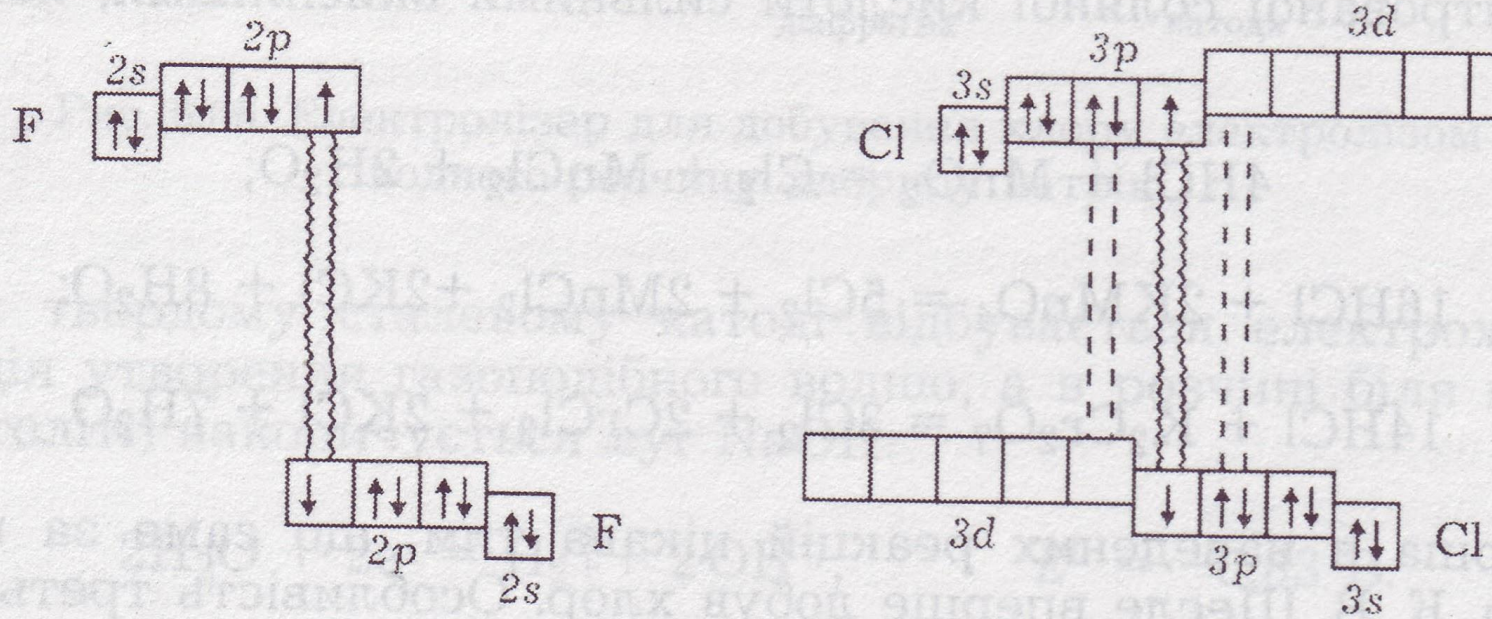
ГАЛОГЕНИ

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

	F_2	Cl_2	Br_2	J_2	At_2
$E_{зв.}$ $Г_2$ кДж/моль	159	243	192	151	109
Агрег. стан за ст. умов	Світло-зелений газ	Жовто-зелений газ	Червоно-бура рідина	Чорно-фіолетові кристали	Чорно-сині кристали
$t_{пл}$,°C	-219,7	-101,0	-7,2	113,6	244
$t_{кип}$,°C	-188,2	-34,1	59,2	184,35	309



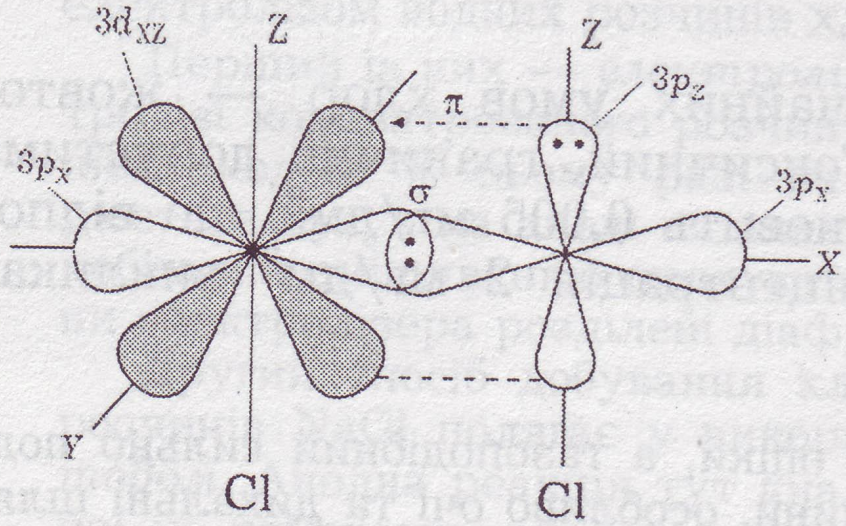


Схема перекривання *d*- і *p*-орбіталей атомів хлору

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)

$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ – апатит

$Na_3[AlF_6]$ – кріоліт
Основні запаси цього мінералу в Гренландії майже повністю вичерпані

Склад емалі зубів наближується до $Ca_5F(PO_4)_3$
Добова потреба організму у F становить 1 мг, оптимальна концентрація у питній воді 1 мг/л

$NaCl$ - камяна сіль (галіт)

KCl - сильвін

$NaCl \cdot KCl$ - сильвініт

$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - карналіт

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – 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 ~ $7 \cdot 10^{-3}$ % Br і ~ $5 \cdot 10^{-6}$ % J.

Деякі морські водорості накопичують йод.

Попіл ламінарії містить до 0,5% йоду.

KJO_3 (в покладах селітри в Чілі та Болівії)

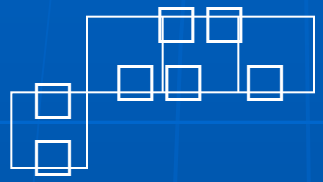
Найбільше йоду в бурових водах (до $3 \cdot 10^{-3}$ %)

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)

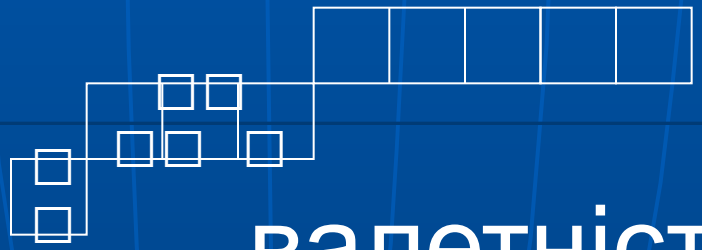
Головна підгрупа VII гр.

ns^2np^5

F $2s^22p^5$  валентність = 1

ст. ок. 0, -1

ЕН = 4,1

Cl $3s^23p^53d^0$  валетність = 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 $KF \cdot 2HF$

K(-)

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2\uparrow$

A (+)

$2F^- - 2e \rightarrow F_2$

Cl_2 добувають електролізом розчину NaCl

К (-)

Na^+

$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$, $E^0 = -0,41В$

А (+)

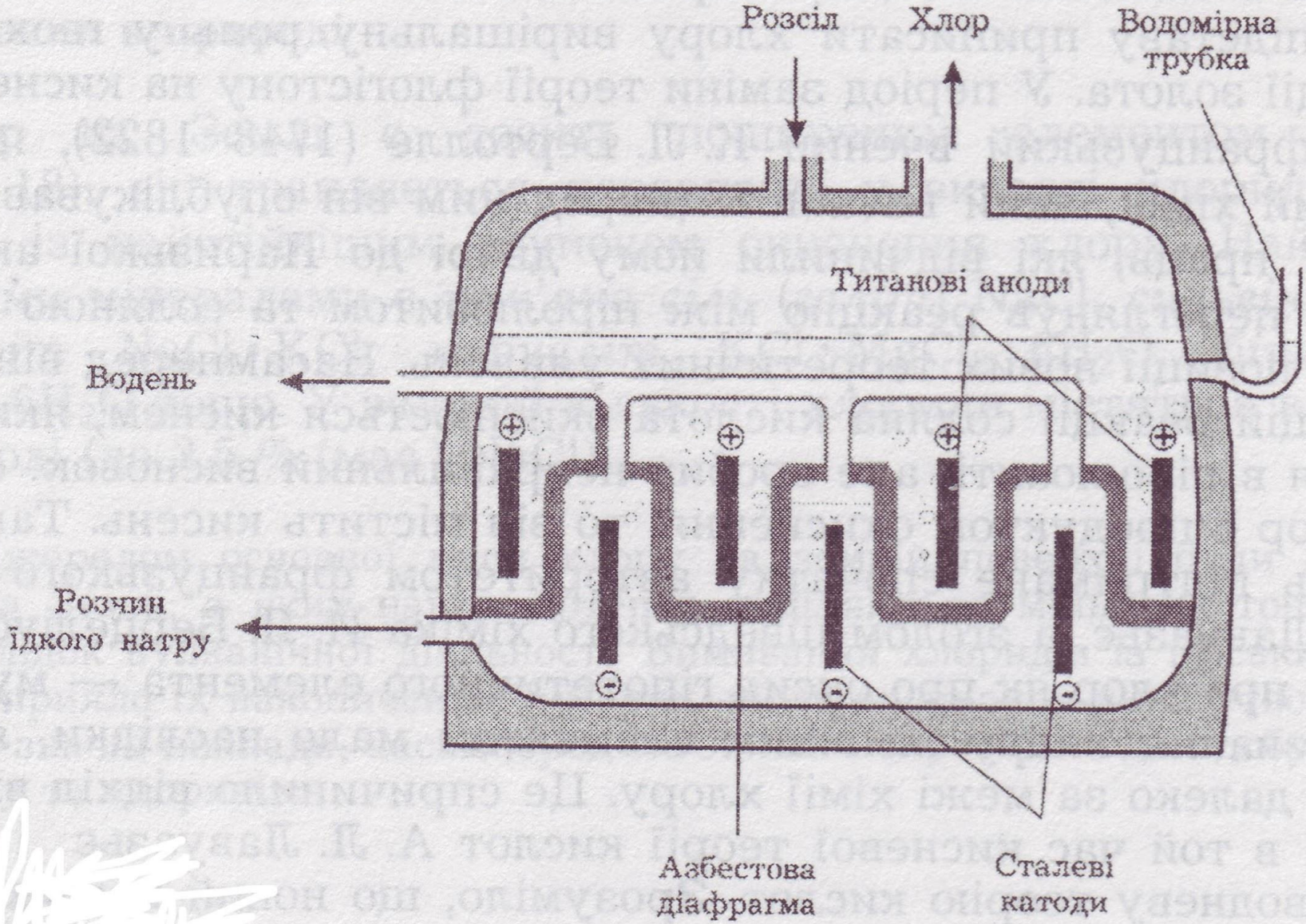
$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$, $E^0 = 1,36$ В

$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$, $E^0 = 1,23$ В

Рівновагу в бік виділення Cl_2 зміщують

1) підвищуючи $[Cl^-]$

2) створюючи перенапругу виділенню O_2



Електролізер для добування хлору електролізом водного розчину хлориду натрію

$$2Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

Br_2 відганяють струменем водяної пари та повітря

$$2J^- + Cl_2 \rightarrow J_2 + 2Cl^-$$

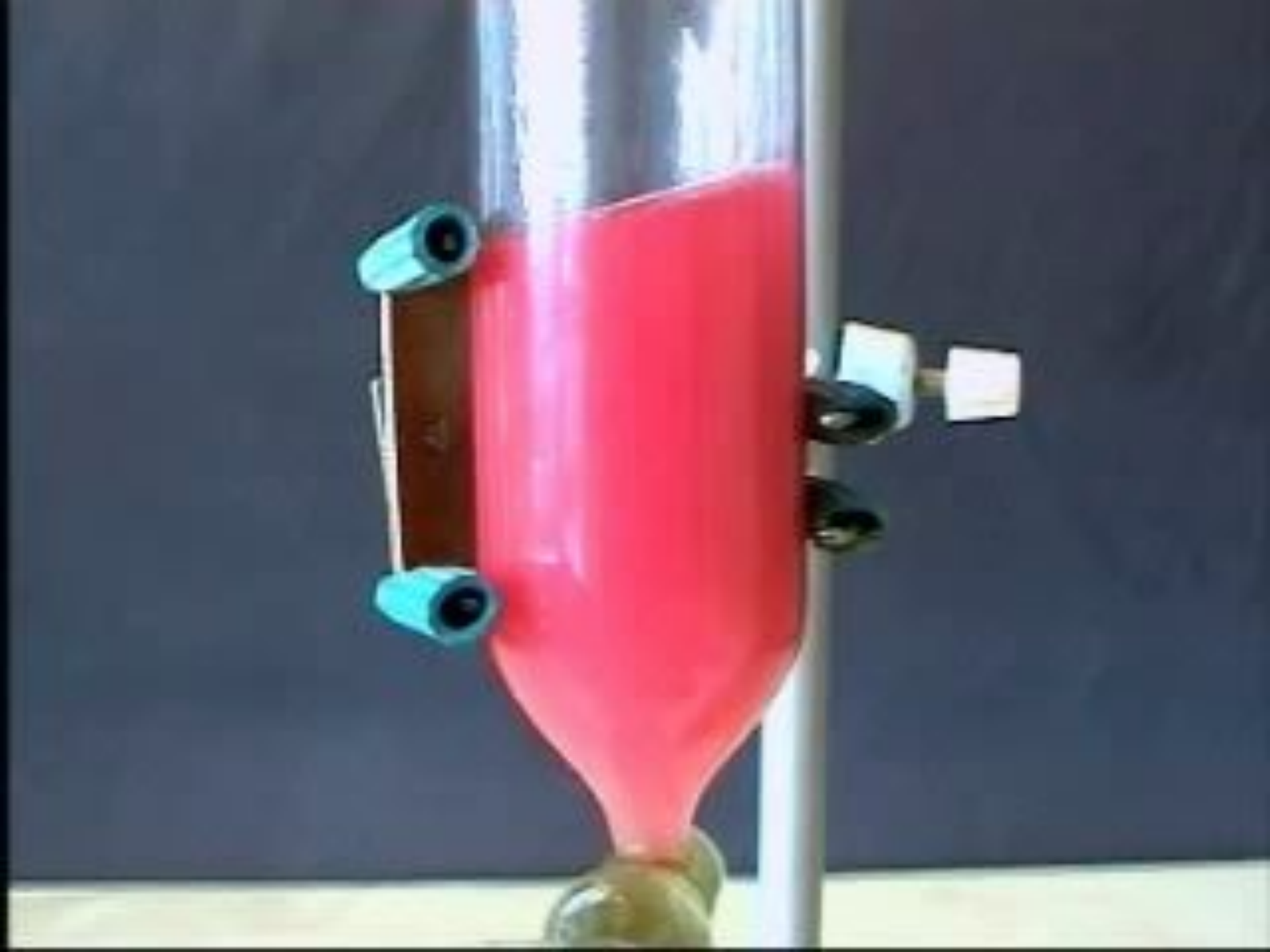
з бурових вод

$$2NaJ+2NaNO_2+2H_2SO_4 \rightarrow J_2+2NO+Na_2SO_4+2H_2O$$

з селітри

$$NaJO_3 + 3NaHSO_3 \rightarrow NaJ + 3NaHSO_4$$

J_2 адсорбують активованим вугіллям або екстрагують



Лабораторні способи добування

Дія окисників на HCl або на NaCl

$$16HCl+2KMnO_4 \rightarrow 5Cl_2+2MnCl_2+2KCl+8H_2O$$

$$4HCl + MnO_2 \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

$$14HCl+K_2Cr_2O_7 \rightarrow 3Cl_2+2CrCl_3+2KCl+7H_2O$$

$$10NaCl+2KMnO_4+8H_2SO_4 \rightarrow 5Cl_2+2MnSO_4+K_2SO_4+5Na_2SO_4+8H_2O$$

Br_2 і J_2 отримують із солей

$$2KBr + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2KCl$$

$$2KJ + Cl_2 \rightarrow J_2 + 2KCl$$

$$6KBr + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 5Br_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$10KJ + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5J_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

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

© SPLINT 1999

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

© SPLINT 1999

Властивості

F_2 Cl_2 Br_2 J_2

→

Енергія дисперсійної взаємодії

$T_{кипіння}$

розчинність у воді

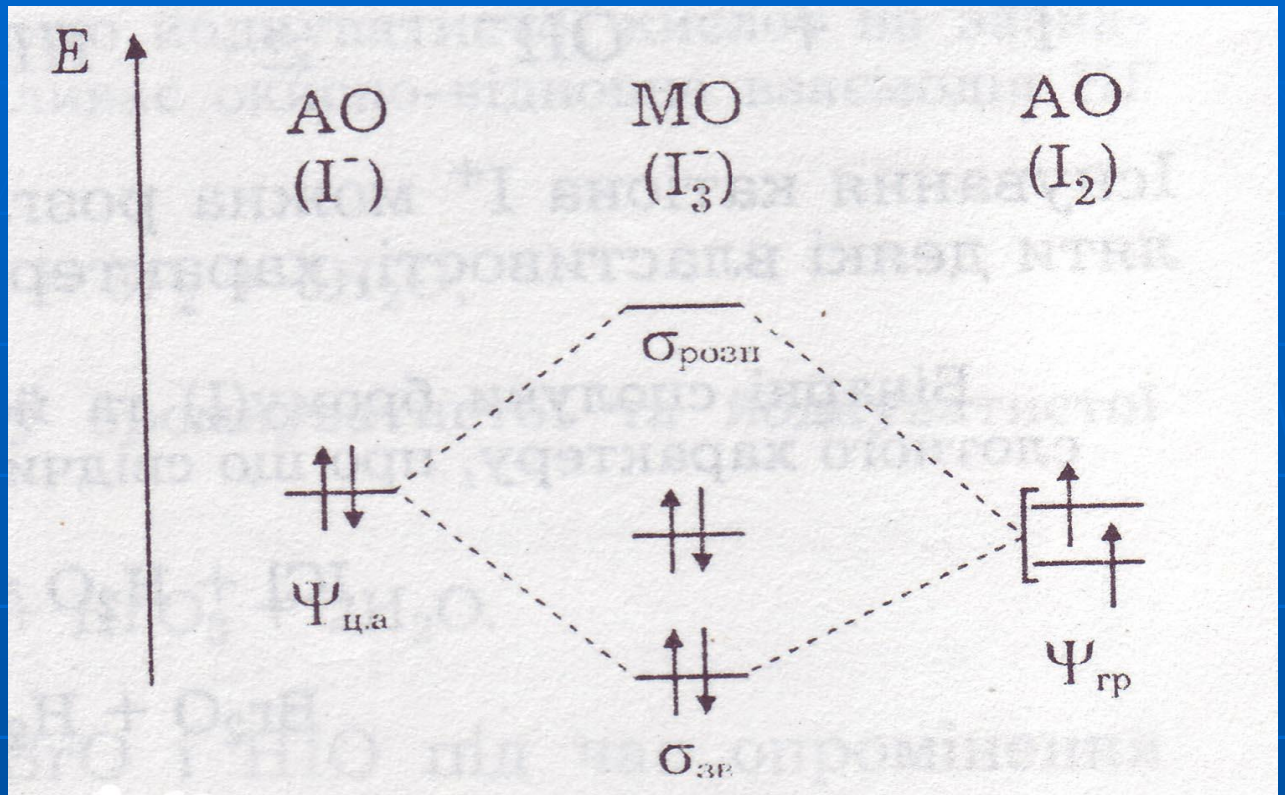
найвища у Br_2

J_2 розчиняється погано, але в присутності KJ – розчинність J_2 зростає

$$KJ + J_2 \rightarrow KJ_3$$

$$J^- + J_2 \rightarrow J_3^-$$

$$(J \overset{0,5}{:} J \overset{0,5}{:} J)^-$$



Діаграма молекулярних орбіталей для трицентрової чотириелектронної взаємодії

$$Кр.зв.(J_3^-) = \frac{2-0}{2} = 1$$

Галогени – типові окисники

ns^2np^5

Самий сильний - F_2

$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$ $E^0 = 2,85$ В

$2H_2O + 2F_2 \rightarrow 4HF + O_2$, $\Delta H < 0$

пісок, асбест спалахують в атмосфері фтору

$SiO_2 + 2F_2 \rightarrow SiF_4 + O_2$

$Kr + F_2 \rightarrow KrF_2$

$$Xe + F_2 \rightarrow XeF_2$$
$$Xe + 2F_2 \rightarrow XeF_4$$
$$Xe + 3F_2 \rightarrow XeF_6$$

$$S + 3F_2 \rightarrow SF_6, \quad \Delta H = -1207 \text{ кДж}$$
$$2P + 5F_2 \rightarrow 2PF_5, \quad \Delta H = -1385 \text{ кДж}$$

ці реакції протікають навіть за $t < 0^0C$

$2NH_3 + 6F_2 \rightarrow 6HF + 2NF_3$ (за низьких t)
$2NH_3 + 3F_2 \rightarrow 6HF + N_2$ (за високих t)

$$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^- \quad E^0 = 1{,}36B$$

$$2Sb + 3Cl_2 \rightarrow 2SbCl_3$$
$$2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$$
$$2P + 5Cl_2 \rightarrow 2PCl_5$$
$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

$$J_2 + 2e \rightarrow 2J^- \quad E^0 = 0{,}53\ B$$

$$Zn + J_2 \rightarrow ZnJ_2$$
$$3J_2 + 10HNO_3 \rightarrow 6HJO_3 + 10NO + 2H_2O$$

Горение фосфора в хлоре

© ЗFLINT 1998

Горение сурьмы в хлоре

© SPLINT 1999

Горение меди в хлоре

© SPLINT 1998

Реакция алюминия с бромом

© SPLINT 1999

Реакция алюминия с иодом

© SPLINT 1998

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

окислювальні властивості зменшуються

$$H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$$

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$$

$$H_2 + Br_2 \xrightarrow{t} 2HBr$$

$$H_2 + J_2 \xleftrightarrow{t} 2HJ$$

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot}$$

$$H_2 + Cl^{\cdot} \rightarrow HCl + H^{\cdot}$$

$$2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2$$

$$5\overset{0}{Cl_2} + \overset{0}{J_2} + 6H_2O \rightarrow 10H\overset{-1}{Cl} + 2H\overset{+5}{J}O_3$$

Галогеноводні

Добування

HF

$H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$

для добування не використовують

$CaF_2 + H_2SO_{4(р)} \rightarrow CaSO_4\downarrow + 2HF$(розчин)

$CaF_2 + H_2SO_{4(к)} \rightarrow CaSO_4\downarrow + 2HF\uparrow$

HCl

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow$ в розчині обмін не може відбуватись, бо всі електроліти сильні

$$NaCl_{(кр)} + H_2SO_{4(к)} \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

HBr

$$KBr_{(кр)} + H_2SO_{4(к)} \rightarrow KHSO_4 + HBr$$

$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

сумарна реакція

$$2KBr_{(кр)} + 2H_2SO_{4(К)} \rightarrow Br_2 + SO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$PBr_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HBr$$

$$BaS + 4Br_2 + 4H_2O \rightarrow BaSO_4\downarrow + 8HBr$$

Аналогічно для HJ

$$8KJ + 5H_2SO_4 \rightarrow 4J_2 + H_2S + 4K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$PJ_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HJ$$

$$J_2 + H_2S \rightarrow S\downarrow + 2HJ$$

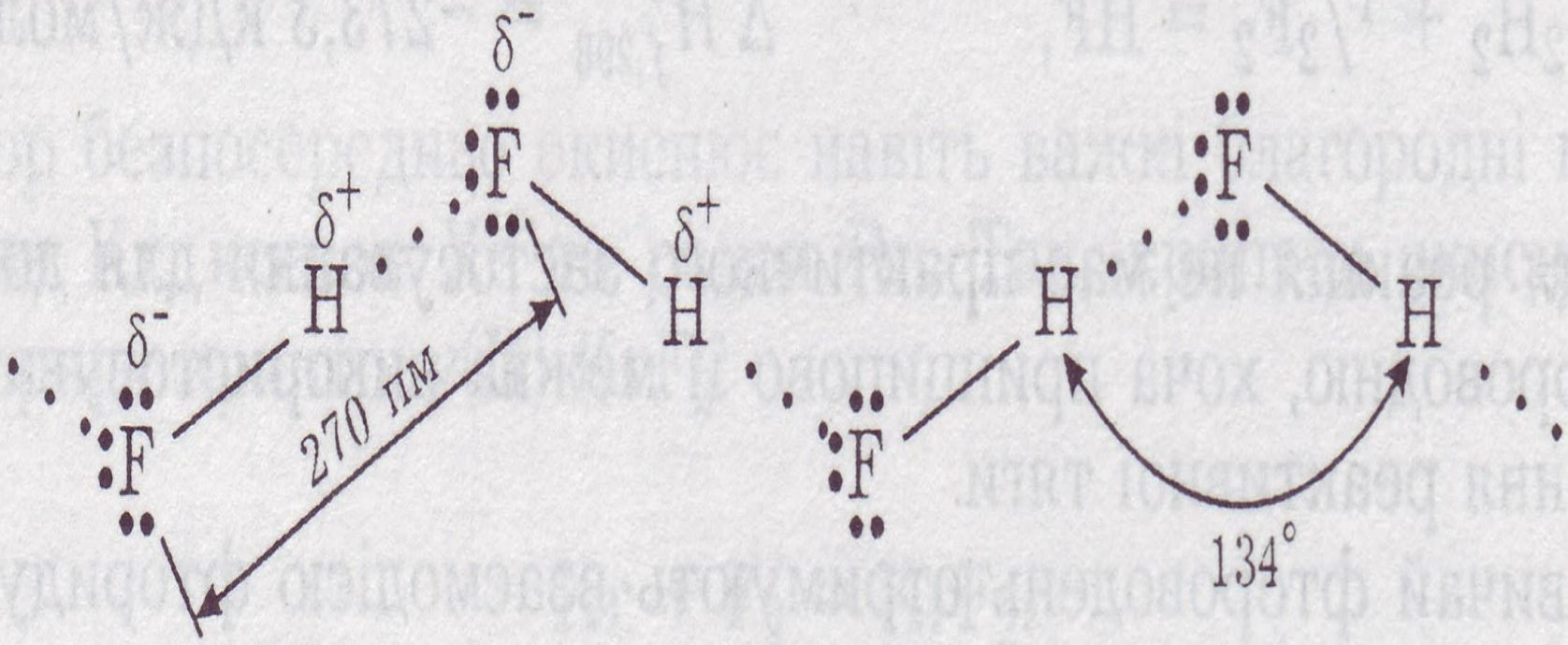
	HF	HCl	HBr	HJ
$t_{кип}$, °C	19,5	-85	-67	-35

$\longrightarrow$

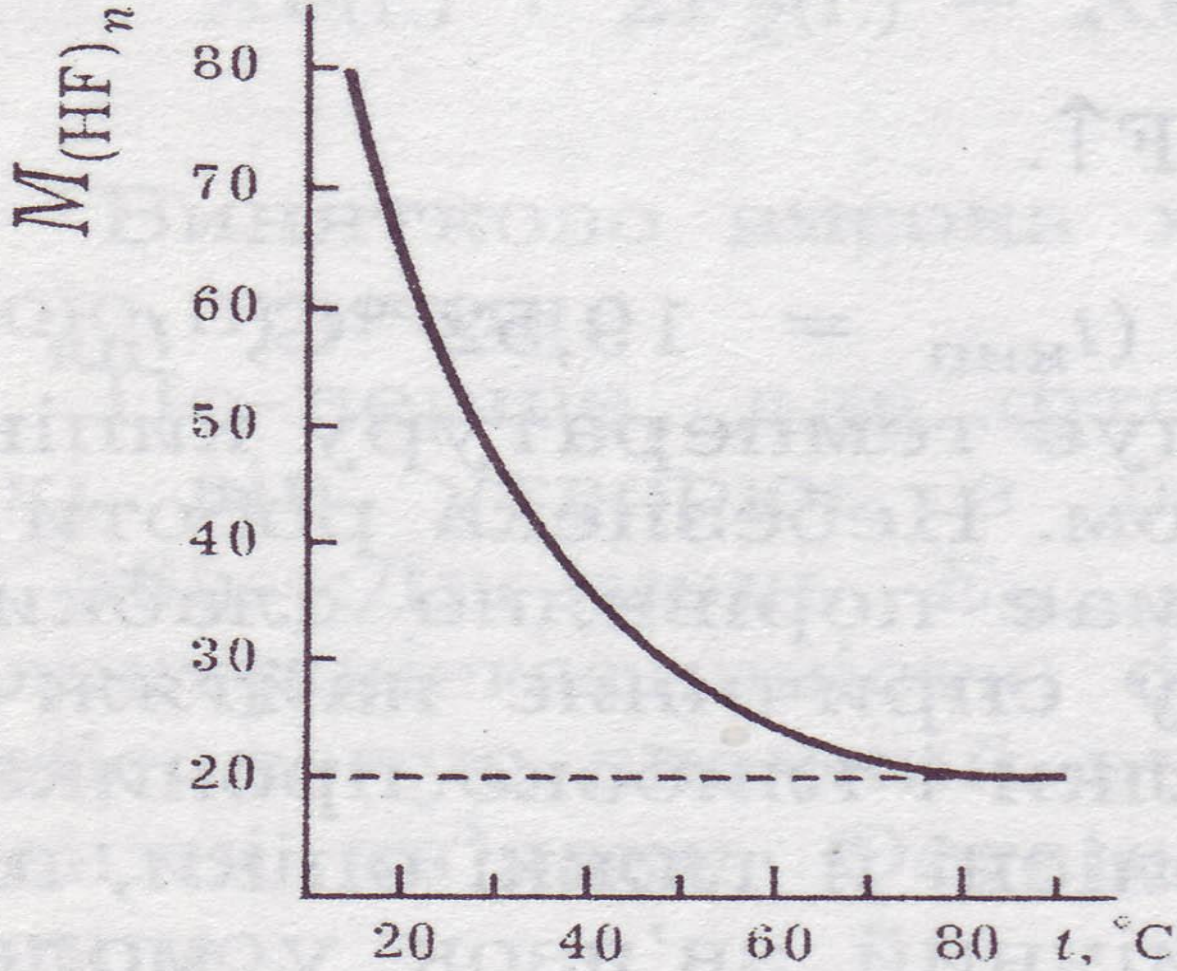
$E_{ММВз}$ зростає

В HF – водневий зв’зок

H-F···H-F ···



$(HF)_n$ – молекули асоційовані



Залежність ступеня асоціації молекул HF від температури

В водних розчинах

$HF + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + F^-$ $K_1 = 7{,}2 \cdot 10^{-4}$

$HF + F^- \leftrightarrow HF_2^-$ $K_2 = 5{,}1$

В розчинах плавикої кислоти йонів HF_2^- найбільше

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

HCl HBr HJ

$\longrightarrow$

сила кислот

сильні одноосновні кислоти

$HГ \rightarrow H^+ + Г^-$

Радіус атома галогену збільшується, збільшується довжина зв'язку, зменшується $E_{зв'язку}$, 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_2O (за об’ємом),за 0° С	∞	500	600	425 (10°С)

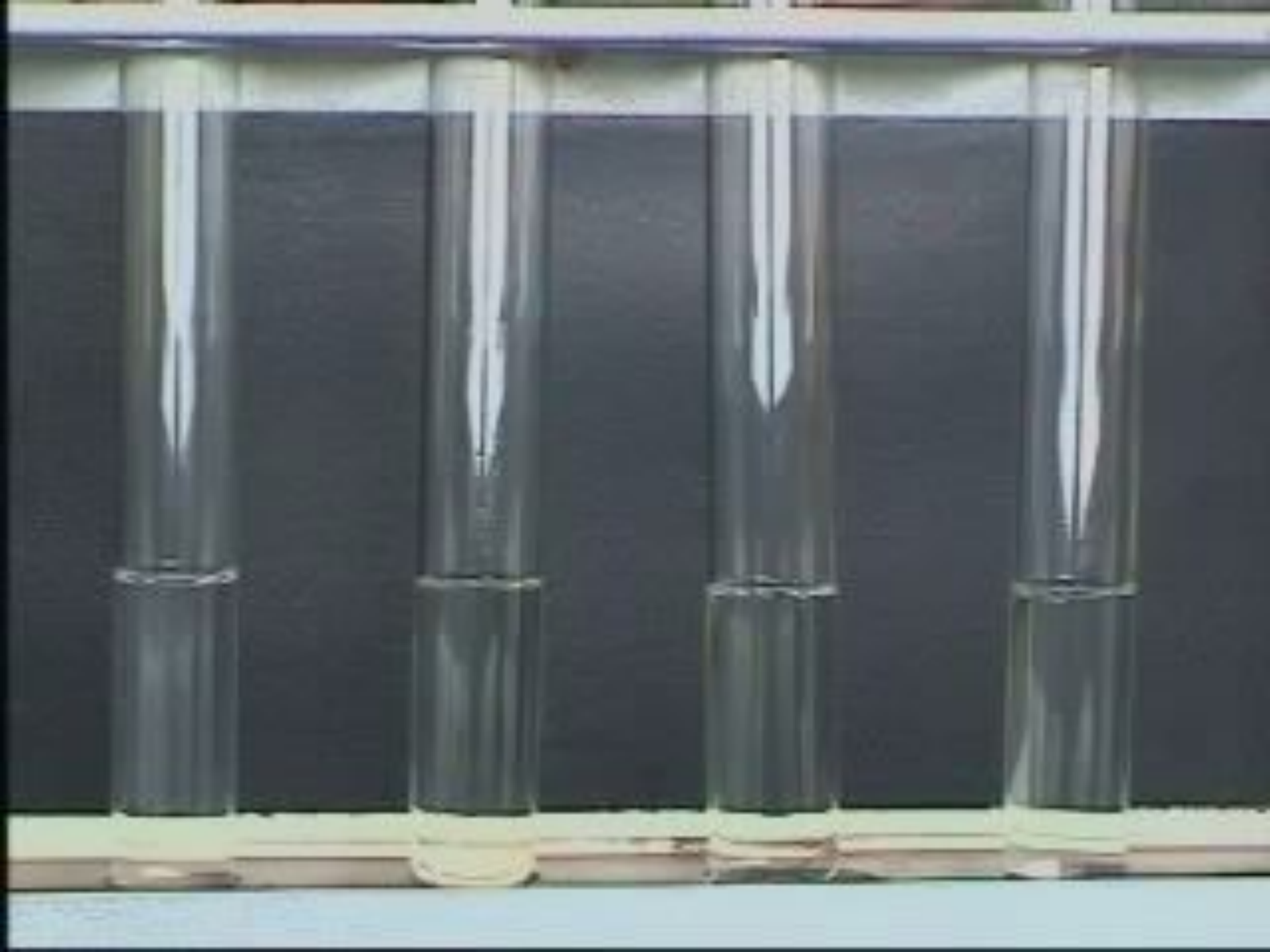
	HCl	HBr	HJ
	Cl^-	Br^-	J^-
$E^0_{\Gamma_2/\Gamma^-}, B$	1,36	1,06	0,54

відновні властивості

$$NaCl + H_2SO_{4(к)} \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$

$$2KBr_{(кр)} + 2\,H_2SO_{4(K)} \rightarrow Br_2 + SO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$8KJ + 5H_2SO_4 \rightarrow 4J_2 + H_2S + 4K_2SO_4 + 4H_2O$$

Якісні реакції на галогенід-йони

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl\downarrow$$