

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
СВОЙСТВА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ
VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Методические указания для студентов
химико-технологических специальностей

Минск 2008

УДК 546(075.8)

ББК 24.1я7

Н 52

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составитель
С. Е. Орехова

Рецензент
доцент кафедры ФиКХ БГТУ
кандидат химических наук *Л. Я. Крисько*

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы на 2007 год. Поз. 75.

Для студентов химико-технологических специальностей.

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2008

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
СВОЙСТВА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Составитель **Орехова** Светлана Ефимовна

Редактор Ю. В. Кравцова

Подписано в печать 15.01.2008. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,3. Уч.-изд. л. 2,4.
Тираж 300 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В пособии излагается материал, касающийся физических и химических свойств галогенов и их соединений. Основой теоретического материала являются закономерности процессов получения простых веществ и реакций, в которые вступают галогены.

Методические указания предназначены для самостоятельной работы студентов. Изучение материала, представленного в пособии, в совокупности со знаниями в области основ теоретической химии приведет к накоплению опыта, позволяющего прогнозировать и интерпретировать результаты различных химических процессов.

Отвечая на контрольные вопросы, выполняя упражнения и решая задачи, представленные в пособии, студенты смогут глубже разобраться в многообразии рассмотренных процессов и приобрести навыки теоретически обоснованного и творческого подхода к решению конкретных проблем, возникающих при осуществлении химических процессов. Приобретенные навыки окажутся полезными при изучении других разделов химии и в их будущей профессиональной деятельности.

Для усиления эффективности самостоятельной работы автор рекомендует сначала попытаться ответить на теоретические вопросы, затем выполнить упражнения, используя материал, представленный в пособии. После этого нужно перейти к решению расчетных задач. В случае возникновения затруднений при выполнении заданий нужно обратиться за консультацией к преподавателю. Материал, изложенный в пособии, следует изучать в совокупности с материалом, представленным в других учебных пособиях и в лекциях.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В А-подгруппу VII группы периодической системы элементов входят фтор, хлор, бром, иод и астат. Как и в каждой А-подгруппе, при переходе сверху вниз происходит усиление металлических свойств, которые наиболее сильно проявляются у последних элементов ряда.

Открытие элементов, входящих в подгруппу, относится к XVIII–XIX векам. Самый «молодой» по времени открытия элемент —

астат — был впервые получен в 1940 году. Астат (в переводе с греческого означает «неустойчивый») относится к радиоактивным элементам, период его полураспада составляет 8,3 ч.

Общая электронная конфигурация изолированных атомов галогенов ns^2np^5 , их внутреннее электронное строение различается. Вследствие этого при стандартных условиях галогены имеют различное агрегатное состояние и окраску. Основные характеристики галогенов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики атомов и молекул галогенов

Характеристика	F	Cl	Br	I
Электронная конфигурация	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
Атомный радиус, нм	0,064	0,099	0,114	0,133
Радиус иона Γ^- , нм	0,133	0,181	0,196	0,220
Длина связи в Γ_2 , нм	0,142	0,199	0,228	0,267
Энергия ионизации, I , В	17,4	13,0	11,8	10,5
Сродство к электрону, кДж/моль	-339,13	-355,88	-330,76	-301,67
Относительная электроотрицательность	4,0	3,1	2,9	2,6
ΔI° (дис.) Γ_2 , кДж/моль	159,1	242,8	192,6	150,7
ΔI° (гидр.) Γ^- , кДж/моль	-535,9	-405,7	-386,0	-301,7
Δ° (Γ°/Γ), В	2,87	1,36	1,07	0,54
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	-220,6	-100,9	-7,2	113,5
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	-187,7	-34,2	58,8	184,5
Степень термической диссоциации при 1000 К, %	4,3	0,0035	0,23	2,8

В виде газов существуют фтор и хлор, в виде жидкости — бром, в виде твердых веществ — иод и астат. Галогены — простые вещества, состоят из двухатомных молекул.

Из сравнения температур плавления и кипения галогенов следует, что их летучесть существенно уменьшается при переходе от фтора к иоду. Это объясняется тем, что в твердом состоянии галогены образуют кристаллическую решетку молекулярного типа. В

молекулярных кристаллах имеют место два типа связи: внутримолекулярные (ковалентные) и межмолекулярные. Межмолекулярные связи значительно слабее внутримолекулярных, и поэтому именно они в первую очередь определяют многие физические свойства веществ: температуры плавления и кипения, тепловое расширение и т. д. Для межмолекулярных связей характерны ненаправленность и ненасыщаемость. Между молекулами галогенов осуществляется ван-дер-ваальсово взаимодействие, имеющее электрическую природу и являющееся результатом действия ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий.

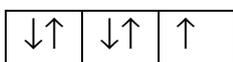
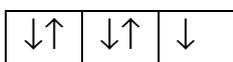
Образование одинарной ковалентной связи между атомами галогенов объясняется тем, что на внешнем электронном уровне атомов присутствуют несколько электронных пар и только один неспаренный электрон, определяющий валентные возможности атомов галогенов. Внешние электронные оболочки атомов фтора и хлора находятся на более коротком расстоянии от ядра, чем внешние электронные оболочки атомов брома и иода. Известно, что чем ближе к ядру находится внешняя электронная оболочка, тем она более жесткая и менее склонная к деформации. По этой причине молекулы фтора и хлора в меньшей степени склонны к межмолекулярному взаимодействию с одноименными молекулами, чем молекулы брома и иода. Именно поэтому молекулы более тяжелых галогенов — брома, иода и астата, — имеющие более рыхлые и в меньшей степени взаимодействующие с ядром электронные оболочки, находятся при обычных условиях в жидком и твердом состояниях соответственно. Деформируемость электронных оболочек брома и иода выше, в результате чего эти молекулы взаимодействуют между собой в большей мере. Это приводит к соответствующему возрастанию температур плавления и кипения. Увеличение радиусов атомов в ряду фтор – иод приводит к ослаблению связи в молекулах.

Различная окраска галогенов также обусловлена электронным строением их атомов. Более рыхлые за счет менее жесткого взаимодействия с ядром электронные оболочки тяжелых галогенов поглощают большую часть энергии падающего света. Она расходуется на возбуждение относительно более слабо связанных с ядром электронов, и поэтому бром и иод имеют более глубокую окраску. Легкие галогены, имеющие более жесткие электронные оболочки, в большей степени отражают световую энергию и имеют более светлую окраску. Атомы галогенов расположены в

периодической системе в конце каждого периода и поэтому имеют большие значения энергии ионизации и сродства к электрону. Значение сродства к электрону возрастает при переходе от фтора к хлору, а затем монотонно уменьшается при переходе от хлора к астату. Хотя сродство атома фтора к электрону меньше, чем у хлора, образование ионов фтора F^- сопровождается большим выделением энергии, чем в случае ионов хлора.

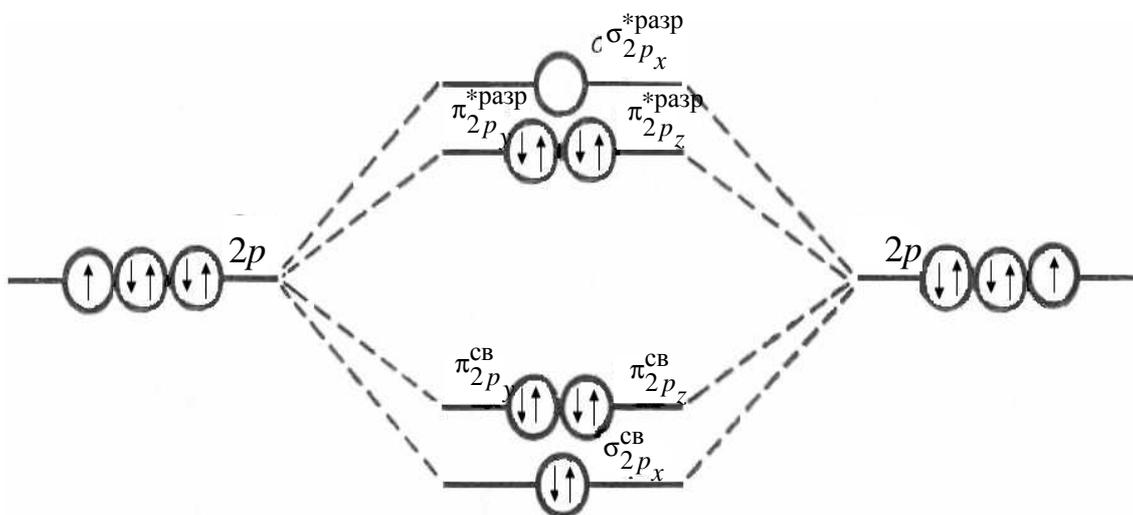
Рассмотрение энергии связи в молекулах галогенов проведем на примере молекулы фтора.

Метод ВС. Полная электронная конфигурация атома фтора $1s^2 2s^2 2p^5$. Сокращенная электронная конфигурация $2s^2 2p^5$. Электронно-графическая схема внешнего (валентного) слоя атома фтора имеет вид.



Наличие двух неспаренных электронов у двух атомов фтора обуславливает возможность образования одинарной ковалентной связи между двумя атомами.

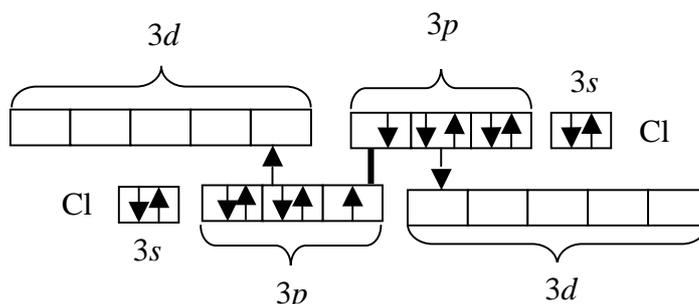
Метод МО.



Как видно из приведенных схем, связь между атомами фтора при образовании молекулы F_2 осуществляется за счет образования обобщенной электронной пары (метод ВС) и избытка связующих электронов, составляющих одну пару (метод МО). Из схемы

образования связи в молекуле фтора в методе МО следует, что на связующих орбиталях молекулы фтора находится в совокупности 6 электронов, тогда как на разрыхляющих орбиталях — 4. Следовательно, кратность связи в молекуле равна 1, что согласуется со значением энергии диссоциации молекулы фтора 159,1 кДж/моль, которая меньше, чем у кислорода — 494 кДж/моль (двойная связь) и у азота — 945 кДж/моль (тройная).

Наличие одинарных связей в молекулах других галогенов подтверждается относительно небольшими энергиями диссоциации на атомы молекул Γ_2 . Как видно из данных таблицы 1, энергия диссоциации молекул галогенов изменяется немонотонно. При переходе от фтора к хлору она увеличивается, а затем при переходе от хлора к иоду уменьшается. Большая прочность молекулы хлора может быть объяснена дополнительным π -связыванием за счет неподеленных пар электронов, находящихся на p -орбиталях, и вакантных d -орбиталей. π -связывание осуществляется по донорно-акцепторному механизму, атомы хлора являются одновременно и донорами и акцепторами электронных пар. Такая связь называется дативной.



Такой же ход имеет и сродство к электрону. При этом, хотя сродство к электрону атома фтора меньше, чем у хлора, образование отрицательно заряженных ионов фтора сопровождается выделением большего количества энергии, чем в случае ионов хлора. Высокая экзотермичность реакций с участием атомарного фтора, а также реакционная способность фтора объясняются малой энергией диссоциации его молекул. Это, в свою очередь, может быть следствием отталкивания несвязанных электронов атомов, находящихся на небольшом расстоянии друг от друга вследствие

малых размеров атомов фтора. В конечном итоге это может быть причиной ослабления связи в молекуле фтора.

К особенностям фтора относится его способность проявлять в соединениях только две степени окисления 0 и -1 . Все, без исключения, галогены проявляют указанные степени окисления в своих соединениях.

Отсутствие разнообразия степеней окисления, характерного для других галогенов, объясняется тем, что у фтора, элемента 2-го периода, отсутствует возможность распаривания спаренных электронов, находящихся на $2p$ -подуровне. Промотирование электронов на $3d$ -подуровень энергетически невыгодно. По этой причине фтор не проявляет восстановительных свойств, так как не имеет возможности повышать свою степень окисления.

У всех остальных галогенов возможно промотирование электронов на d -подуровни соответствующих энергетических уровней.

Для хлора и брома возможны устойчивые состояния со следующими степенями окисления: $+1$, $+3$, $+4$, $+5$ и $+7$; для иода $+1$, $+3$ и $+5$, $+7$. Указанные степени окисления проявляются преимущественно в кислородных соединениях галогенов.

При переходе сверху вниз неметалличность галогенов уменьшается и у иода в незначительной степени проявляется амфотерность. Кроме того, у иода присутствуют металлические свойства, следствием чего является его электропроводность, проявляющаяся под высоким давлением. Отличительной особенностью иода является его способность образовывать синий комплекс с крахмалом, позволяющая легко обнаруживать присутствие этого галогена.

Распространенность галогенов в природе характеризуется следующим образом, мас. %: F — 0,08; Cl — 0,2; Br — $1 \cdot 10^{-3}$; I — $1 \cdot 10^{-4}$. Как уже указывалось, астат в естественном состоянии на Земле отсутствует.

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

Фтор получают электролизом расплавов фторидов. Преимущественно используют электролит $KF \cdot 2-3HF$, имеющий

температуру плавления 70–100°С. На аноде электролизера происходит процесс



Фактически электролизу подвергается HF, наличие фторида калия обеспечивает электропроводность расплава. В процессе электролиза температура плавления расплава постепенно повышается из-за увеличения содержания в нем KF. Для восстановления состава электролита его периодически насыщают HF. Получение фтора и работа с ним осложняются из-за его высокой реакционной способности. Материалами, обладающими химической стойкостью по отношению к фтору, являются сталь, медь и сплавы никель-медь. Их устойчивость в атмосфере фтора объясняется тем, что под действием фтора их поверхность покрывается слоем нерастворимых фторидов. При работе с фтором использовать стеклянную посуду можно только, если удалить из газообразного фтора следовые количества фтороводорода. Это легко сделать пропустив газообразный фтор через безводные фториды натрия или калия, с которыми фтороводород образует гидрофториды. Причины возможности их образования будут рассмотрены ниже.

Хлор получают электролизом концентрированных водных растворов хлорида натрия.

Схема электролиза:

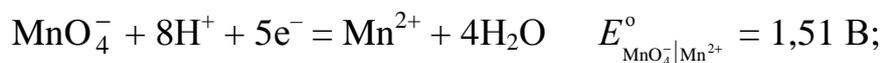


На угольном аноде выделяется хлор, а на стальном катоде — водород. Поскольку в катодном пространстве остаются ионы натрия, не восстанавливающиеся в условиях процесса, и присутствуют гидроксоионы, образующиеся в процессе восстановления воды, то происходит накопление водного раствора щелочи NaOH — третьего товарного продукта. При получении хлора катод может быть изготовлен из ртути. В этом случае в катодном пространстве образовывается особенно чистый водный раствор гидроксида натрия, но поскольку при этом возможны потери ртути, то такой способ получения хлора является экологически небезопасным.

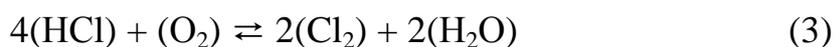
В лаборатории хлор получают из концентрированной соляной кислоты, действуя на нее сильным окислителем. Это может быть реакция



Возможность такого взаимодействия подтверждается положительным значением (0,15 В) разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов процессов окисления и восстановления



Хлор можно получить по реакции



$$\Delta \overset{\circ}{I}_f, \text{ кДж/моль} \quad -91,8 \quad 0 \quad 0 \quad -241,8$$

$$S_{298}^{\circ}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad 196,8 \quad 205 \quad 222,9 \quad 188,7$$

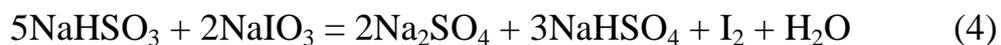
Она была предложена английским ученым Диконом. Этот синтез позволяет рассмотреть конкурентную способность хлора и кислорода как окислителей. Процесс (3) обратим, в прямой реакции кислород окисляет хлороводород, а в обратной — хлор окисляет воду. Их окислительные способности близки друг к другу, то же относится к восстановительной способности хлороводорода и воды. Процесс (3) экзотермический и $\Delta \overset{\circ}{I}_{298} = -116,4$ кДж. Реакция происходит с уменьшением энтропии $S_{298}^{\circ} = -129,0$ Дж/К. Температуру, при которой $K_p = 1$, легко определить из соотношения

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta \overset{\circ}{I}_{298} - T \Delta S_{298}^{\circ}, \quad T = \frac{116\,400}{129} = 902,3 \text{ К}.$$

Полученный результат позволяет определить температурные границы протекания прямой и обратной реакции. Ниже 902,3 К кислород является окислителем (протекает прямая реакция), а выше указанной температуры происходит обращение направления процесса и окислителем становится хлор (протекает обратная реакция). Проведенный анализ приводит к выводу, что хлор следует получать при низких температурах. Но известно, что при снижении температуры происходит уменьшение скорости реакции. Для избежания этого необходимо использовать катализаторы, в данном конкретном случае в качестве катализаторов можно использовать платину и хлорид меди (II).

Бром получают из рассолов, содержащих бромиды, окислением хлором. Выделившийся бром можно либо экстрагировать органическим растворителем, либо отгонять воздухом.

Иод встречается в природе в виде иодидов и иодатов. Производство иода основано либо на окислении иодид-иона хлором или нитратом натрия, либо на восстановлении иодат иона:



Иод можно получить из нефтяных вод, в которых содержатся иодид-ионы. Способ основан на том, что растворимость AgI значительно меньше растворимости AgCl . $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$, а $\text{PP}_{\text{AgI}} = 9,7 \cdot 10^{-17}$. Для получения иода нефтяные воды пропускают через фильтр из AgCl . На фильтре остается AgI , который окисляют хлором. Оставшийся AgCl вновь используют для получения AgI .

3. РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОВ С ПРОСТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Галогены относятся к числу наиболее реакционноспособных веществ. Простые вещества-галогены термически устойчивы, подтверждением этого являются значения степени (%) термической диссоциации галогенов при 1000 К (табл. 1). Являясь неметаллами, они могут быть как окислителями, так и восстановителями, однако в большей степени у них выражены окислительные свойства. Окислительная способность в ряду галогенов падает.

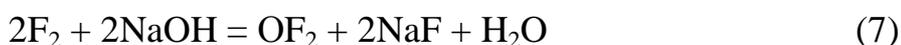
Фтор может быть только окислителем, а любой предыдущий галоген может окислить соответствующий галогенид-ион последующего.

Высокая окислительная способность фтора проявляется в том, что большая часть простых и некоторые сложные вещества взаимодействуют с ним либо со взрывом, либо с сильным разогреванием. В атмосфере фтора воспламеняются водород, сера, бром, иод, кремний, бор и углерод. Загораются в реакциях со фтором калий, натрий, свинец и железо. При нагревании загораются магний, цинк, олово, алюминий, серебро, медь, платина и золото. Фтор взаимодействует также с тяжелыми благородными газами.



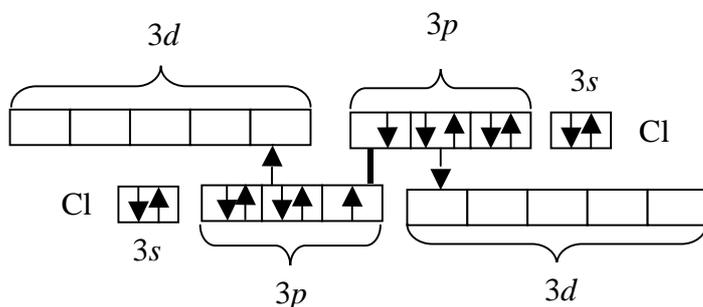


Все перечисленные реакции возможны из-за высокого сродства к электрону фтора. В окислительно-восстановительных реакциях фтор окисляет металлы и неметаллы до соединений, в которых они проявляют свои высшие степени окисления. Фтор не окисляет кислород и азот, а реакция окисления хлора фтором протекает с трудом. Известны фториды кислорода OF_2 , O_2F_2 , O_3F_2 , относящиеся к эндотермическим соединениям. $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ соединений OF_2 , O_2F_2 , O_3F_2 имеют соответственно значения +16,7; +21,2 и +26,1 кДж/моль, и поэтому эти соединения не могут быть получены в результате взаимодействия простых веществ. Устойчивость их невелика. Фторид кислорода OF_2 получают при пропускании фтора через разбавленный раствор щелочи:



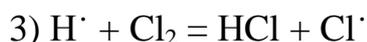
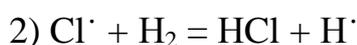
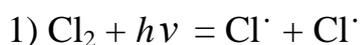
Остальные фториды кислорода получают действием высоковольтного электрического разряда на смесь кислорода и фтора. Окисление фтором органических веществ сопровождается их обугливанием.

Хлор относится к числу сильных окислителей, но его реакции с простыми веществами менее экзотермичны, чем соответствующие реакции фтора. Некоторые вещества сгорают в атмосфере хлора. Непосредственно хлор не взаимодействует с кислородом, азотом и углеродом. При полном отсутствии влаги хлор не действует на железо. Соединения хлора с кислородом, азотом и углеродом получают косвенными методами. Известно, что соединения углерода с хлором получают в результате полного или частичного замещения водорода в углеводородах на хлор.



Хлор может окислить ксенон, при этом образуются хлориды, в которых ксенон имеет степень окисления +2 и +4. При нагревании по отношению к хлору неустойчивы все металлы и сплавы.

Особый интерес представляет реакция взаимодействия хлора с водородом. Реакция является ярким примером цепной (свободнорадикальной) реакции. Взаимодействие хлора с водородом при обычных условиях происходит с очень небольшой скоростью. Нагревание смеси газов, облучение ее прямым солнечным светом или горящим магнием сопровождается взрывом. На примере этой реакции можно проиллюстрировать механизм цепной реакции. На первой стадии (зарождение цепи) взаимодействия происходит первоначальное возбуждение молекул хлора и в результате их диссоциация на атомы.



На второй стадии процесса (продолжение цепи) атомы хлора реагируют с молекулами водорода, при этом образуются молекула хлороводорода и атом водорода. Атом водорода, в свою очередь, реагирует с молекулой хлора и т. д. За счет каждой возбужденной (нагреванием или облучением) молекулы хлора происходит цепь последовательных реакций, приводящая к массовому образованию молекул HCl.

Бром реагирует со многими металлами и неметаллами, по активности бром незначительно уступает хлору, а иод по активности отличается от хлора в большей степени. Реакция брома с водородом протекает только при значительном нагревании и то не полностью, в системе устанавливается равновесие, и по этой причине бромоводород не получают взаимодействием простых веществ. То же самое относится и к **иоду**.

Рассмотрение реакций взаимодействия простых веществ брома и иода с другими простыми веществами приводит к выводу, что указанные галогены менее энергичны, чем фтор и хлор, в отношении окисления.

4. РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНОВ СО СЛОЖНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Все галогены взаимодействуют с водой. Вода горит во фторе. Она окисляется фтором с образованием фтороводорода и кислорода



Выделением кислорода сопровождается и реакция фтора с оксидом кремния.



Эта реакция происходит вследствие того, что тетрафторид кремния более прочное соединение, чем оксид. $\Delta_f^0 SiO_2 = -910,9$ кДж/моль, а $\Delta_f^0 SiF_4 = -1614,9$ кДж/моль, кроме того, реакция (9) сопровождается увеличением энтропии.

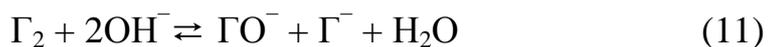
Хлор, бром и иод растворяются в воде, причем их растворимость в воде при 20°C характеризуется следующими значениями, моль/л: хлор — 0,103, бром — 0,225, то есть растворимость брома несколько выше растворимости хлора. Растворимость иода в воде значительно меньше — 0,0013 моль/л. При низких температурах можно выкристаллизовать гидраты хлора и брома, имеющие состав $\Gamma_2 \cdot 6-8H_2O$. Растворы хлора и брома в воде носят название хлорной и бромной воды. Эти растворы обладают всеми свойствами хлора и брома соответственно. Их окислительные свойства превосходят окислительные свойства сухих хлора и брома. Это объясняется тем, что в водных растворах галогенов (за исключением фтора) происходят реакции диспропорционирования по схеме



В водных растворах галогенов кроме гидратированных молекул галогенов присутствуют кислоты НГО и ионы H^+ , Γ^- . Константы равновесия процесса (10) равны: $4,2 \cdot 10^{-4}$ для хлора, $7,2 \cdot 10^{-9}$ для брома и $2,0 \cdot 10^{-13}$ для иода. Как видно из приведенных значений констант равновесия в рассматриваемом ряду, при переходе от хлора к иоду равновесие существенно смещено влево и, наряду с продуктами взаимодействия галогенов с водой, в растворах галогенов присутствуют молекулярные формы галогенов. Растворимость иода в

воде можно увеличить добавив в воду иодид калия, с которым иод образует хорошо растворимый комплекс KI_3 . В неполярных растворителях галогены растворяются лучше, чем в воде. Это позволяет использовать органические растворители для извлечения галогенов из водных растворов (процессы экстракции).

Галогены реагируют со щелочами, причем и в этом случае исключение составляет фтор. Схема взаимодействия галогенов (за исключением фтора) со щелочами:



Константы равновесия для этих реакций очень велики, из чего следует, что процессы протекают с высокой степенью превращения галогенов: для хлора — $7,5 \cdot 10^{15}$, для брома — $2 \cdot 10^8$ и для иода — 30. Анионы гипогалогенитных кислот склонны к диспропорционированию с образованием галогенат-ионов:



Константы равновесия этих процессов также очень велики: для хлора — $1 \cdot 10^{27}$, для брома — $1 \cdot 10^{15}$ и для иода — $1 \cdot 10^{20}$. Поэтому состав продуктов реакций взаимодействия галогенов со щелочами зависит от скорости реакций диспропорционирования, которые, в свою очередь, зависят от температуры. Так, реакция диспропорционирования ClO^- при температурах ниже $75^\circ C$ происходит медленно, в горячих растворах при температурах выше $75^\circ C$ скорость диспропорционирования значительно возрастает и можно получить значительный выход ClO_3^- . Диспропорционирование BrO^- происходит уже при комнатной температуре, поэтому растворы, содержащие BrO^- , нужно хранить при температурах, близких к нулю. Для получения растворов, содержащих ионы BrO_3^- необходимо нагревание до $50-80^\circ C$. Взаимодействие иода со щелочами с образованием IO_3^- осуществляется сразу же с количественным выходом.

5. СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

Среди соединений галогенов к наиболее важным в практическом отношении относятся галогенводороды (табл. 3).

Все галогенводороды могут быть получены в результате взаимодействия простых веществ, но практически так получают только хлороводород. Объясняется это тем, что реакция фтора с водородом экзотермична и протекает со взрывом даже на холоду. Реакции брома с водородом происходит только при значительном нагревании, реакция иода с водородом — при такой температуре (450°C), при которой HI уже диссоциирует на простые вещества.

Общим способом получения галогенводородов является взаимодействие галогенидов с сильными кислотами. В реакции получения плавиковой кислоты на соль относительно слабой кислоты HF действуют раствором сильной кислоты, которая вытесняет слабую из ее соли:



Соляную кислоту получают действием концентрированной серной кислоты на твердый хлорид натрия при нагревании:



Процесс получения HCl основан на различной летучести серной кислоты и хлороводорода. В этом процессе менее летучая сильная кислота вытесняет более летучую из ее соли. Разумеется, что такой процесс нельзя осуществить в растворе, так как ионообменная реакция в такой системе невозможна. Все вещества, участвующие в реакции, являются сильными электролитами.

HBr и HI получают гидролитическим разложением галогенидов фосфора:



Хлороводород можно получить в результате и других гидролитических процессов, например



Таблица 2

Характеристики галогенводородов

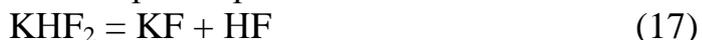
Галогенводород	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H_f^\circ, 298$, кДж/моль	-270,1	-93,8	-35,1	+25,8

Длина связи $d(\text{H} - \text{Г})$, нм	0,092	0,128	0,141	0,161
Длина диполя, нм	0,036	0,023	0,017	0,009
Ионность связи, %	43	14	12	5
Полярность молекул, Кл · м	0,640	0,347	0,263	0,127
Температура плавления, °С	-83,2	-114,2	-87,2	-50,8
Температура кипения, °С	19,5	-85,6	-66,7	-35,6
Степень диссоциации (0,1 н. р-р в воде), α , %	9,6	92,6	93,5	95,2
Растворимость в воде (10°С), моль/л	Неограничена	14	15	12

Галогенводороды относятся к соединениям с полярной связью. Электронная пара, за счет которой осуществляется связь, сильно смещена в сторону галогена. Электронная структура всех галогенводородов одинакова, поэтому все их характеристики изменяются монотонно. Исключение составляет фтороводород. Высокие температуры плавления и кипения, низкая степень диссоциации в водном растворе являются следствием склонности фтороводорода к полимеризации. Даже при температуре кипения HF димерен в парах на 100%. Полимеризация фтороводорода обусловлена высокой электроотрицательностью фтора. Плотность положительного заряда на протоне и отрицательного на фторид-ионе максимальна по сравнению с другими однозарядными ионами. За счет этого осуществляется электростатическое взаимодействие двух фторид-ионов с каждым протоном $[\text{F} - \text{H} - \text{F}]$. Рентгеноструктурным методом установлена зигзагообразность полимеризованных молекул $[\text{HF}]_n$. Такой факт может быть объяснен, если считать, что водородная связь образуется не только за счет электростатического взаимодействия, которое не имеет направленного характера, но и за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Прочность водородных связей между молекулами HF приводит к тому, что раствор фтороводорода в воде — плавиковая кислота является кислотой средней силы, $K_{\text{дис}} = 6,61 \cdot 10^{-4}$. Энергия водородной связи между молекулами HF больше (83 кДж/моль), чем между молекулами воды (21 кДж/моль), и это приводит к тому, что диссоциация молекул HF на ионы затрудняется. Кроме того, процесс распада молекул на ионы осложняется образованием в водных растворах устойчивых гидрофторидов. Способность к образованию кислых солей отличает

плавиковую кислоту от других галогенводородных кислот, которые не образуют подобных соединений.

Гидрофториды разлагаются при нагревании



Газообразный фтороводород, не содержащий воды, не действует на металлы и оксиды.

Очень велика растворимость фтороводорода в воде, жидкий HF смешивается с водой в любых соотношениях.

Как видно из данных таблицы, полярность молекул галогенводородов уменьшается при переходе от фтороводорода к иодоводороду. Такой ход изменения полярности молекул связан с тем, что у тяжелых галогенводородов увеличивается деформируемость электронных оболочек. Протон в большей степени, чем у фтора и хлора, внедряется в более рыхлую электронную оболочку тяжелого галогенид-иона. Таким образом, следовало бы ожидать, что сила кислот должна уменьшаться при переходе от HF к HI. Но при растворении газообразных галогенводородов в воде происходит гидратация протонов и галогенид-ионов, которые уже не могут поляризовать друг друга. Взаимодействие катиона и аниона становится чисто электростатическим. Поскольку радиус иодид-иона больше, чем хлорид-иона, то электростатическое взаимодействие в водном растворе иодоводорода оказывается самым слабым и как результат иодоводородная кислота — самой сильной.

В ряду галогенид-ионов увеличивается и их восстановительная способность. В этом случае соблюдается общая закономерность: в сопряженной паре окислитель – восстановленная форма чем сильнее окислитель, тем более слабым восстановителем является восстановленная форма. В ряду галогенов самый сильный окислитель фтор, а фторид-ионы среди галогенид-ионов являются самыми слабыми восстановителями.

Из-за сильной восстановительной способности бромид- и иодид-ионов нельзя получить HBr и HI таким же способом, как и HCl, то есть действуя на твердый хлорид натрия концентрированной кислотой. Образующиеся бромоводород и иодоводород восстанавливают серную кислоту и превращаются в соответствующие галогены.



6. ГАЛОГЕНИДЫ

Галогенидами называют соединения галогенов с более электроположительными веществами. Галогениды щелочных металлов представляют собой соединения ионного типа. Характер связи в галогенидах при перемещении вдоль периода меняется от преимущественно ионного к все более ковалентному.

В соответствии с изменением характера связей в ряду галогенидов изменяются температуры их плавления.

Соединение	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₃	SCl ₂
Температура плавления, °С	801	708	190	58	-112	-78

Если металл имеет несколько степеней окисления, то галогенид этого металла в высшей степени окисления имеет ковалентный характер связи, а в низшей — ионный. Степень ковалентности связи возрастает не только в пределах периодов, но и при изменении в галогениде галогенид-иона. Так, фторид алюминия — ионное соединение, в ряду хлорид алюминия – иодид алюминия степень ковалентности связи повышается.

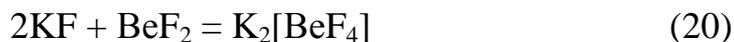
Галогениды металлов растворяются в воде. Исключение составляют галогениды меди (I), свинца (II), хлорид, бромид и иодид серебра. Нерастворим в воде также фторид кальция. При этом фторид серебра растворим в воде. У галогенидов, производных слабых оснований, растворение в воде сопровождается частичным гидролизом, в результате чего среда становится щелочной.

Галогениды неметаллов обладают высокой летучестью и либо нерастворимы в воде, либо полностью ею разлагаются. При этом происходит гидролиз с образованием двух кислот и рН таких растворов имеют значения ~1. Например,

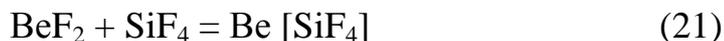


Галогениды металлов получают пропуская газообразный галоген или галогенводород над поверхностью нагретого металла. Галогениды металлов также можно получить действием соответствующей галогенводородной кислоты на металл или его оксид, гидроксид или карбонат. Галогениды неметаллов могут быть получены при взаимодействии простых веществ.

По химической природе ионные галогениды имеют основной характер, а ковалентные — кислотный. Галогениды, так же как оксиды и сульфиды, проявляют амфотерные свойства. Например, BeF_2 в реакции



проявляет кислотные свойства, а в реакции



основные.

7. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

Как уже отмечалось, галогены с кислородом непосредственно не взаимодействуют. Известны оксиды хлора Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 . Их получают косвенными методами, все они эндотермические соединения. Эндотермический эффект реакции их образования объясняется относительно небольшой энергией связи $\text{Cl}-\text{O}$ (273 кДж/моль) и большой энергией связи молекулы O_2 (494 кДж/моль). Разрыв связи между хлором и кислородом энергетически выгоден, так как при этом образуются устойчивые молекулы кислорода. Стандартные теплоты образования перечисленных оксидов из простых веществ соответственно равны, кДж/моль: 75,7; 105; 109,5; 251.

Оксиды Cl_2O и ClO_2 при стандартных условиях существуют в виде газов, а Cl_2O_6 и Cl_2O_7 — в виде жидкостей. Все оксиды хлора — взрывчатые вещества. Кислотным оксидам Cl_2O и Cl_2O_7 соответствуют кислоты HClO и HClO_4 .

Оксид хлора Cl_2O получают взаимодействием хлора с сухим оксидом ртути (II).



Если эту же реакцию проводить в присутствии воды, то хлоросодержащим продуктом взаимодействия будет хлорноватистая кислота. ClO_2 можно получить в результате реакции



Выделяющийся в реакции CO_2 является разбавителем, что приводит к уменьшению взрывоопасности системы. Оксид ClO_2 можно получить также окислением сернистого газа хлоратом натрия.



При обычных условиях диоксид хлора — взрывоопасный газ, распад которого происходит при слабом нагревании или при соприкосновении с горючими веществами и сопровождается выделением теплоты с образованием кислорода и хлора. В темноте ClO_2 может сохраняться без изменений в течение длительного срока. При действии света на ClO_2 в присутствии воды происходит реакция диспропорционирования:



В щелочных растворах происходит образование других продуктов.



В водных растворах диспропорционирование происходит по схеме

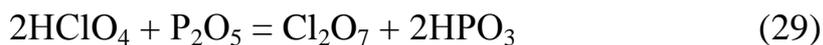


В кислых растворах HClO_2 диспропорционирует с образованием HCl и HClO_3 . Все приведенные реакции свидетельствуют о неустойчивости вещества ClO_2 , что, как уже указывалось, обусловлено его высокой эндотермичностью.

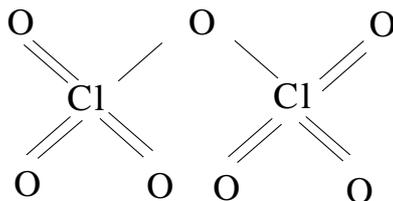
При действии на ClO_2 ультрафиолета или озона происходит образование другого взрывоопасного оксида хлора Cl_2O_6 . Молекула ClO_3 парамагнитна, поэтому в жидком состоянии димеризована полностью. В парах существуют малостабильные молекулы ClO_3 . Этот оксид также неустойчив и разлагается на простые вещества уже при температуре плавления ($T_{\text{пл}} = 3,5^\circ\text{C}$). В чистом состоянии оксид устойчив, но взрывается при соприкосновении с органическими соединениями, бурно реагирует с водой с образованием двух кислот:



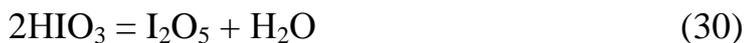
Оксид Cl_2O_7 , наиболее устойчивый из оксидов хлора, получают обезвоживанием хлорной кислоты под действием оксида фосфора (V). Cl_2O_7 отгоняют из смеси, используя его высокую летучесть, на водяной бане. $T_{\text{кип}}(\text{Cl}_2\text{O}_7) = 83^\circ\text{C}$.



Оксид может взрываться от удара или при соприкосновении с пламенем, но не реагирует с древесиной и бумагой при контакте с этими веществами. Cl_2O_7 медленно растворяется в холодной воде с образованием кислоты. Молекула Cl_2O_7 полярна. Структура молекулы, установленная электронографическим методом, представляет собой два тетраэдра, соединенных между собой общей вершиной с одним мостиковым атомом кислорода.



Из других оксидов галогенов наибольшее значение имеет оксид иода I_2O_5 . Это самый устойчивый оксид среди оксидов галогенов ($\Delta \overset{\circ}{I}_{f, 298} = -184,5$ кДж/моль). Его получают при нагревании иодноватой кислоты



Разложение кислоты осуществляется при температуре 240°C . Выше 300°C оксид разлагается на простые вещества. I_2O_5 быстро растворяется в воде с образованием кислоты. Одно из применений I_2O_5 — его использование для определения содержания СО. Анализ основан на реакции



в которой I_2O_5 проявляет окислительные свойства.

8. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ КИСЛОТЫ ГАЛОГЕНОВ

Для всех галогенов (исключение составляет фтор) известны и получены кислоты НГО со степенью окисления галогенов +1. Все они слабые кислоты. У самой сильной из этих кислот — хлорноватистой — константа диссоциации имеет значение $3 \cdot 10^{-8}$. Еще более слабыми являются кислоты НВгО и НИО. Их константы диссоциации соответственно равны $2 \cdot 10^{-11}$ и $4 \cdot 10^{-13}$. Указанные кислоты в свободном состоянии не выделены. Все кислоты НГО проявляют сильные окислительные свойства, характеризующиеся большими положительными значениями стандартных окислительно-

восстановительных потенциалов. Окислительная способность этих соединений обусловлена ослаблением связи Г – О в НГО из-за сильного деформирующего действия на нее протона.



Как следует из значений окислительно-восстановительных потенциалов, окислительная способность кислот в ряду HClO–HIO падает. Из сравнения значений E° процессов



и



видно, что HClO более сильный окислитель, чем Cl₂. Еще более сильные окислительные свойства хлорноватистая кислота проявляет восстанавливаясь до хлора:



Окислительные свойства гипохлоритов выражены в значительно меньшей степени, так как в этом случае отсутствует деформирующее действие протона. Значения E° для процессов



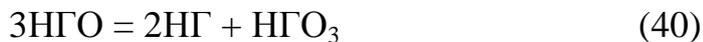
где Г — Cl, Br и I,

равны соответственно 0,89; 0,7 и 0,49 В.

Соединения НГО склонны к диспропорционированию по следующим схемам:



и



Реакция (40) для хлора возможна только при нагревании.

Иодноватистая кислота проявляет амфотерность:



Амфотерность иодноватистой кислоты является проявлением металличности иода. В этом равновесном процессе преобладает основной характер гидроксида. Константа диссоциации соединения по

кислотному типу меньше и составляет всего лишь $4 \cdot 10^{-13}$, а по основному — $3 \cdot 10^{-10}$.

Кислота формы HClO_2 известна только для хлора. Она относится к кислотам средней силы $K_{\text{дис}} \approx 1 \cdot 10^{-2}$. Кислоту получают ионо-обменной реакцией хлорита бария с разбавленной серной кислотой:



Кислоту нельзя выделить в виде индивидуального соединения. В кислых средах хлористая кислота разлагается:



Разложение кислоты катализируется хлорид-ионами, и поэтому ее синтезируют непосредственно перед употреблением, хранению она не подлежит. Ион ClO_2^- устойчив в щелочных средах даже при кипячении.

Кислоты HGO_3 известны для всех галогенов за исключением фтора.

Кислоту HClO_3 можно получить по реакции (40) или аналогично реакции (42), используя хлорат бария и серную кислоту. Хлорноватая кислота относится к сильным кислотам. Ее раствор можно сконцентрировать упариванием в вакууме до 40%, при попытке получить раствор большей концентрации происходит разложение. Кислоту HBrO_3 можно получить из бариевой соли действием серной кислоты или пропуская хлор через бромную воду.



Иодная кислота устойчивее хлорноватой и бромноватой. Ее получают либо окислением иода концентрированной азотной кислотой, озоном или хлором. Кислота выделяется в твердом состоянии, в воде она хорошо растворима. HIO_3 можно выделить из ее солей действием серной кислоты при нагревании.

Все HGO_3 являются сильными кислотами и сильными окислителями, что следует из значений их стандартных окислительно-восстановительных потенциалов в кислой и щелочной средах (табл. 3).

Таблица 3

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
галогенов в кислой и щелочной средах**

Процесс	Галоген	E° , В
$\text{ГО}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Г}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	Хлор	1,45
	Бром	1,44
	Иод	1,09
$\text{ГО}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Г}^- + 6\text{ОН}^-$	Хлор	0,63
	Бром	0,61
	Иод	0,26

Из сравнения значений электродных стандартных потенциалов следует также, что в кислой среде окислительные свойства кислородсодержащих соединений галогенов выражены в большей степени, чем в щелочной.

Соединения HГО_4 известны для всех галогенов за исключением фтора, но наиболее устойчивыми и употребимыми являются хлорная и иодная кислоты.

Хлорную кислоту, одну из наиболее сильных кислот, в свободном состоянии получают действуя концентрированной серной кислотой на перхлорат калия. Выделение хлорной кислоты без разложения происходит только при пониженном давлении. При нагревании кислоты и соприкосновении ее с горючими веществами происходит взрыв. В водных растворах хлорная кислота значительно устойчивее, чем в безводной форме.

Значения E° процессов



ниже, чем значения E° в аналогичных реакциях восстановления кислородсодержащих кислот и ионов галогенов в других степенях окисления. К этому следует добавить, что окисление хлорной кислотой без катализаторов и при обычной температуре протекает медленно. При повышении температуры хлорная кислота и перхлораты реагируют с восстановителями бурно, со взрывом. Высокая степень ионности связи между ионом водорода и перхлорат-ионом объясняется тем, что взаимодействие валентных электронов атомов кислорода, образующих ковалентные связи с атомом хлора, приводит к сдвигу электронной плотности в пространство между ними. Электронная плотность на периферии атомов кислорода при

этом уменьшается, что приводит к невозможности образования прочной ковалентной связи между катионом и анионом кислоты. К этому следует добавить, что размеры аниона ClO_4^- наиболее значительны по сравнению с размерами других кислородсодержащих анионов хлора. В ионе ClO_4^- все электроны внешней электронной оболочки хлора принимают участие в образовании связей, поэтому устойчивость этого иона к восстановлению выше, чем у других ионов.

Иодную кислоту получают анодным окислением иодноватой кислоты. Форма наиболее распространенной парапериодной кислоты — H_5IO_6 . Возможны формы, гидратированные еще в большей степени. Периодаты — сильные окислители и широко используются в таком качестве, поскольку окисляют без взрывов.

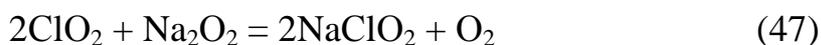
Все изложенное позволяет сделать вывод: окислительная способность кислородсодержащих кислот галогенов падает при переходе от хлора к иоду. В этом же направлении увеличивается сила кислот.

9. СОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ ГАЛОГЕНОВ

Соли кислородсодержащих кислот галогенов, главным образом хлора, широко используются. Рассмотрим способы их получения, свойства и применение.

Гипохлориты, имеющие формулу MClO , образуются при взаимодействии хлора со щелочью при низких температурах. Их можно получить также электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов.

Хлориты MClO_2 получают смешивая водные растворы ClO_2 и пероксида натрия:



Хлораты вместе с хлоридами образуются при разложении гипохлоритов в водном растворе при нагревании:



Как уже указывалось, хлораты можно получить пропусканием газообразного хлора в нагретые до $60\text{--}70^\circ\text{C}$ растворы щелочей [см. уравнение (11)].



Но из этого уравнения реакции следует, что на образование хлорида щелочного металла малопродуктивно расходуется щелочь. Более продуктивным способом получения KClO_3 является электролиз нагретых водных растворов хлоридов. При этом катодное и анодное пространство не разделяют диафрагмой. Образующийся при электролизе хлор частично превращается в присутствии щелочи в хлорат, а хлорид вновь подвергают электролизу. Хлорат калия можно получить взаимодействием хлора с гидроксидом кальция при нагревании с последующим добавлением в реакционную смесь хлорида калия. Получение хлората калия таким способом основано на различной зависимости растворимости KClO_3 и CaCl_2 в воде от температуры. Растворимость хлората калия в холодной воде незначительна, при повышении температуры она повышается. Растворимость хлорида кальция зависит от температуры в меньшей степени, поэтому при охлаждении из реакционной смеси выделяется хлорат калия, а хлорид кальция остается в растворе. У хлората натрия такой особенности нет, и поэтому его получают электролитическим способом.

Наиболее устойчивыми среди кислородсодержащих соединений хлора являются перхлораты. Перхлораты щелочных металлов получают либо термическим разложением хлоратов, либо электролитическим окислением в водных растворах. Другие перхлораты получают взаимодействием металлов, гидроксидов и карбонатов с хлорной кислотой. Отделение перхлоратов щелочных металлов от хлоридов основано на их малой растворимости в холодной воде.

Все соли кислородсодержащих кислот хлора, за исключением перхлоратов, при нагревании склонны к диспропорционированию, эти процессы легче всего протекают у гипохлоритов:



где М — щелочной металл.

В присутствии катализаторов и при нагревании происходит разложение солей всех кислородсодержащих кислот хлора с

выделением кислорода и образованием соответствующих хлоридов. Например,



Гипохлориты и хлориты обладают окислительными свойствами, и на этом основано их применение для отбеливания тканей. При пропускании хлора в раствор гашеной извести образуется CaOCl_2 — хлорид-гипохлорит кальция, называемый белильной известью. Это соединение, обладающее окислительными свойствами, используют как дешевое средство для дезинфекции.

Одно из применений хлората калия (бертолетовой соли) основано на его способности при нагревании разлагаться по реакции (53). Его часто используют в качестве окислителя в окислительно-восстановительных процессах, происходящих в расплаве.

Известно использование хлората калия (бертолетовой соли) в производстве спичек. Причиной возгорания спичек является превращение красного фосфора, находящегося на поверхности спичечного коробка (для трения), в белый.



$$\Delta I_{f, 298}^{\circ} \text{ кДж/моль} \quad -17,6 \quad 0$$

Под действием теплоты, выделяющейся при трении, белый фосфор воспламеняется и поджигает воспламеняющуюся массу спички.

KClO_3 применяется также в пиротехнике при получении взрывчатых веществ и в медицине для изготовления лекарственных противовоспалительных средств. Соль хлорноватой кислоты NaClO_3 используется в сельском хозяйстве для уничтожения сорняков.

Растворы перхлоратов используют в тех случаях, если нужно исключить ковалентное взаимодействие катионов и анионов, такое применение солей основано на том, что ионы ClO_4^- из-за особенностей их строения, описанных выше, не могут образовывать прочные ковалентные связи.

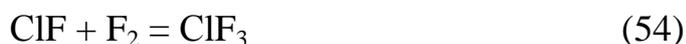
10. СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ ДРУГ С ДРУГОМ

Галогены образуют между собой соединения в парных комбинациях. Соотношение между атомами в этих случаях

определяется тем, как далеко соответствующие галогены отстоят друг от друга в подгруппе. Галогены, расположенные в подгруппе непосредственно друг под другом, дают соединения, соотношение атомов в которых 1 : 1. Исключение составляет хлор, который с фтором образует соединение ClF_3 . Бром с фтором дает соединение BrF_5 , а иод с фтором — IF_7 . Из формул следует, что положительную степень окисления в таких соединениях имеют атомы менее активного галогена. Все соединения галогенов легколетучи, имеют отрицательные значения стандартных теплот образования из простых веществ, хотя и очень небольшие.

Получают их преимущественно в результате непосредственного взаимодействия галогенов или при действии галогенов на соединения более низкого порядка.

Например,



Все эти вещества очень реакционноспособны, с водой и органическими соединениями они реагируют со взрывом. В атмосфере три-фторида хлора воспламеняется стеклянная вата, с ним реагируют такие устойчивые вещества, как оксид магния, оксид алюминия и др. Реакции межгалогенидных соединений с водой происходят преимущественно с образованием соответствующих кислот, например



ВОПРОСЫ

1. Записать электронные конфигурации атомов галогенов. Чем определяются валентные возможности атомов этих элементов?
2. Чем объясняется окраска галогенов при стандартных условиях?
3. Почему галогены плохо растворяются в воде?
4. Привести температуры кипения галогенов. Чем объясняется ход ее изменения? Объяснить его с позиций строения атомов элементов.
5. У какого из галогенов в наибольшей степени выражены металлические свойства? Какими реакциями подтверждается такое проявление свойств?

6. Почему фтор в своих соединениях одновалентен?
7. Как получают фтор?
8. Записать реакцию, лежащую в основе общего способа получения галогенов. Какова особенность этой реакции при получении фтора?
9. Почему фтор нельзя получить электролизом раствора? Почему электролиз расплава, используемого для получения фтора, проводят в никелевых сосудах?
10. Какой из составов $KF \cdot HF$, $KF \cdot 2HF$, $KF \cdot 3HF$ предпочтительнее для использования в процессе получения фтора? Почему?
11. Чем объясняется высокая химическая активность фтора?
12. Как впервые был получен хлор? Рассчитать ΔG_{298}^0 этого процесса.
13. Чем объясняется уменьшение окислительной активности в ряду F_2-I_2 ?
14. Охарактеризовать химические свойства каждого из галогенов. Почему фтор нельзя хранить в стеклянных сосудах?
15. Используя метод МО, изобразить энергетическую диаграмму строения молекулы F_2 .
16. Чем объясняется существование кислых фторидов (бифторидов)?
17. Как изменяется характер связи между атомами фторидов элементов 3-го периода? Привести примеры реакций, подтверждающих это изменение.
18. Как получают плавиковую кислоту? Охарактеризовать ее свойства.
19. Почему плавиковая кислота имеет аномально высокие температуры кипения и плавления в отличие от других галогенводородных кислот?
20. В чем проявляются особенности химических свойств фтора в сравнении с химическими свойствами остальных галогенов? Чем эти особенности объясняются?
21. Чем объясняется ход изменения энергии связи в молекулах галогенов?
22. Как получают хлор в лаборатории и в промышленности?

23. Как можно получить хлор в лаборатории? Можно ли использовать для получения хлора в лаборатории в качестве окислителя дихромат калия? Ответ подтвердить расчетом.
24. Записать электронную конфигурацию иона хлора.
25. Охарактеризовать химические свойства хлора.
26. Чем объясняется то, что раствор хлора в воде имеет запах хлора? Почему этот запах исчезает при добавлении щелочи?
27. Как получают хлориды металлов и неметаллов?
28. Можно ли методом вытеснения заполнить сосуд, наполненный кислородом или воздухом, хлором?
29. Почему равновесие процесса взаимодействия хлора с водой смещается вправо при добавлении щелочи?
30. Перечислить оксиды хлора. Как их получают? Почему их нельзя получить непосредственным взаимодействием простых веществ? Чем объясняется их взрывоопасность?
31. Какие из оксидов хлора образуют кислоты? Записать уравнения реакций, подтверждающие ответ.
32. Перечислить способы получения соляной кислоты.
33. Как получают галогенводородные кислоты? Как изменяется их сила при переходе от HF к HI? Чем объясняется ход изменения их свойств?
34. Какие кислородсодержащие кислоты образует хлор? Как их получают? Как изменяются кислотные и окислительные свойства этих кислот в ряду хлорноватистая – хлорная кислоты?
35. Чем объясняется высокая окислительная способность хлорноватистой кислоты? Чем объясняется меньшая окислительная способность хлорной кислоты в сравнении с хлорноватистой?
36. Как называются соединения, имеющие общую формулу $M\Gamma_n$, где Γ — атом галогена? Как они диссоциируют в водных растворах?
37. Как изменяется природа хлоридов в пределах одного периода? Какие из хлоридов способны гидролизироваться?
38. На каких свойствах хлората калия основано его применение? Привести примеры соответствующих реакций.
39. Записать схемы термического разложения хлората калия.
40. Записать схему электролиза водного раствора хлорида натрия.
41. К какому классу соединений относится белильная известь, как ее получают, какими свойствами она обладает?
42. Как получают бром и иод?

43. Чем объясняется меньшая окислительная способность брома и иода в сравнении с фтором и хлором?

44. Как получают HBr и HI ? Можно ли их получить действуя раствором серной кислоты на твердые бромиды и иодиды?

45. Как изменяется сила и окислительная способность кислот в ряду $\text{HClO}-\text{HIO}$?

46. Почему металлический иод обязательно хранят в закупоренных сосудах? Какими количественными характеристиками подтверждается необходимость такого хранения?

47. Как изменяется восстановительная способность кислот в ряду $\text{HF}-\text{HI}$?

48. Различаются ли продукты реакций галогенов со щелочами на холоду и при нагревании? Чем это объясняется?

49. Возможно ли взаимодействие галогенов между собой? Какие продукты при этом образуются?

50. Как интергалогенидные соединения реагируют с водой?

51. Как получают соли кислородсодержащих кислот галогенов?

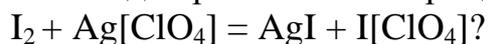
52. Какие из солей кислородсодержащих кислот галогенов подвергаются гидролизу? Какие продукты при этом получают?

53. Чем объясняется возможность существования соединений, в которых иод присутствует в виде электроположительного одновалентного иона? Привести пример такого соединения.

54. Как проявляются различия в свойствах фтора и хлора в растворимости их солей? (Рассмотреть на примере соединений серебра и щелочно-земельных элементов.)

55. Какой из оксидов галогенов относится к экзотермическим соединениям? Как его получают?

56. Какое свойство иода проявляется в процессе



К какому типу относится реакция?

57. Чем объясняется свойство теплопроводности, присущее газообразному HF при низких температурах?

58. Какие восстановители можно использовать для получения HI из водного раствора иода?

59. Для очистки от каких веществ может быть использована плавиковая кислота?

60. Как связаны между собой количество атомов галогенов в межгалогенидных соединениях и их положение в периодической системе?

61. На реакции какого типа основывалось действие противогаса во времена Первой мировой войны, когда в качестве химического оружия использовали хлор?

62. С какой целью используют карбонат кальция при получении хлорноватистой кислоты гидролизом хлора?

63. При каких условиях можно выделить водород из HCl, действуя на это соединение медью и серебром?

64. Одинаково ли действие фтора и кислорода воздуха на газообразный HCl? В чем различие?

65. Можно ли различить водные растворы гипохлорита и перхлората натрия, используя универсальную индикаторную бумагу? Ответ пояснить на основании соответствующих характеристик веществ.

66. Молекула ClO₂, так же как молекула NO₂, содержит нечетное число электронов. Чем объясняется отсутствие склонности к димеризации у оксида хлора (IV)?

67. Чем объясняется значительное изменение величин $\Delta \overset{\circ}{I}_f$,₂₉₈ НГ при переходе от HF к HI?

68. Как получают HF в безводном состоянии?

69. В какой посуде можно хранить жидкий HF? Проводит ли он электрический ток?

70. Что нужно сделать, чтобы HF (жидкий и газообразный) не действовал на стекло?

71. Можно ли получить HBr, действуя на KBr концентрированной серной кислотой? Ответ подтвердить расчетом.

72. Можно ли раствор HI окислить кислородом воздуха до иода? Ответ подтвердить расчетом.

73. Бромид натрия можно приготовить введением брома в горячий раствор едкого натра до насыщения. После упаривания остаток нагревают с порошком угля. С какой целью это делают? Записать уравнения реакций, лежащих в основе указанного способа получения NaBr.

74. Растворение какого из галогенидов, KBr или KI, является эндотермическим процессом?

75. Какие из галогенокислородных кислот наиболее устойчивы? Сравнить ΔG_{298}° кислот HClO₃ и HIO₃.

76. Какая из кислородсодержащих кислот хлора выделена в свободном состоянии? Какие из солей кислородсодержащих кислот хлора наиболее устойчивы?

77. Какую функцию выполняет оксид ртути в реакции получения хлорноватистой кислоты при взаимодействии хлора с водой?

78. Известно, что растворы HClO постепенно разлагаются на свету с выделением газа. Какого? При этом постепенно образовывается кислота, в которой степень окисления хлора +5. Записать уравнения протекающих при этом процессов.

79. Объяснить происхождение запаха хлорной извести. Записать реакцию, которая обуславливает его.

80. При действии на хлорную известь соляной кислоты выделяется хлор. Какое соединение выполняет функцию восстановителя в этом процессе? Может ли в процессе указанного взаимодействия образоваться хлорноватистая кислота?

81. Записать уравнение реакции между ClO_2 и Na_2O_2 . Определить, какое из веществ в этой реакции является восстановителем.

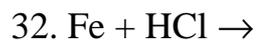
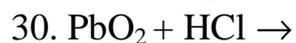
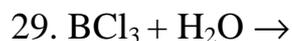
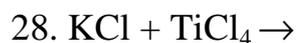
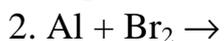
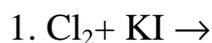
82. Как можно получить хлорноватую кислоту? Указать два способа ее получения.

83. На каком свойстве KClO_3 основано его применение в процессах сплавления? Привести примеры.

84. Указать три способа получения перхлоратов. К какому типу реакций относятся эти способы?

УПРАЖНЕНИЯ

Записать продукты реакций, объяснить, по каким причинам они образуются, и классифицировать реакции.



- | | |
|--|---|
| 7. $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 34. $\text{HI} + \text{HIO}_3 \rightarrow$ |
| 8. $\text{HI} + \text{HIO}_3 \rightarrow$ | 35. $\text{ClF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 9. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2 \rightarrow$ | 36. $\text{SO}_2 + \text{HClO}_3 \rightarrow$ |
| 10. $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 37. $\text{KI} + \text{I}_2 \rightarrow$ |
| 11. $\text{FeSO}_4 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow$ | 38. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ |
| 12. $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow$ | 39. $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow$ |
| 13. $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 40. $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightarrow$ |
| 14. $\text{ClO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ | 41. $\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 15. $\text{AgCl} + \text{NH}_3 \rightarrow$ | 42. $\text{PI}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 16. $\text{Cu} + \text{Br}_2 \rightarrow$ | 43. $\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow$ |
| 17. $\text{F}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ | 44. $\text{NaClO} + \text{CrCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 18. $\text{KHF}_2 \xrightarrow{t}$ | 45. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Br}_2 \rightarrow$ |
| 19. $\text{KClO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 46. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 20. $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 47. $\text{BeI}_2 + \text{HgI}_2 \rightarrow$ |
| 21. $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | 48. $\text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 22. $\text{NaClO}_2 \xrightarrow{t}$ | 49. $\text{ClO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow$ |
| 23. $\text{KBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 50. $\text{SiO}_2 + \text{HF} \rightarrow$ |
| 24. $\text{AlCl}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 51. $\text{PbO} + \text{CaOCl}_2 \rightarrow$ |
| 25. $\text{KBr} + \text{HgBr}_2 \rightarrow$ | 52. $\text{ClO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 26. $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 53. $\text{IF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 27. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow$ | 54. $\text{MnCl}_2 + \text{NaBrO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 28. $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 55. $\text{Cl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$ |

ЗАДАЧИ

1. Какое количество карбоната кальция может прореагировать с 180 мл 4%-ного раствора соляной кислоты (плотность 1,02 г/мл)?
2. Сколько граммов шестиводного хлорида марганца (II) нужно взять для приготовления 100 г 10%-ного раствора в расчете на безводную соль?
3. Сколько миллилитров 37%-ного HCl ($\rho = 1,19$ г/мл) нужно взять для приготовления 500 мл 5 н. раствора HCl ?
4. На титрование раствора, содержащего 0,159 г карбоната натрия, израсходовано 15 мл соляной кислоты. Определить молярную концентрацию кислоты.

5. Смешали 3 л 0,8 М и 4 л 0,5 М раствора соляной кислоты. Определить молярную концентрацию полученного раствора и его водородный показатель.

6. К раствору аммиака прилили раствор соляной кислоты такой же концентрации, как и концентрация раствора аммиака. В образовавшемся растворе концентрация ионов аммония составляет 0,01 моль/л. Рассчитать рН этого раствора.

7. Вычислить рН раствора, в 5 л которого содержится 20,06 г хлорида аммония.

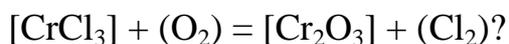
8. Вычислить константу диссоциации иона BeOH^+ , если известно, что рН 0,02 М раствора хлорида бериллия составляет 4,2.

9. Определить термодинамическую возможность получения иода реакцией окисления иодида калия сульфатом железа (III) в кислой среде.

10. Рассчитать ΔG_{298}° и константу равновесия реакции взаимодействия HI с серной кислотой, учитывая восстановительные свойства HI.

11. Охарактеризовать устойчивость галогенводородов к термическому разложению, используя термодинамические характеристики процессов их разложения на простые вещества.

12. Определить направление протекания процесса. Влияют ли условия его протекания на конкурентную способность кислорода и хлора как окислителей



13. Давление насыщенного пара иодида ртути (II) составляет 100 мм рт. ст. при температуре 262°C и 760 мм рт. ст. при температуре 354°C. Определить термодинамические характеристики процесса испарения иодида ртути.

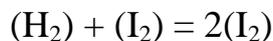
14. Можно ли осуществить процесс $(\text{CCl}_4) + (\text{H}_2) = (\text{CH}_4) + (\text{Cl}_2)$ при стандартных условиях?

15. Константа равновесия реакции $2(\text{HI}) = (\text{H}_2) + (\text{I}_2)$ при 360°C равна 0,0162, а при 445°C — 0,0240. Вычислить термодинамические характеристики процесса диссоциации иодоводорода.

16. Исходные концентрации водорода и иода в реакции $(\text{H}_2) + (\text{I}_2) = 2(\text{HI})$ составляют 0,5 и 0,2 моль/л соответственно. К моменту наступления равновесия прореагировало 20% исходного водорода. Вычислить константу равновесия.

17. Какой объем концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/мл) нужно растворить в воде для получения 1 л раствора, pH которого равен 2.

18. Равновесные концентрации водорода, иода и иодоводорода в процессе



равны соответственно 4,2; 4,2 и 1,6 моль/л. В другом опыте, проводившемся при этой же температуре, оказалось, что равновесные концентрации I_2 и HI равны 4,0 и 1,5 моль/л. Рассчитать равновесную концентрацию водорода в этом опыте.

19. Сколько миллилитров 37%-ного раствора HCl ($\rho = 1,19$ г/мл) нужно взять для взаимодействия с 63,7 г диоксида марганца? Сколько литров хлора в расчете на н. у. можно при этом получить?

20. Как получить FeCl_3 , имея в распоряжении Fe, HCl, Cl_2 ?

21. pH 1 М раствора иодноватистой кислоты равен 5. Определить значение ее константы диссоциации.

22. Константа равновесия системы $2(\text{HI}) = (\text{H}_2) + (\text{I}_2)$ при некоторой температуре равна 0,2. Вычислить степень термической диссоциации HI, если исходная концентрация его 0,4 моль/л.

23. Вычислить pH 0,01 М раствора хлорноватистой кислоты.

24. При 40°C предельная растворимость KClO_3 равна 14 г (в 100 г воды). Вычислить массовую долю KClO_3 в растворе, насыщенном при этой температуре.

25. Можно ли получить хлор, окисляя хлорид-ионы ионами Fe^{3+} в кислом растворе при стандартных условиях?

26. Образуется ли осадок при сливании 200 мл 0,2 н. раствора нитрата серебра и 800 мл 0,1 М раствора бромида калия?

27. Сколько граммов иода выделится при взаимодействии иодида калия с 250 мл 0,1 н. раствора перманганата калия в сернокислом растворе?

28. Определить константу равновесия в системе $2(\text{HI}) = (\text{H}_2) + (\text{I}_2)$, если исходная концентрация HI равна 0,4 моль/л, а к моменту наступления равновесия прореагировало 40% HI?

29. Определить pH 0,2 М раствора HClO.

30. К 100 мл насыщенного раствора хлорида серебра прилили 100 мл 0,02 М раствора нитрата серебра. Вычислить концентрации ионов серебра и хлорид-ионов в образовавшемся растворе.

31. Может ли растворяться карбонат кальция в водных растворах солей аммония?

32. Определить потенциал водородного электрода, опущенного в 0,5%-ный раствор хлорной кислоты ($\rho = 1$ г/мл, $p_{H_2} = 1$ атм).

33. Определить возможность окисления бромид-ионов бромат-ионами в кислой среде с образованием брома.

34. Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода, опущенного в 0,01 М раствор хлорида аммония. ЭДС гальванического элемента равна 0,366 В. Вычислить рН и константу диссоциации гидроксида аммония, используя данные задачи.

35. Произойдет ли образование осадка иодида серебра, если к 1 л 0,01 М раствора $K[Ag(CN)_2]$, содержащему 1 моль цианида калия, добавить равный объем 0,01 М раствора иодида калия?

36. Записать продукты реакции и рассчитать константу равновесия $FeCl_2 + KMnO_4 + HCl$.

37. Произойдет ли образование осадка иодида серебра, если к 1 л 0,01 М раствора $K_4[Ag(CN)_2]$, содержащему 1 моль цианида калия, добавить равный объем 0,1 М раствора иодида калия?

38. Записать схему электролиза водного раствора хлорида кальция.

39. Сколько граммов иода выделится при взаимодействии раствора иодида калия с 250 мл 0,1 н. раствора перманганата калия в сернокислом растворе?

40. Как изменится растворимость бромида серебра, если к 1 л его насыщенного раствора добавить 1,03 г бромида натрия?

41. Определить значение электродного потенциала водородного электрода, опущенного в 0,5%-ный раствор хлорной кислоты, плотность которого составляет 1 г/мл. Давление водорода равно 1 атм.

42. Образуется ли осадок при сливании 200 мл 0,2 н. раствора нитрата серебра и 800 мл 0,1 М раствора иодида калия?

43. $Cl_2 \rightarrow CaOCl_2 \rightarrow Cl_2 \rightarrow HClO \rightarrow KClO \rightarrow KClO_3 \rightarrow O_2$. Написать реакции, с помощью которых можно осуществить указанные превращения.

44. Провести термодинамический анализ возможности разложения HCl на атомы при стандартных условиях.

45. Как меняется длина связи и энергия связи Cl – O при переходе от ClO^- к ClO_4^- ? Как можно объяснить упрочнение анионных фрагментов в этом ряду? Для ответа использовать справочные данные.

46. Используя таблицы стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, подобрать окислитель (или восстановитель) для перевода I_2 в HI в кислой среде при стандартных условиях.

47. Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, сопоставить окислительные свойства ионов ClO^- и ClO_4^- в кислой среде.

48. Записать возможные схемы термического разложения гипохлорита и перхлората калия. Какой из этих процессов предпочтительнее при 500 К?

49. Записать продукты реакции $\text{Al} + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$. Могут ли они различаться в зависимости от количественного соотношения исходных веществ?

50. Сравнить термодинамическую устойчивость оксидов хлора (I) и (VII). Чем объясняется большая устойчивость оксида хлора (VII) при стандартных условиях, несмотря на значение его стандартной теплоты образования из простых веществ?

51. Рассчитать напряжение разложения 1 М водного раствора хлорида меди (II) на электродах из гладкой платины.

52. При электролизе 0,1 М водного раствора хлорида меди (II) масса раствора уменьшилась на 4,97 г. Определить выход продукта электролиза по отношению к теоретическому.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — 5-е изд., перераб. — М.: Высш. шк., 2003.

2. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — 4-е изд., стереотип. — М.: Химия, 2000.

3. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Я. А. Угай. — 2-е изд., перераб. — М.: Высш. шк.

4. Некрасов, Б. В. Основы общей химии: в 2 т. Т. 1 / Б. В. Некрасов. — 3-е изд., перераб. — М.: Химия, 1973.

5. Коттон, Ф. Основы неорганической химии / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон; пер. с англ. Ю. А. Устынюка. — 3-е изд., перераб. — М.: Мир, 1979.

6. Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т. Т. 1 / Г. Реми; пер. с нем. А. И. Григорьева. — М.: Мир, 1972.

7. Общая химия в формулах, определениях, схемах / И. Е. Шиманович [и др.]; ред. В. Ф. Тикавый. — Минск: Універсітэцкае, 1996.

8. Зайцев, О. С. Задачи и вопросы по химии / О. С. Зайцев. — М.: Химия, 1985.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.	3
1. Общая характеристика <i>p</i> -элементов VII группы периодической системы.	3
2. Способы получения галогенов.	8
3. Реакции галогенов с простыми веществами.	11
4. Реакции взаимодействия галогенов со сложными веществами.	13
5. Соединения галогенов.	15
6. Галогениды.	18
7. Кислородные соединения галогенов.	19
8. Кислородсодержащие кислоты галогенов.	22
9. Соли кислородсодержащих кислот галогенов.	25
10. Соединения галогенов друг с другом.	28
Вопросы.	28
Упражнения.	33
Задачи.	34
Литература.	38