вещества и укажем степень окисления центрального атома: Cl_2O - степень окисления атома кислорода O^{-2} , электронная конфигурация этой частицы $1s^2 2s^2 2p^6$. Ион кислорода имеет полностью заполненный 2-й энергетический уровень, способен проявлять свойства донора. По формуле вещества число σ - связей равно 2 (предположение, что связь образуется по донорно-акцепторному механизму). Следовательно, орбитали центрального атома кислорода имеют sp^3 -гибридизацию и содержат две неподеленные пары электронов. Строение молекулы угловое (как у воды H_2O).

Из кислородсодержащих соединений галогенов наиболее устойчивы соли кислородсодержащих кислот, а наименее устойчивы – оксиды и кислоты. Во всех кислородсодержащих соединениях галогены, кроме фтора, проявляют положительную степень окисления: +1, +3, +5, +7. Наиболее многочисленны и важны в практическом отношении кислородсодержащие соединения хлора.

HClO – *хлорноватистая* кислота слабая, одноосновная кислота, анион ClO^- имеет линейное строение. Кислота неустойчива даже в разбавленных растворах. Очень сильный окислитель:



Образованием ее при взаимодействии хлора с водой объясняются отбеливающие свойства хлорной воды:



В присутствии водоотнимающих средств (P_2O_5) разложение хлорноватистой кислоты протекает иначе:



При нагревании раствора HClO разложение происходит с образованием других продуктов:



Если пропустить хлор в раствор гидроксида калия или натрия, то получаются соответствующие хлориды и *гипохлориты*:

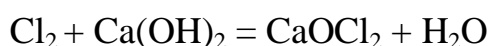


Соли проявляют окислительно-восстановительную двойственность:

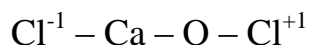


Бытовое средство «Белизна» содержит гипохлориты и используется для отбеливания тканей.

При действии хлора на увлажненную гашеную известь получается белильная или хлорная известь:



CaOCl_2 - смешанная соль соляной и хлорноватистой кислот:



Хлорная известь применяется для отбеливания растительного волокна (тканей, бумаги) и для дезинфекции. Во влажном воздухе хлорная известь реагирует с CO_2 :



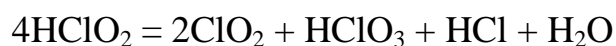
Кислоты HNaO хлора, брома и иода – слабые, ($K_{(\text{HClO})} = 3 \cdot 10^{-8}$; $K_{(\text{HBrO})} = 5 \cdot 10^{-9}$; $K_{(\text{HIO})} = 2 \cdot 10^{-11}$). Причиной уменьшения кислотных свойств является рост ковалентного радиуса атомов галогена, что приводит к ослаблению ковалентной связи $\text{O}-\text{Hal}$ и одновременному увеличению прочности связи $\text{O}-\text{H}$. Это приводит к затруднению диссоциации кислот в растворе. Растворимые соли этих кислот подвергаются в значительной степени гидролизу по аниону.

Окислительная способность кислот HNaO от хлорноватистой к иодноватистой уменьшается:

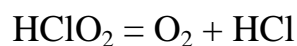
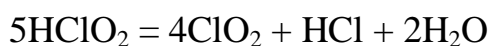
	HClO	HBrO	HIO
$E^\circ_{(\text{HNaO}/\text{Hal}_2)}$, эВ	1,63	1,59	1,45

HClO_2 – хлористая кислота, одноосновная, средней силы $K = 1,1 \cdot 10^{-2}$, анион ClO_2^- имеет угловое строение, кислота малоустойчива, соли – хлориты.

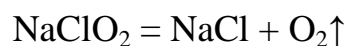
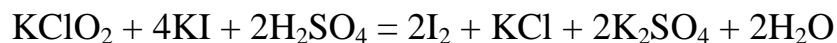
Хлористая кислота при хранении диспропорционирует:



Одновременно протекают побочные процессы:



Как кислота, так и ее соли проявляют сильные окислительные свойства:



Для брома соединения со степенью окисления +3 нехарактерны. Иодистая кислота и ее соли не получены.

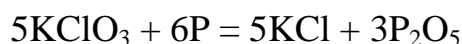
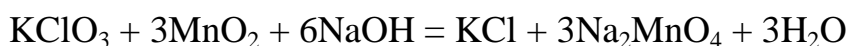
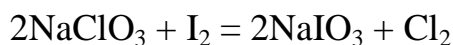
HClO_3 – хлорноватая кислота, одноосновная, известна в виде водного раствора с концентрацией не выше 50%. Анион ClO_3^- имеет строение тригональной пирамиды. Она проявляет свойства достаточно сильной кислоты ($\text{pK}=-1,2$). Является окислителем. Хлорноватая кислота способна к реакциям диспропорционирования:



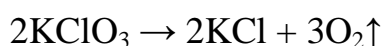
Соли хлорноватой кислоты называются *хлоратами*. Если пропустить хлор в горячий раствор гидроксида калия, то вместо KClO получается KClO_3 (бертолетова соль):



Соли хлорноватой кислоты проявляют сильные окислительные свойства:



При нагревании в присутствии MnO_2 (катализатор) Бертолетова соль (хлорат калия) разлагается с выделением кислорода:



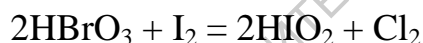
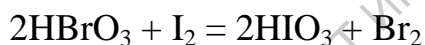
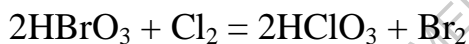
Хлорат калия находит наибольшее применение из хлоратов. Он применяется в спичечной промышленности, в артиллерийском деле, в приготовлении смесей, взрывающихся при ударе.

В ряду кислот HClO_3 ($pK = -1,2$), HBrO_3 ($pK=0,7$), HIO_3 ($pK = 0,8$), от хлорноватой к иодноватой сила кислот убывает, поскольку с ростом размера атома галогена прочность кратной связи $\text{Hal}=\text{O}$ падает, что приводит к уменьшению полярности связи $\text{H}-\text{O}$ и затруднению процесса диссоциации.

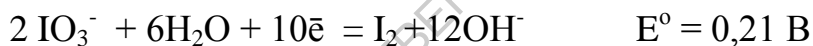
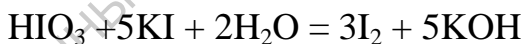
Окислительные свойства кислот изменяются немонотонно:

	HClO_3	HBrO_3	HIO_3
$E^\circ_{(\text{HHalO}/\text{Hal}_2), \text{эВ}}$	1,47	1,52	1,19

Самым сильным окислителем является бромноватая кислота:

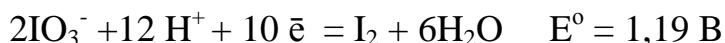
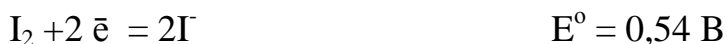
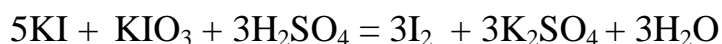


В кислой среде окислительные свойства галогенов (+5) выражены сильнее, чем в щелочной среде. Это можно наблюдать при изучении свойств иодноватой кислоты:



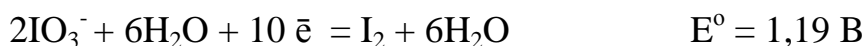
$$\Delta E = 0,21 - 0,54 = -0,33 \text{ (В)} < 0$$

Данная реакция не протекает самопроизвольно в стандартных условиях, равновесие смещено в сторону обратной реакции. Но при добавлении серной кислоты происходит увеличение стандартного электродного потенциала окислителя и реакция протекает с выделением иода:



$$\Delta E = 1,19 - 0,54 = 0,65 \text{ (В)} > 0, \text{ реакция протекает самопроизвольно.}$$

В кислой среде окислительные свойства иодат-иона выражены в большей степени.



$$\Delta E = 1,19 - 0,77 = 0,42 \text{ (В)} > 0.$$

HClO_4 – хлорная кислота, сильная $K=10^8$ – бесцветная жидкость, устойчива в водных растворах. Анион ClO_4^- имеет тетраэдрическое строение.

Окислительные свойства выражены слабее, чем у хлорноватой кислоты, а кислотные свойства – сильнее. Хлорная кислота – самая сильная из всех известных кислот.

При осторожном обезвоживании (над CaCl_2) хлорной кислоты образуется оксид:



Соли хлорной кислоты (*перхлораты*) можно получить при осторожном нагревании хлората калия в отсутствие катализатора:



В растворах перхлораты не проявляют окислительных свойств.

В ряду кислот HClO_4 – HBrO_4 – H_5IO_6 кислотные свойства ослабевают. Хлорная кислота HClO_4 – самая сильная из известных кислот. По силе к ней приближается HBrO_4 .

	HClO_4	HBrO_4	H_5IO_6
pK	- 10	-9	3

Слабые кислотные свойства иодной кислоты обусловлены более высоким координационным числом иода $(\text{OH})_5\text{IO}$: увеличением число гидроксильных групп, уменьшением числа атомов кислорода (не связанных с атомом водорода), которые оттягивают электронную плотность от атома иода.

В ряду кислот HClO_4 – HBrO_4 – H_5IO_6 наименее устойчива бромная кислота, которая известна в виде растворов. Хлорная кислота выделена в свободном виде, но легко взрывается. Иодная кислота термически более

устойчива. В ряду кислот $\text{HClO}_4 - \text{HBrO}_4 - \text{H}_5\text{IO}_6$ наибольшей окислительной способностью обладает бромная кислота, наименьшей – иодная:

	HClO_4	HBrO_4	H_5IO_6
$E^0_{(\text{HHalO}_4/\text{Hal}_2), \text{эВ}}$	1,39	1,59	1,34

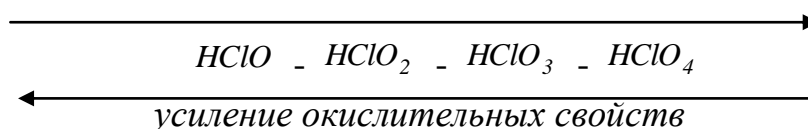
Более сильные окислительные свойства HBrO_3 и HBrO_4 обусловлены уменьшением прочности связи $\text{Br} - \text{O}$ по сравнению со связью $\text{Cl} - \text{O}$ (уменьшение взаимодействия 4s- и 4p-орбиталей брома с 2s- и 2p-орбиталями кислорода); увеличением прочности связи иод – кислород в соединениях иода.

Для сравнения кислородсодержащих кислот хлора используем данные:

Формула кислоты	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
Графическая формула	$\text{H} - \text{O} - \text{Cl}$	$\text{H} - \text{O} - \text{Cl} = \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{O} - \text{Cl} = \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} - \text{O} - \text{Cl} = \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
Степень окисления хлора	+1	+3	+5	+7
Название кислоты	<i>хлорноватистая</i>	<i>хлористая</i>	<i>хлорноватая</i>	<i>хлорная</i>
Константа диссоциации	$K = 3 \cdot 10^{-8}$	$K = 1,1 \cdot 10^{-2}$	$K = 10^3$	$K = 10^8$

Изменение свойств в ряду кислородсодержащих кислот хлора можно выразить следующей схемой:

*усиление кислотных свойств,
повышение устойчивости*



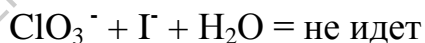
В данном ряду термодинамическая устойчивость возрастает, что можно объяснить увеличением числа электронов, принимающих участие в образовании связей хлор – кислород, при этом повышается порядок связи от 1 в ClO^- до 1,5 в

ClO_4^- . Для диссоциации по кислотному типу необходим разрыв связи Н-О. В ряду этих кислот данная связь ослабляется, сила кислот увеличивается.

	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
pK	7,5	2,0	-1,2	-10

Это можно объяснить увеличением в этом ряду числа атомов кислорода, не связанных с атомом водорода, которые оттягивают на себя электронную плотность от атома хлора, что, в свою очередь, приводит к смещению электронной плотности от кислорода гидроксильной группы к хлору и ослаблению связи водорода с кислородом, т.е. к усилению кислотных свойств. Такая закономерность – *усиление кислотных свойств с возрастанием степени окисления центрального атома* – характерна не только для хлора, но и для других элементов.

В ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ окислительная способность падает, так как растет устойчивость этих соединений. Кроме того, в этом ряду уменьшается открытость атома хлора (увеличивается его экранированность) для атаки восстановителя. Гипохлориты являются окислителями в любой среде, а хлораты – в сильноокислой.



Окислительная способность ClO_4^- в растворах практически не проявляется.

	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
$E^\circ(\text{ClO}_x^-/\text{Cl}_2), \text{эВ}$	1,63	1,63	1,47	1,39

В ряду кислот

	HBrO	HBrO_3	HBrO_4
pK	8,7	0,7	-9
$E^\circ(\text{BrO}_x^-/\text{Br}_2), \text{эВ}$	1,59	1,52	1,59

Сила кислот увеличивается, а окислительные свойства приблизительно выражены в равной степени, сильные окислители.

В ряду кислот

	HIO	HIO_3	H_5IO_6
pK	11	0,8	3
$E^\circ(\text{IO}_x^-/\text{I}_2), \text{эВ}$	1,45	1,19	1,34

Кислотный характер усиливается от HIO к HIO_3 . Слабые кислотные свойства H_5IO_6 обусловлены увеличением координационного числа иода в этом соединении. HIO неустойчива в растворах; HIO_3 выделена в виде бесцветных кристаллов; H_5IO_6 выделена из раствора при упаривании.

Окислительные свойства соединений меняются немонотонно, выражены слабее, чем у соответствующих соединений хлора и брома.

Галогены являются жизненно необходимыми элементами. Хлор, бром и иод близки по свойствам и замещают друг друга в живых организмах. Фтор во многих биохимических процессах выступает как ингибитор. Химическая и биологическая активность иода и брома выше, чем у фтора и хлора. Организму человека требуется ничтожно малое количество иода: 2 - 4 мкг на кг массы тела. Недостаток иода в организме приводит к заболеваниям щитовидной железы. Фтор концентрируется в организме человека в зубах, костной ткани и ногтях. Как избыток, так и недостаток фтора приводит к различным заболеваниям.

Галогенид-ионы не проявляют токсичности и агрессивности, но в молекулярном состоянии галогены могут вызывать тяжелые поражения живых организмов. Предельно допустимая концентрация (мг/м^3) в воздухе составляет: для фтора 0,15 - 0,20, хлора – 1, брома – 4, иода – 1.

Для самоконтроля степени усвоения предложенного материала в помощь студентам приведены тестовые задания, особенностью которых является одновременное существование нескольких правильных ответов на один вопрос.

Вариант

1. Какие утверждения неверны?

- 1) галогены в газообразном состоянии существуют в виде двухатомных молекул
- 2) галогены способны образовывать со щелочными металлами соединения типа MeГ
- 3) галогены образуют ковалентную связь с водородом и углеродом
- 4) галогены обладают только окислительными свойствами

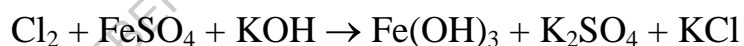
2. Сила галогеноводородных кислот возрастает в ряду:

- | | |
|-----------------|-----------------|
| 1) HCl, HBr, HI | 2) HI, HBr, HCl |
| 3) HBr, HI, HCl | 4) HI, HCl, HBr |

3. Какие степени окисления проявляет хлор в соединениях?

- | | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| 1) -1 | 2) -2 | 3) +3 | 4) +7 |
|-------|-------|-------|-------|

4. Определите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов для реакции, протекающей по схеме:



- | | | | |
|------|------|------|------|
| 1) 2 | 2) 3 | 3) 4 | 4) 6 |
|------|------|------|------|

5. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите их сумму для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



Вариант

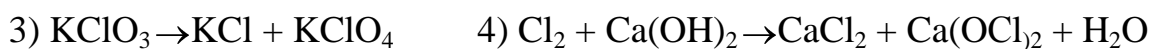
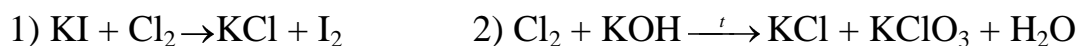
1. Для определения в растворе хлорид - ионов используют:

- | | | | |
|----------------------|----------------------|--------|-----------------------------------|
| 1) BaCl ₂ | 2) AgNO ₃ | 3) KBr | 4) H ₂ SO ₄ |
|----------------------|----------------------|--------|-----------------------------------|

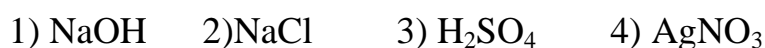
2. Укажите формулу самой сильной кислоты:

- | | | | |
|---------|-------|----------------------|----------------------|
| 1) HClO | 2) HF | 3) HClO ₄ | 4) HClO ₂ |
|---------|-------|----------------------|----------------------|

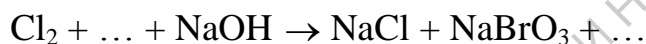
3. В каких процессах, схемы которых приведены ниже, атомы хлора являются и окислителями, и восстановителями?



4. Какие вещества следует добавить к хлорной воде, чтобы равновесие реакции $Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HCl + HClO$ сместить влево (\leftarrow) ?



5. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов для окислительно-восстановительного процесса, протекающего по схеме:

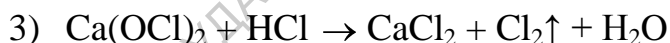


Вариант

1. Какие степени окисления имеет хлор в своих наиболее устойчивых соединениях?



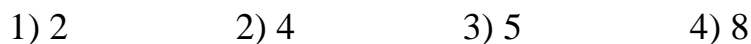
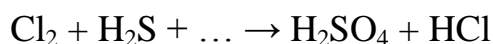
2. Какие реакции, схемы которых приведены ниже, являются окислительно-восстановительными?



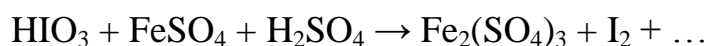
3. Как меняются неметаллические свойства в ряду: $F_2 — Cl_2 — Br_2 — I_2$



4. Определите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов для реакции, протекающей по схеме:



5. Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции и укажите сумму коэффициентов в правой части уравнения, протекающей по схеме:



Вариант

1. В каких соединениях встречается в природе хлор?

- 1) AlCl_3 2) CaOCl_2 3) KClO_3 4) NaCl

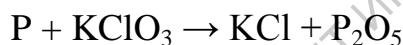
2. Какой из галогенов проявляет наименьшую электроотрицательность?

- 1) фтор 2) хлор 3) бром 4) йод

3. Какие реакции используют в лаборатории для получения брома ?

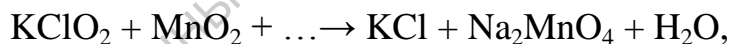
- 1) $\text{KBr}_{(p-p)} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ 2) $\text{KBr}_{(тв)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow$
3) $\text{KBr}_{(p-p)} + \text{I}_2 \rightarrow$ 4) $\text{KBr}_{(тв)} + \text{HCl} \rightarrow$

4. Укажите значение коэффициента при окислителе в реакции, протекающей по схеме:



- 1) 6 2) 3 3) 5 4) 11

5. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите сумму коэффициентов в левой части уравнения для окислительно-восстановительного процесса, протекающего по схеме:



Вариант

1. Что объединяет элементы главной и побочной подгрупп VII группы?

- 1) число валентных электронов
2) подобие химических свойств высших оксидов
3) число электронов на внешнем энергетическом уровне
4) окислительно-восстановительные свойства простых веществ

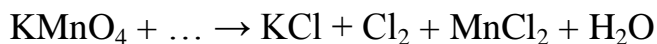
2. Наиболее сильный окислитель?

- 1) HClO_2 2) HClO 3) HClO_3 4) HClO_4

3. Какие реакции используют для получения чистого бромоводорода?

- 1) $\text{KBr}_{(тв)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow$ 2) $\text{KBr}_{(тв)} + \text{H}_3\text{PO}_{4(\text{конц})} \rightarrow$
3) $\text{KBr}_{(тв)} + \text{HNO}_{3(\text{конц})} \rightarrow$ 4) $\text{P} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

4. Укажите значение коэффициента перед восстановителем в реакции, протекающей по схеме:



- 1) 16 2) 10 3) 5 4) 15

5. Определите сумму коэффициентов в окислительно-восстановительном процессе, протекающем по схеме:



Вариант

1. Электронная конфигурация Cl^{+5}

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0$
3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

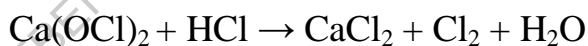
2. Для осушения хлороводорода нельзя использовать:

- 1) P_2O_5 2) H_2SO_4 (б/в) 3) CaCl_2 4) CaO

3. Как меняется полярность связи в ряду: $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$

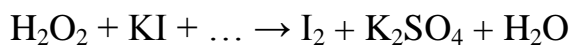
- 1) не меняется 2) уменьшается 3) увеличивается

4. Укажите значение коэффициента при окислителе в реакции, протекающей по схеме:



- 1) 4 2) 1 3) 2 4) 3

5. Укажите сумму коэффициентов перед формулами веществ в окислительно-восстановительном процессе, протекающем по схеме:



Вариант

1. В виде каких соединений встречается в природе фтор?

- 1) CaF_2 2) SF_6 3) $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ 4) HF

2. Какая из указанных молекул является наиболее прочной ?

- 1) Cl_2 2) F_2 3) Br_2 4) I_2

3. Из каких соединений, находящихся в растворе, хлор может вытеснить свободный галоген?

- 1) KF 2) NaBr 3) KI 4) KClO₄

4. Какие реакции используют в лаборатории для получения хлора?

- 1) HCl_(разб) + Mg → 2) HCl_(конц) + MnO₂ →
3) HCl_(конц) + KMnO_{4(ТВ)} → 4) HCl_(разб) + MgO →

5. Укажите сумму коэффициентов перед формулами веществ в окислительно-восстановительном процессе, протекающем по схеме:



Вариант

1. Чем различаются между собой атомы хлора и брома?

- 1) массой 2) числом электронов
3) зарядом ядра 4) числом энергетических уровней

2. В каких соединениях степень окисления хлора равна (+1)?

- 1) HClO 2) KClO₄ 3) Cl₂ 4) Ca(ClO)₂

3. Какие из веществ взаимодействуют с концентрированной соляной кислотой с выделением хлора?

- 1) KClO₃ 2) KCl 3) K₂Cr₂O₇ 4) KMnO₄

4. Какой галогеноводород является наиболее сильным восстановителем?

- 1) HF 2) HCl 3) HBr 4) HI

5. Напишите уравнение и укажите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов для окислительно-восстановительного процесса, протекающего по схеме:



Вариант

1. Укажите справедливые утверждения:

- 1) в каждом периоде из простых веществ галогены являются наиболее сильными окислителями

2) в твёрдом состоянии галогены образуют ионную кристаллическую решётку

3) фтор в соединениях с другими элементами проявляет единственную степень окисления

4) галогены проявляют только окислительные свойства

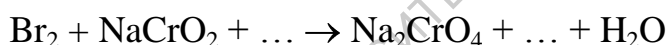
2. Какая реакция, из приведённых ниже возможна:



3. Какие вещества образуются при пропускании Cl_2 через горячий раствор гидроксида натрия:



4. Определите сумму коэффициентов в левой части реакции, протекающей по схеме:



5. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов для окислительно-восстановительного процесса, протекающего по схеме:



Вариант

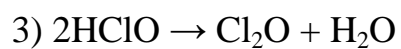
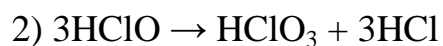
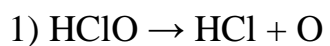
1. Определите электронную конфигурацию частицы Br^{+1}



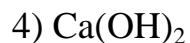
2. В каком ряду веществ степень окисления хлора последовательно возрастает слева направо?



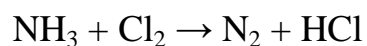
3. Какая схема отражает процесс разложения хлорноватистой кислоты под действием солнечного света?



4. Для поглощения хлора можно использовать растворы:



5. Укажите сумму коэффициентов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленин К.Н. Химия: Учебник для медицинских вузов. – СПб: «Специальная Литература», 1997. – 688 с.
2. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. В 2-х т. / Пер. с англ. М. Г. Розовой, С. Я. Истомина, М.Е. Тамм. – М.: Мир, 2009. – 679 с. – (Лучший зарубежный учебник)
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. 8-е изд., стер., 2014. – Изд-во «Лань». Электронно-библиотечная система.
4. Егоров А.С., Аминова Г.Х. Экспресс-курс неорганической и органической химии. – Ростов н/Д: изд-во «Феникс», 2002. – 336 с.
5. Химическая технология неорганических веществ: В 2кн. учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др.; Под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высш.шк., 2002. – 688 с.
6. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах. / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. – 2-е изд., перераб. и доп.. – М.: Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007. – 670 с.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов./ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; Под ред. Ю.А.Ершова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш.шк., 2000 – 560 с.
8. Н.В. Коровин. Общая химия. – М.: Изд-во «Высшая школа», 1998 – 558 с.
9. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. Серия «Учебники для вузов. Специальная литература» - СПб.: изд-во «Лань», 2000. – 480 с.
10. Паничев С.А., Юффа А.Я. Химия. Основные понятия и термины / Под ред. Проф.А.Ю. Закгейма. – М.: Химия, 2000.- 544 с.