

# 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

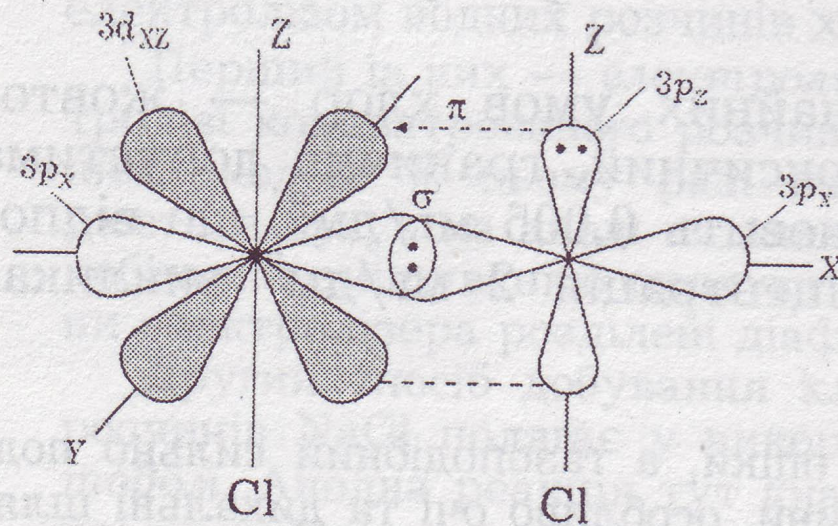
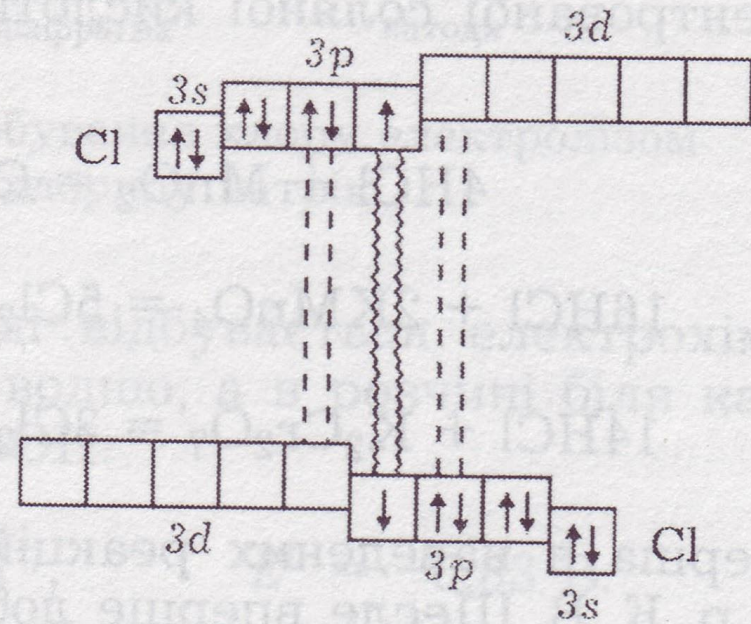
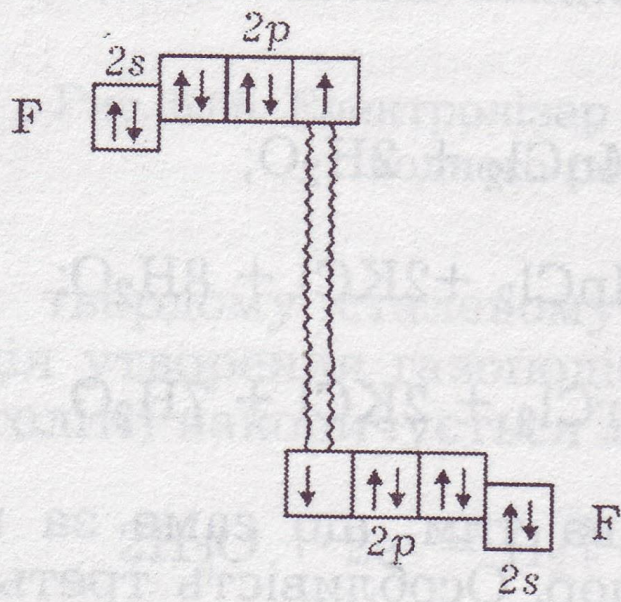


Схема перекривання d-  
і p-орбіталей атомів хлору

# Знаходження в природі

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

$\text{CaF}_2$  – 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

$\text{NaCl}$  - кам'яна сіль (галіт)

$\text{KCl}$  - 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  $\text{NaCl}$ ) багато в соляних озерах, соляних відкладеннях.

$\text{HCl}$  – шлунковий сік

$\text{NaCl}$  – 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.

$\text{KJO}_3$  (в покладах селітри в Чілі та Болівії)



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

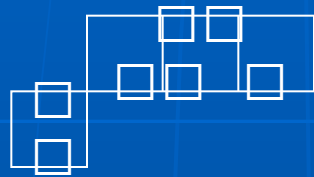
Організм людини містить близько 35 мг йоду, з них – 15 мг в щитовидній залозі.

**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(-)

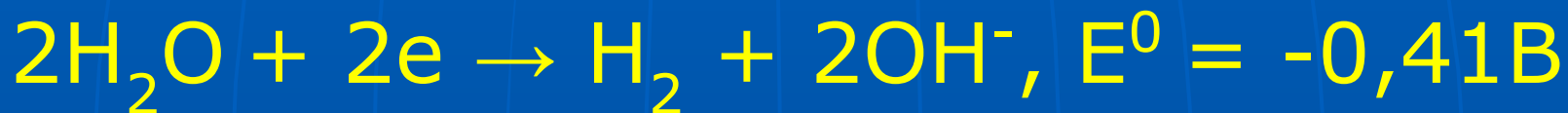


А(+)



# Cl<sub>2</sub> добувають електролізом розчину NaCl

K (-)  
Na<sup>+</sup>

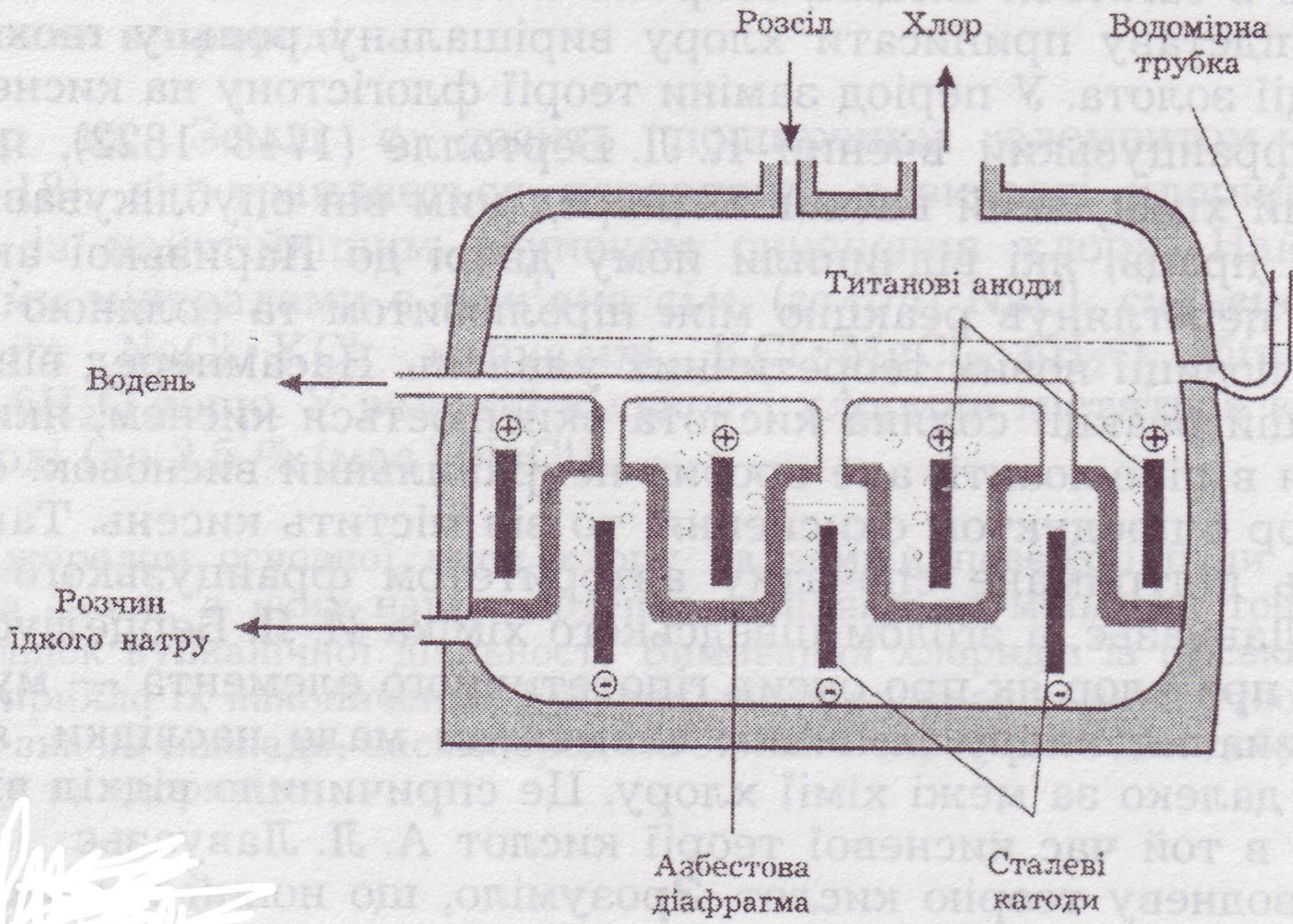


A (+)



Рівновагу в бік виділення Cl<sub>2</sub> зміщують  
1) підвищуючи [Cl<sup>-</sup>]

2) створюючи перенапругу виділенню  
O<sub>2</sub>



Електролізер для добування хлору електролізом водного розчину хлориду натрію



$\text{Br}_2$  відганяють струменем водяної пари та повітря



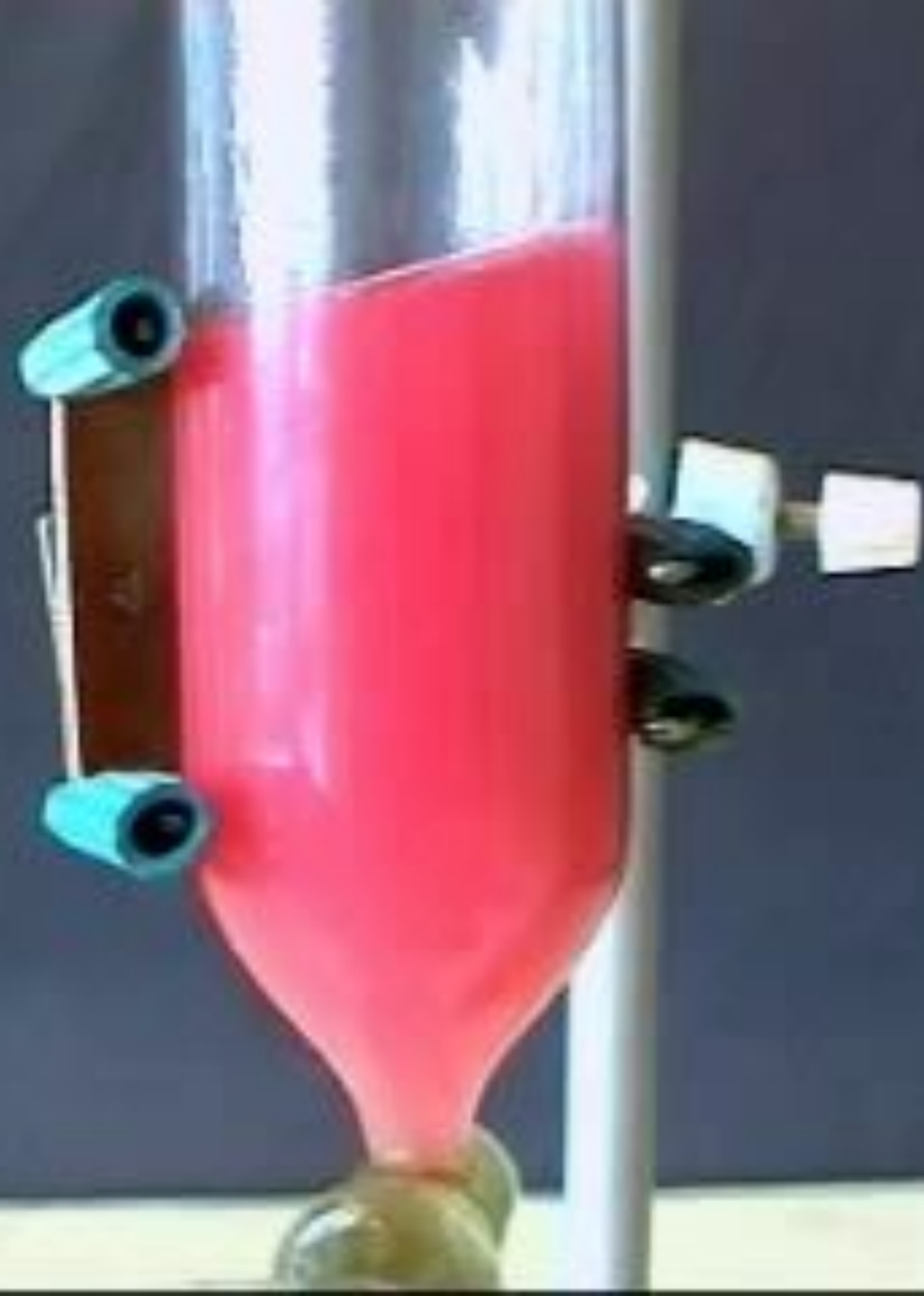
з бурових вод



з селітри



$\text{I}_2$  адсорбують активованим вугіллям або екстрагують

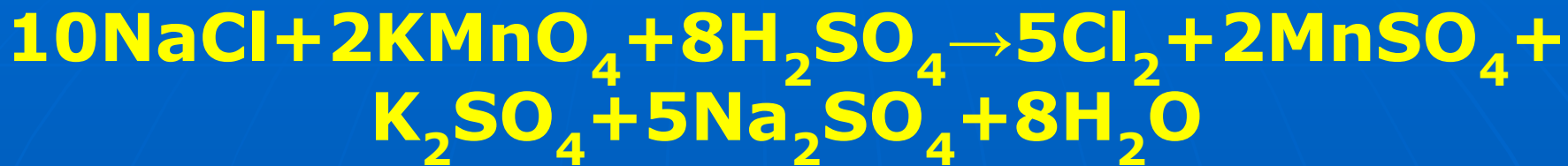


# Лабораторні способи добування

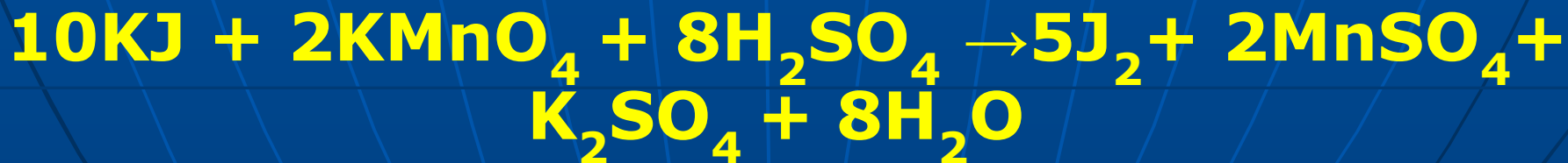
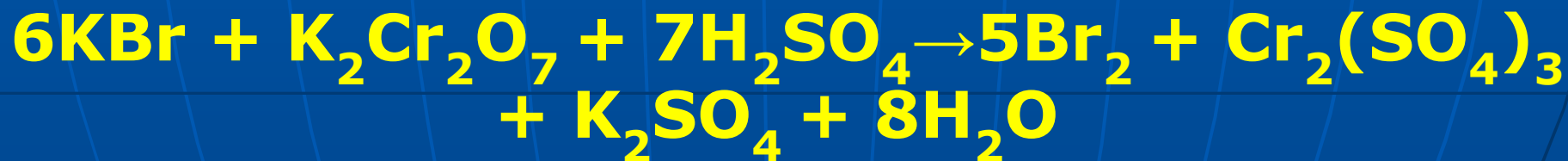
Дія окисників на HCl або на NaCl







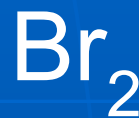
$\text{Br}_2$  і  $\text{J}_2$  отримують із солей



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

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

# Властивості



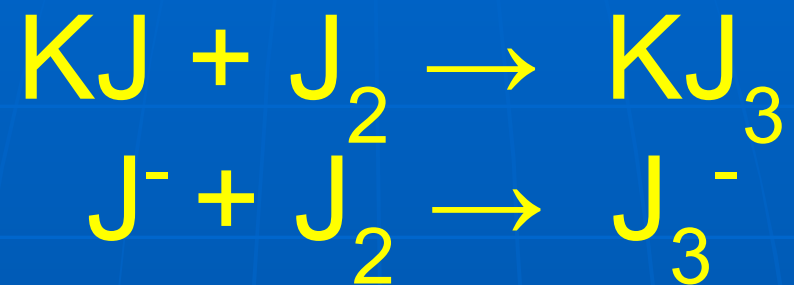
Енергія дисперсійної взаємодії

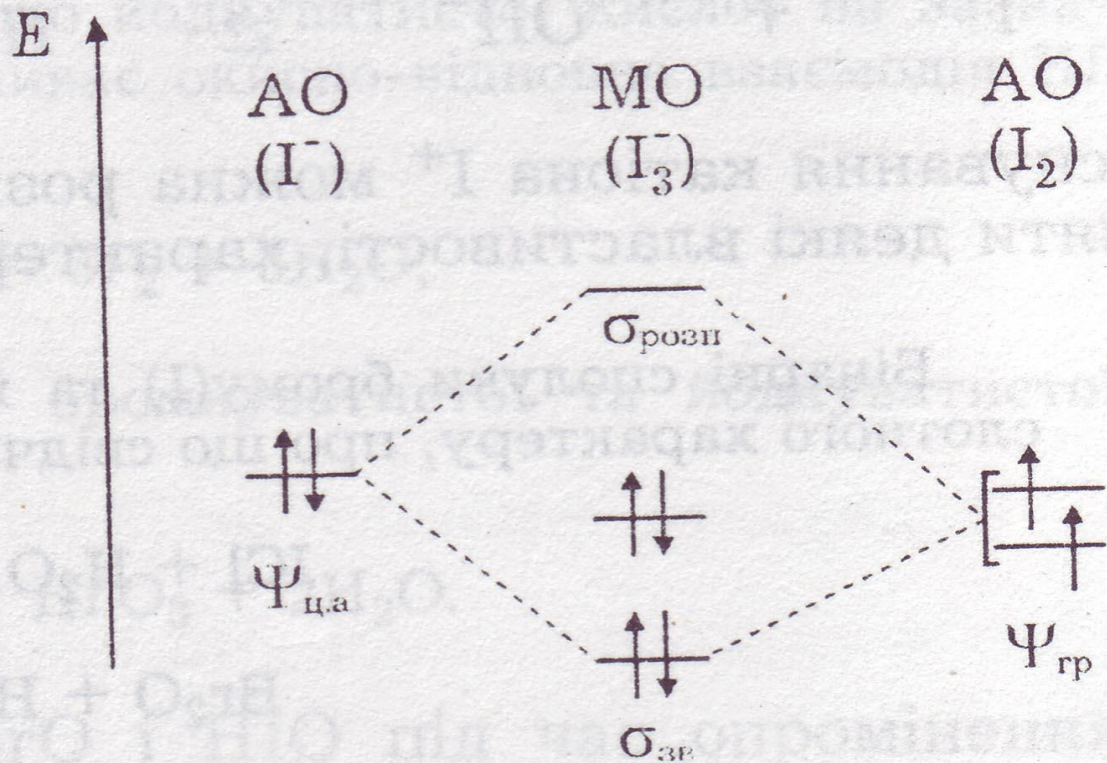
$T_{\text{кипіння}}$

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

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

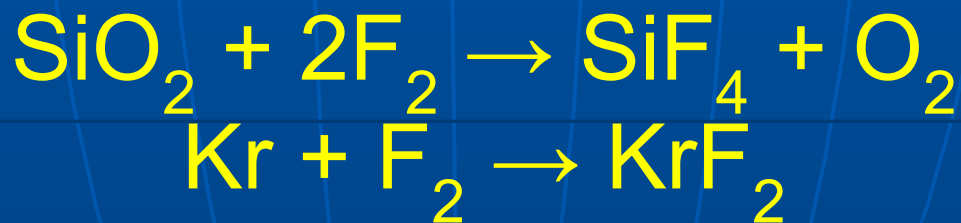
# Галогени – типові окисники

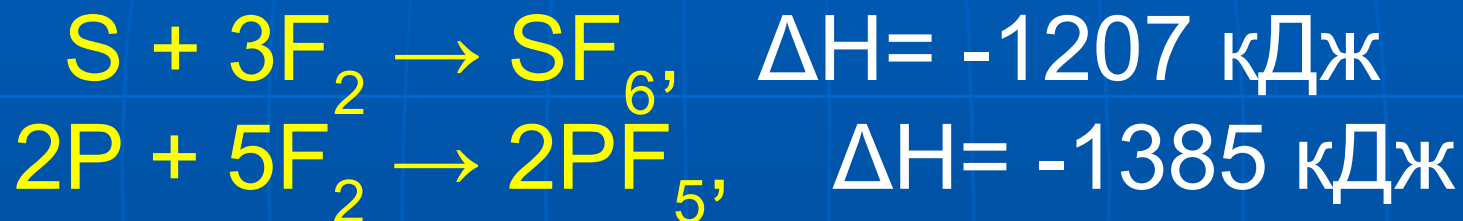
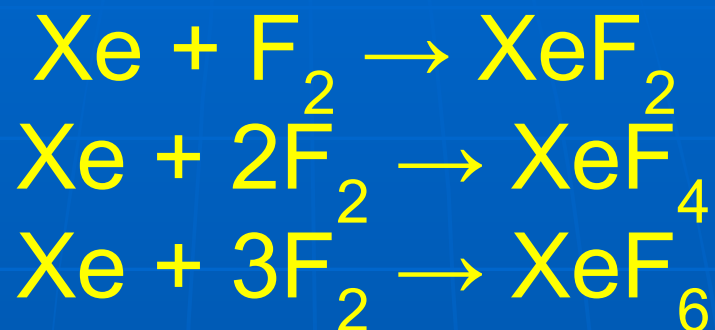


Самий сильний -  $F_2$



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



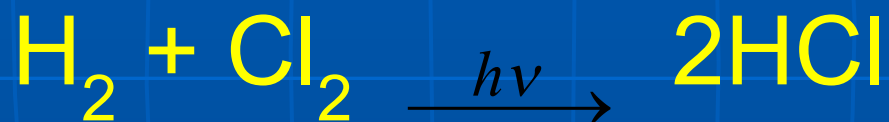
# Реакция алюминия с бромом

# Реакция алюминия с иодом

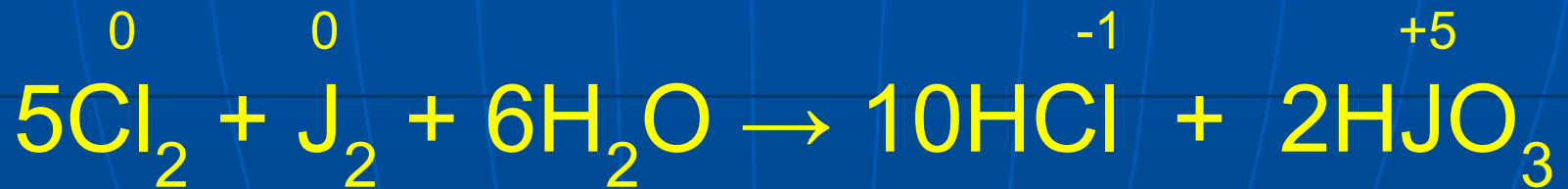
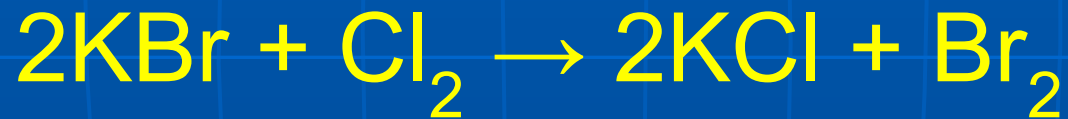
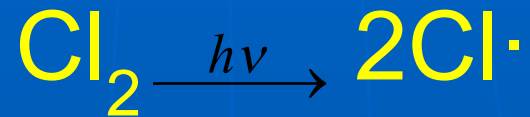


	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$J_2$
$E^\circ, V$	2,87	1,36	1,06	0,53

~~ОКИСЛЮВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗМЕНШУЮТЬСЯ~~







# Галогеноводні

## Добування



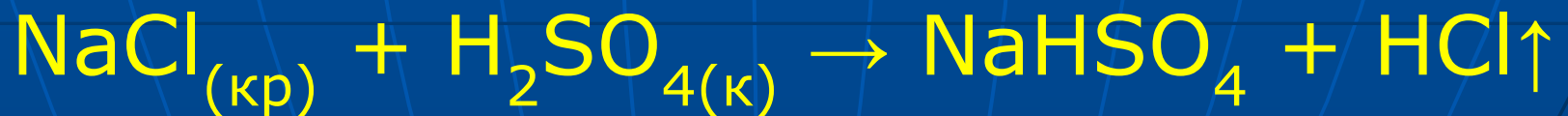
для добування не використовують



HCl

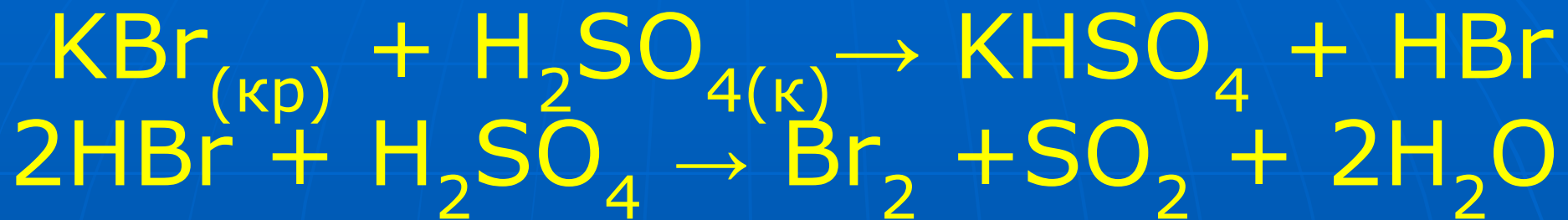


$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  в розчині обмін  
не може відбуватись, бо всі  
електроліти сильні

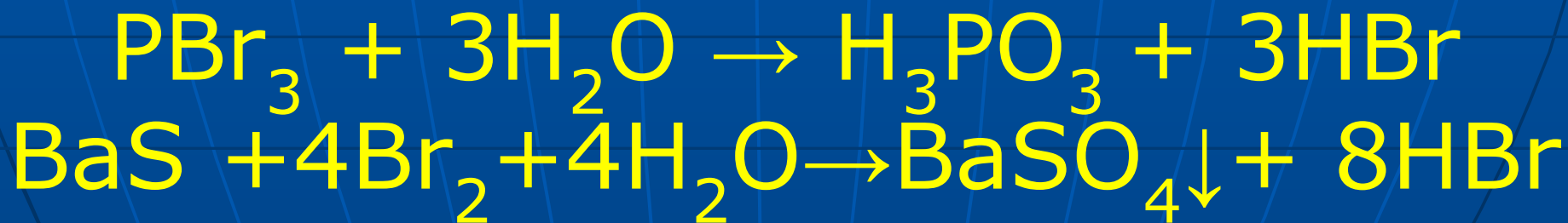




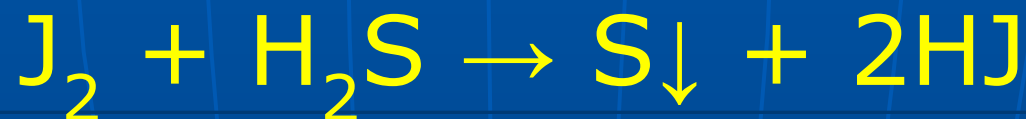
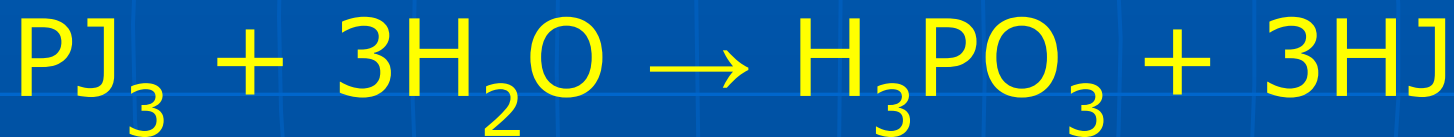
HBr



сумарна реакція



Аналогічно для **HJ**



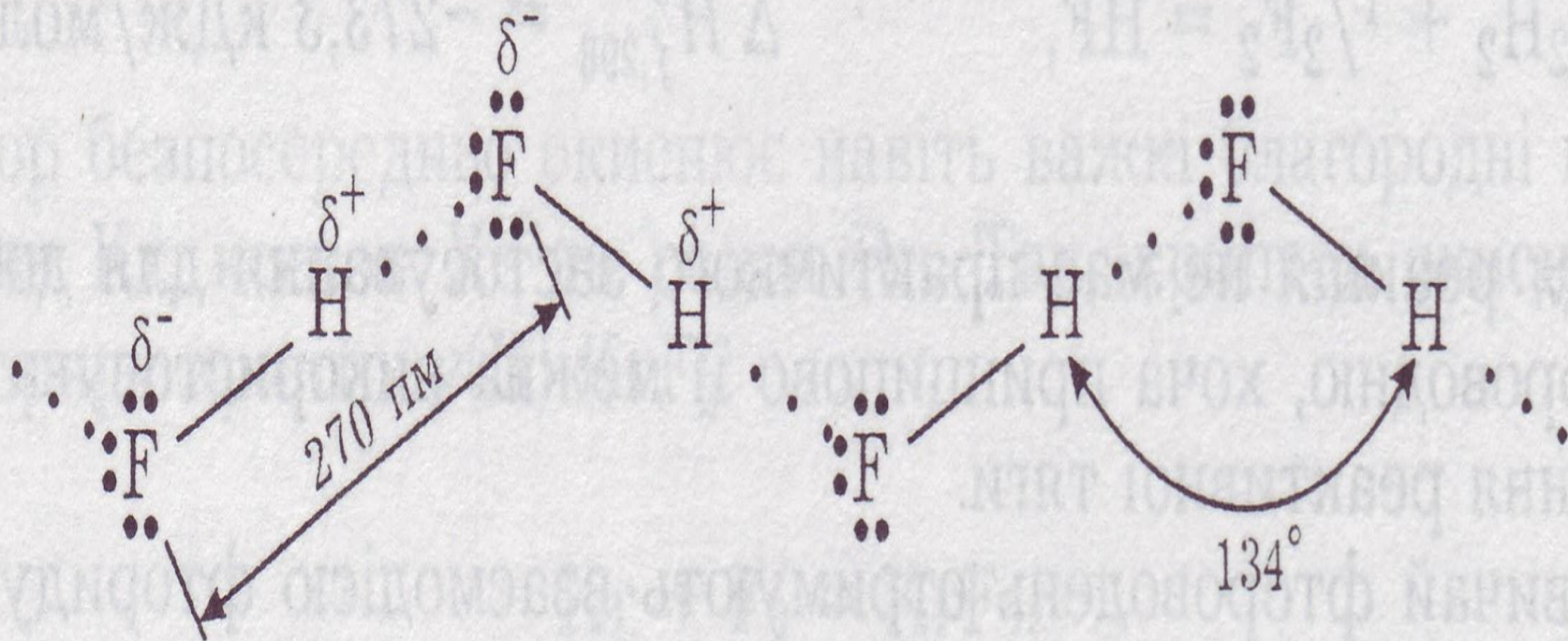
	HF	HCl	HBr	HI
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	19,5	-85	-67	-35



$E_{\text{MMB}_3}$  зростає

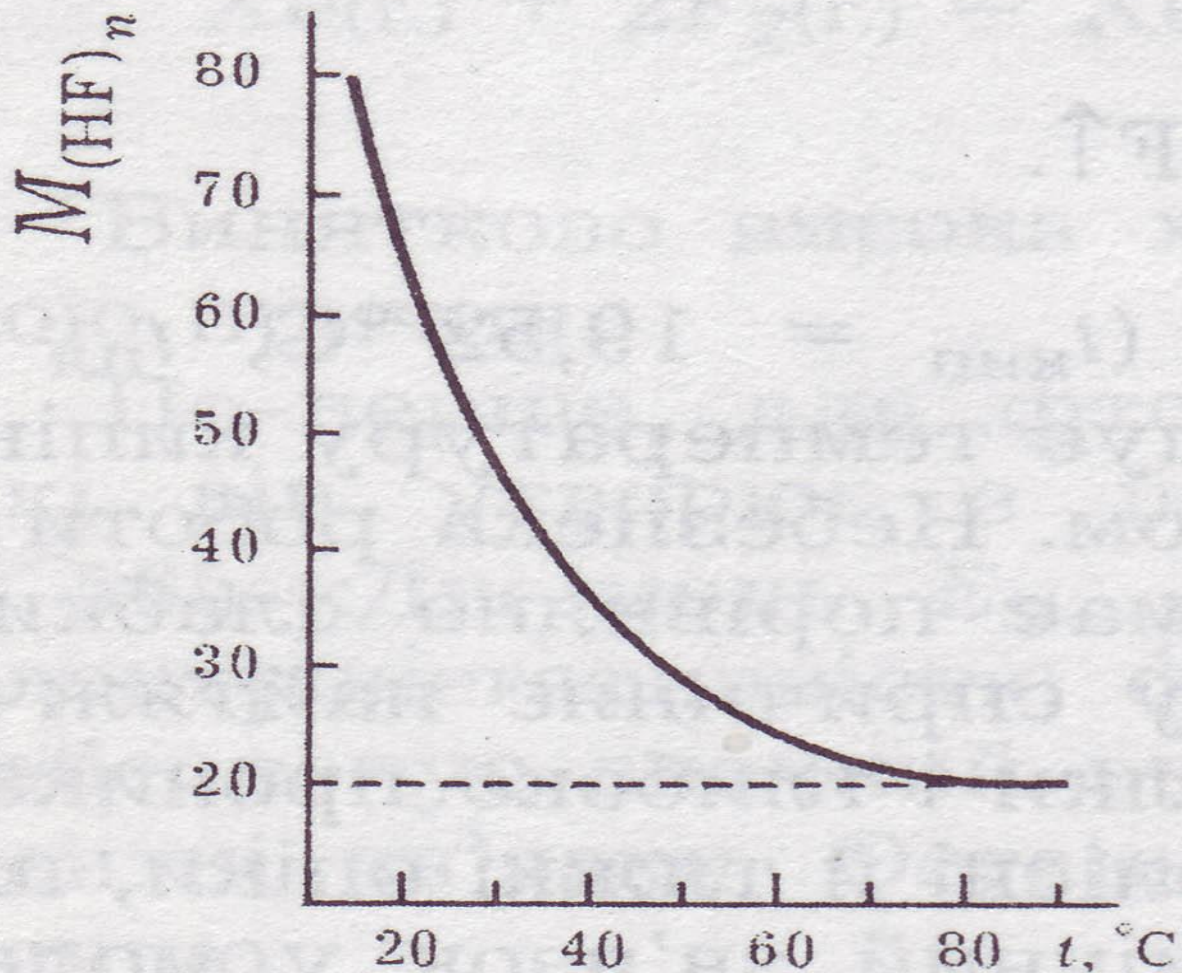
В HF – водневий зв'язок





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





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

# В водних розчинах



В розчинах плавикової кислоти  
йонів  $\text{HF}_2^-$  найбільше

Відомі кислі солі  $\text{KHF}_2$  ( $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ),  
 $\text{KH}_2\text{F}_3$  ( $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ )



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  $\text{H}_2\text{O}$  зв'язки  
легше розриваються

	HF	HCl	HBr	HI
Довжина зв'язку, пм	92	128	141	160
Енергія зв'язку, кДж/моль	565	431	364	297
$\mu$ , 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 <sub>2</sub> O (за об'ємом), за 0° С	$\infty$	500	600	425 (10°C)



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



# Якісні реакції на галогенід- йони



