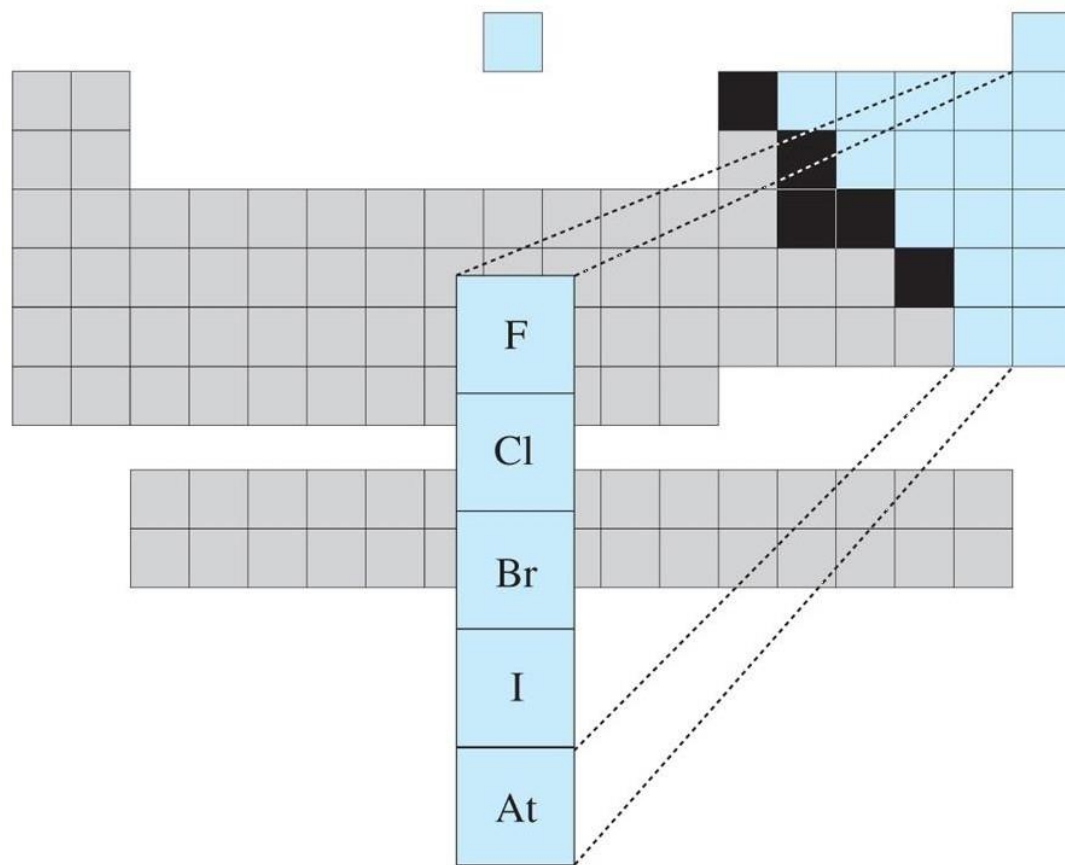


Елементи 17 (VIIA) групи



Галогéни (від грец. ἅλς – «сіль», та γεν-, від γίγνομαι – «утворення») – хімічні елементи групи 17, або за старою класифікацією, VII групи головної підгрупи періодичної системи елементів: фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), йод (I), астат (At) і теннессін (Ts).



Фтор – блідо-жовтий газ зі специфічним різким запахом. Має виключно високу хімічну активність

Хлор за нормальних умов – отруйний газ жовтувато-зеленого кольору важчий за повітря, з різким запахом

Бром - червоно-бура рідина з різким запахом.

Йод - блискучі темно-коричневі кристали. Найважчий нерадіоактивний неметал.

Астат – неметалічний радіоактивний хімічний елемент

Галогени F, Cl, Br, I, At

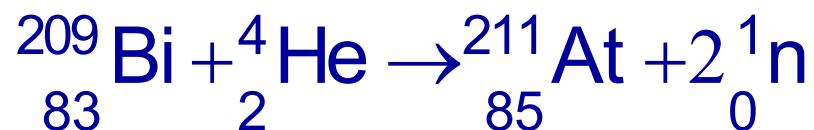
	Спорідненість до \bar{e} , кДж/моль	χ_p	Атомний радіус, Å	Основні ступені окислення
F	334	3,98	0,64	-1, 0
Cl	355	3,16	0,99	-1, 0, +1, +3, +5, +7
Br	325	2,96	1,14	-1, 0, +1, +5, +7
I	300	2,66	1,33	-1, 0, +1, +5, +7
At				-1, 0, +1, +5

Розповсюдженість в природі

- **F > Cl > Br > I >> At ($\tau_{1/2} (^{210}\text{At}) = 8,1$ години);**
- **CaF₂ – плавіковий шпат (флюорит);**
- **NaCl – галіт, KCl·NaCl – сильвініт, KCl·MgCl₂·6H₂O – карналіт, NaBr, NaI – родовища та природні води;**
- **NaIO₃ – у родовищах нітратів лужних металів**

Відкриття елементів

- F_2 – отримано у 1886 р., Муассан (Франція)
- Cl_2 – відкрито у 1774 р., Шеєле (Швеція)
- Br_2 – відкрито у 1825 р., Левігом (студент університету Хайдельберг, Германія) та у 1826 р. Ж. Баларом (Франція)
- I_2 – відкрито у 1811 р., Куртуа (Франція) – фабрикант виробництва мила та соди; назву дав Гей-Люссак у 1813 р.
- At – відкрито у 1940 р. Д. Корсоном, К. Мак-Кензі та Е. Сегре (США); назву дали у 1947 р. після війни; отримано у циклотроні по ядерній реакції при бомбардуванні Ві мішені α -частинками



Походження назв

- **F** – від грец. *φτορος* – руйнування, загибель;
- **Cl** – від грец. *хлорос* – жовто-зелений;
- **Br** – від грец. *бромос* – зловонний;
- **I** – від грец. *іоедес* – темно-синій;
- **At** – від грец. *астатос* – нестійкий

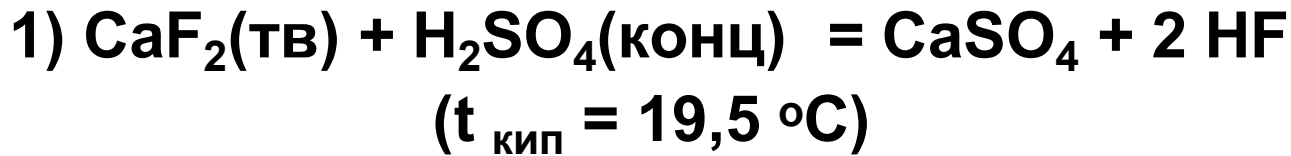
Властивості елементів

	F	Cl	Br	I
Ат. Номер	9	17	35	53
Ел. Конф.	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радіус (пм)	71	99	114	133
I_1 (eВ)	17.46	13.01	11.82	10.30
I_2 (eВ)	34.71	23.85	21.47	19.11
I_7 (eВ)	184.2	113.8	103.5	90.2
A_e (eВ)	3.5	3.6	3.5	3.3
χ^P	4.0	3.2	3.0	2.7
χ^{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

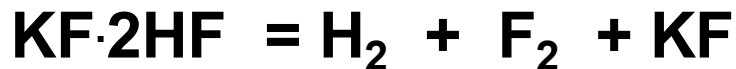
Молекулярні галогени

	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	—
Зовнішній вигляд при н.у.	Блідо-жовтий газ	Жовто-зелений газ	Бура рідина	Чорні кристали
	газ	газ		
ΔH^0 дисс., кДж/моль	158.8	242.6	192.8	151.1
$E^0 (X_2/X^0)$, В	2.869	1.358	1.065	0.535

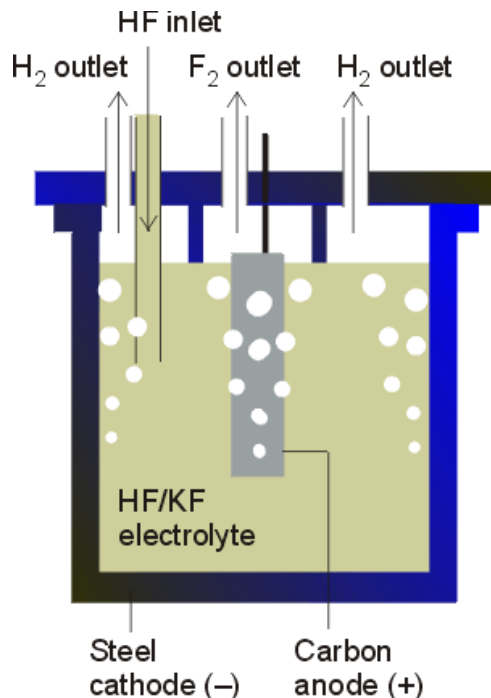
Отримання F₂



Електроліз розплаву кислої солі:



Ni та сплав Ni + Mo (монель),
політетрафторетилен



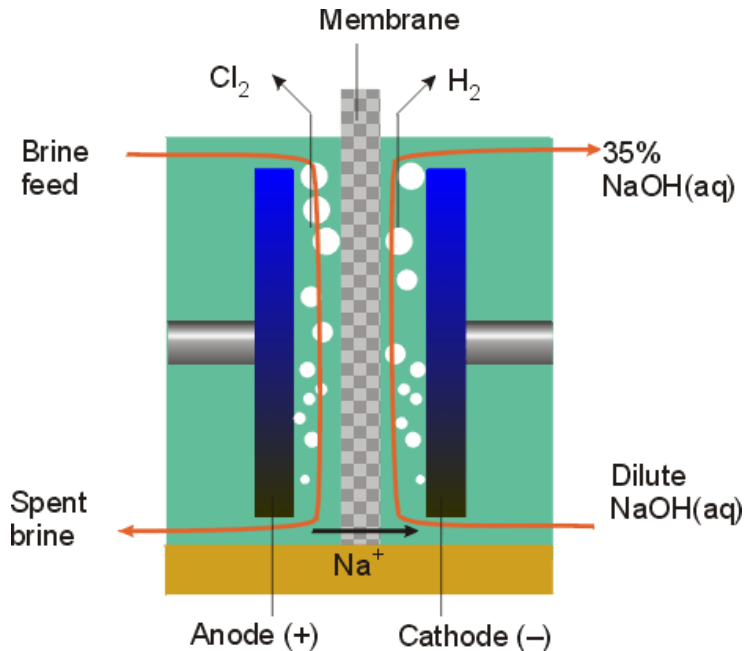
Отримання Cl_2

Електроліз розплаву: $\text{NaCl} = \text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$

Електроліз розчину:

анод: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$

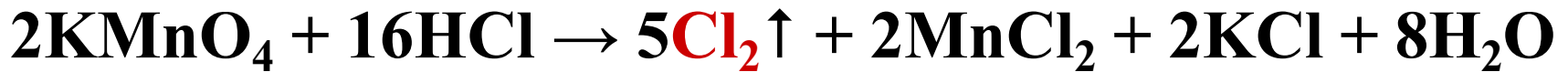
катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$



Анод покривають RuO_2 ,
щоб запобігти окисленню води

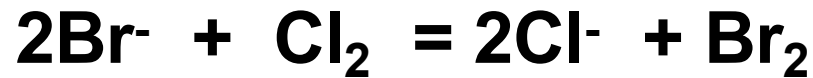
Лабораторні методи отримання Cl₂

Взаємодія конц. HCl з різними окисниками:
KMnO₄, K₂Cr₂O₇ (t°C), MnO₂ (t°C), KClO₃, PbO₂



Отримання Br₂

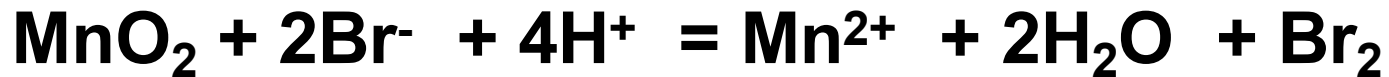
- Промисловий – хлорування розсолів, які містять Br⁻ (морська вода та вода деяких озер):



pH ~ 3,5

t кипіння = 58,8 °C (відганяють потоком повітря)

- Лабораторний спосіб:



Отримання I₂

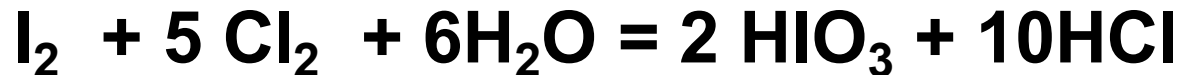
- Лабораторний спосіб:



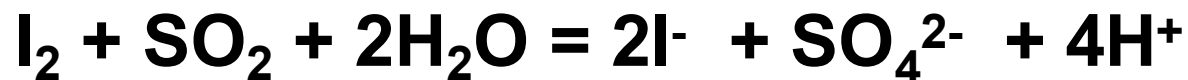
- Промисловий – хлорування розчинів, які містять I⁻:



- Надлишок Cl₂:



- Йодати обережно відновлюють:



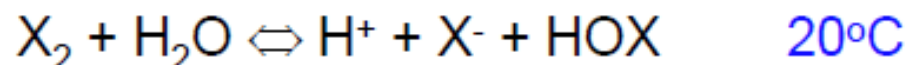
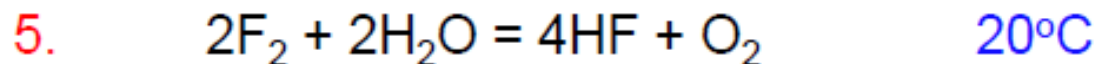
Хімічні властивості галогенів

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
1. Окисники	← послаблення окисних властивостей			→
2. Взаємодія з водою	$H^+ + F^- + [O]$	8.2 г/л	35 г/л	0.15 г/л
3. Реакція з H_2	вибух при 20К = HF	дуже бурхливо = HCl	бурхливо = HBr	зворотно $\rightleftharpoons HI$
4. Взаємодія з металами	бурхливо	бурхливо	спокійно	не всі реагують
5. Взаємодія з неметалами	окрім He, Ne, Ar, O_2	окрім N_2 , C, O_2 , Ng	галогени, халькогени P, As, H_2	тільки галогени P, As, H_2
6. Реакція з окисниками	—	F_2	F_2 , Cl_2	HNO_3 (б/в)

Реакції галогенів

- $F_2 + Xe = XeF_2$ (+ XeF_4 + XeF_6)
- $5Cl_2 + 2Sb = 2SbCl_5$ горіння
 $2Cl_2 + Zr = ZrCl_4$ горіння при 250 °C
 $Cl_2 + Cu = CuCl_2$ (но не $CuCl$)
 Br_2 (ж) + Hg (ж) = $HgBr_2$ (тв)
 $2I_2 + Sn = SnI_4$ $CCl_4/60^\circ C$
- $Br_2 + H_2 = 2HBr$ ланцюгова реакція
 $Br_2 \rightleftharpoons 2Br\cdot$ ініціація
 $Br\cdot + H_2 = HBr + H\cdot$
 $H\cdot + Br_2 = HBr + Br\cdot$
 $HBr + H\cdot = Br\cdot + H_2$ } розвиток
 $2Br\cdot = Br_2$
 $2H\cdot = H_2$ } рекомбінація
- $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ зворотна реакція
 $\Delta_f G_{298}^0 = +1.8$ кДж/моль

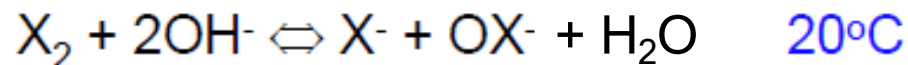
Реакції галогенів



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

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

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

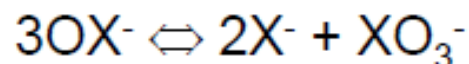


$K = 7.5 \cdot 10^{15}$ $\text{X} = \text{Cl}$

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

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

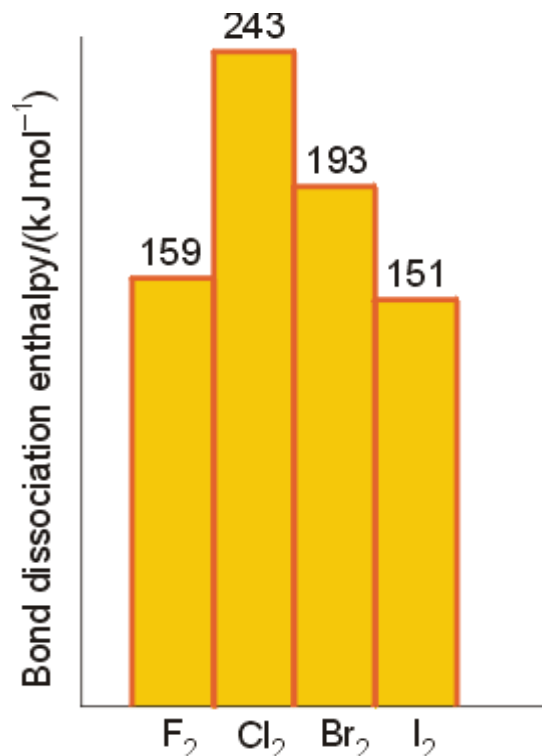
Для $\text{X} = \text{Br, I}$:



дуже швидка реакція

Особливі властивості F

1) зв'язок F–F більш слабкий, ніж Cl–Cl:



2) спорідненість до електрону у F менше, ніж у Cl

Особливі властивості F

3) сполуки фтору більш леткі порівняно зі сполуками хлору:

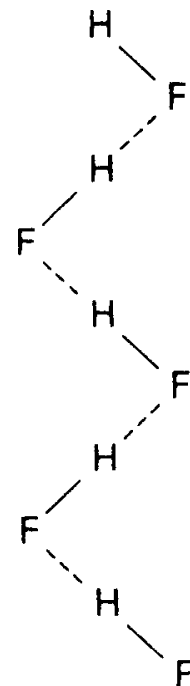
$t_{\text{кип}} \text{CF}_4 = -128 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} \text{CCl}_4 = +77 \text{ } ^\circ\text{C}$

$t_{\text{кип}} \text{PF}_3 = -101 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} \text{PCl}_3 = +76 \text{ } ^\circ\text{C}$

F менш поляризований \Rightarrow

дисперсійні взаємодії менше

4) аномально висока $t_{\text{кип. HF}}$



Особливі властивості F

5) F – самий електронегативний елемент;

6) за здатністю стабілізувати вищі ступені окислення фтор поступається лише кисню:



7) фтор не утворює стійкі сполуки в нижчих ступенях окиснення :

CuF – невідомий,

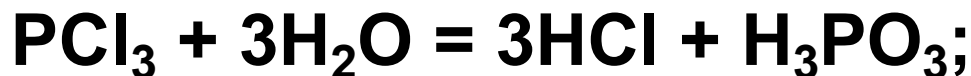
CuX (X = Cl, Br, I) – відомі

Галогеніди неметалів:

гази: BF_3 , SiF_4 , PF_3 , PF_5 ;

рідини: BCl_3 , SiCl_4 , PCl_3 , POCl_3 ;

тверді: BI_3 , PCl_5 :



Галогеніди металів – тверді речовини, іонні кристали, як правило, розчиняються у воді. Нерозчинні у воді: AgX , PbX_2 , Hg_2X_2 , CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Фториди майже всі нерозчинні, за винятком MF (M – лужний метал), AgF , NH_4F ;
малорозчинні LiF , CaF_2 .

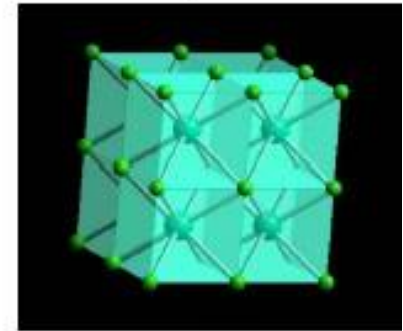
Галогеніди металів

Всі метали утворюють галогеніди

3 групи – класифікація на основі особливостей будови

1. Іонні галогеніди

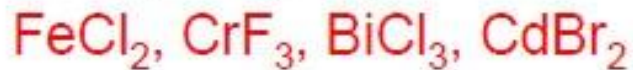
лужні, лужноземельні метали, РЗЕ



CsCl

2. Ковалентні галогеніди

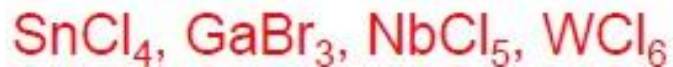
d-метали у низьких ступенях окиснення,
p-метали з низькою електронегативністю



CdI_2

3. Молекулярні галогеніди

електронегативні p-метали, d-метали в у вищих ступенях окиснення



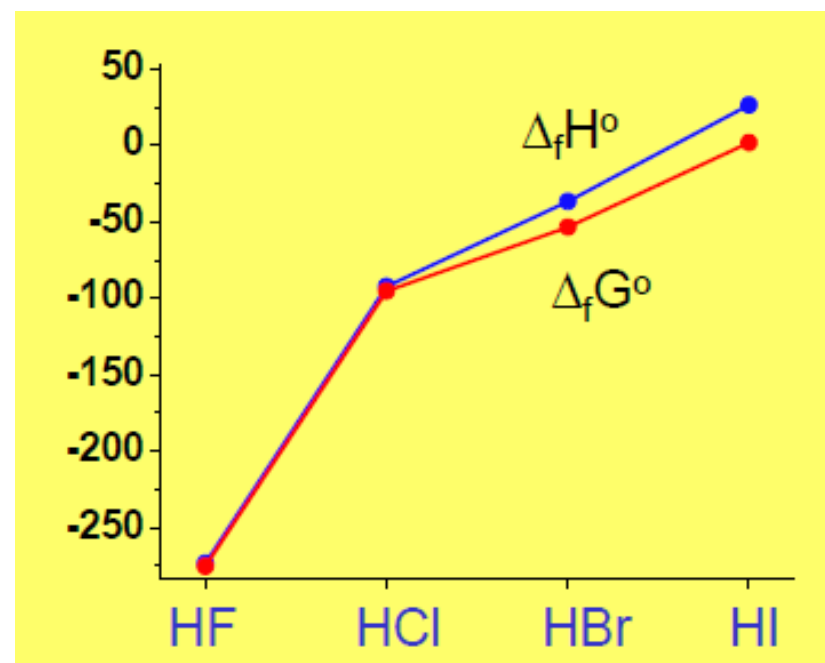
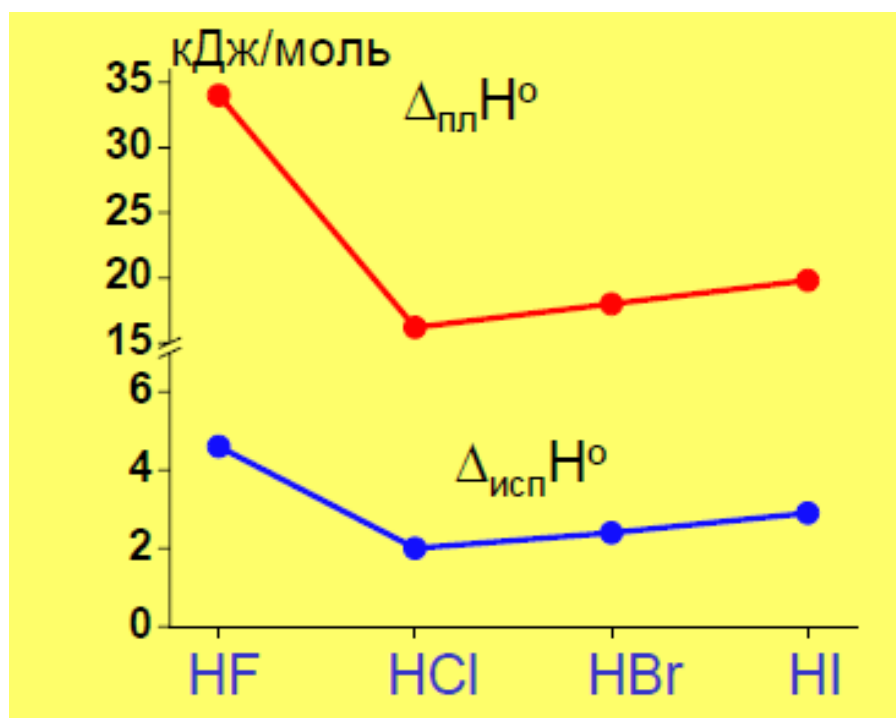
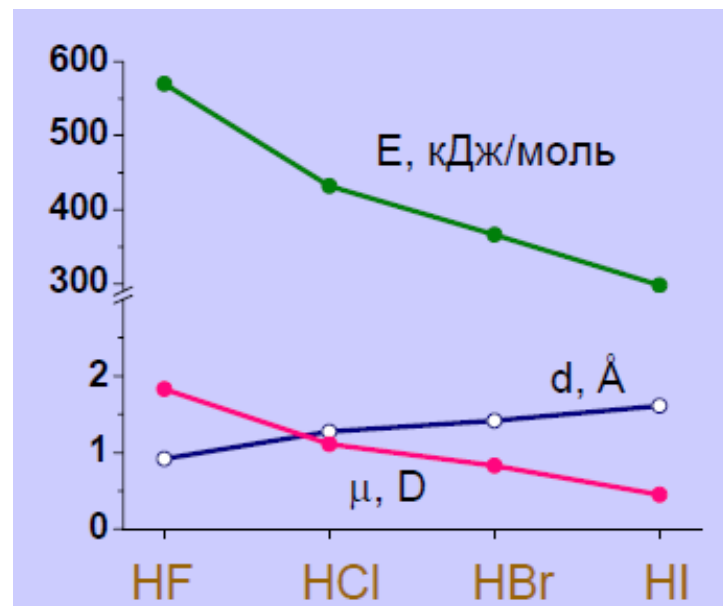
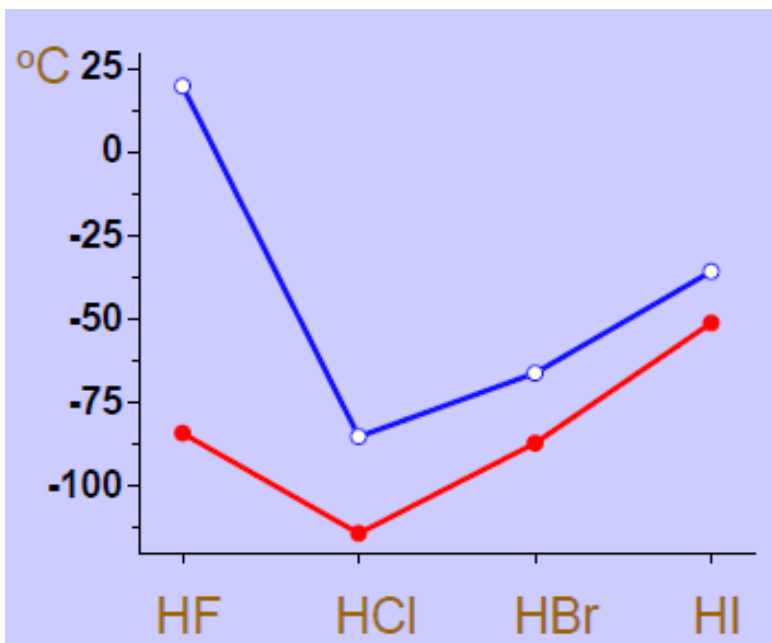
Галогеноводні

У ступені окиснення -1 утворюють галогеноводні та галогеніди

HF, HCl, HBr, HI

полярні молекули

	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 _{св} , кДж/моль	570	432	366	298
μ, D	1.83	1.11	0.83	0.45
Розчинність у воді, л НГ в 1 л води	∞	450	600	425
pKa	2.95	-9	-11.2	-12.4



Галогеноводні НГ

У газовій фазі: $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$ (полярний ковалентний зв'язок)

Кислотність газу: $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$

У водних розчинах:

HF – слабка

HCl, HBr та HI (сильні кислоти)

Нівелюючий вплив води на кислотні властивості.

Ступінь дисоціації α в 0,1М розчині (18 °C):

HF (10 %), HCl (92,6 %), HBr (93,5 %), HI (95 %)

Особливості HF

HF (рідка) – сильна кислота;

HF (газ) – сильна кислота;

HF (у воді) – слабка кислота.

Самоіонізація рідкої HF:



$\text{F} - + \text{oHF} = [\text{H} \text{ o} \text{ F} \text{ o}+1] -$ – складна іонізація

$- [\text{H} \cdots \text{F} - \text{H}] + [\text{F} \cdots \text{H} - \text{F}] -$

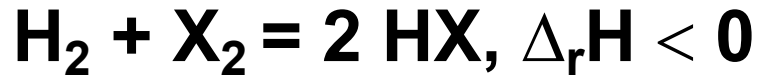
\cdots – водневий зв'язок, $-$ – ковалентний зв'язок

Окисно-відновні властивості НГ

НГ	Відновник
HF	Окислення тільки на аноді!
HCl	+MnO ₄ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , MnO ₂ , ClO ₃ ⁻ , PbO ₂
HBr	++Cl ₂ , H ₂ SO ₄ (конц.)
HJ	+++ Br ₂ , H ₂ O ₂ , HNO ₃ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺

Отримання НГ

а) синтез із простих речовин :



Для збільшення виходу треба знижувати температуру, але це знижує швидкість реакції :

HF – реакція йде із вибухом

Ступінь дисоціації НГ при 1000 °С, 1 атм:

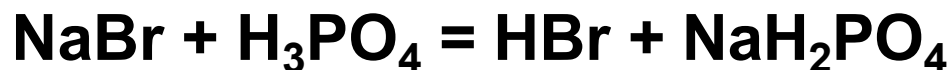
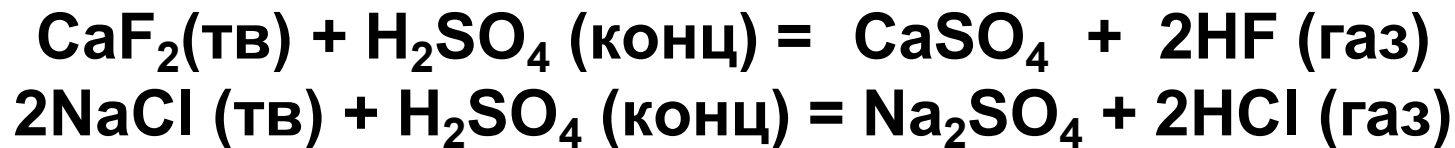
HCl – 0,014 %

HBr – 0,5 %

HI – 33 %

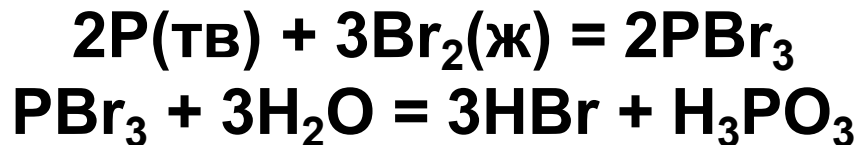
Отримання НГ

б) із солей реакцією іонного обміну :



Аналогічно отримують НІ.

в) гідроліз галогенідів неметалів :



Кисеньовмісні сполуки галогенів

Нестійкі, часто вибухають, з ними рідко працюють

Оксиди фтора → Фториди кисню



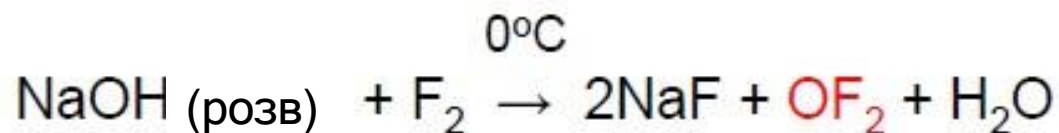
Т.пл. $-223.8\text{ }^\circ\text{C}$

Т.кип. $-145.3\text{ }^\circ\text{C}$

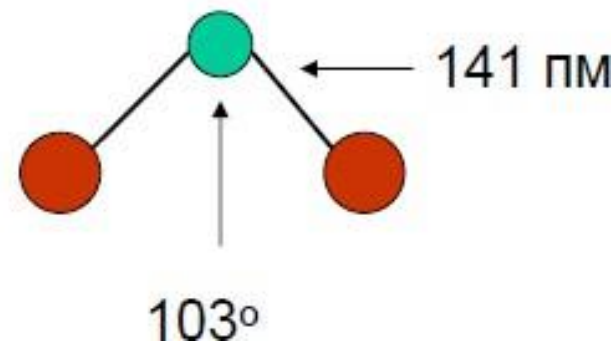
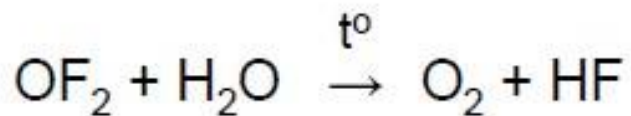
Т.розкл. $+201\text{ }^\circ\text{C}$



Розкладаються нижче $0\text{ }^\circ\text{C}$



Найсильніший фторокисник!



Оксиди фтора

$F_2 + O_2$ – немає реакції при температурах
100–1000 °С;

$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$ (+ утворюється O_3 , H_2O_2);

$2F_2$ (газ) + 2NaOH (1 % р-н) = $OF_2 + 2NaF + H_2O$.

OF_2 – безбарвний газ, стійкий, сильний фторокисник, але більш слабкий, ніж F_2 (не реагує зі склом).

Дифторид діоксигену O_2F_2 – газ, розкладається вище –100 °С.

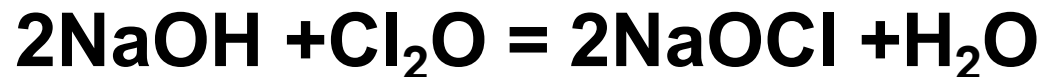
$F_2(ж) + O_2(ж) = O_2F_2$ (фотоліз)

$Pu(тв) + 3O_2F_2(г) = PuF_6(г) + 3O_2(г)$

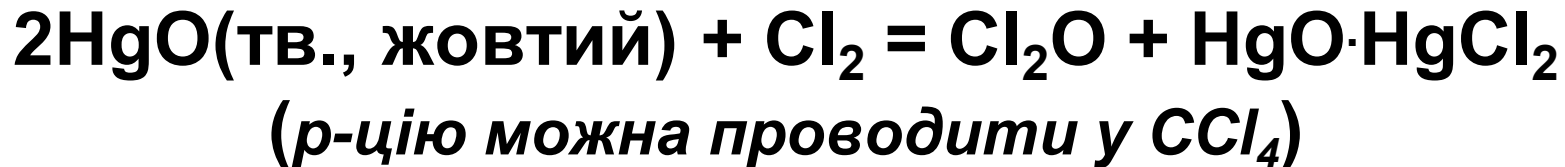
Оксиди хлора: Cl₂O

Монооксид хлору Cl₂O – жовто-коричневий газ, при нагріванні розкладається з вибухом.

Ангідрид кислоти HOCl, але добре розчинний у воді та утворює невелику кількість HOCl:



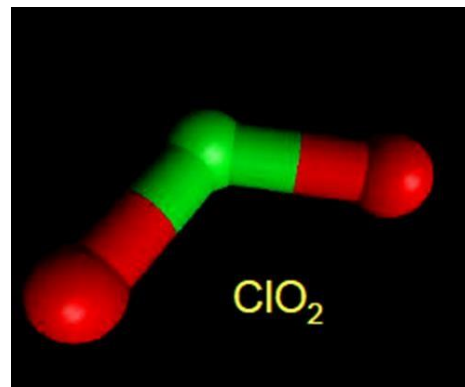
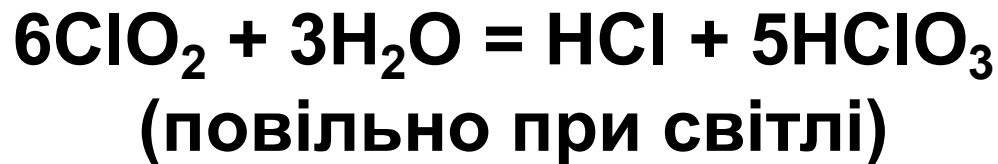
Отримання:



Оксид хлора ClO₂

Діоксид хлора ClO₂ – жовто-зелений газ, парамагнітний (але не димеризується!), термодинамічно стійкий ($\Delta_f G = +121$ кДж/моль).

Добре розчинний у воді, але на холододу можна виділити тільки гідрат ClO₂·nH₂O (n = 6–10).

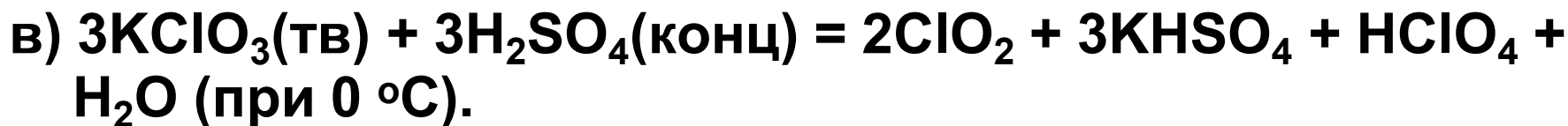
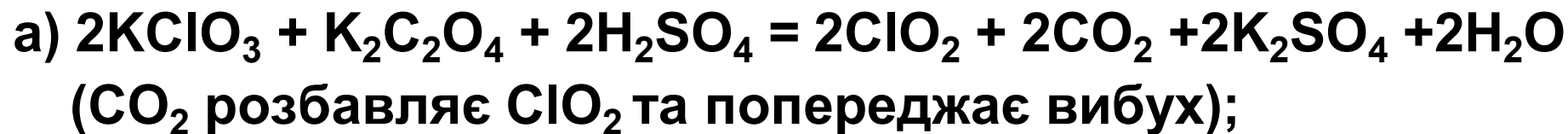


Оксид хлора ClO₂

Отримання у промисловості:



Лабораторні методи:



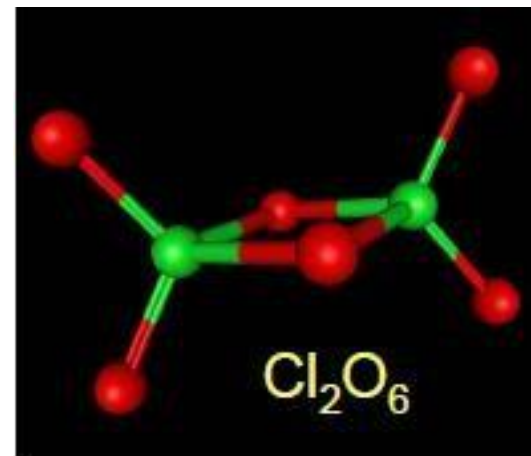
Використання: знезараження стічних та питної води, відбілювання бумаги.

Хлорорганічні сполуки – потенційні канцерогени

Оксид хлора Cl_2O_6

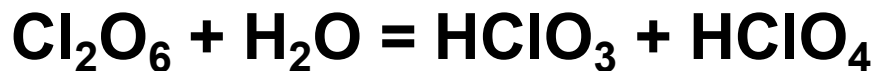
Оксид Cl_2O_6 – червона масляниста рідина, вибухає при зіткненні з органічними речовинами.

При $-70\text{ }^\circ\text{C}$ – іонна змішано-валентна сполука $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$

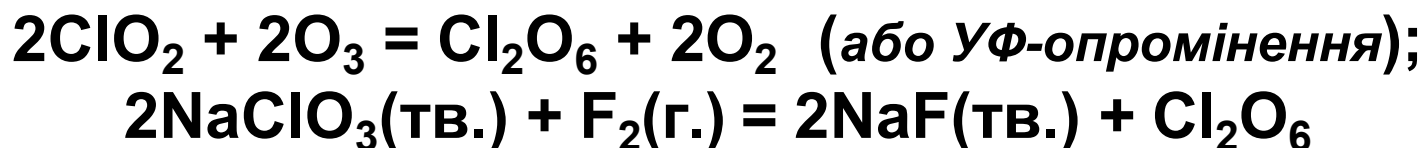


У газовій фазі існує рівновага димер/мономер.

Дуже сильний окисник, але легко диспропорціонує:



Отримання:



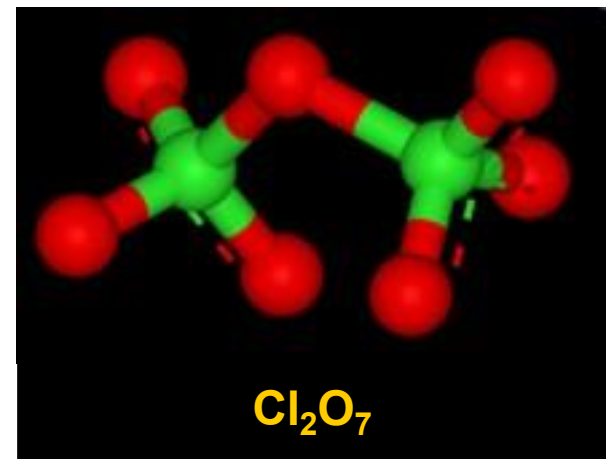
Оксид хлора (VII), хлорний ангідрид Cl_2O_7

Безбарвна масляниста рідина, найбільш стійкий серед оксидів хлора, але вибухає при зіткненні з органічними речовинами, при ударі, при нагріванні.

Розчинення у воді:



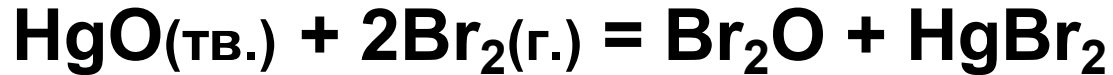
Будова: газ та тверда речовина



Оксиди брома

Br_2O – червоно-коричнева рідина, розкладається вище -40°C .

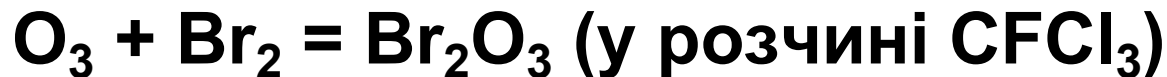
Отримання:



Br_2O_3 – вивчений мало, помаранчеві кристали, розкладається вище -40°C , вибухає.

Будова: $[\text{Br}]^+[\text{BrO}_3]^-$.

Отримання:



Оксиди брома

BrO_2 – жовта кристалічна речовина,
розкладається вище -40°C (*радикал*)

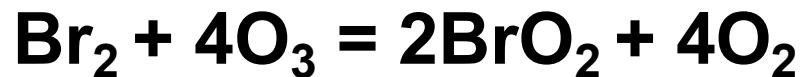


Будова твердого (РСА): $[\text{Br}]^+[\text{BrO}_4]^-$



Отримання: $\text{Br}_2(\text{p}) + 2\text{O}_2(\text{p}) = 2\text{BrO}_2$

(*у тліючому розряді*)



(-78°C , CF_3Cl)

Оксиди іода

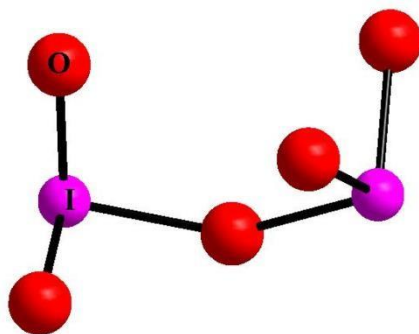
Добре вивчений тільки I_2O_5 , іодний ангідрид. Біла кристалічна речовина:



Отримують при $200\text{ }^\circ\text{C}$, реакція зворотня.



Будова:



Аналітична хімія – якісне та швидке визначення CO :



Взаємодія Γ_2 з водою

Особливості F_2 :

Фізичне розчинення та хімічні реакції.

При низьких температурах можна виділити гідрат $Cl_2 \cdot 7,3H_2O$ (клатрат).

Сумарна розчинність (з урахуванням усіх форм) при $20^\circ C$:

Cl_2 – 0,73 %; Br_2 – 3,6 %; I_2 – 0,03 %



Екстракція неполярними розчинниками:

толуол, ефір, CCl_4

Хімічна взаємодія з водою



Реакція диспропорціонування зворотня.

$$K = 4 \cdot 10^{-4} (\text{Г} = \text{Cl}); 7 \cdot 10^{-9} (\text{Г} = \text{Br}); 2 \cdot 10^{-13} (\text{Г} = \text{I})$$

У лужному середовищі рівновага зміщена праворуч:



$$K = 10^{15} (\text{X} = \text{Cl}); 10^8 (\text{X} = \text{Br}); 30 (\text{X} = \text{I}).$$

Диспропорціонування гіпогалогеніт-іонів:



$K > 10^{15}$, але для $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ реакція кінетично утруднена і йде лише при нагріванні

Використання в промисловості

«Жавелева» вода:



Відбілювання тканин, паперу.

Хлорне (білильне) вапно (хлорка):

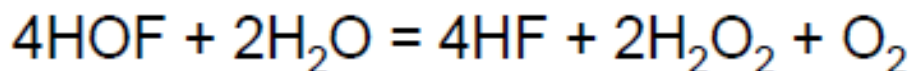
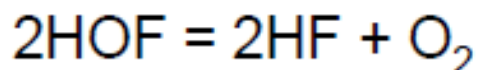
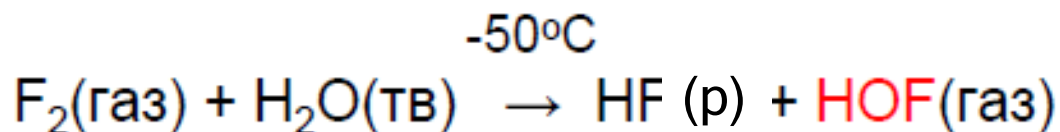


Кисневі кислоти галогенів

1. Загальні відомості (огляд кислот)

с.о.	F	Cl	Br	I
-1	HO ₂ F			
+1		HOCl	HOBr	HOI
+3		HOClO ₂		
+5		HOClO ₃	HOBrO ₃	HOIO ₃
+7		HOClO ₄	(HOBrO ₄)	HO ₅ IO ₆

2. Фторноватиста кислота



нестійка за н.у.

розкладання води

Кисеньвмісні кислоти Cl, Br, I

Cl

Br

I

+1

HOCl

$\text{pK}_a = 4.53$

хлорноватиста

HOBr

$\text{pK}_a = 8.69$

HOI

$\text{pK}_a = 10.64$

$\text{pK}_b = 10.1$

+3

HClO_2

$\text{pK}_a = 2$

хлориста

хлорити

+5

HClO_3

$\text{pK}_a = -1.2$

хлорновата

хлорати

HBrO_3

$\text{pK}_a = 0.7$

HIO_3

$\text{pK}_a = 0.8$

+7

HClO_4

$\text{pK}_a = -10$

хлорна

перхлорати

HBrO_4

$\text{pK}_a = ?$

H_5IO_6

$\text{pK}_{a1} = 3.3$

ортойодна

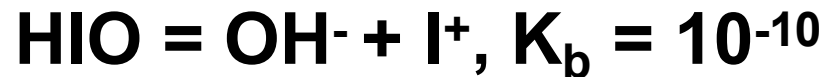
Кисеньовмісні кислоти і їх солі

НГО: $\text{HFO}(\text{?})$, HClO , HBrO , HIO ;

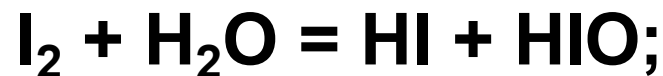
$K_a = 10^{-8}$ ($\Gamma = \text{Cl}$), 10^{-9} ($\Gamma = \text{Br}$), 10^{-11} ($\Gamma = \text{I}$).

$\Gamma = \text{Cl, Br, I}$: $r \uparrow$, зв'язок $\Gamma\text{-O}$ слабшає, зв'язок O-H зміцнюється

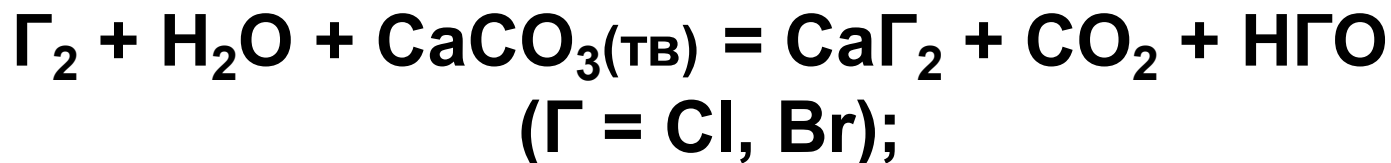
Амфотерні властивості HIO :



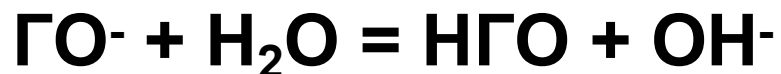
Розчинність I_2 у хлоридній кислоті більше, ніж у воді:



Отримання кислот НГО:



Солі піддаються гідролізу ($\text{pH} > 7$):



**Кислоти НХО є сильними окислювачами
(сильніше, ніж їхні аніони ГО⁻).**

НСІО – більш сильний Ох, ніж сам Cl₂ !

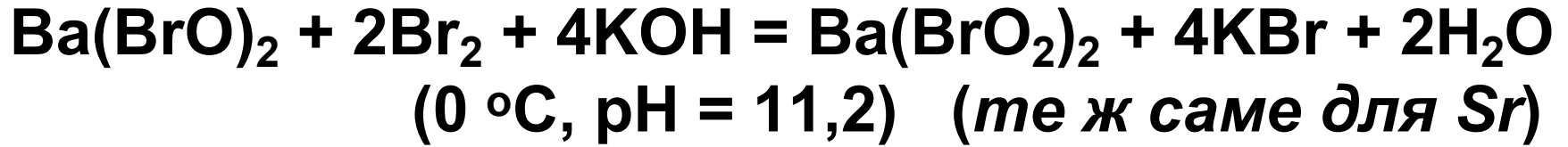


Ступінь окислення +3

хлориста (хлорити), броміста (броміти), іодиста (іодити)

Немає HIO_2 і немає прикладів солей

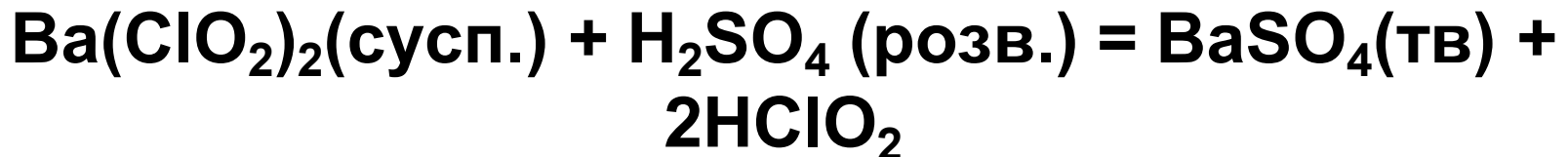
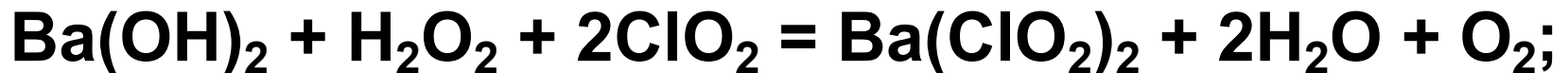
Немає HBrO_2 , тільки ДВА приклади солі:



Для кислоти HClO_2 та її солей характерні реакції диспропорціонування (особливо **ШВИДКО** у кислому середовищі). Солі вибухають!!!



Отримання:



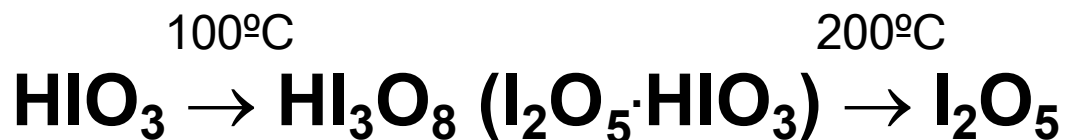
Ступінь окислення +5

хлорновата (хлорати), бромнувата (бромати), іодновата (іодати)

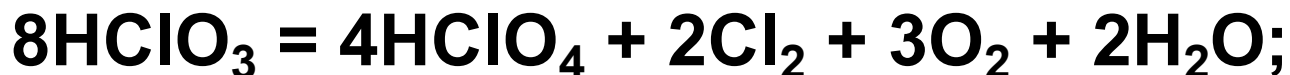
Сильні кислоти $\text{H}\Gamma\text{O}_3$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

HClO_3 та HBrO_3 – тільки розчини (до 40 %)

HIO_3 отримана тверда та в розчинах:



Розкладання при нагріванні 40% розчинів:



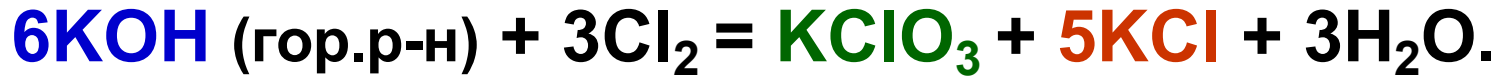
Отримання сполук Γ^{5+}

ХЛОРАТИ

Електрохімічне окиснення хлоридів:



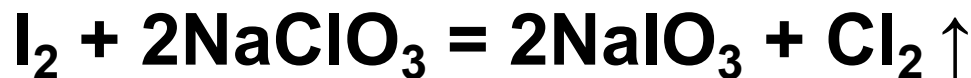
або:



БРОМАТИ

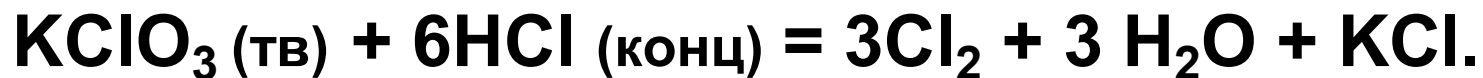


ІОДАТИ



Ох/red властивості сполук Γ^{5+}

Всі сполуки Γ^{5+} – сильні окислювачі, як правило, відновлюються до Γ^- :



Швидкості відновлення $\text{IO}_3^- \gg \text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^-$



Розкладання твердих солей при нагріванні



Сполуки Γ^{7+}

HClO_4 отримана безводна (вибухонебезпечно!),
сильна кислота;

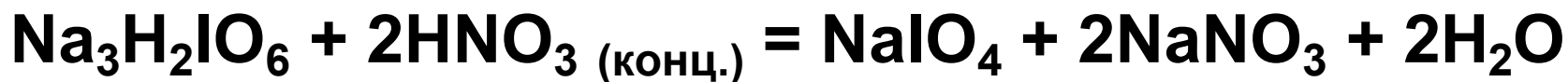
HBrO_4 відома в розчинах, сильна кислота;

HIO_4 – метаїодна кислота, $K_a = 3 \cdot 10^{-2}$;

H_5IO_6 – ортоїодна кислота, $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2} = 10^{-9}$.

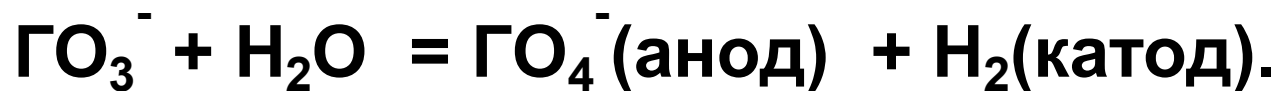
Розчинні солі $\text{Na}\Gamma\text{O}_4$, NaH_4IO_6 , $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$.

Нерозчинні солі KClO_4 , Ag_5IO_6 , $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$

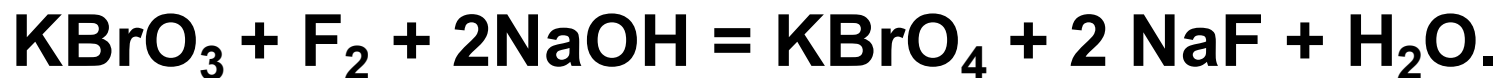


Отримання сполук Γ^{7+}

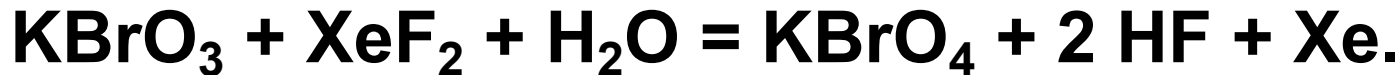
Електроліз:



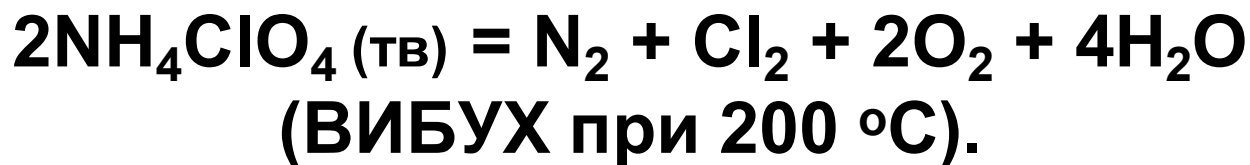
Реакції у розчинах :



Як окислювач використовують XeF_2 :



Властивості сполук Γ^{7+} ПЕРХЛОРАТИ Вибухають!!!



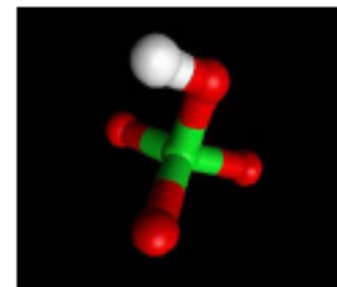
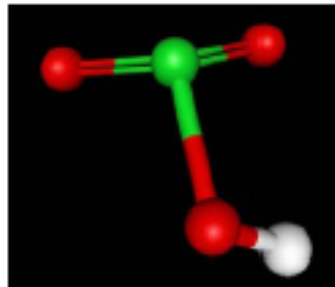
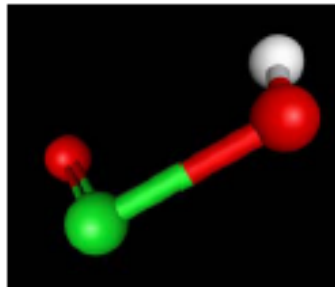
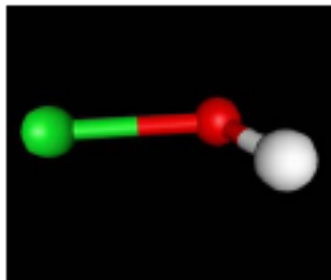
Перхлорати з кінетичних причин часто виявляють здатність бути окислювачем. Реакція з Ti^{3+} в кислому середовищі (відновлення до Cl^-).

1968 г.: опромінення нейтронами Rb_2SeO_4 :



RbBrO_4 співсаджується з RbClO_4

Порівняння сили кислот



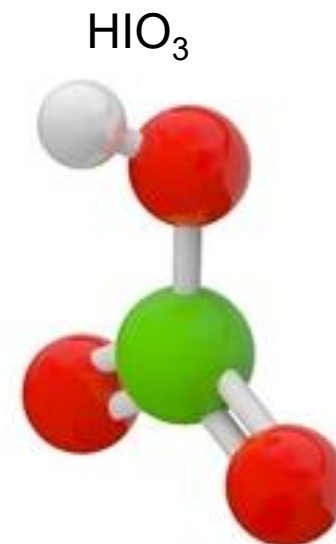
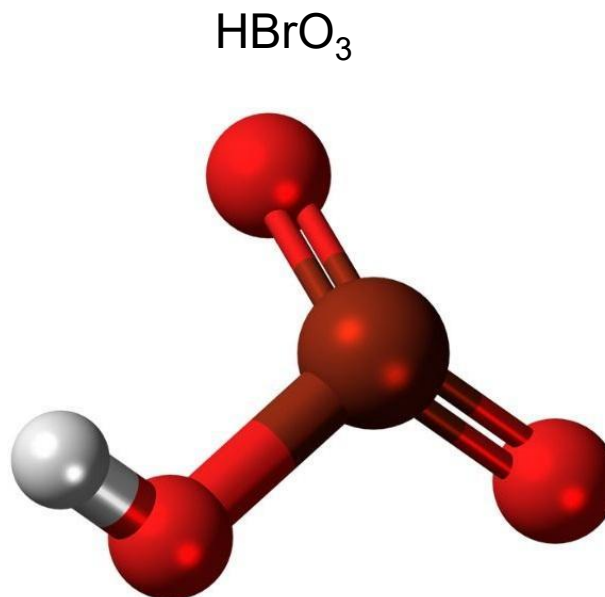
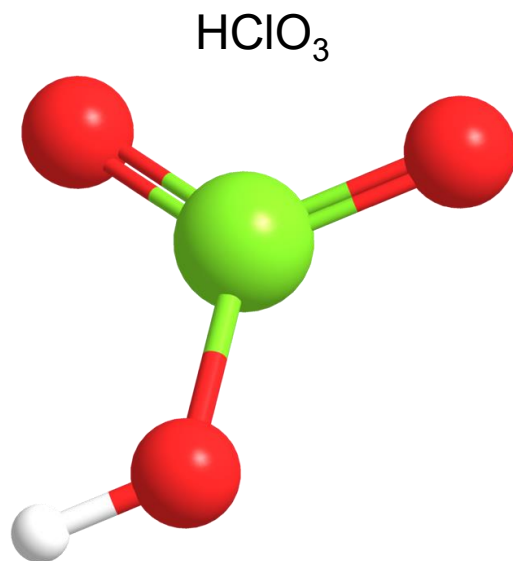
Основний процес – зміщенні електронної густини за кратним зв'язком Cl-O \Rightarrow послаблення зв'язку O-H \Rightarrow легке відщеплення протона: дисоціація

Послаблення зв'язку O-H

Збільшення кратності зв'язку Cl-O

Збільшення сили та стійкості кислот

Порівняння сили кислот



Збільшення довжини зв'язку X-O

Зменшення міцності зв'язку X-O

Зменшення сили кислот

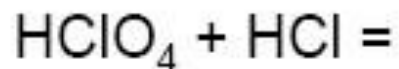
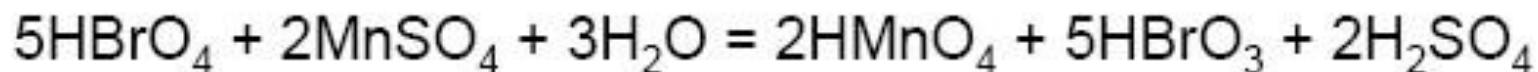
Окисно-відновна здатність кислот



Тільки HClO_4 існує у чистому вигляді та не є оксиником у водному розчині

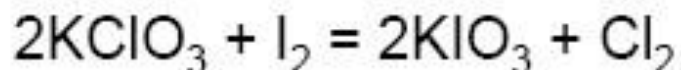
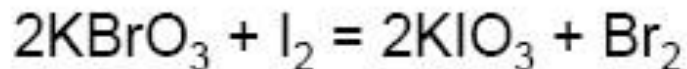
Окисно-відновна здатність кислот

4. У с.о. +7 похідні бромів найбільш сильні окисники і при рН=0, і при рН=14



Причина: $r(\text{Br}) > r(\text{Cl}) \Rightarrow$ Зменшується екранування для к.ч.=4, але для I к.ч.=6

5. У с.о. +5 окисна здатність змінюється у ряду



Особливості зміни окисної здатності кислот галогенів (VII)

HBrO_4 та її солі сильніші окислювачі, ніж сполуки Cl(VII) і I(VII)

Міцність зв'язку Br-O порівняно з Cl-O знижується

(причини - зменшення перекривання 4s- та 4p-орбіталей брома з 2s- та 2p-орбіталями кисню порівняно з 3s- та 3p-орбіталями хлора).

Міцність зв'язку I-O порівняно з Cl-O Br-O підвищується

(причини - збільшення координаційного числа, більше перекриття орбіталей йоду та кисню в октаедричному іоні $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$ порівняно з тетраедричним іоном BrO_4^-).

Але ! Швидкості ОВР за участю аніонів кислот зростають у ряді :

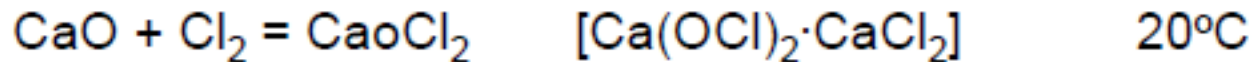
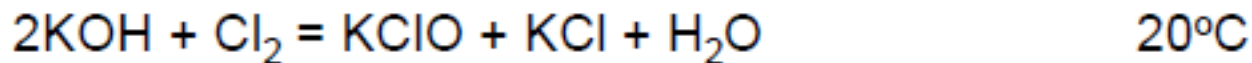


- зростання радіусу атома галогену,
- збільшення доступності його для атаки атомом відновника

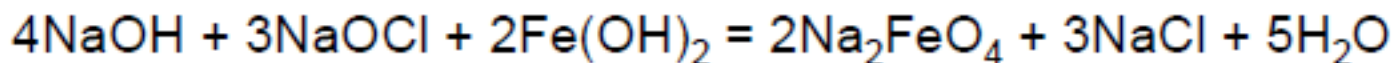
Періодати широко застосовуються в лабораторній практиці як окислювачі

Солі кисеньвмісних кислот Cl, Br, I

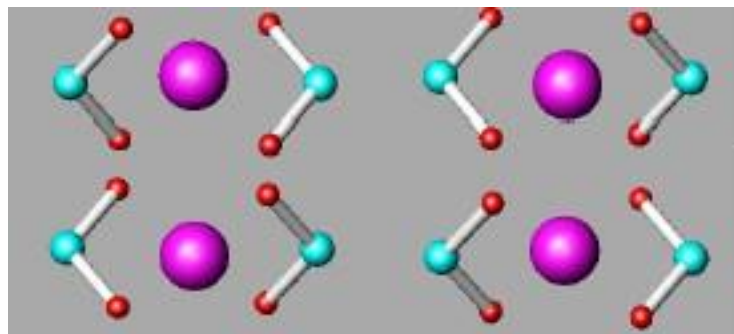
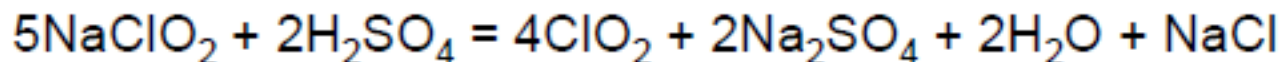
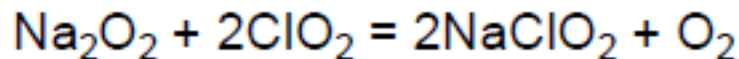
1. Гіпохлорити



Сильні окисники



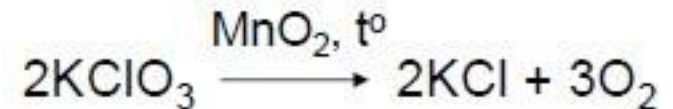
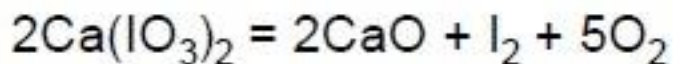
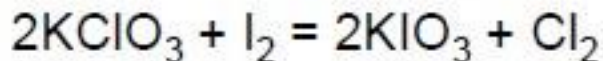
2. Хлорити



Структура $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$ у кристалічному стані

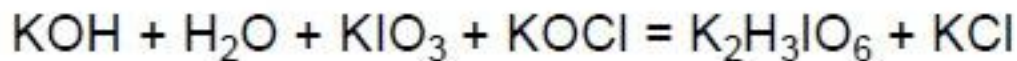
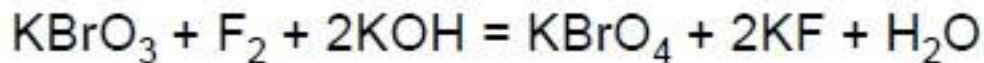
Солі кисеньвмісних кислот Cl, Br, I

3. Хлорати, бромати, іодати



(Br)

4. Перхлорати, пербромати, періодати



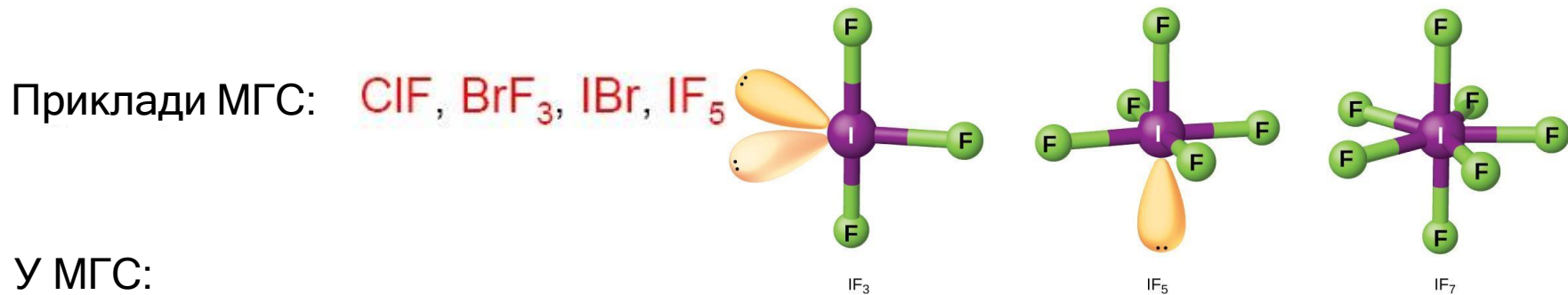
Міжгалогенові сполуки

XY	XY₃	XY₅	XY₇
ClF	ClF₃	ClF₅	
BrF	BrF₃	BrF₅	
IF (нест.)	(IF₃)_n	IF₅	IF₇
BrC (нест.)			
ICl	I₂Cl₆		
IBr			

Міжгалогенні сполуки (МГС)

Галогени здатні взаємодіяти між собою, утворюючи **МГС**

У МГС більш електронегативний галоген приймає с.о. -1, а менш електронегативний – с.о. +n

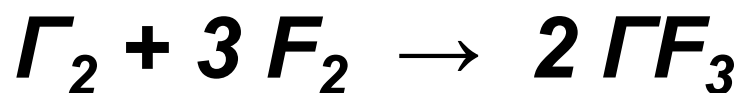


- ✓ F завжди має с.о. -1
- ✓ Найбільший с.о. досягається у ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$
- ✓ Найбільший с.о. Cl, Br, I досягається у комбінації з F

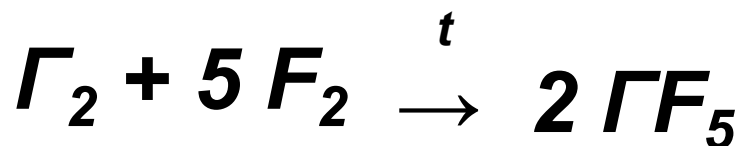
Міжгалогенні сполуки

Отримання

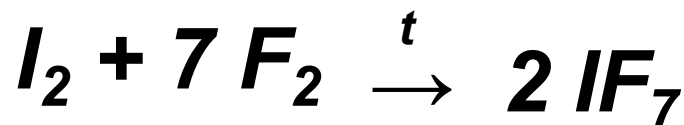
МГС отримують при безпосередній взаємодії простих речовин:



($\Gamma = Cl$: $t = 200-300^\circ C$; $\Gamma = Br$: $t = 20^\circ C$;
 $\Gamma = I$: $t = -45^\circ C$ у розчиннику $CFCl_3$).



($\Gamma = Cl$: $t = 350^\circ$ (250 атм),
 $\Gamma = Br$: $t > 150^\circ C$, $\Gamma = I$: $t = 20^\circ C$)



($t = 250-300^\circ C$)

МГС, які утворюються у результаті ОВР, стабілізуються у складі комплексів:



Властивості МГС

1. Здатність до розкладання



З утворенням МГС

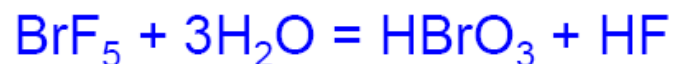


На складові

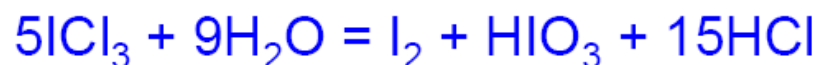


Диспропорціонування

2. Взаємодія з водою



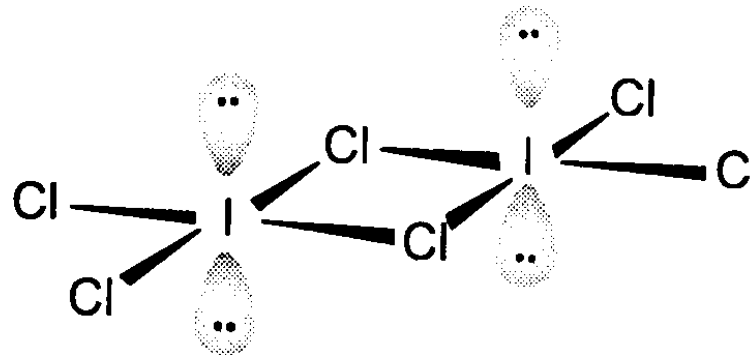
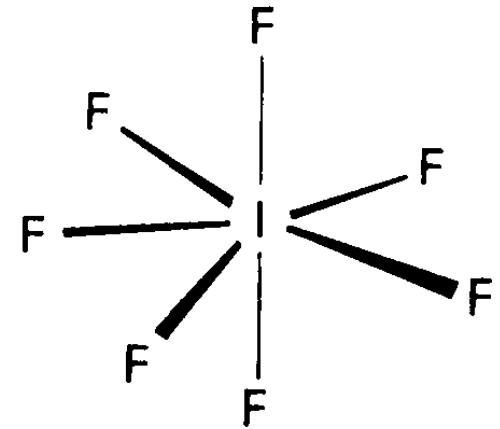
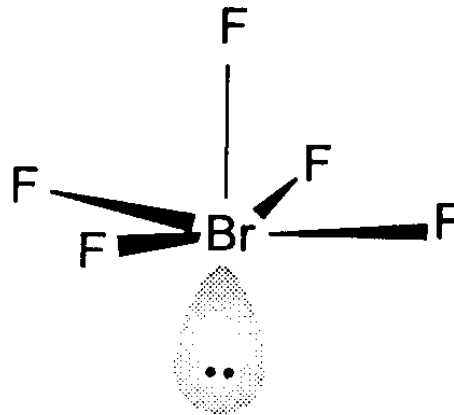
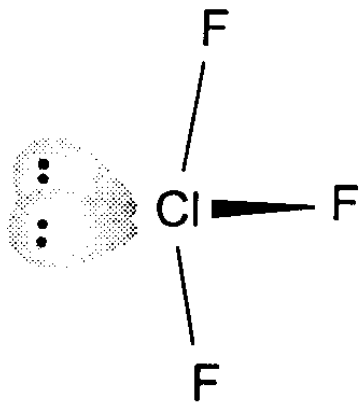
Гідроліз



З диспропорціонуванням

Міжгалогенні сполуки

Структура

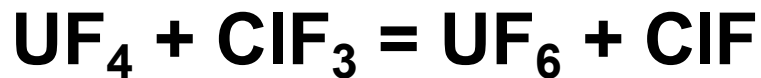


Міжгалогенні сполуки

Найчастіше використовують ClF_3 і BrF_3 . Окислювачі, що бурхливо реагують з органічними речовинами (вибух), горить азбест, витісняють кисень з оксидів :

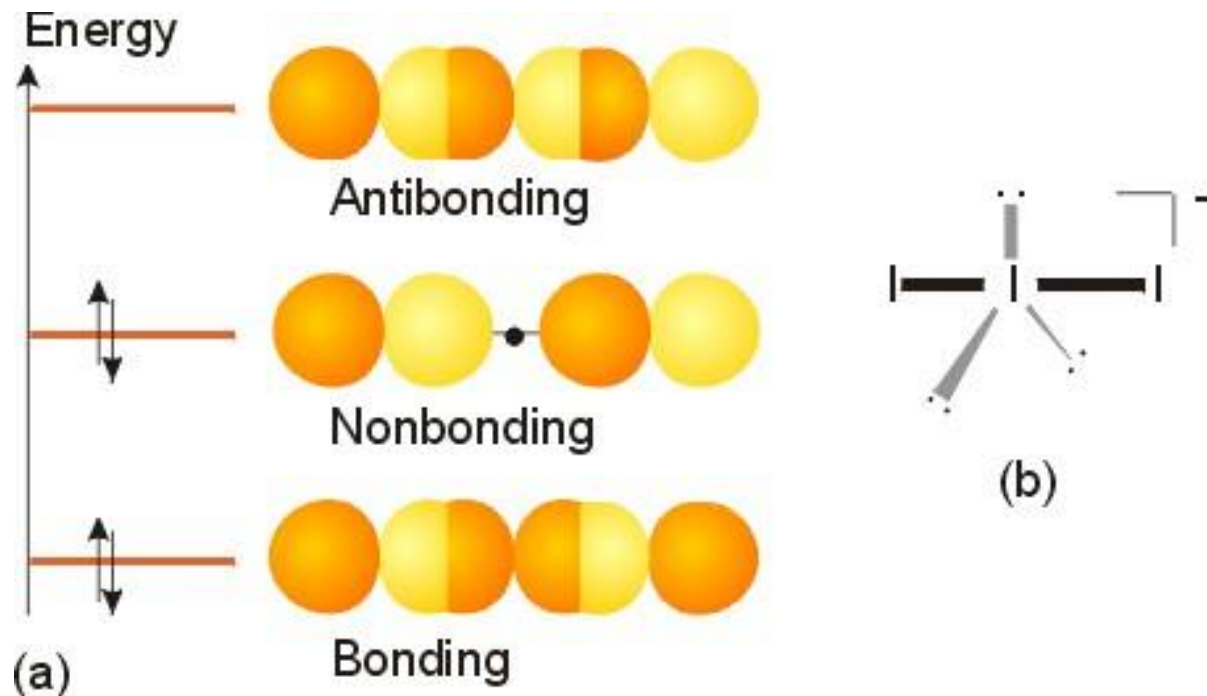


Використовують у промисловості для отримання UF_6 :



Полііодиди

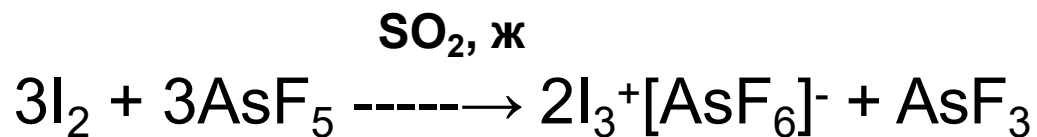
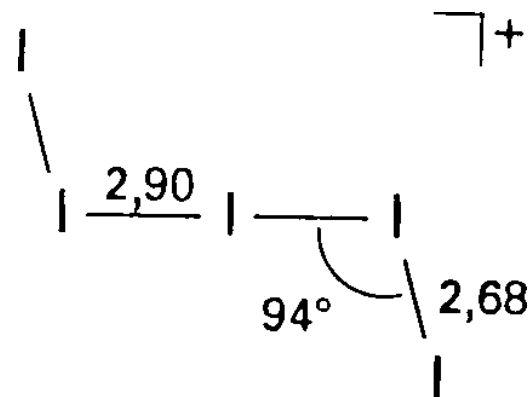
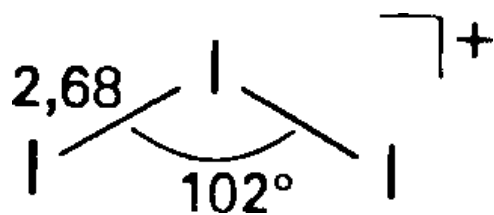
Важкі галогени (особливо йод) є **кислотами Льюїса**, особливо стосовно молекул (іонів), донорів електронних пар (**основам Льюїса**):



Полігалогенні катіони

I_2 в олеумі утворює розчин синього кольору

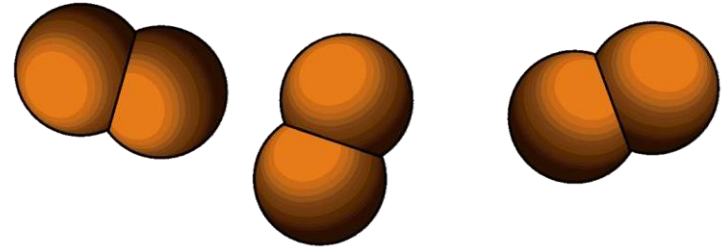
I_2^+ (парамагнітний), I_3^+ , I_5^+ , Br_5^+ :



Синя реакція іода з крохмалем

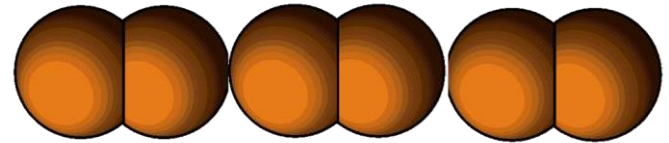
Відстань між атомами в молекулі йоду

I-I 2.7 А



Відстань між атомами сусідніх молекул

I...I 4.3 А



При включенні до каналу амілози молекули йоду полімеризуються

I - I 3.1 А

