

# ГАЛОГЕНЫ

Лекции 14-16

## Элементы 17 группы

1	2		13	14	15	16	<b>17</b>	18
H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	<b>F</b>	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	<b>Cl</b>	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	<b>Br</b>	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	<b>I</b>	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	<b>At</b>	Rn
Fr	Ra							

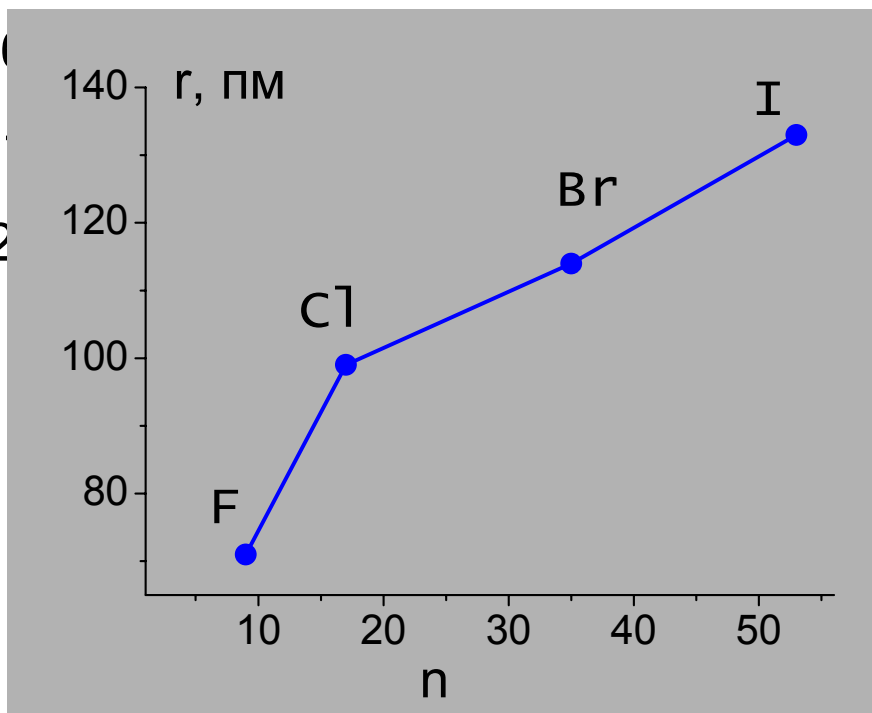
**F** – фтор, **Cl** – хлор, **Br** – бром, **I** – йод, **At** – аstat

# Свойства элементов

	F	Cl	Br	I
Ат. Номер	9	17	35	53
Эл. Конф.	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радиус (пм)	71	99	114	133
$I_1$ (эВ)	17.46	13.01	11.82	10.30
$I_2$ (эВ)	34.71	23.85	21.47	19.11
$I_7$ (эВ)	184.2	113.8	103.5	90.2
$A_e$ (эВ)	3.5	3.6	3.5	3.3
$\chi^P$	4.0	3.2	3.0	2.7
$\chi^{AR}$	4.10	2.83	2.48	2.21
C.O.	-1,0	-1,0,1,3,(4),5,(6),7	-1,0,1,3,5,(7)	-1,0,(1),3,5,7

# Свойства элементов

	F	Cl	Br	I
Ат. Номер	9	17	35	53
Эл. Конф.	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радиус (пм)	71	99	114	133
$I_1$ (эВ)	17.40	11.81	11.50	10.30
$I_2$ (эВ)	34.70	23.81	23.50	19.11
$I_7$ (эВ)	184.2	114.5	114.5	90.2
$A_e$ (эВ)	3.5	3.4	3.4	3.3
$\chi^P$	4.0	3.16	2.96	2.7
$\chi^{AR}$	4.10	3.16	2.96	2.21
C.O.	-1,0	-1,0	(7)	-1,0,(1),3,5,7



# Свойства элементов

F

Cl

Br

I

Ат. Номер

9

17

35

53

Эл. Конф.

$2s^2 2p^5$

$3s^2 3p^5$

$3d^{10} 4s^2 4p^5$

$4d^{10} 5s^2 5p^5$

Радиус (пм)

71

99

114

133

$I_1$  (эВ)

17.46

13.01

11.82

10.30

$I_2$  (эВ)

34.71

19.11

$I_7$  (эВ)

184.2

90.2

$A_e$  (эВ)

3.5

3.3

$\chi^P$

4.0

2.7

$\chi^{AR}$

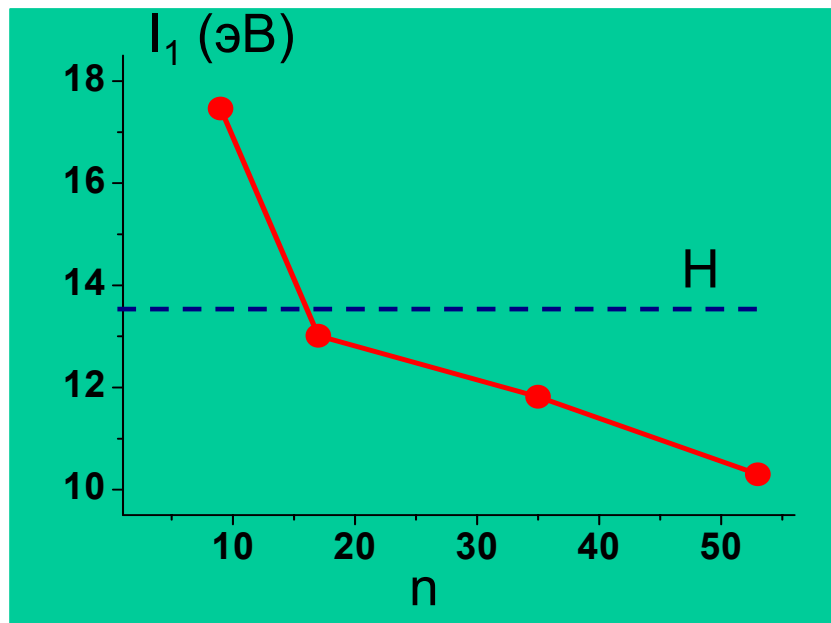
4.10

2.21

C.O.

-1,0

-1,0,(1),3,5,7



# Свойства элементов

	F	Cl	Br	I
Ат. Номер	9	17	35	53
Эл. Конф.	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радиус (пм)	71	99	114	133
$I_1$ (эВ)	17.46	13.01	11.82	10.30
$I_2$ (эВ)	34.71	23.85	21.47	19.11
$I_7$ (эВ)	184.2	113.8	103.5	90.2
$A_e$ (эВ)	3.5	3.6	3.5	3.3
$\chi^P$	4.0	3.2	3.0	2.7
$\chi^{AR}$	4.10	2.83	2.48	2.21
C.O.	-1,0	-1,0,1,3,(4),5,(6),7	-1,0,1,3,5,(7)	-1,0,(1),3,5,7

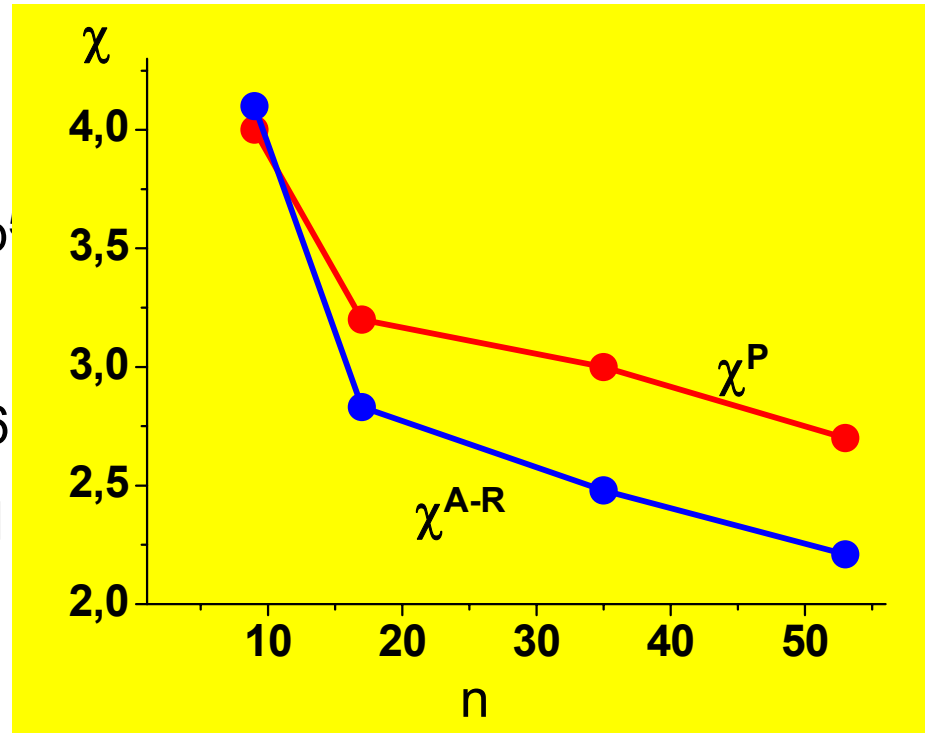
# Свойства элементов

F

Cl

Br

I



Ат. Номер

9

53

Эл. Конф.

$2s^2 2p^5$

$4d^{10} 5s^2 5p^5$

Радиус (пм)

71

133

$I_1$  (эВ)

17.46

10.30

$I_2$  (эВ)

34.71

19.11

$I_7$  (эВ)

184.2

90.2

$A_e$  (эВ)

3.5

3.3

$\chi^P$

4.0

3.2

3.0

2.7

$\chi^{AR}$

4.10

2.83

2.48

2.21

C.O.

-1,0

-1,0,1,3,(4),5,(6),7

-1,0,1,3,5,(7)

-1,0,(1),3,5,7

# Молекулярные галогены

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



# Строение галогенов

В газовой фазе: двухатомные молекулы

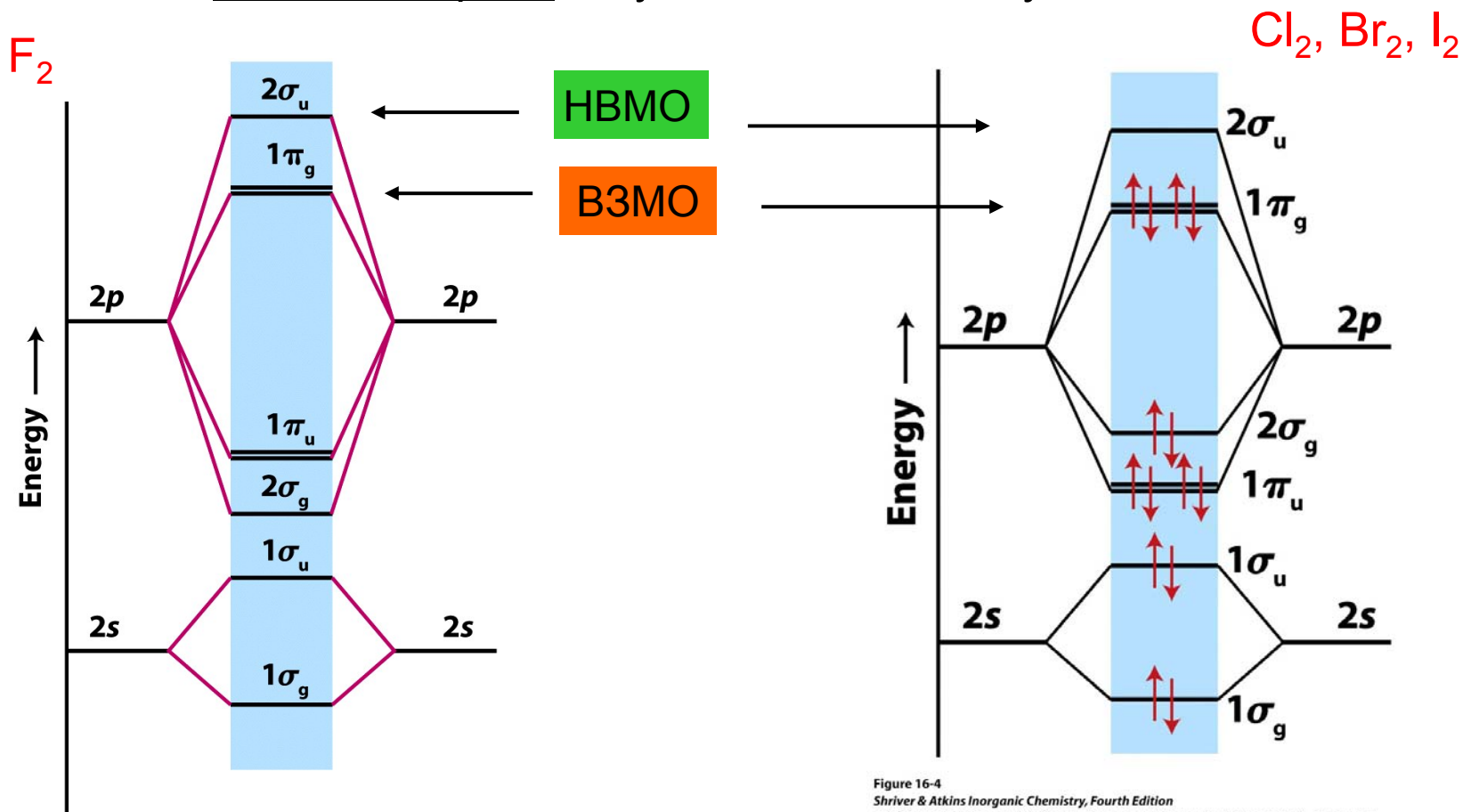


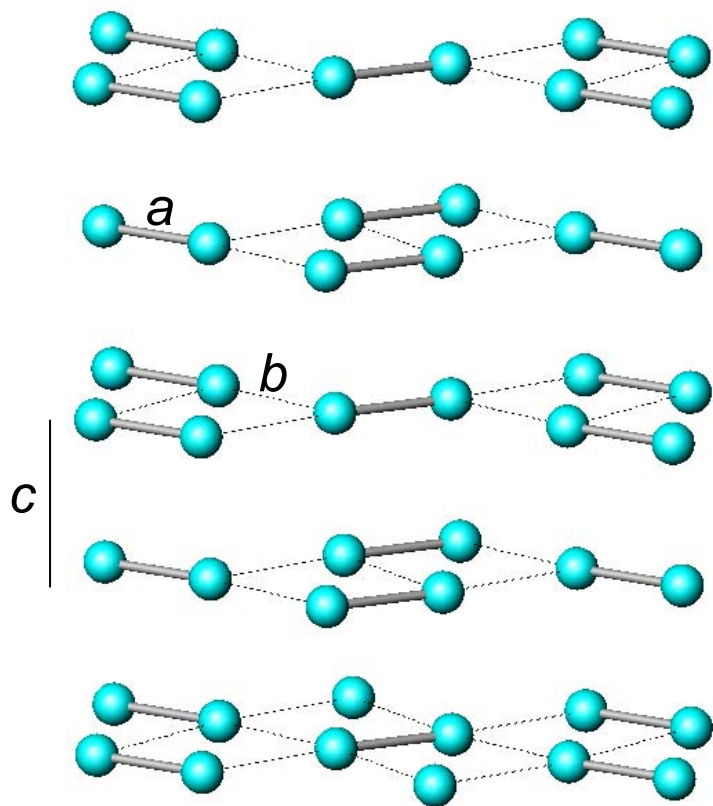
Figure 2-14  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Figure 16-4  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Окраска галогенов связана с электронными переходами

# Строение галогенов

В твердой фазе: упаковка двухатомных молекул



	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
a, pm	198	227	272
b, pm	332	332	350
c, pm	374	399	427
b/a	1.68	1.46	1.29

Только дипольные взаимодействия !

# Химические свойства галогенов

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

# Реакции галогенов

1.  $F_2 + Xe = XeF_2$  (+  $XeF_4 + XeF_6$ )
2.  $5Cl_2 + 2Sb = 2SbCl_5$  горение  
 $2Cl_2 + Zr = ZrCl_4$  горение при 250 °C  
 $Cl_2 + Cu = CuCl_2$  (но не  $CuCl$ )  
 $Br_2$  (ж) +  $Hg$  (ж) =  $HgBr_2$  (тв)  
 $2I_2 + Sn = SnI_4$   $CCl_4/60^\circ C$
3.  $Br_2 + H_2 = 2HBr$  цепная реакция  
 $Br_2 \rightleftharpoons 2Br\cdot$  инициация  
 $Br\cdot + H_2 = HBr + H\cdot$   
 $H\cdot + Br_2 = HBr + Br\cdot$   
 $HBr + H\cdot = Br\cdot + H_2$  } развитие  
 $2Br\cdot = Br_2$   
 $2H\cdot = H_2$  } рекомбинация
4.  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  обратимая реакция  
 $\Delta_f G^0_{298} = +1.8$  кДж/моль

## Реакции галогенов



$$K = 4.2 \cdot 10^{-4} \quad \text{X} = \text{Cl}$$

$$K = 7.2 \cdot 10^{-9} \quad \text{X} = \text{Br}$$

$$K = 2.0 \cdot 10^{-13} \quad \text{X} = \text{I}$$



$$K = 7.5 \cdot 10^{15} \quad \text{X} = \text{Cl}$$

$$K = 2 \cdot 10^3 \quad \text{X} = \text{Br}$$

$$K = 30 \quad \text{X} = \text{I}$$

Для  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ :



очень быстрая реакция

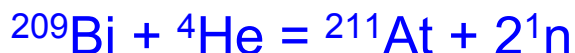
# Особенности астата

1 2 13 14 15 16 17 18

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

## Астат

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

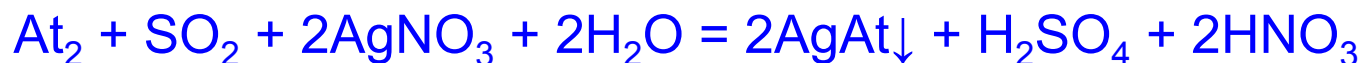


получение

Наиболее устойчивый изотоп  ${}^{210}\text{At}$ ,  $t_{1/2} = 8$  часов, 6 минут

## Свойства:

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



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

# Получение галогенов

**Фтор** получают электролизом HF в расплаве KHF<sub>2</sub> или разложением высших фторидов



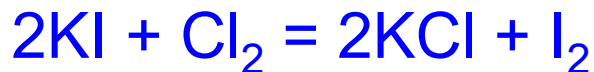
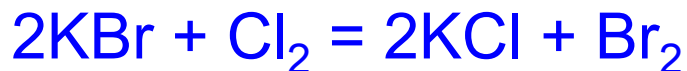
**Хлор** получают окислением HCl (в лаборатории) ...



... и в хлорщелочном производстве (в промышленности)



**Бром** и **йод** получают вытеснением хлором из солей



# Применение галогенов

## Фтор

в ядерной промышленности ( $\text{UF}_6$ )  
в металлургии ( $\text{CaF}_2$ )  
в химическом синтезе ( $\text{HF}$ ,  $\text{BrF}_3$ )  
в холодильном деле ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , ...)

## Хлор

в органическом и полимерном синтезе (ПВХ, ...)  
в химической промышленности (галогениды)  
в очистке воды и как отбеливатель ( $\text{Cl}_2$ )

## Бром

в органическом синтезе ( $\text{Br}_2$ )  
в фотографии ( $\text{AgBr}$ )  
в фармацевтике

## Йод

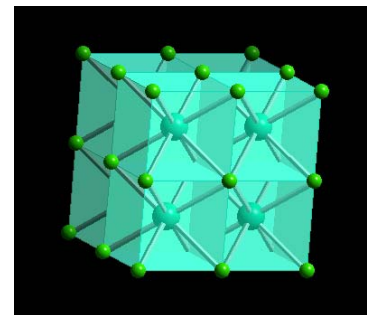
в металлургии ( $\text{I}_2$ )  
для деревообработки ( $\text{KI}$ ,  $\text{KI}_3$ )  
в аналитике (иодометрия)  
в пищевых добавках ( $\text{NaI}$ )



# Галогениды металлов

Все металлы образуют **галогениды**

3 группы – классификация на основе особенностей строения



## 1. Ионные галогениды

щелочные, щелочноземельные металлы, РЗЭ

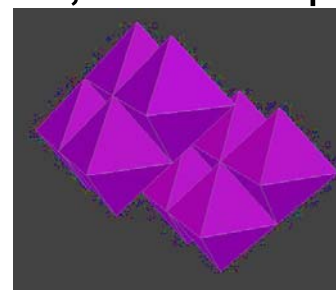
CsCl

NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>

## 2. Ковалентные галогениды

d-металлы в низких с.о., p-металлы, имеющие низкую электроотрицательность

FeCl<sub>2</sub>, CrF<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub>, CdBr<sub>2</sub>



CdI<sub>2</sub>

## 3. Молекулярные галогениды

электротрицательные p-металлы, d-металлы в высших с.о.

SnCl<sub>4</sub>, GaBr<sub>3</sub>, NbCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub>

# Галогенводороды

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

HF, HCl, HBr, HI

полярные молекулы

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

# Галогенводороды

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

HF, HCl, HBr, HI

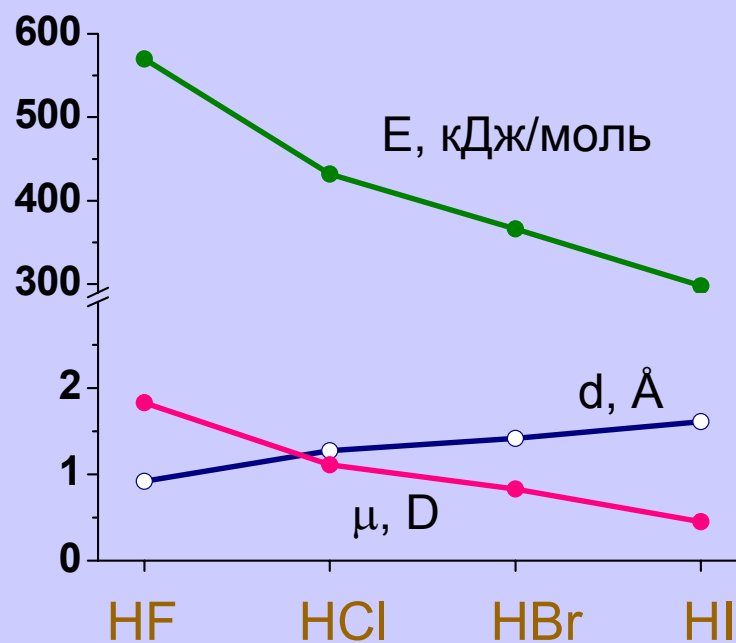
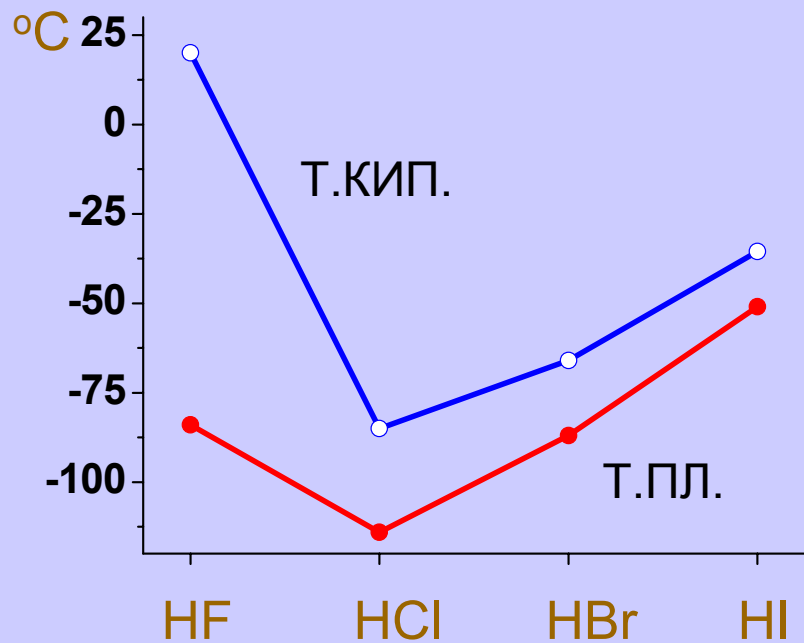
полярные молекулы

HF

HCl

HBr

HI



# Галогенводороды

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

HF, HCl, HBr, HI

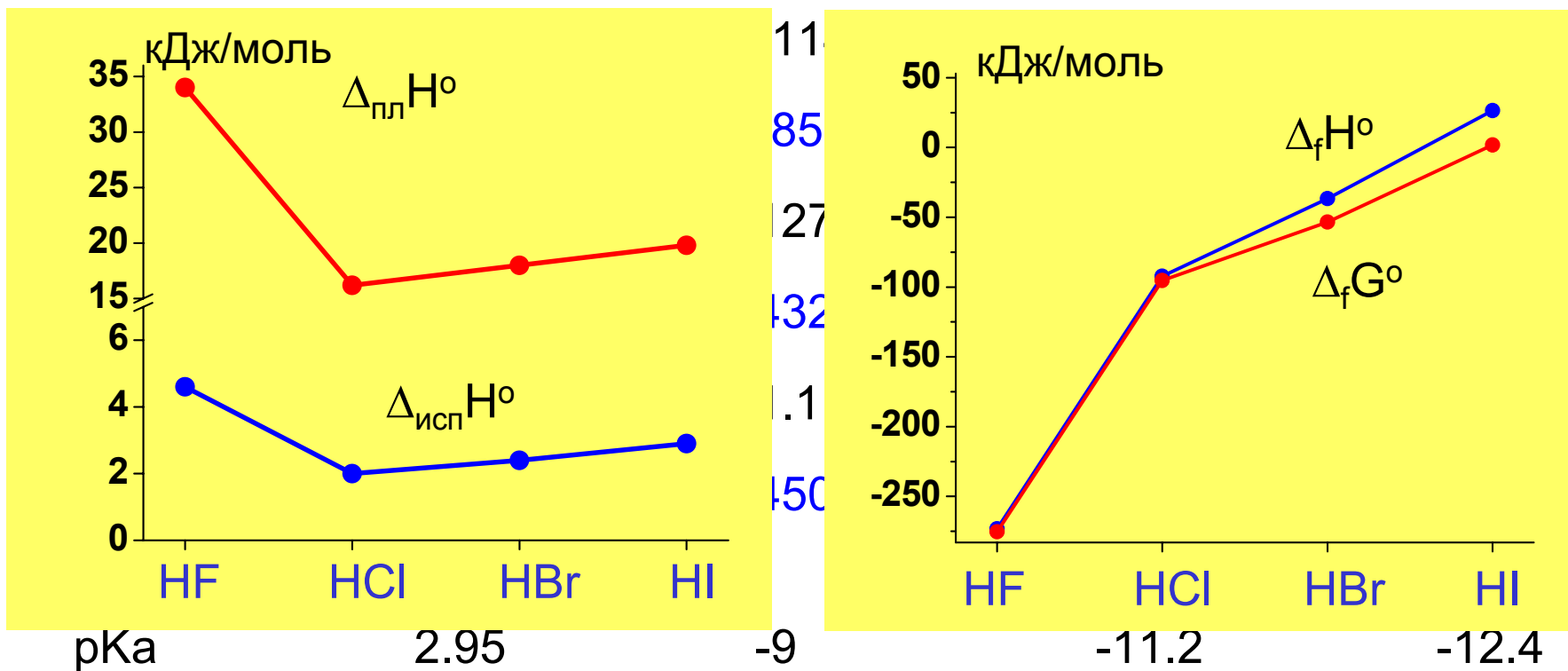
полярные молекулы

HF

HCl

HBr

HI



# Свойства кислот HX

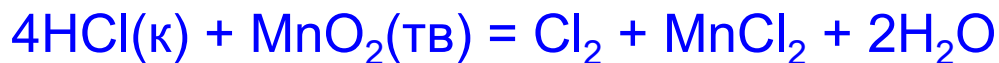
## 1. Сильные кислоты



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

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

## 2. Восстановители (кроме HF)



## 3. Образование азеотропных смесей с водой

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

# Свойства кислот НХ

## 4. Особые свойства HF

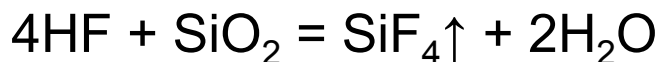
а) водородная связь – высокие Т. пл., Т. кип.

б) образование гидрофторидов

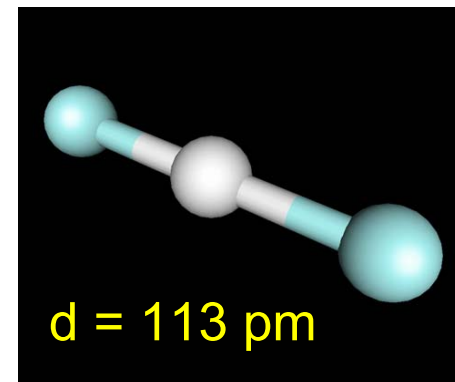
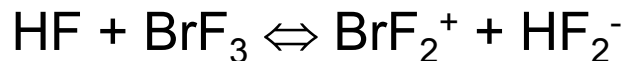
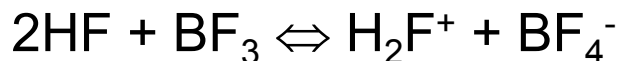
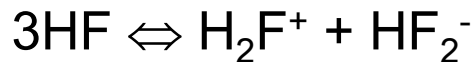


линейный анион  $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$

в) реакция с  $\text{SiO}_2$



г) жидкий HF – растворитель



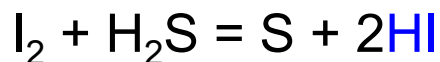
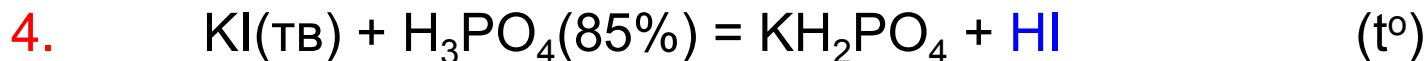
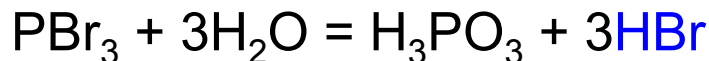
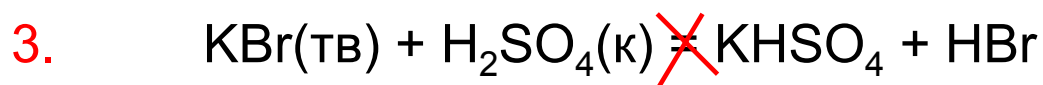
АВТОИОНИЗАЦИЯ

КИСЛОТА

ОСНОВАНИЕ

# Получение HX

Реакция  $H_2 + X_2 = 2HX$  не используется в лаборатории



# Межгалогенные соединения (МГС)

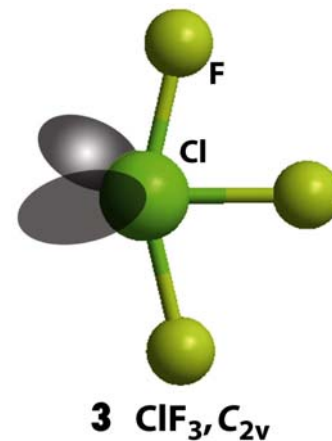
Галогены способны взаимодействовать между собой, образуя **МГС**

В МГС более электроотрицательный галоген принимает с.о. -1, а менее электроотрицательный – с.о. +n

Примеры МГС: **ClF**, **BrF<sub>3</sub>**, **IBr**, **IF<sub>5</sub>**

В МГС:

- ✓ F всегда имеет с.о. -1
- ✓ Наибольшая с.о. достигается в ряду Cl < Br < I
- ✓ Наибольшая с.о. Cl, Br, I достигается в комбинации с F
- ✓ Строение описывается на основе метода Гиллеспи



Structure 16-3  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by G. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rowley, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



# Межгалогенные соединения (МГС)

Формула	Вид	$\mu, D$	Т.пл., °C
ClF	бесцветный газ	0.89	-156
BrF	желто-коричневый газ	1.42	-33
IF	красное твердое в-во	—	14 (субл)
BrCl	желто-коричневый газ	0.52	-66
ICl	красное твердое в-во	1.24	27.2
IBr	черное твердое в-во	0.73	41
ClF <sub>3</sub>	бесцветный газ	0.61	-76.5
BrF <sub>3</sub>	желтая жидкость	1.19	23
IF <sub>3</sub>	желтое твердое в-во	—	-28 (разл)
ICl <sub>3</sub> (I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> )	оранжевое тверд. в-во	0	101 (субл)
ClF <sub>5</sub>	бесцветный газ	—	-103
BrF <sub>5</sub>	бесцветная жидкость	1.51	-60.5
IF <sub>5</sub>	бесцветная жидкость	2.18	9.5
IF <sub>7</sub>	бесцветный газ	0	5 (субл)

# Свойства МГС

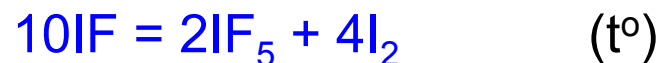
## 1. Способность к разложению



с образованием МГС

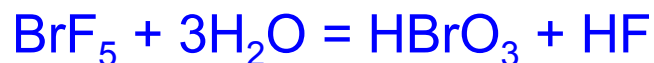


на составляющие



диспропорционирование

## 2. Взаимодействие с водой



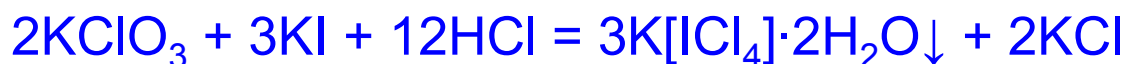
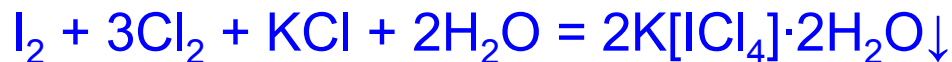
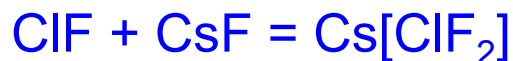
гидролиз



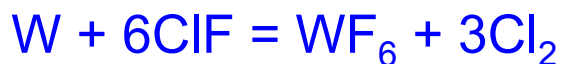
с диспропорционированием

# Свойства МГС

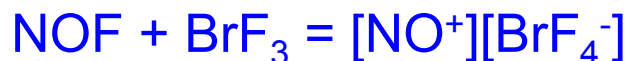
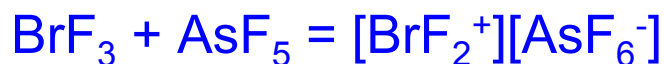
## 3. Образование солей



## 4. Галогенирование

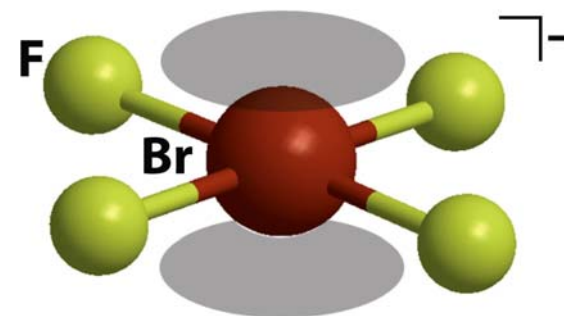


## 5. Автоионизация



ОСНОВАНИЕ

КИСЛОТА

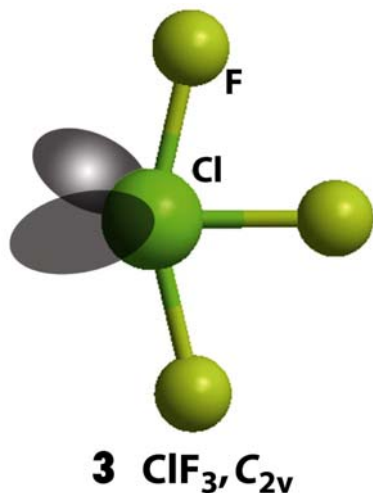


**12 BrF<sub>4</sub><sup>-</sup>**

Structure 16-12  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Строение МГС

Описание по методу Гиллеспи



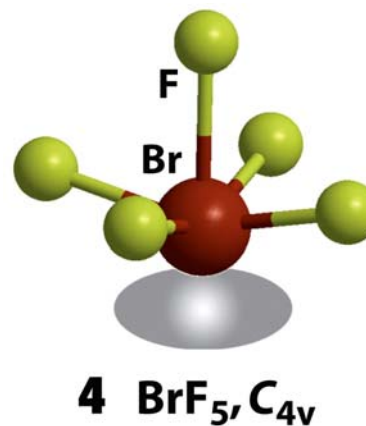
Structure 16-3  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



$$7e^- (\text{Cl}) + 3e^- (\text{F}) = 10e^-$$



T-образная молекула,  
псевдо-тригональная бипирамида



Structure 16-4  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



$$7e^- (\text{Br}) + 5e^- (\text{F}) = 12e^-$$

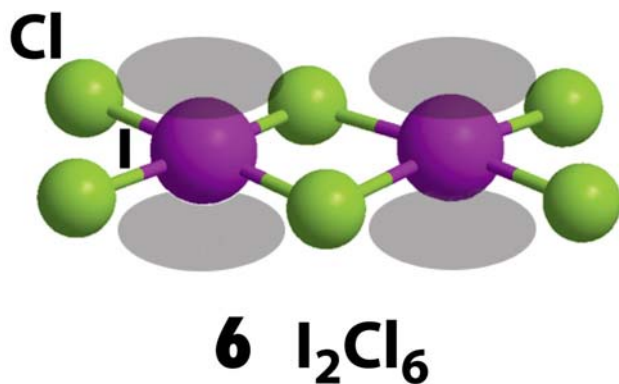
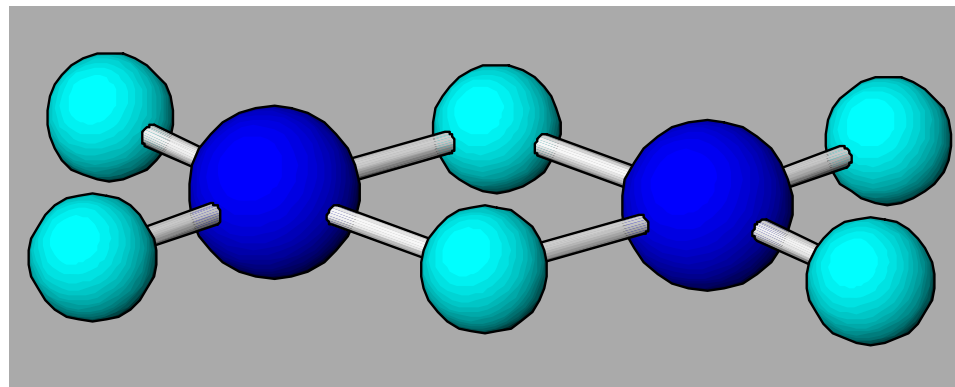


Квадратная пирамида,  
псевдо-октаэдр

# Строение МГС

Строение  $I_2Cl_6$

Всегда димер !



Описание по методу Гиллеспи:

$$7e^- (I) + 2e^- (Cl) + \frac{1}{2} \cdot 2e^- (\mu\text{-}Cl) = 10e^-$$

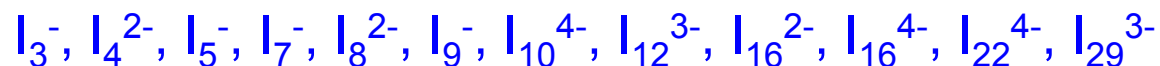


$AB_4E_2$  ←  $(4+1)e^-$ -пар  
квадрат, псевдо-октаэдр

# Полигалогенид-анионы

Полигалогенид-анионы:

- наибольшее количество известно для **I**



- родственны МГС
- образуются **Cl, Br, I**, но не **F**

Образование:



Гипервалентный  
анион  $I_3^-$

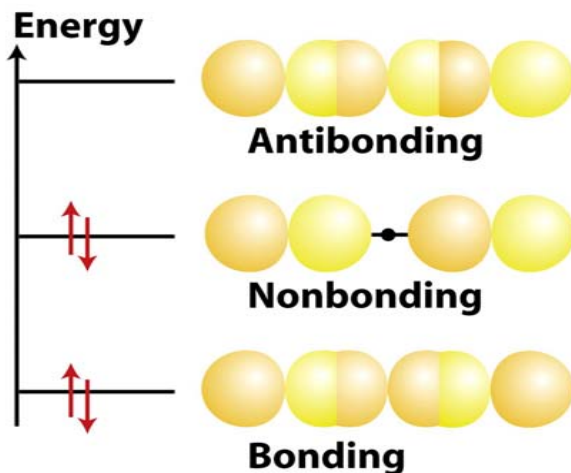
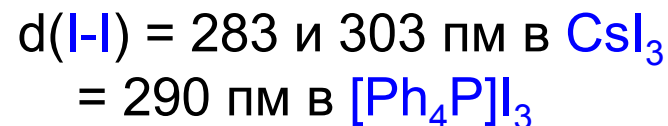
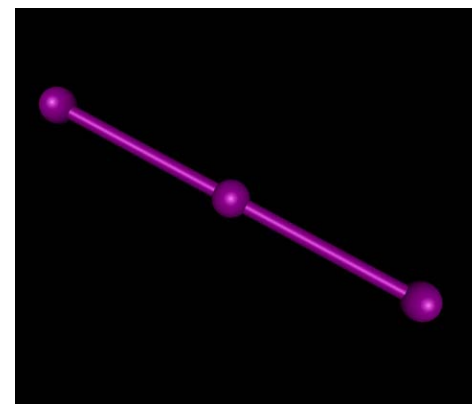


Figure 16-11a  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, F.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weiler, and F.A. Armstrong



# Кислородные соединения галогенов

Оксиды фтора → фториды кислорода



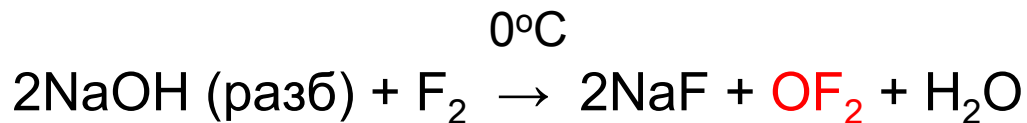
Т.пл. -223.8 °C

Т.кип. -145.3 °C

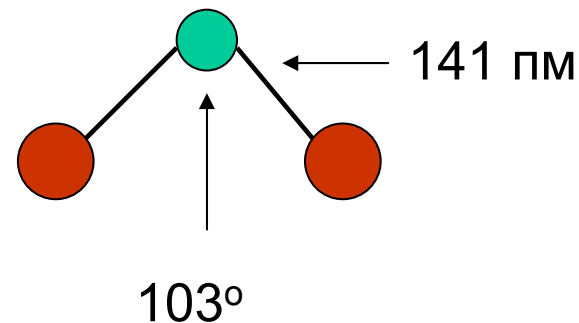
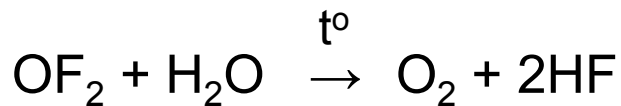
Т.разл. +201 °C



Разлагаются ниже 0 °C



Сильнейший фторокислитель !



# Обзор оксидов Cl, Br, I

с.о.

+1

+2

+3

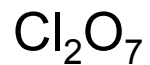
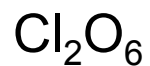
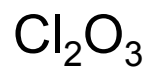
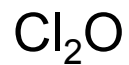
+4

+5

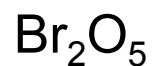
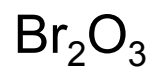
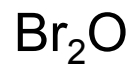
+6

+7

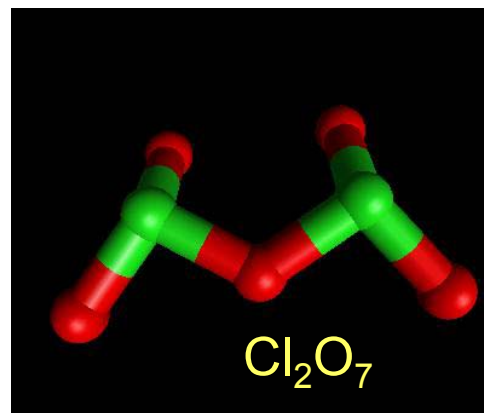
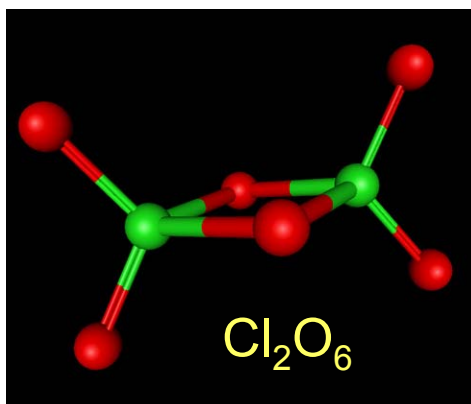
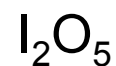
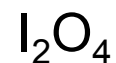
Cl



Br



I



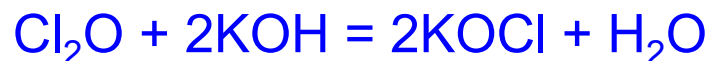
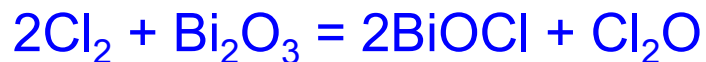


# Оксиды хлора

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



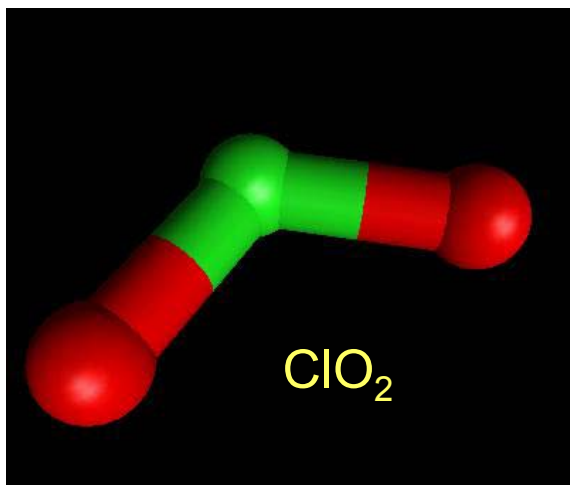
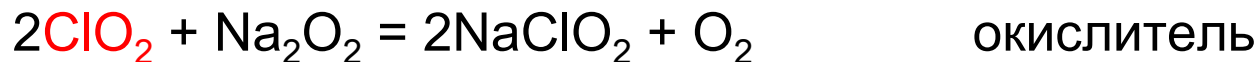
получение



ангидрид

# Оксиды хлора

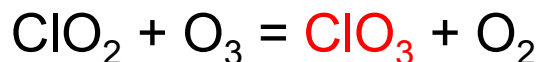
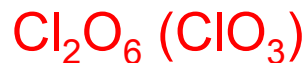
$\text{ClO}_2$



Парамагнитная молекула

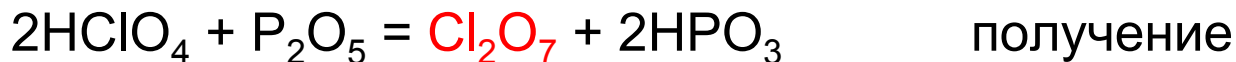
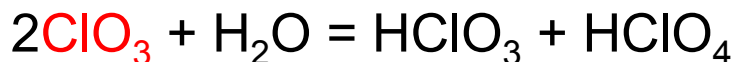
Единственный неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали  $\Rightarrow$  нет димеризации

# Оксиды хлора



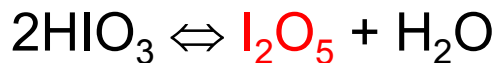
Димерен в жидкой фазе

Очень сильный окислитель, но легко диспропорционирует

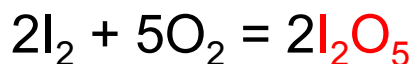


Очень взрывоопасен !

# «Пентаоксид» йода

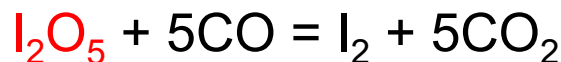


ангидрид



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

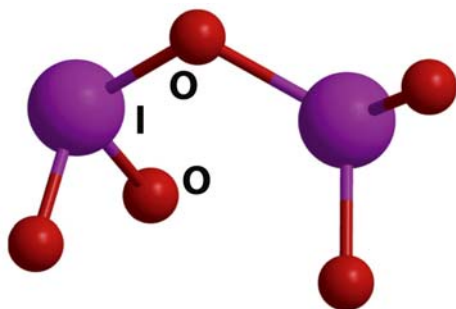
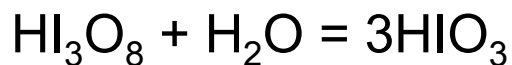
Единственный термодинамически стабильный оксид галогена, но: реакция обратима,  $\text{I}_2\text{O}_5$  разлагается при  $350^\circ\text{C}$



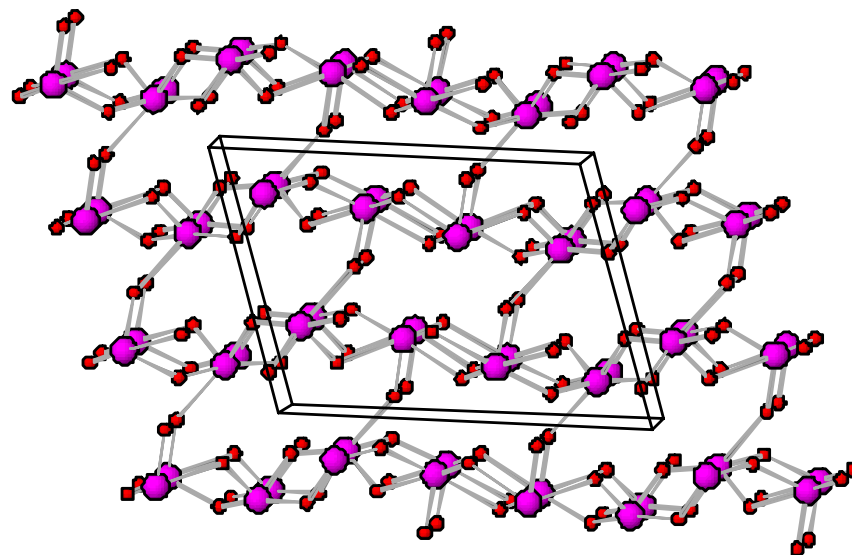
окислитель



гигроскопичен



**13**  $\text{I}_2\text{O}_5$

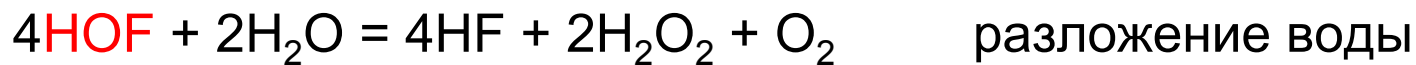
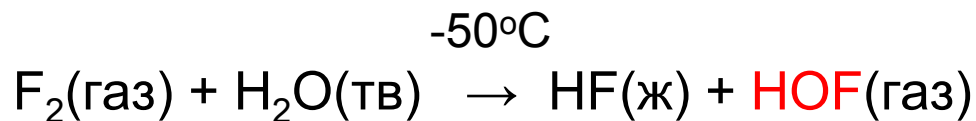


# Кислородные кислоты галогенов

## 1. Общие сведения (обзор кислот)

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

## 2. Фторноватистая кислота

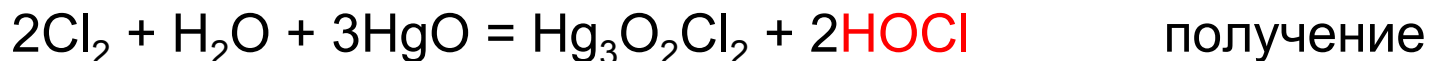
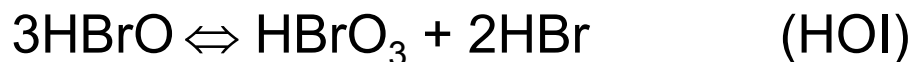


# Кислородные кислоты Cl, Br, I

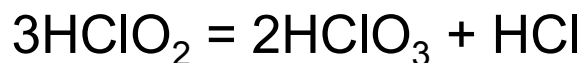
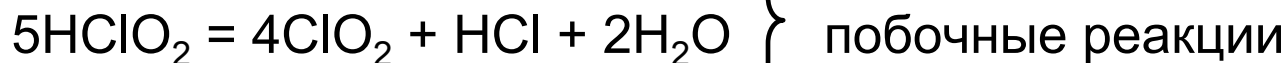
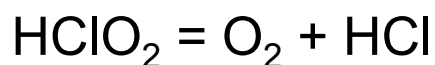
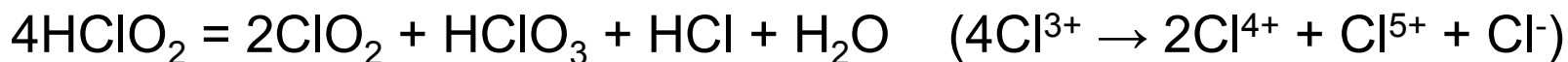
	Cl	Br	I
+1	$\text{HOCl}$ $\text{pKa} = 4.53$ хлорноватистая гипхлориты	$\text{HOBr}$ $\text{pKa} = 8.69$	$\text{HOI}$ $\text{pKa} = 10.64$ $\text{pKb} = 10.1$
+3	$\text{HClO}_2$ $\text{pKa} = 2$ хлористая хлориты		
+5	$\text{HClO}_3$ $\text{pKa} = -1.2$ хлорноватая хлораты	$\text{HBrO}_3$ $\text{pKa}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

# Кислородные кислоты Cl, Br, I

## 1. HOX существуют только в растворах



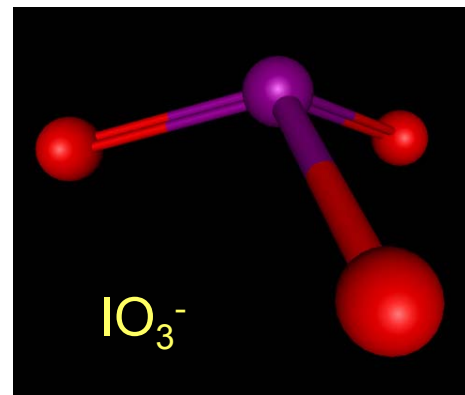
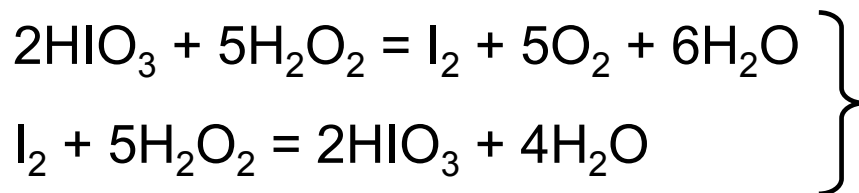
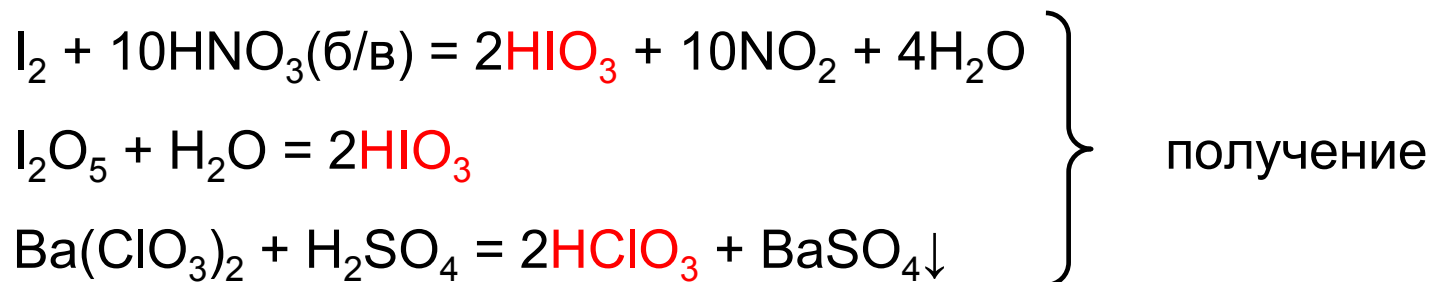
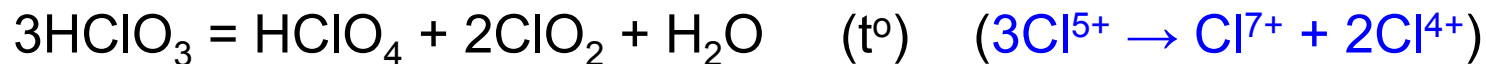
## 2. HClO<sub>2</sub> существует только в растворе



# Кислородные кислоты Cl, Br, I

3.  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$  существуют только в растворе

$\text{HIO}_3$  – бесцветные кристаллы



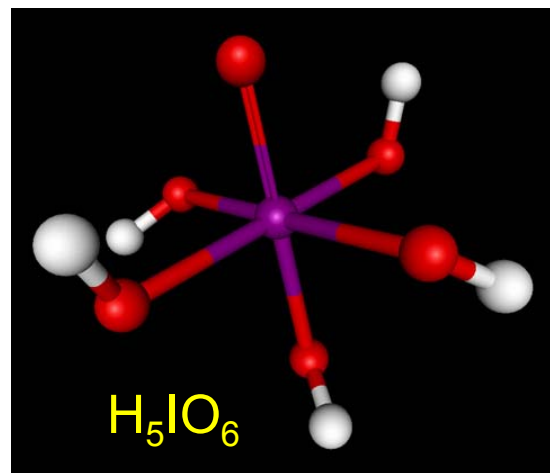
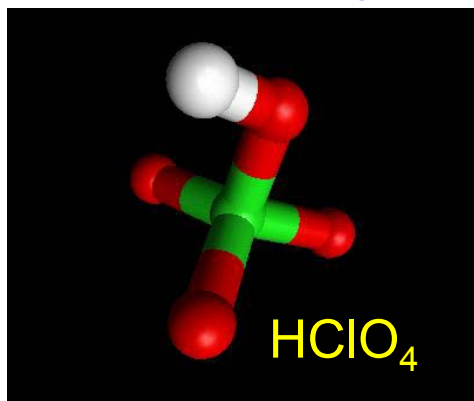


# Кислородные кислоты Cl, Br, I

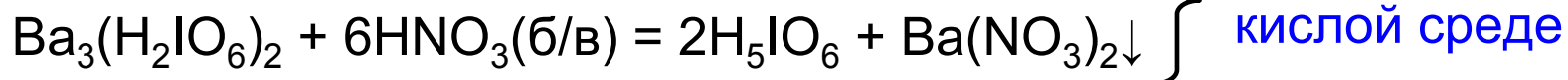
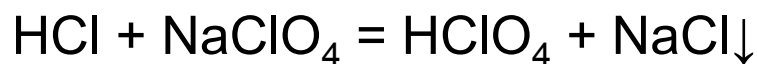
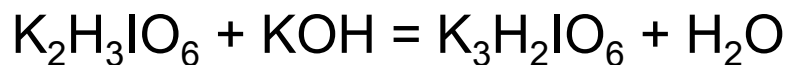
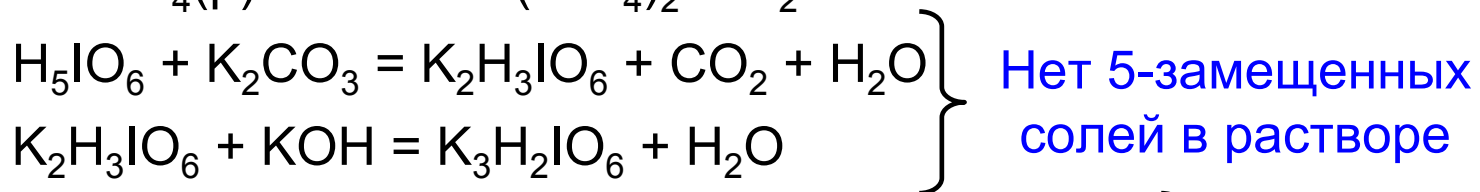
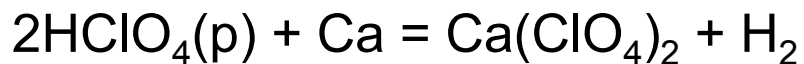
4.  $\text{HClO}_4$  – бесцветная жидкость

$\text{HBrO}_4$  неустойчива даже в разбавленных растворах

$\text{H}_5\text{IO}_6$  – бесцветные кристаллы



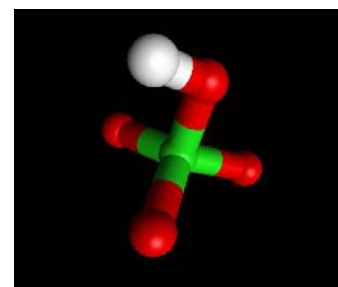
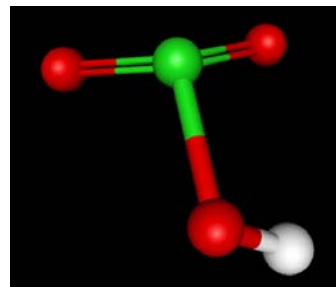
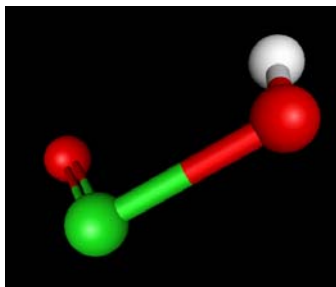
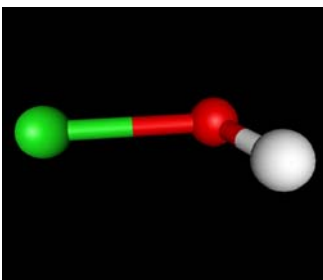
$\text{HClO}_4$  – окислитель только в концентрированных растворах



Нет 5-замещенных солей в растворе

Получение в кислой среде

# Сравнение силы кислот



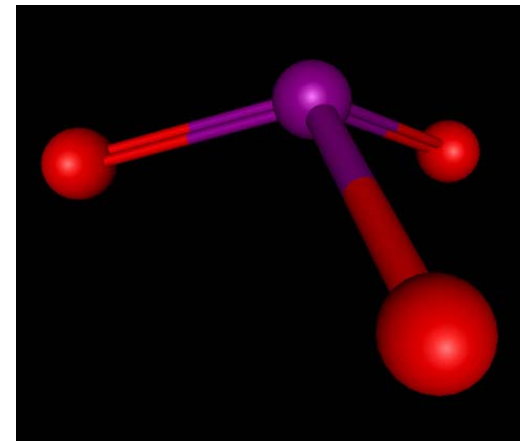
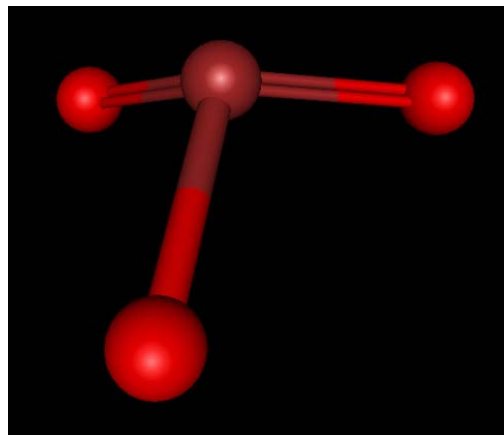
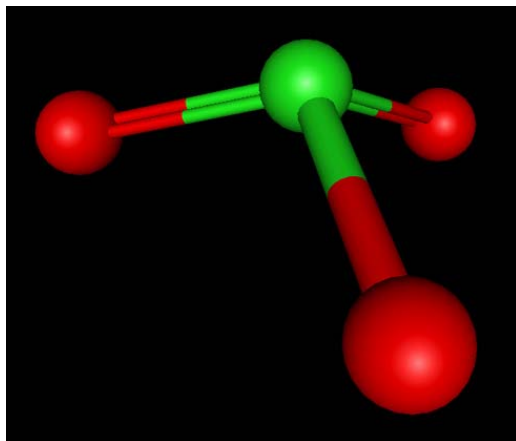
Основной процесс – смещение электронной плотности по кратной связи Cl-O  $\Rightarrow$  ослабление связи O-H  $\Rightarrow$  легкое отщепление протона: диссоциация

Ослабление связи O-H

Увеличение кратности связи Cl-O

Увеличение силы и устойчивости кислот

# Сравнение силы кислот



Увеличение длины связи X-O

Уменьшение прочности связи X-O

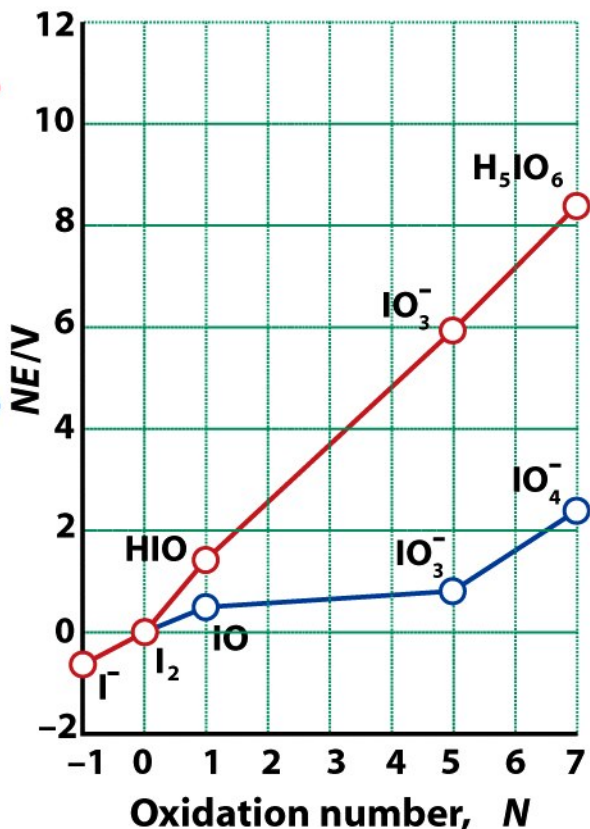
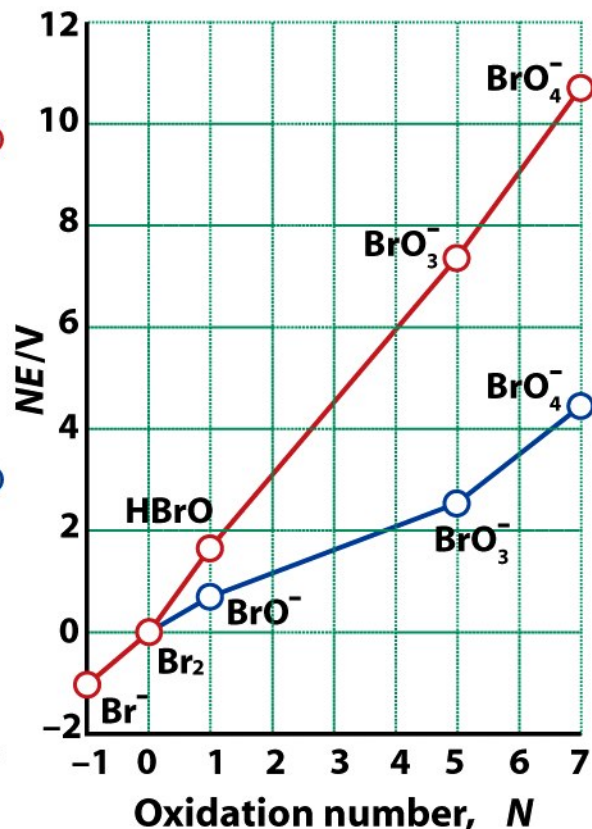
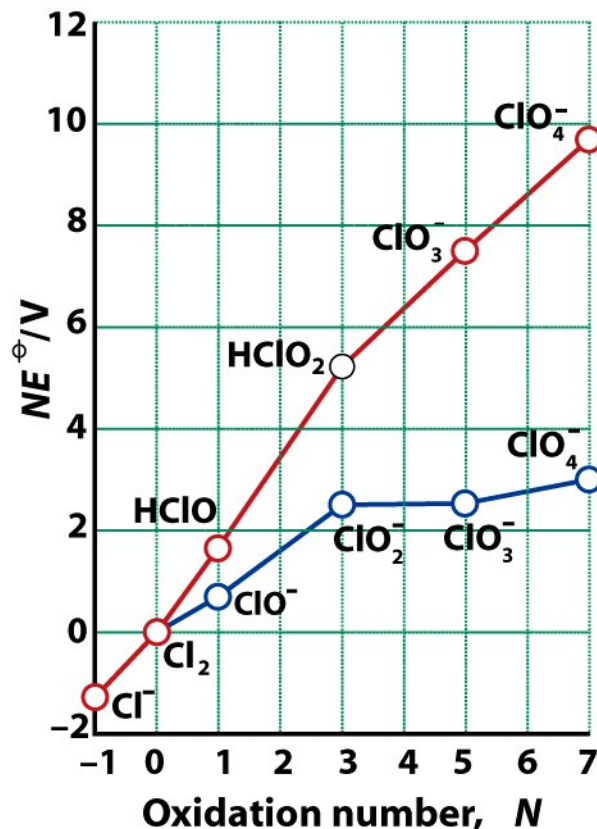
Уменьшение силы кислот

# Диаграммы Фроста

Вольт-эквивалент – степень окисления



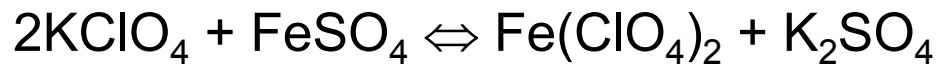
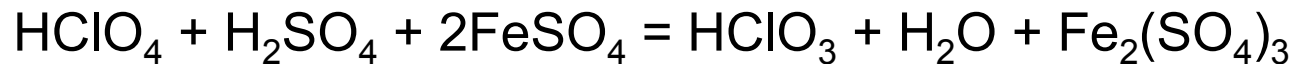
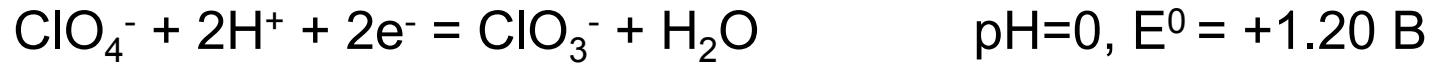
$E^0, \text{В}$



1. Наклон линии указывает на окислительную способность
2. Графики различны для разных значений pH
3. Минимумы и максимумы указывают на возможность сопропорционирования и диспропорционирования

# Red/Ox способность кислот и оснований

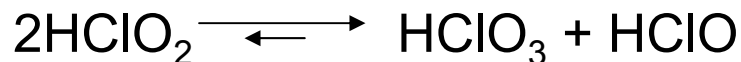
1. Все кислоты более сильные окислители, чем их соли



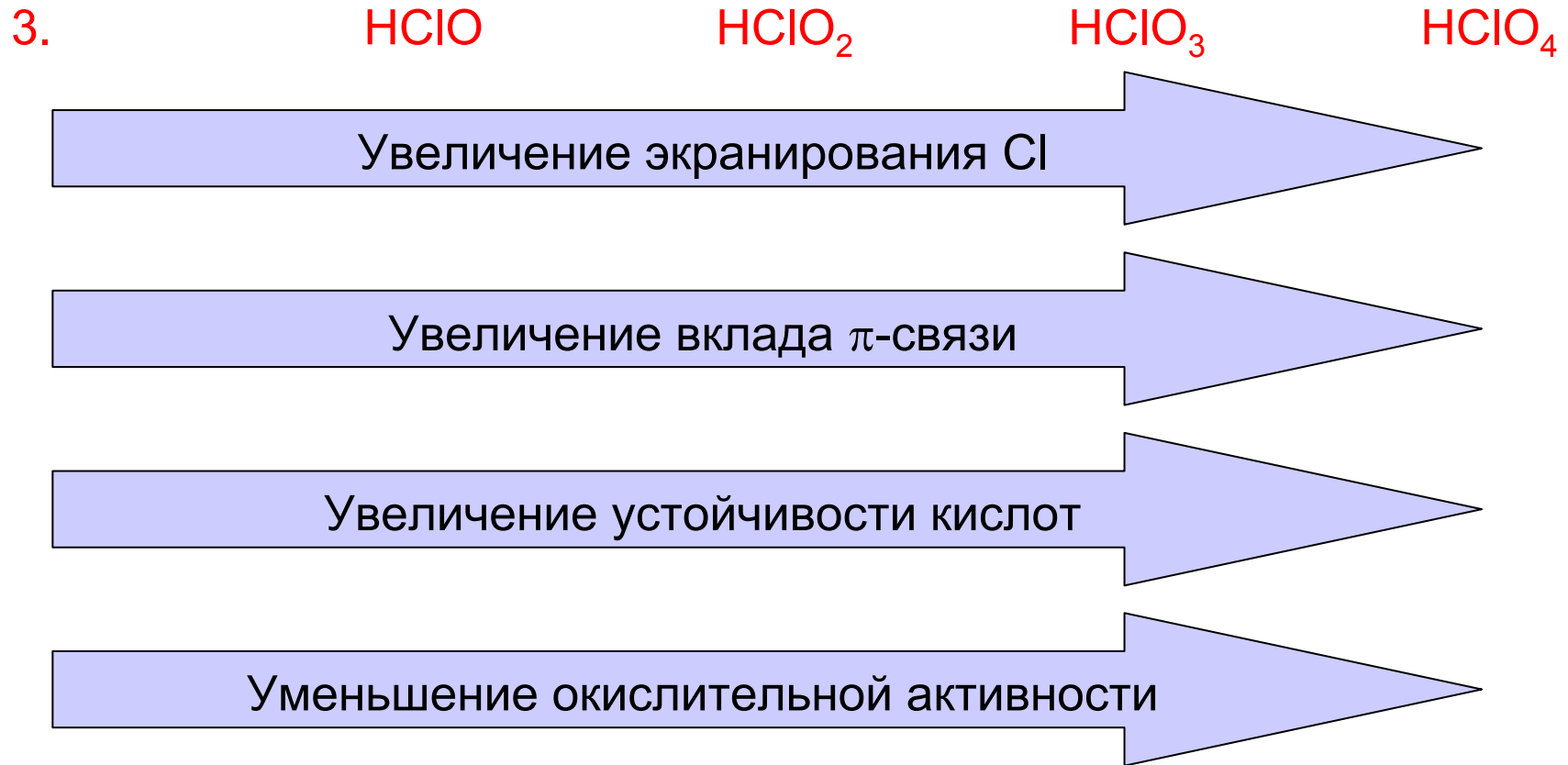
2. При pH=0  $\text{X}^+$  и  $\text{Cl}^{3+}$  склонны к диспропорционированию

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

самая устойчивая с.о. +5



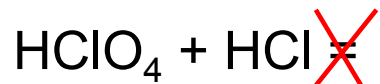
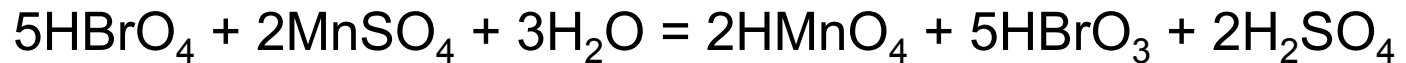
# Red/Ox способность кислот и оснований



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

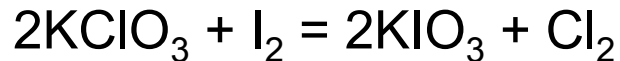
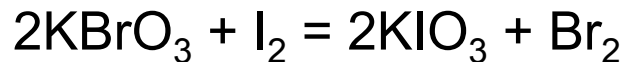
# Red/Ox способность кислот и оснований

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



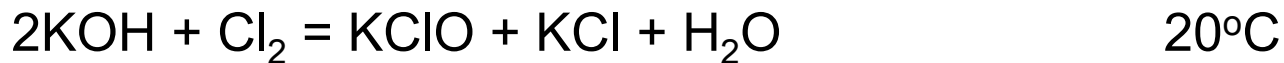
Причина:  $r(\text{Br}) > r(\text{Cl}) \Rightarrow$  уменьшается экранирование для к.ч.=4, но для **I** к.ч.=6

5. В с.о. +5 окислительная способность меняется по ряду  
 $\text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I}$

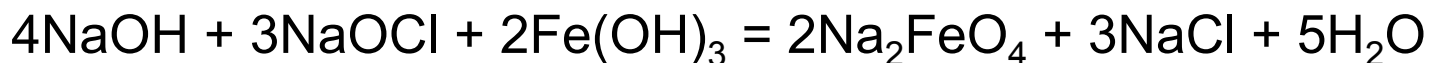


# Соли кислородных кислот Cl, Br, I

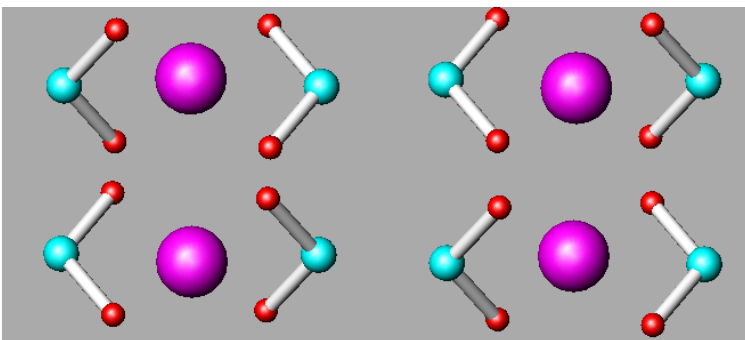
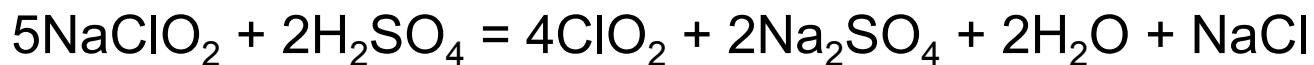
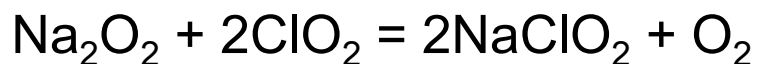
## 1. Гипохлориты:



сильные окислители



## 2. Хлориты

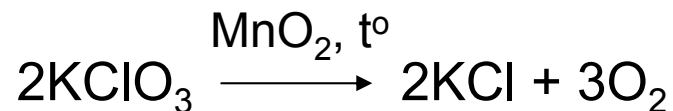
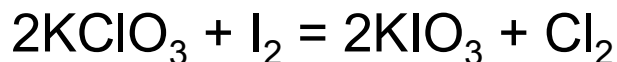


← Структура  $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$   
в кристаллическом состоянии



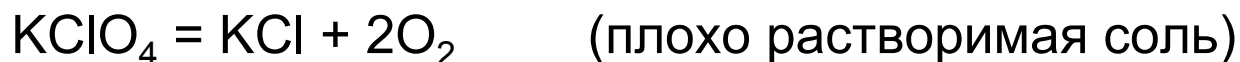
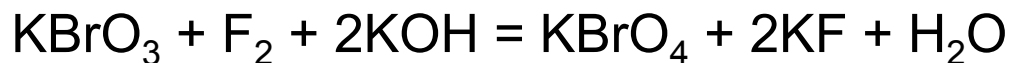
# Соли кислородных кислот Cl, Br, I

## 3. Хлораты, броматы, иодаты



(Br)

## 4. Перхлораты, перброматы, периодаты



# Общие закономерности

1. Все элементы существуют в виде 2х-атомных молекул. Изменение т.пл. и т.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 образуются МГС, строение которых описывается по методу Гиллеспи
6. Кислородные соединения характеры 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