

ГАЛОГЕНИ

	F	Cl	Br	J	At
I, eВ	17,42	12,97	11,81	10,45	9,2
E, eВ	3,5	3,61	3,37	3,08	2,8
EH	4,1	3,0	2,8	2,4	2,2
$r_{\text{ат}}, \text{пм}$	64	99	114	133	—
$r_{\text{іона}} \Gamma^-$ пм	133	181	169	220	230

	F_2	Cl_2	Br_2	J_2	At_2
$E_{зв.} \Gamma_2$ кДж/моль	159	243	192	151	109
Агрег. стан за ст. умов	Світло- зелений газ	Жовто- зелений газ	Черво- но-бура рідина	Чорно- фіоле- тові криста ли	Чорно -сині криста ли
$t_{пл}, ^\circ C$	-219,7	-101,0	-7,2	113,6	244
$t_{кип}, ^\circ C$	-188,2	-34,1	59,2	184,35	309

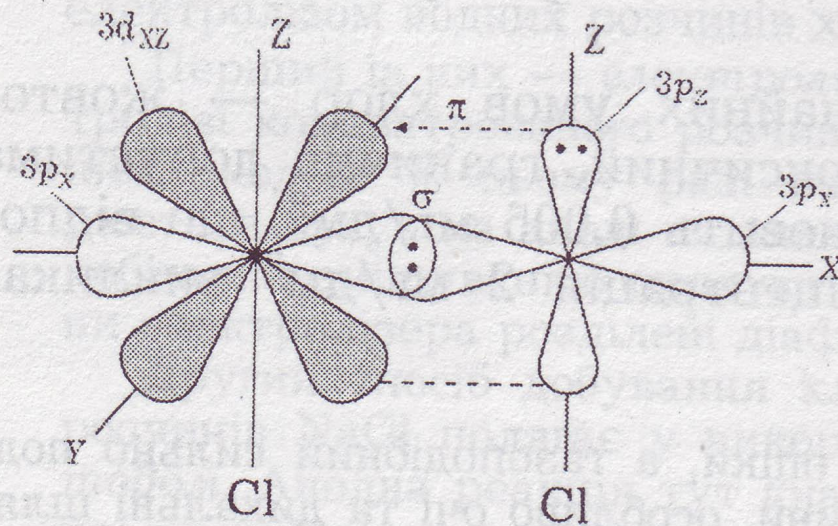
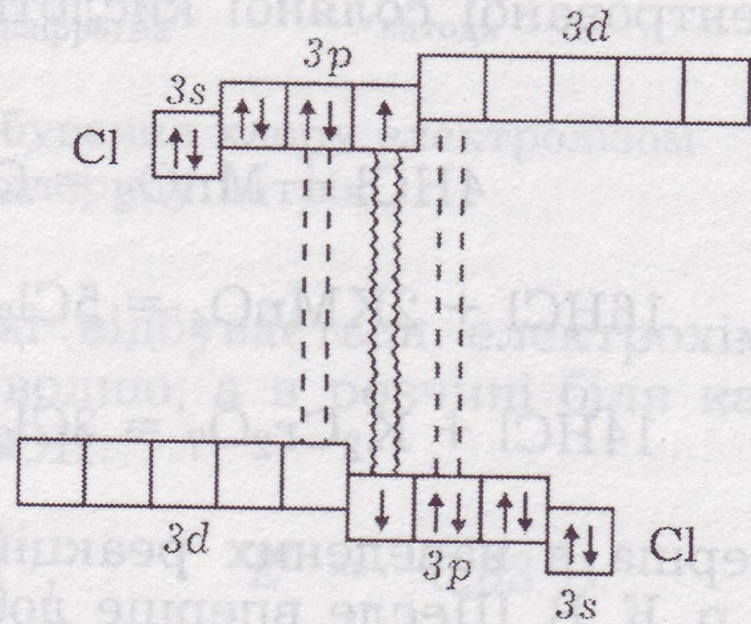
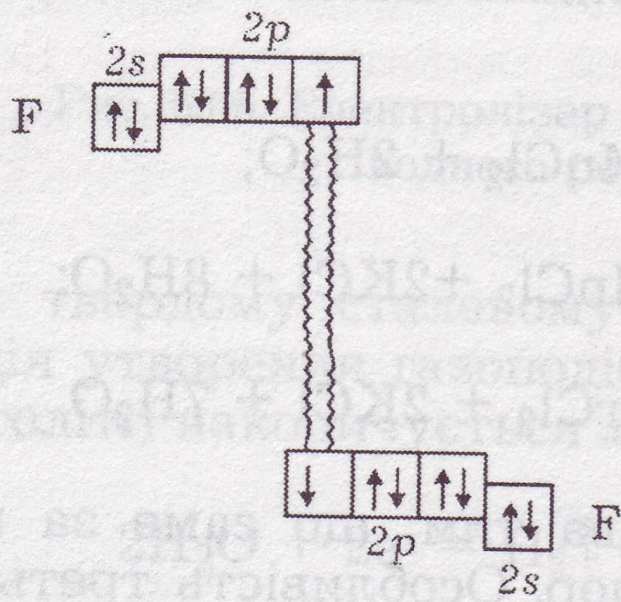


Схема перекривання d- і p-орбіталей атомів хлору

Знаходження в природі

	F	Cl	Br	J	At
ат.%	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	—

CaF_2 – флюорит (плавиковий шпат)

$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ – апатит

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – кріоліт

Основні запаси цього мінералу в
Гренландії майже повністю
вичерпані

Склад емалі зубів наближується до



Добова потреба організму у F
становить 1 мг, оптимальна
концентрація у питній воді 1 мг/л

NaCl - кам'яна сіль (галіт)

KCl - сильвін

$\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ - сильвініт

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - карналіт

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – бішофіт

Хлоридів(особливо NaCl) багато в соляних озерах, соляних відкладеннях.

HCl – шлунковий сік

NaCl – клітинна рідина

Бром та йод досить поширені, але власних покладів мінералів вони не мають, а супроводжують хлор.

Морська вода містить $\sim 7 \cdot 10^{-3} \% \text{ Br}$
і $\sim 5 \cdot 10^{-6} \% \text{ J}$.

Деякі морські водорості накопичують йод.

Попіл ламінарії містить до 0,5% йоду.

KJO_3 (в покладах селітри в Чілі та Болівії)

Найбільше йоду в бурових водах (до $3 \cdot 10^{-3} \%$)

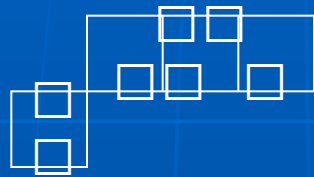
Організм людини містить близько 35 мг йоду, з них – 15 мг в щитовидній залозі.

At (від грецького *astatos* – нестійкий) радіоактивний елемент, відомо понад 20 ізотопів, жодного стабільного.

Загальний вміст в земній корі товщиною 1,6 км ~ 70мг.

(Максимальна маса **At**, з якою мали справу дослідники - $2 \cdot 10^{-9}$ г)

Головна підгрупа VII гр.



валентність = 1

ст. ок. 0, -1

ЕН = 4,1



валентність = 1,3,5,7

ст. ок. -1 0 +1 +3 +4 +5 +6 +7

Добування

У всіх випадках це процес окислення

F_2 – добувають електролізом розплаву
 $KF \cdot 2HF$

К(-)

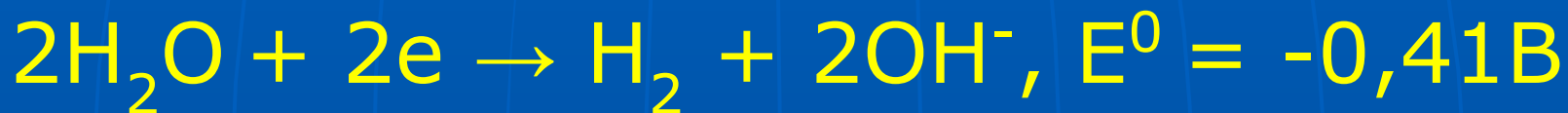


А(+)

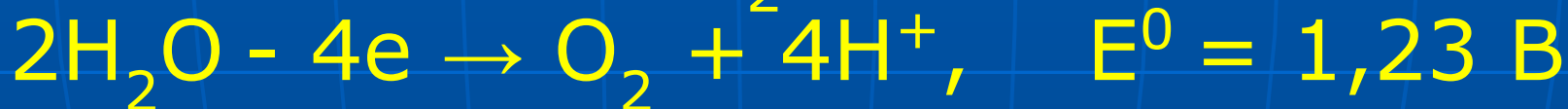


Cl₂ добувають електролізом розчину NaCl

K (-)
Na⁺

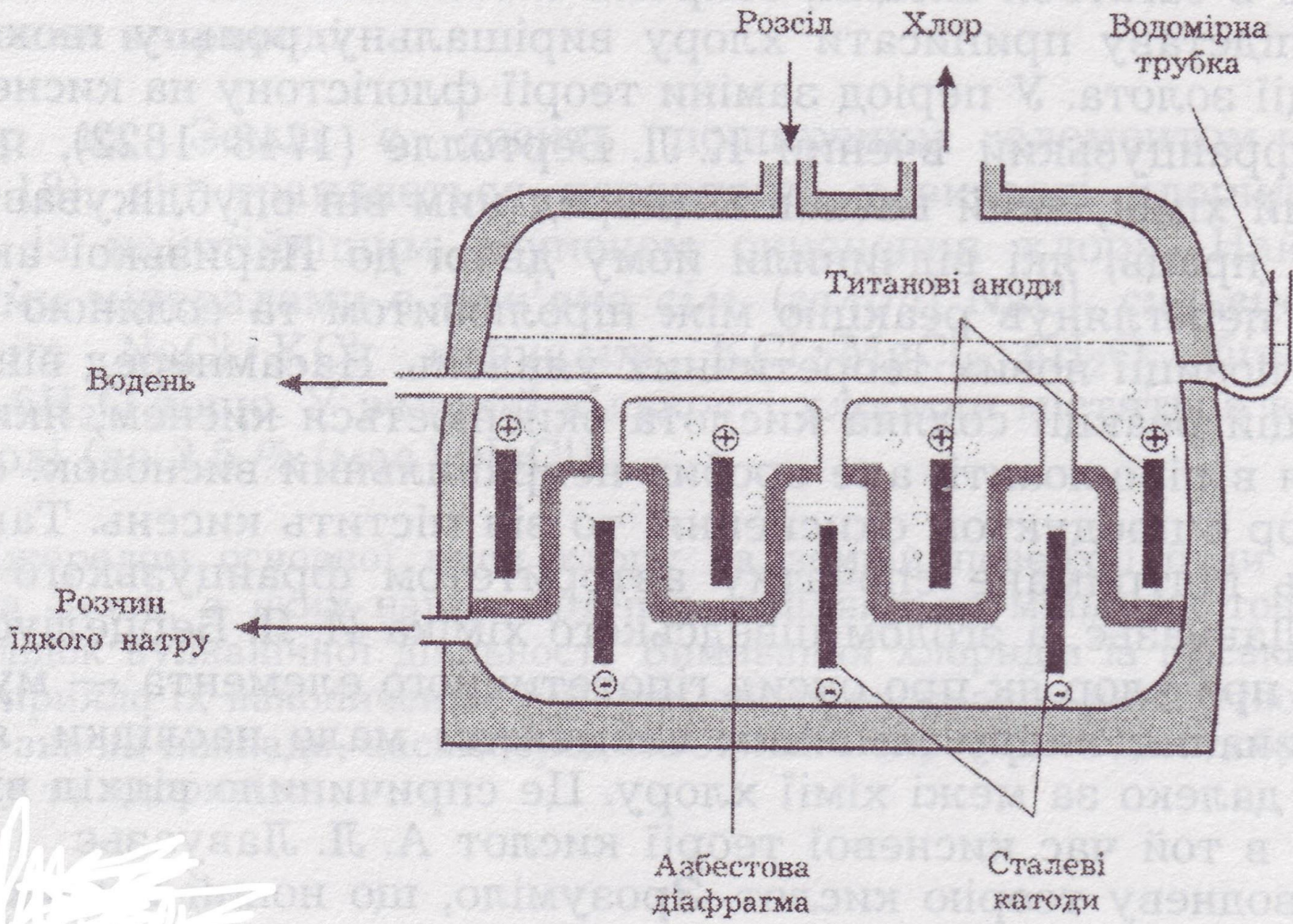


A (+)

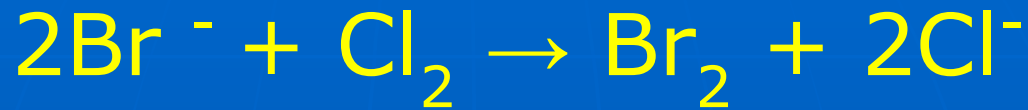


Рівновагу в бік виділення Cl₂ зміщують
1) підвищуючи [Cl⁻]

2) створюючи перенапругу виділенню
O₂



Електролізер для добування хлору електролізом водного розчину хлориду натрію



Br_2 відганяють струменем водяної пари та повітря



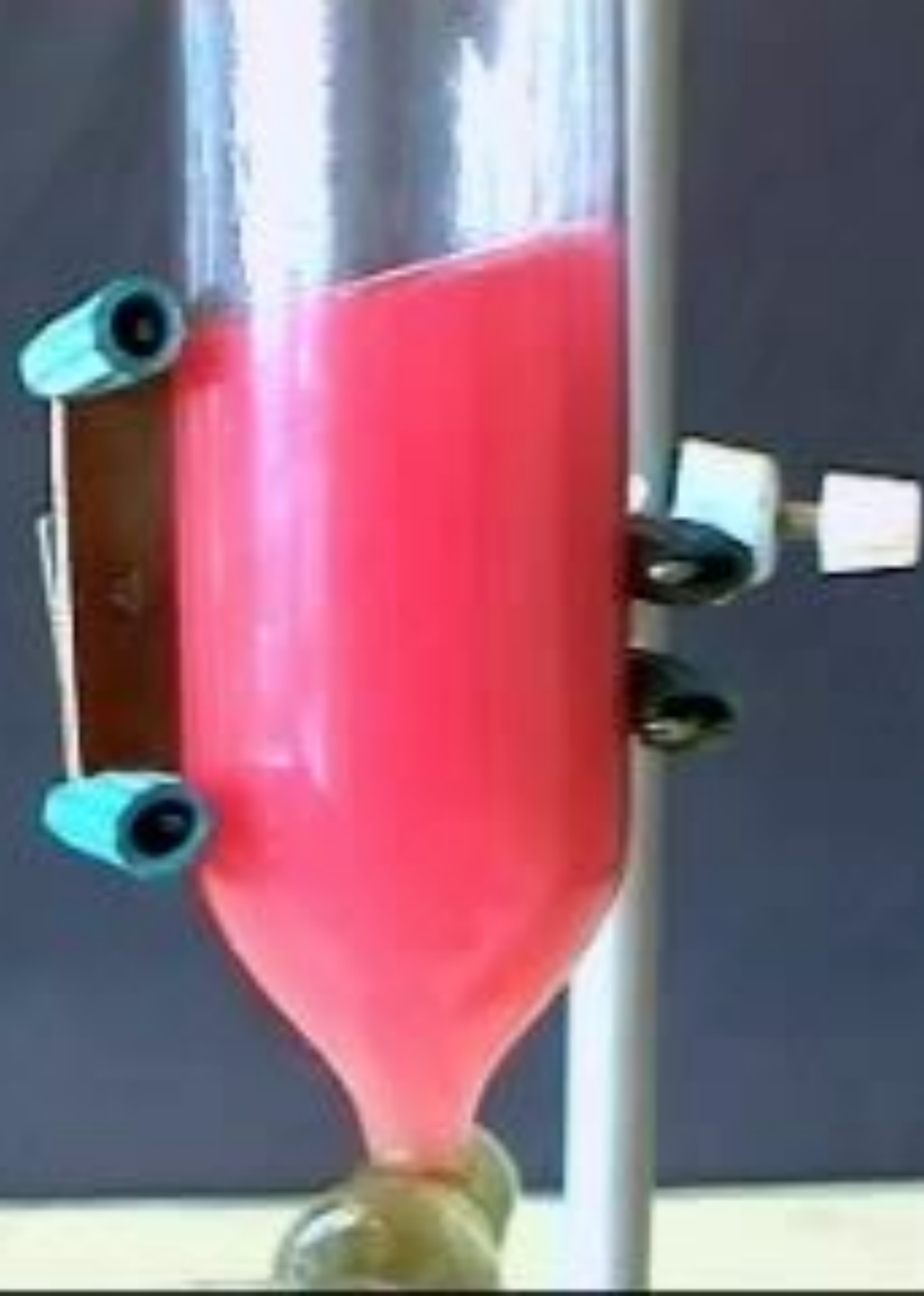
з бурових вод



з селітри



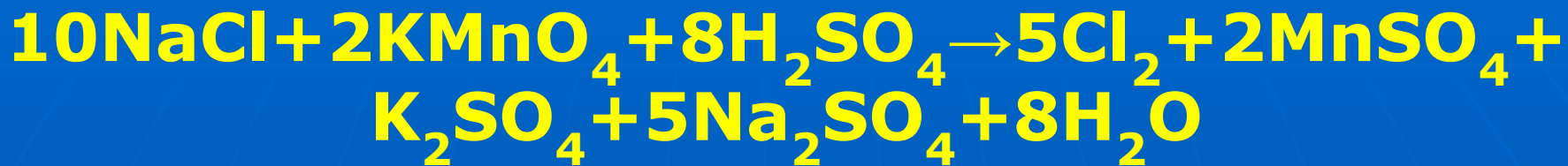
I_2 адсорбують активованим вугіллям або екстрагують



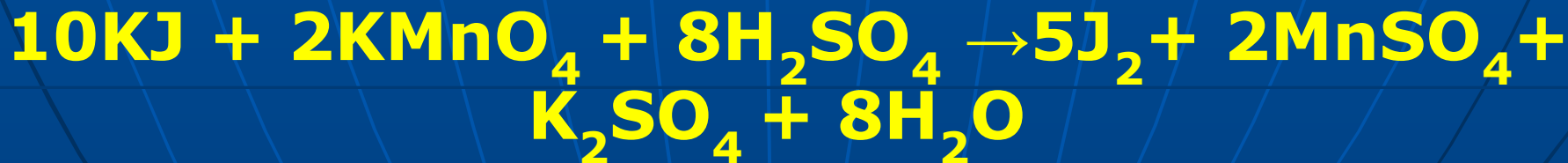
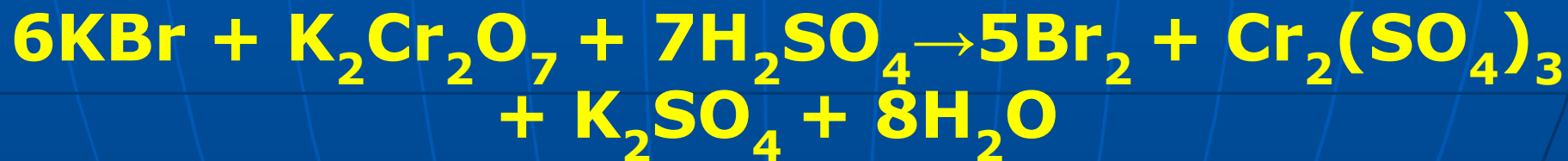
Лабораторні способи добування

Дія окисників на HCl або на NaCl





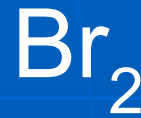
Br_2 і J_2 отримують із солей



**Реакции хлорной воды с
бромидом и иодидом калия
(в пробирках)**

**Реакции хлорной воды с
бромидом и иодидом калия
(в стаканчиках)**

Властивості



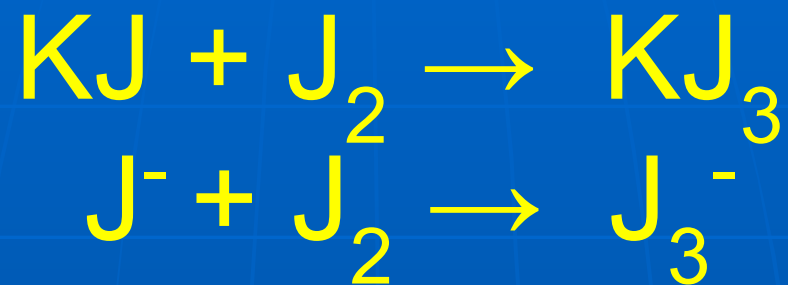
Енергія дисперсійної взаємодії

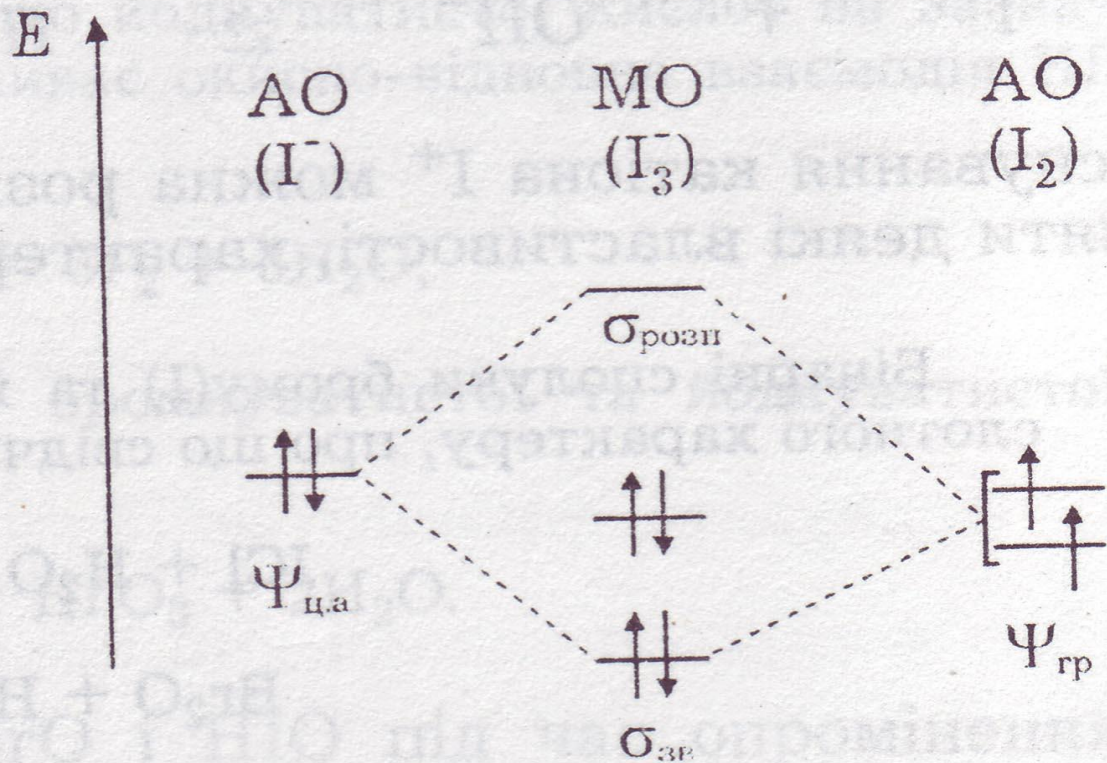
$T_{\text{кипіння}}$

розчинність у воді

найвища у Br_2

I_2 розчиняється погано, але в присутності КJ – розчинність I_2 зростає





Діаграма молекулярних орбіталей для трицентрової чотириелектронної взаємодії

$$\text{Кр.зв.}(J_3^-) = \frac{2-0}{2} = 1$$

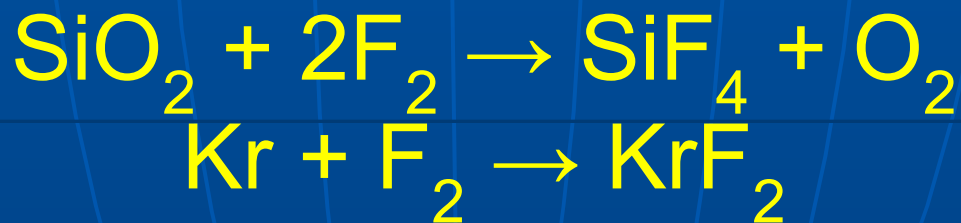
Галогени – типові окисники

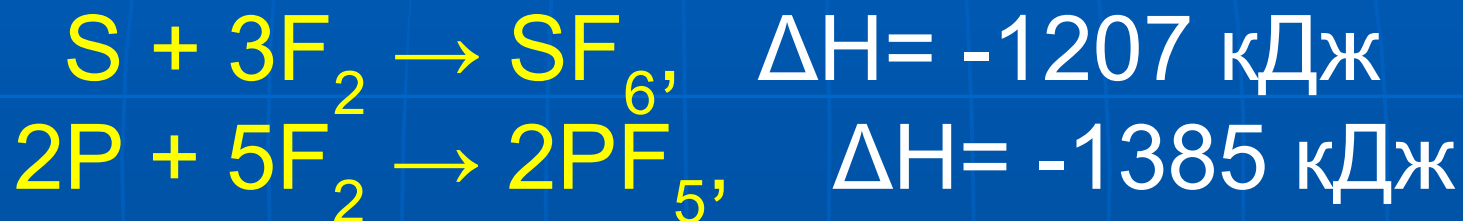
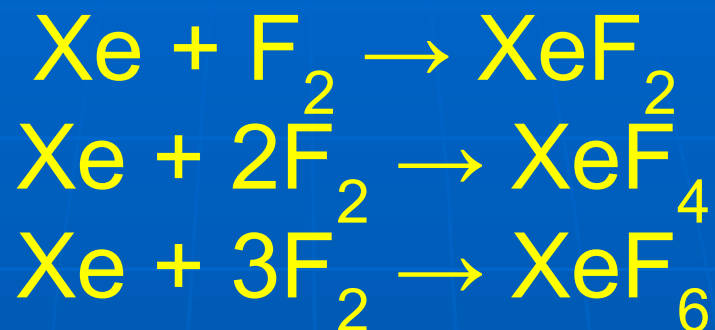


Самий сильний - F_2



пісок, асбест спалахують в атмосфері
фтору





ці реакції протікають навіть за $t < 0^\circ\text{C}$





Горение фосфора в хлоре

Горение сурьмы в хлоре

Горение меди в хлоре



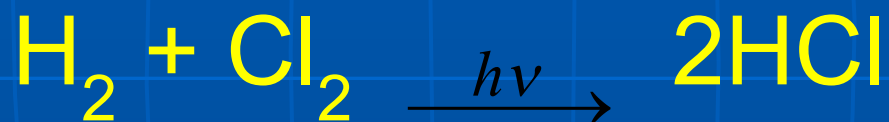
Реакция алюминия с бромом

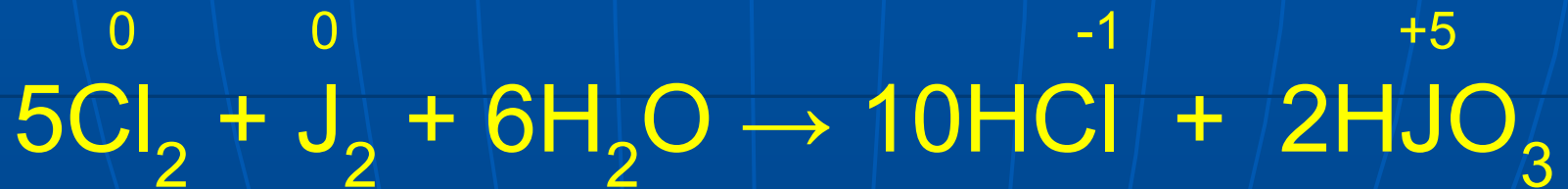
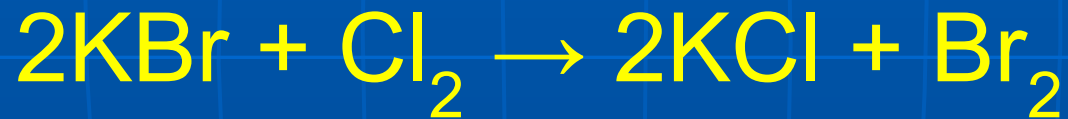
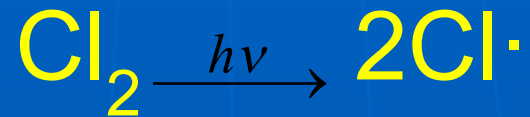
Реакция алюминия с иодом



	F_2	Cl_2	Br_2	J_2
E°, V	2,87	1,36	1,06	0,53

~~ОКИСЛЮВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗМЕНШУЮТЬСЯ~~





Галогеноводні

Добування



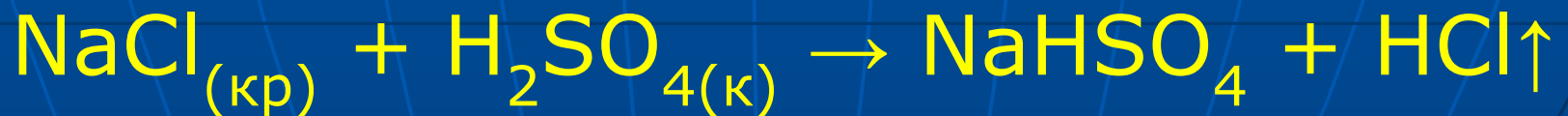
для добування не використовують



HCl

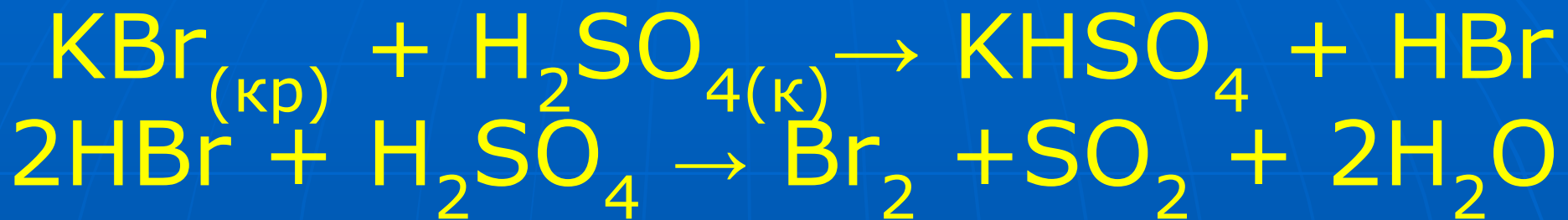


$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ в розчині обмін
не може відбуватись, бо всі
електроліти сильні

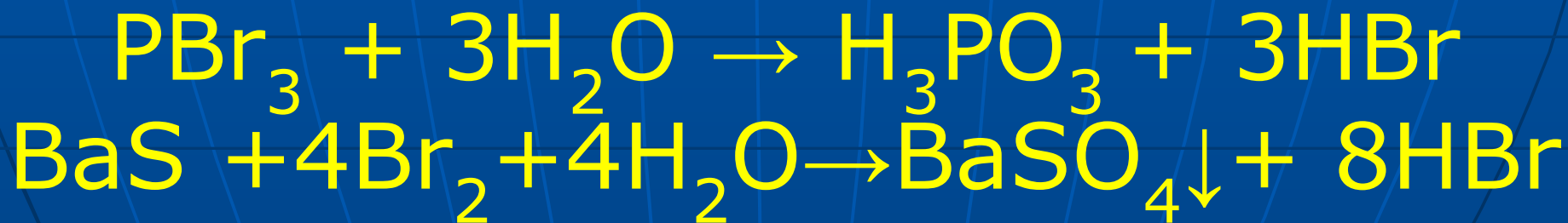




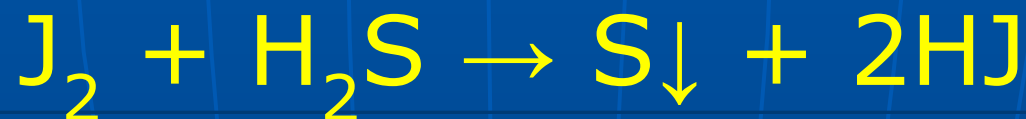
HBr



сумарна реакція



Аналогічно для **HJ**



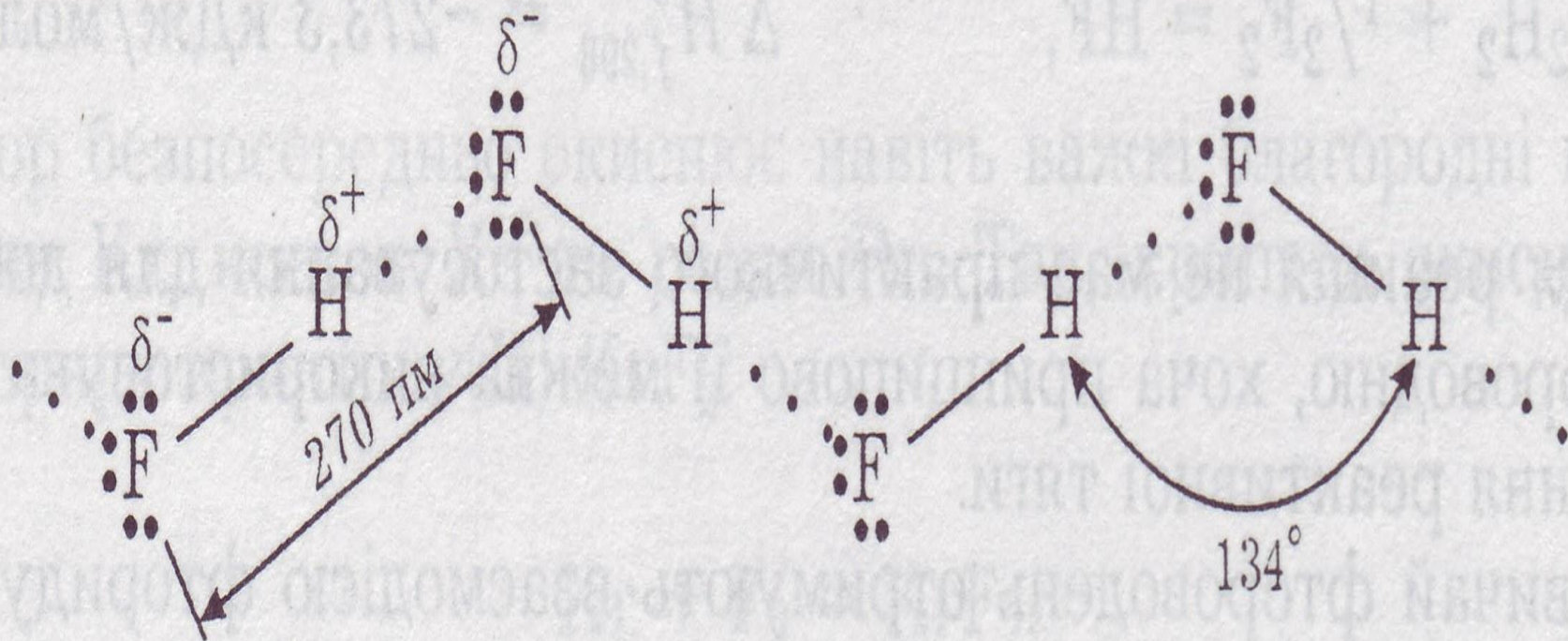
	HF	HCl	HBr	HI
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	19,5	-85	-67	-35



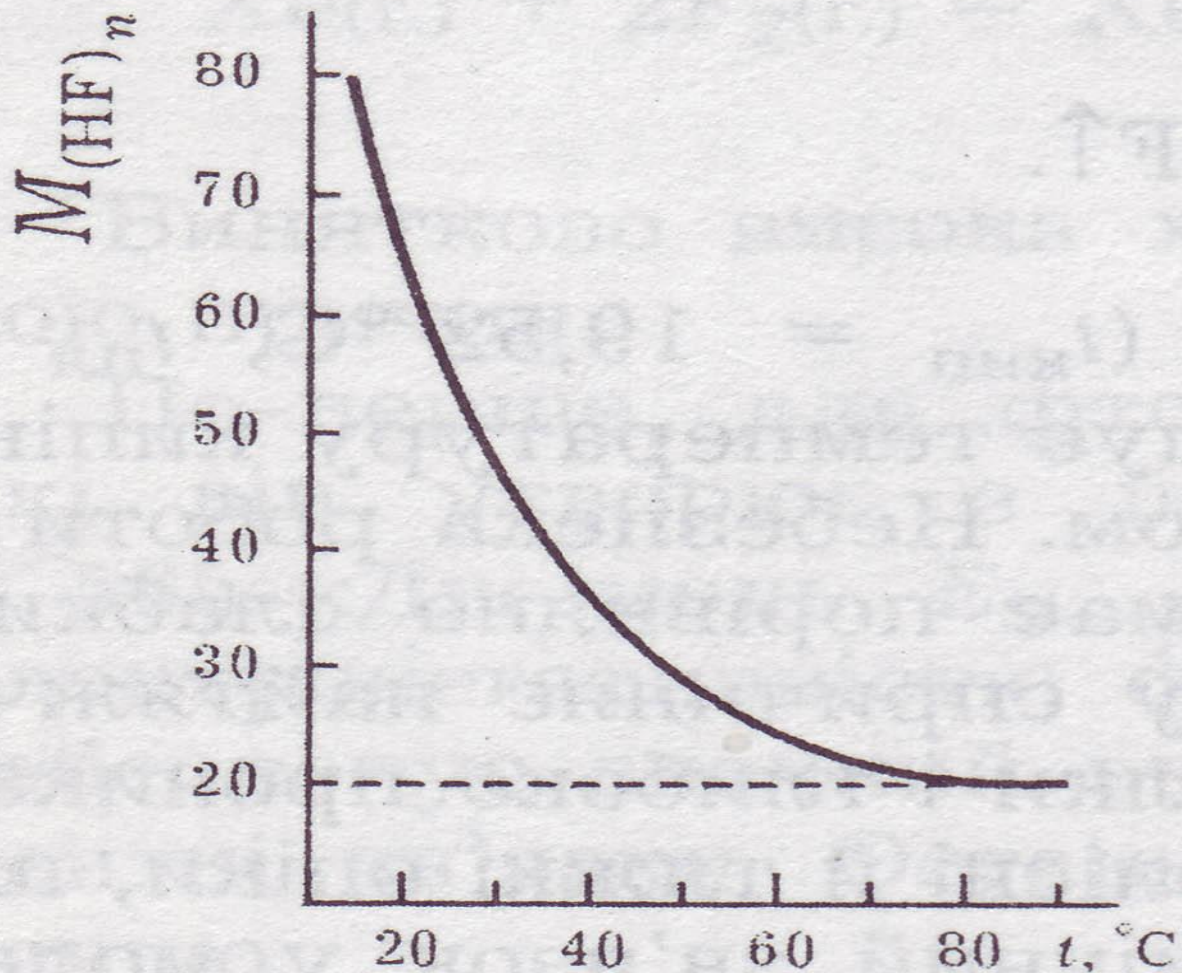
E_{MMB_3} зростає

В HF – водневий зв'язок





$(\text{HF})_n$ – молекули асоційовані



~~Залежність~~ Залежність
ступеня асоціації молекул HF від температури

В водних розчинах



В розчинах плавикової кислоти
йонів HF_2^- найбільше

Відомі кислі солі KHF_2 ($\text{KF} \cdot \text{HF}$),
 KH_2F_3 ($\text{KF} \cdot 2\text{HF}$)



сильні одноосновні кислоти



Радіус атома галогену
збільшується, збільшується
довжина зв'язку,

зменшується $E_{\text{зв'язку}'}$

збільшується здатність зв'язку до
поляризації і під дією H_2O зв'язки
легше розриваються

	HF	HCl	HBr	HJ
Довжина зв'язку, пм	92	128	141	160
Енергія зв'язку, кДж/моль	565	431	364	297
μ , Кл·м	0,64 $\cdot 10^{-29}$	0,347 $\cdot 10^{-29}$	0,263 $\cdot 10^{-29}$	0,127 $\cdot 10^{-29}$
Розчинність в H ₂ O (за об'ємом), за 0° С	∞	500	600	425 (10°C)



	HCl	HBr	HI
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
$E_{\Gamma_2/\Gamma^-}^0, \text{В}$	1,36	1,06	0,54
			
	ВІДНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ		



Якісні реакції на галогенід- йони



