

Вторая лекция

Кинетическая устойчивость комплексов

Термодинамика отражает только тот факт, что комплекс может получиться.

Кинетика показывает быстро или медленно может получиться комплекс.

Лабильные комплексы – подвергаются превращениям с большой скоростью.

Инертные комплексы – подвергаются превращениям с малой скоростью.

Инертные и лабильные комплексы

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеют близкие значения константы образования и, значит, приблизительно одинаковую термодинамическую стабильность

«ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН»

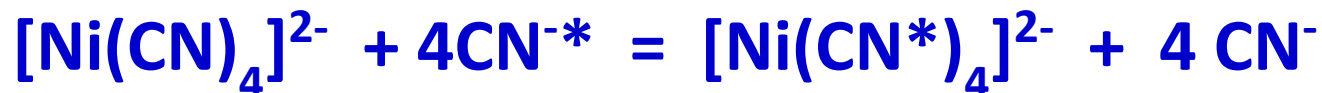
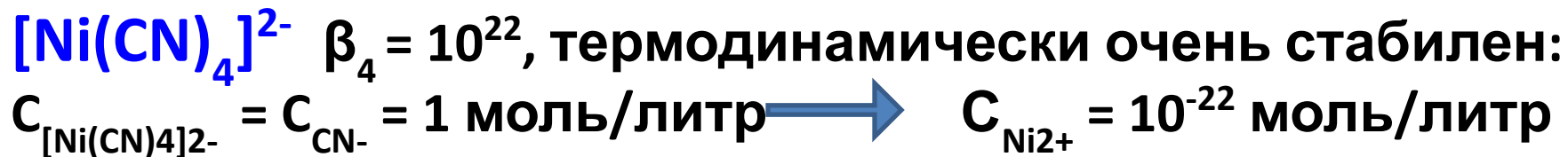


$t_{1/2}$ – время полуреакции

Для Fe^{3+} , $t_{1/2} = 1$ сек – лабильный комплекс

Для Cr^{3+} , $t_{1/2} = 10000$ сек – инертный комплекс

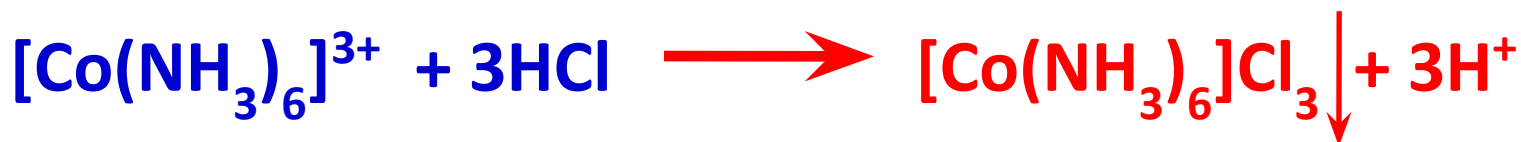
Инертные и лабильные комплексы



Очень быстрая реакция, кинетически лабильный комплекс



$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\beta_6 = 10^{25}$ (!!!), но аммиачный комплекс кинетически очень устойчив и может быть выделен из водных растворов добавлением концентрированной (!!!) HCl.

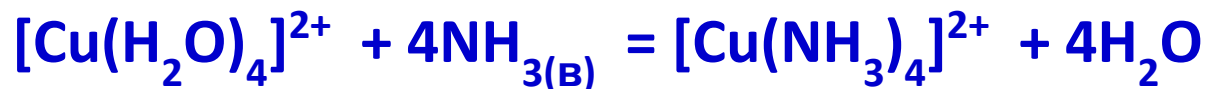


Методы синтеза КС

- I. Реакции обмена в водных растворах
- II. Реакции обмена в неводных растворах
- III. Окислительно-восстановительные реакции в растворах

I. Реакции обмена в водных растворах

1. Реакция CuSO_4 в воде с аммиаком (*получение*)

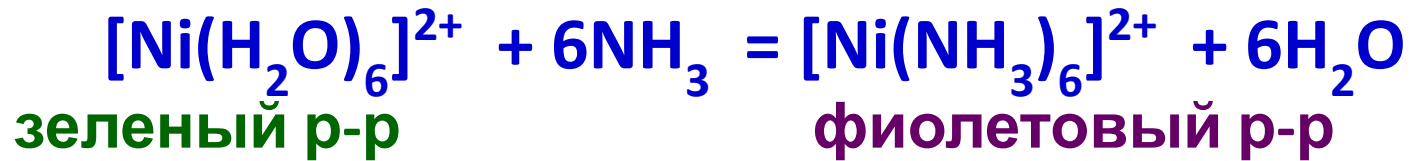


голубой р-р

темно-синий р-р

2. Добавление этанола приводит к осаждению кристаллов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ (*выделение в твердую фазу*)

1. Реакция NiCl_2 в воде с аммиаком (получение)



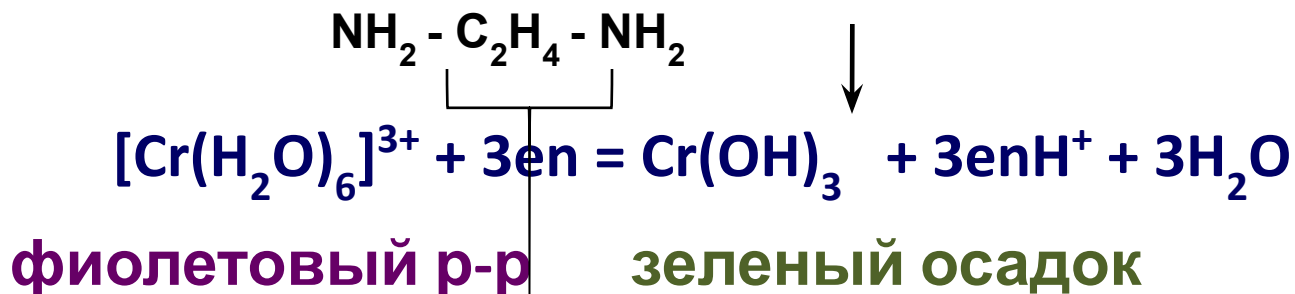
2. **Высаливание:** добавление NH_4Cl приводит к осаждению кристаллов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (выделение в твердую фазу)



Кипячение в воде (2 часа) приводит к образованию кристаллов $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (выход около 60%)

II. Реакции синтеза в неводных растворах

Реакция в воде приводит к гидролизу!

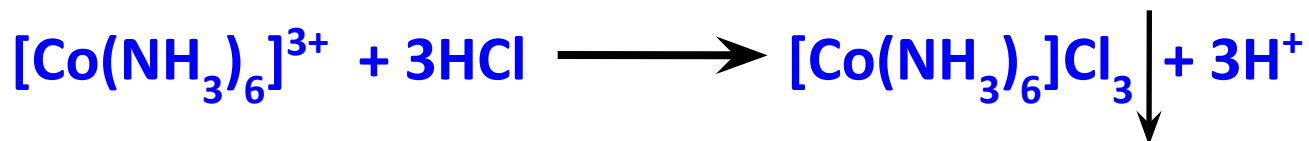
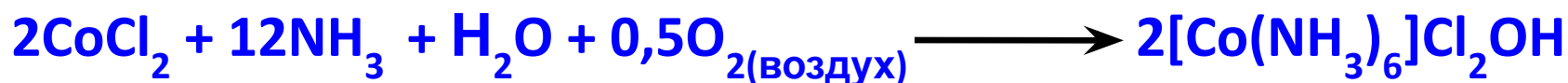


Реакция в диэтиловом эфире приводит к получению комплекса.

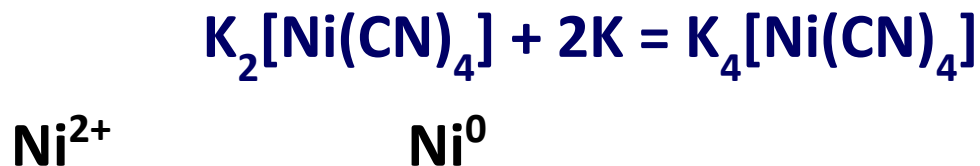


Окислительно-восстановительные реакции в растворах

1. Комплексы Co^{3+} кинетически инертны, поэтому их часто получают окислением соответствующих комплексов Co^{2+} , которые лабильны:



2. Реакцию восстановления проводят в **жидком аммиаке!**



ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ОФИЦИАЛЬНАЯ ПС ЭЛЕМЕНТОВ ИЮПАК

(2005 год)

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 1 H Hydrogen 1.00794(7)																	18 2 He Helium 4.002602(2)
3 Li Lithium 6.941(2)	4 Be Beryllium 9.012 1832(2)	Key: atomic number Symbol name standard atomic weight										13 B Boron 10.811(7)	14 C Carbon 12.011(7)(2)	15 N Nitrogen 14.007(2)	16 O Oxygen 15.999(4)(2)	17 F Fluorine 18.998 4032(2)	10 Ne Neon 20.1797(2)
11 Na Sodium 22.989 770(2)	12 Mg Magnesium 24.304(6)											13 Al Aluminum 26.981 538(2)	14 Si Silicon 28.0855(2)	15 P Phosphorus 30.973 761(2)	16 S Sulfur 32.06(5)	17 Cl Chlorine 35.453(2)	18 Ar Argon 39.948(1)
19 K Potassium 39.0983(1)	20 Ca Calcium 40.078(4)	21 Sc Scandium 44.955 910(6)	22 Ti Titanium 47.867(1)	23 V Vanadium 50.941 5(1)	24 Cr Chromium 51.996 1(6)	25 Mn Manganese 54.938 044(2)	26 Fe Iron 55.845(2)	27 Co Cobalt 58.933 206(2)	28 Ni Nickel 58.6934(2)	29 Cu Copper 63.546(3)	30 Zn Zinc 65.409(4)	31 Ga Gallium 69.723(1)	32 Ge Germanium 72.64(1)	33 As Arsenic 74.921 60(2)	34 Se Selenium 78.96(3)	35 Br Bromine 79.904(1)	36 Kr Krypton 83.799(2)
37 Rb Rubidium 85.4678(3)	38 Sr Strontium 87.62(1)	39 Y Yttrium 88.905 85(2)	40 Zr Zirconium 91.224(2)	41 Nb Niobium 92.906 38(2)	42 Mo Molybdenum 95.94(2)	43 Tc Technetium [98]	44 Ru Ruthenium 101.07(2)	45 Rh Rhodium 102.905 50(2)	46 Pd Palladium 106.42(1)	47 Ag Silver 107.8682(2)	48 Cd Cadmium 112.411(8)	49 In Indium 114.818(3)	50 Sn Tin 118.710(7)	51 Sb Antimony 121.760(1)	52 Te Tellurium 127.60(3)	53 I Iodine 126.904 47(3)	54 Xe Xenon 131.29(8)
55 Cs Cesium 132.905 45(2)	56 Ba Barium 137.327(7)	57-71 lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49(2)	73 Ta Tantalum 180.9479(1)	74 W Tungsten 183.84(1)	75 Re Rhenium 186.207(1)	76 Os Osmium 190.23(2)	77 Ir Iridium 192.221(3)	78 Pt Platinum 195.078(2)	79 Au Gold 196.966 569(2)	80 Hg Mercury 200.59(2)	81 Tl Thallium 204.3833(2)	82 Pb Lead 207.2(1)	83 Bi Bismuth 208.980 38(2)	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [272]							



57 La Lanthanum 138.905(2)	58 Ce Cerium 140.116(1)	59 Pr Praseodymium 140.907 65(2)	60 Nd Neodymium 144.242(3)	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36(2)	63 Eu Europium 151.964(1)	64 Gd Gadolinium 157.25(2)	65 Tb Terbium 158.925 34(2)	66 Dy Dysprosium 162.500(1)	67 Ho Holmium 164.930 32(2)	68 Er Erbium 167.259(2)	69 Tm Thulium 168.934 21(2)	70 Yb Ytterbium 173.054(2)	71 Lu Lutetium 174.967(1)
--	---	--	--	--	--	---	--	---	---	---	---	---	--	---

89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.037 7(1)	91 Pa Protactinium 231.036 86(2)	92 U Uranium 238.028 91(3)	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [244]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [251]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]
--------------------------------------	--	--	--	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------	---	---	--------------------------------------	--	---------------------------------------	---

Note:

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																Лантаноиды		
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII				
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б			
1	1	H 1.008 ВОДОРОД																He 4.003 ГЕЛИЙ		
2	2	Li 6.941 ЛИТИЙ	Be 9.012 БЕРИЛЛИЙ	B 10.811 БОР	C 12.011 УГЛЕРОД	N 14.007 АЗОТ	O 15.999 КИСЛОРОД	F 18.998 ФТОР										Ne 20.179 НЕОН		
3	3	Na 22.990 НАТРИЙ	Mg 24.312 МАГНИЙ	Al 26.982 АЛЮМИНИЙ	Si 28.086 КРЕМНИЙ	P 30.974 ФОСФОР	S 32.064 СЕРА	Cl 35.453 ХЛОР										Ar 39.948 АРГОН		
4	4	K 39.098 КАЛИЙ	Ca 40.078 КАЛЬЦИЙ	Sc 44.956 СКАНДИЙ	Ti 47.88 ТИТАН	V 50.942 ВАНАДИЙ	Cr 51.996 ХРОМ	Mn 54.938 МАРГАНЕЦ	Fe 55.845 ЖЕЛЕЗО	Co 58.933 КОБАЛЬТ	Ni 58.69 НИККЕЛЬ							Kr 83.8 КРИПТОН		
	5	Cu 63.546 МЕДЬ	Zn 65.38 ЦИНК	Ga 69.723 ГАЛЛИЙ	Ge 72.63 ГЕРМАНИЙ	As 74.922 АРСЕН	Se 78.96 СЕРЕН	Br 79.904 БРОМ											Xe 131.29 КСЕНОН	
5	6	Rb 85.468 РУБИДИЙ	Sr 87.62 СТРОНЦИЙ	Y 88.906 ИТРИЙ	Zr 91.224 ЦИРКОНИЙ	Nb 92.906 НИОБИЙ	Mo 95.94 МОЛИБДЕН	Tc 98 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 101.07 РУТИЛИЙ	Rh 102.905 РОДИЙ	Pd 106.42 ПАЛЛАДИЙ							Xe 131.29 КСЕНОН		
	7	Ag 107.868 СЕРЕБРО	Cd 112.411 КАДМИЙ	In 114.818 ИНДИЙ	Sn 118.710 ОСНОВИЙ	Sb 121.757 СУРЬМА	Te 127.6 ТЕЛЛУР	I 126.905 ИОД											Xe 131.29 КСЕНОН	
6	8	Cs 132.905 ЦЕЗИЙ	Ba 137.327 БАРИЙ	La-Lu ЛАНТАНОИДЫ	Hf 178.49 ГАФНИЙ	Ta 180.948 ТАНТАЛ	W 183.84 ВОЛЬФРАМ	Re 186.207 РЕЙСКИЙ	Os 190.2 ОСМИЙ	Ir 192.22 ИРИДИЙ	Pt 195.08 ПЛАТИНА								Rn 222 РАДОН	
	9	Au 196.967 ЗОЛОТО	Hg 200.59 РУТУТЬ	Tl 204.37 ТАЛЛИЙ	Pb 207.19 СВИНЦ	Bi 208.98 ВИСМУТ	Po 209 ПОЛОНИЙ	At 210 АСТАТ											Rn 222 РАДОН	
7	10	Fr 223 ФРАНЦИЙ	Ra 226 РАДИЙ	Ac-Lr АКТИНОИДЫ	Rf 261 РЕЙСКИЙ	Db 262 ДУБИЙ	Sg 263 СВЯТОСЛАВ	Bh 264 БОРНИЙ	Hn 265 ХАННИЙ	Mt 266 МЕРТТЕРИЙ										
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄											
ЛЕТУЧЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR												



Д.И. Менделеев
1834–1907



- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

ЛАНТАНОИДЫ

57 La ЛАНТАН	58 Ce ЦЕРИЙ	59 Pr ПРАКДИЙ	60 Nd НЕОДИМ	61 Pm ПРОМЕТИЙ	62 Sm САМАРИЙ	63 Eu ЕВРОПИЙ	64 Gd ГАДОЛИНИЙ	65 Tb ТЕРБИЙ	66 Dy ДИСПРОЗИЙ	67 Ho ГОЛЬМИЙ	68 Er ЕРБИЙ	69 Tm ТУЛЬМИЙ	70 Yb ИТТЕРБИЙ	71 Lu ЛУЦИЙ
-----------------	----------------	------------------	-----------------	-------------------	------------------	------------------	--------------------	-----------------	--------------------	------------------	----------------	------------------	-------------------	----------------

АКТИНОИДЫ

89 Ac АКТИНИЙ	90 Th ТОРИЙ	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ	92 U УРАН	93 Np НЕПТУНИЙ	94 Pu ПУЛТОНИЙ	95 Am АМЕРИЦИЙ	96 Cm КУРЧИЙ	97 Bk БЕРКЛИЙ	98 Cf КАЛИФОРНИЙ	99 Es ЭЙЗЕНСТАДТ	100 Fm ФЕРМИЙ	101 Md МОНТЕМАДЖИ	102 No НОБЕЛИЙ	103 Lr ЛОРЕНЦИЙ
------------------	----------------	----------------------	--------------	-------------------	-------------------	-------------------	-----------------	------------------	---------------------	---------------------	------------------	----------------------	-------------------	--------------------

Водород

H – самый распространенный элемент Вселенной,
5 место по распространенности на Земле.
Вода, минералы, все живые существа.

Положение в ПС

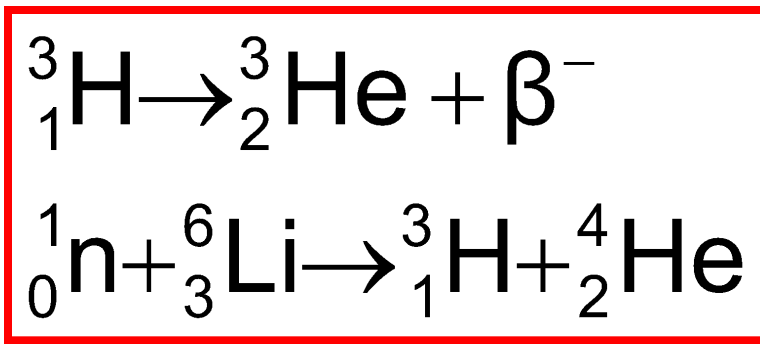
H: $1s^1$, I группа или VII группа???

I группа: один валентный электрон,
образует H^+ . (Li^+ , Na^+ ...)

VII группа: H^- - гидрид ион (X^-), H_2 (X_2)
(F^- , Cl^-) (F_2 , Cl_2)

Изотопы водорода

^1H – протий; ^2H (D) – дейтерий (0,011%);
 ^3H (T) – тритий (радиоактивный изотоп, $t_{1/2} = 12,4$
года)



(производство трития для термоядерного оружия)
 ${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n} + 17,6 \text{ МэВ.}$

T(кипения) для H₂ = -252,8°C

T(кипения) для D₂ = -249,7°C

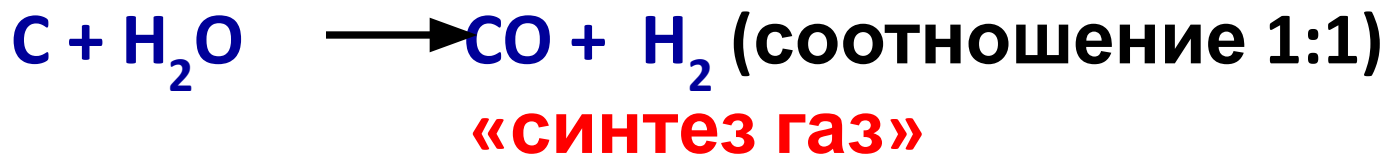
	H₂O	D₂O
T_{пл}	0°C	3,8°C
T_{кип}	100,0°C	101,4°C
K_w	1*10⁻¹⁴	0,2*10⁻¹⁴
Плотность г/см³	0,9982	1,1056

Получение диводорода

1. **Каталитическая** конверсия метана водяным паром (1000°C)



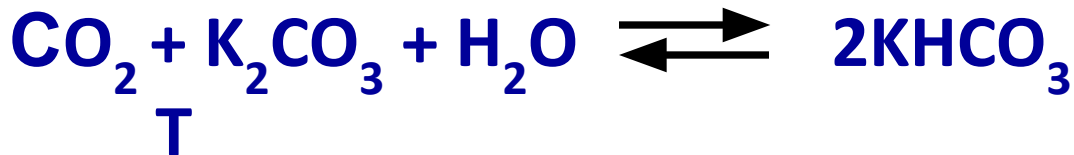
2. Газификация угля (1000°C)



Для увеличения доли диводорода:



Разделение газовой смеси:

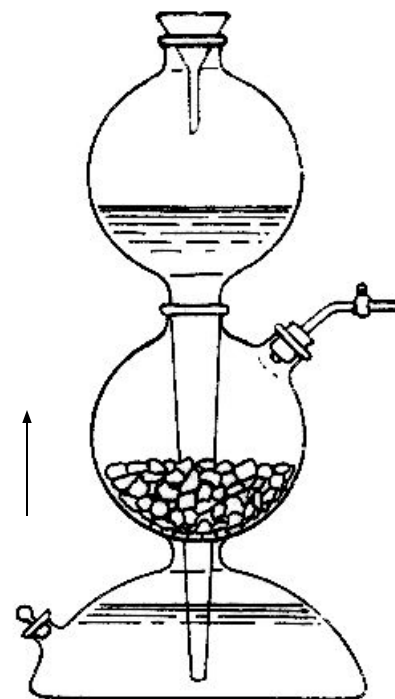
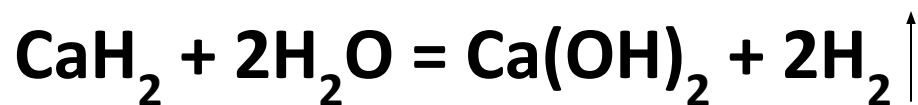
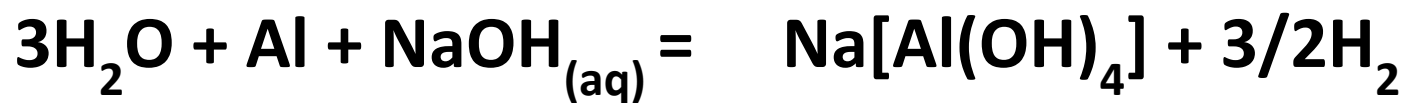
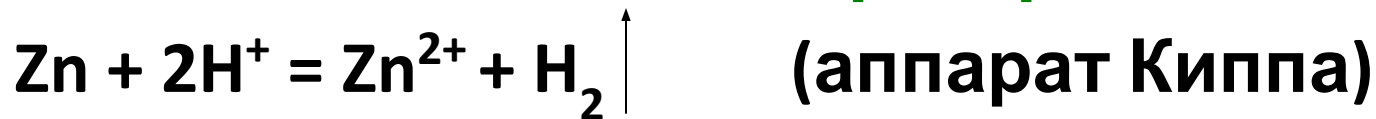


Получение диводорода

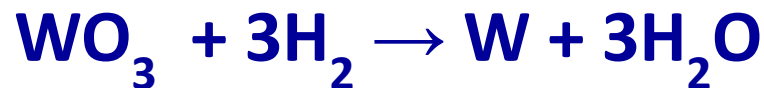
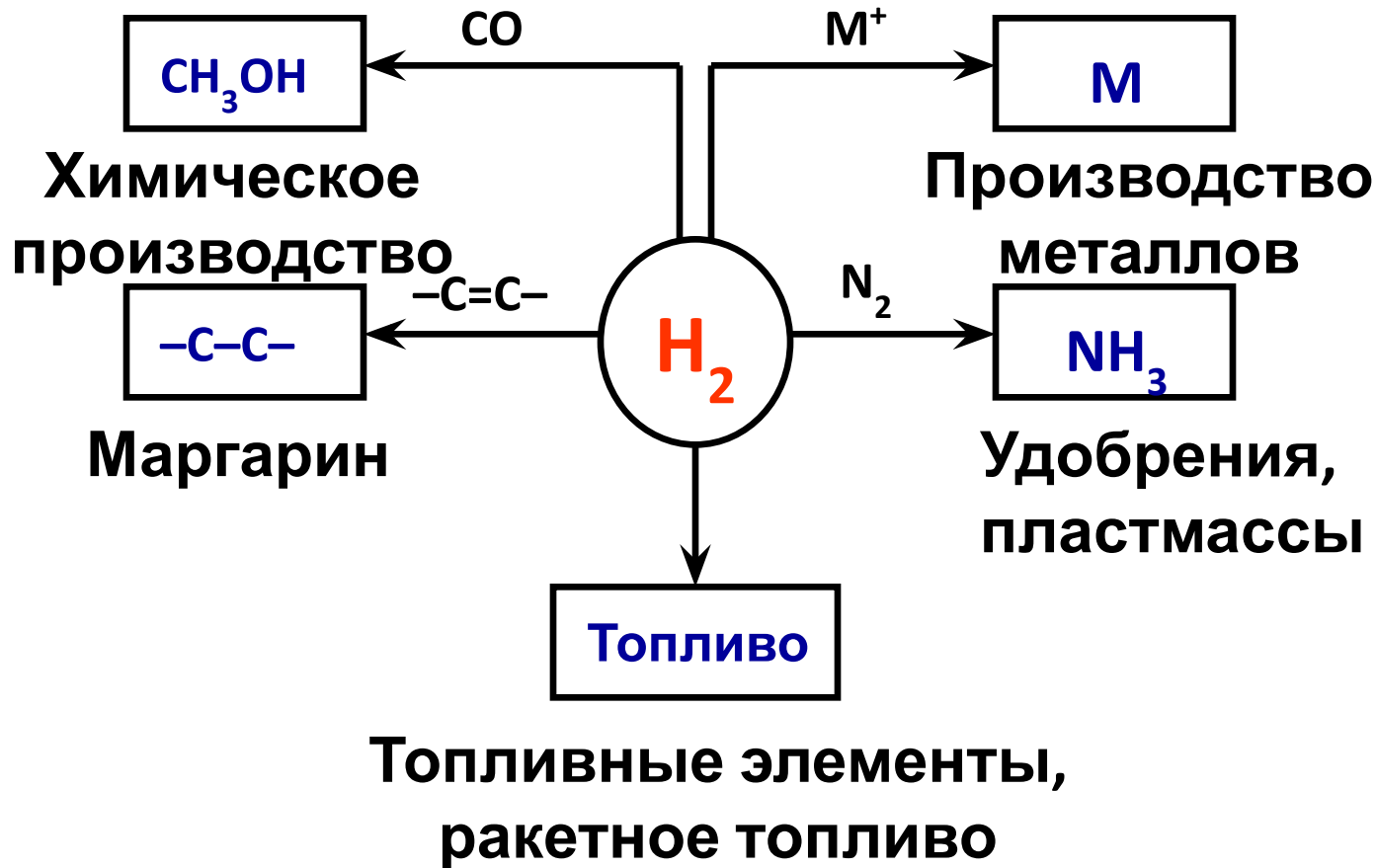
3. Электролиз воды (электролит H_2SO_4 , NaOH , Na_2SO_4)



В лаборатории:



Применение диводорода



СИНТЕЗ-ГАЗ (сигаз), смесь газов, главными компонентами которой являются CO и H₂; используется для синтеза разных химических соединений. Термин «**синтез газ**» исторически связан с синтезом Фишера- Тропша (1923), когда исходный для него газ получали газификацией кокса. В 60-80-х гг. (прошлого века) сырьевая база и структура использования «**синтез газа**» изменились. В настоящее время «**синтез газ**» производят конверсией природного газа, либо нефтепродуктов и лишь в небольших масштабах химической переработкой древесины, а также газификацией углей.

В 1926 году была опубликована работа Ф. Фишера и Г. Тропша "О прямом синтезе нефтяных углеводородов при обыкновенном давлении", в которой сообщалось, что при восстановлении водородом монооксида углерода при атмосферном давлении в присутствии различных катализаторов (железо – оксид цинка или кобальт – оксид хрома) при 270°С получаются жидкие и даже твердые гомологи метана.

Водородная энергетика

Основной вид топлива – диводород, получаемый из воды (электролиз воды или фотохимическое разложение воды в присутствии солнечного света и катализаторов типа TiO_2).

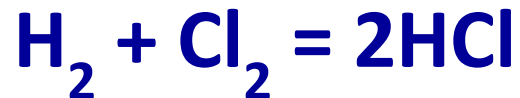


Вода не вызывает парниковый эффект (глобальное потепление)

Основные типы соединений

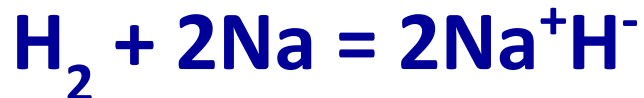
Степень окисления	Электронная конфигу.	Примеры	Ох/red свойства
0	$\text{H}, 1s^1$	H_2, H	Восстановитель, редко окислитель
+1	H^+	$\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{KOH}$	Только окислитель
-1	$\text{H}^-, 1s^2$	$\text{NaH}, \text{CaH}_2, \text{NaBH}_4$	Сильный восстановитель

H₂ восстановитель



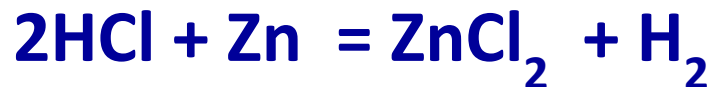
Цепной радикальный механизм, быстро (со взрывом)

H₂ окислитель (не характерно)

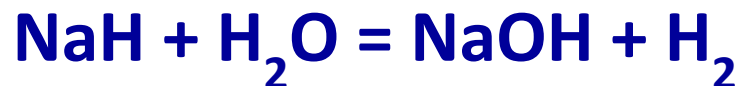


(ионное соединение)

H⁺ только окислитель



H⁻ сильный восстановитель



Способность к комплексообразованию

H⁺ акцептор электронной пары – H₃O⁺, NH₄⁺

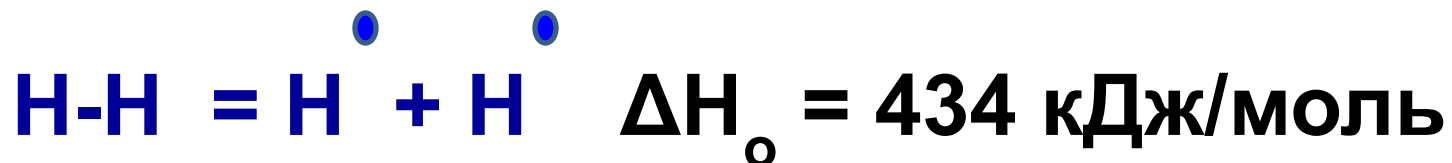
H⁻ донор электронной пары – [BH₄]⁻, [AlH₄]⁻

(алюмогидрид лития LiAlH₄)

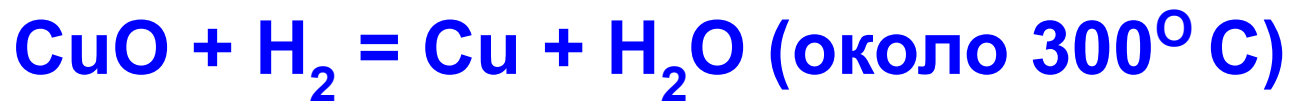
Реакции диводорода

Низкая реакционная способность H_2

Гомолитический разрыв связи Н-Н:



Для активации требуется высокая температура или другие факторы.



Молекулярные соединения

Электронодостаточные молекулярные соединения – все валентные электроны центрального атома участвуют в образовании связей.

(двухцентровые-2e)-связи.

Характерны для IV группы ПС.

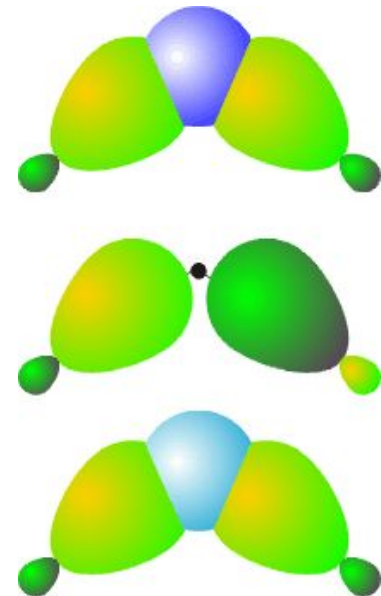
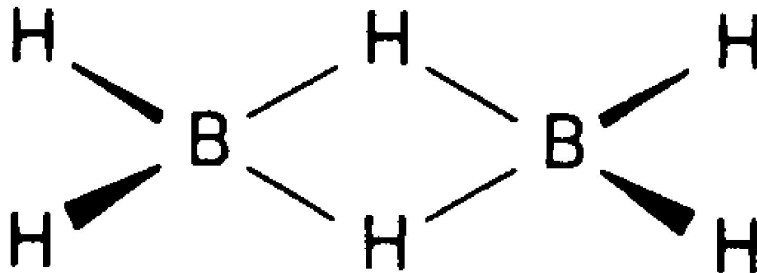
CH_4 , C_2H_6 , SiH_4 (силан), GeH_4 (герман)

Молекулярные соединения

Электронодефицитные молекулярные соединения. (трехцентровые-2e)-связи.

Характерны для III группы ПС. (В и Al)

B_2H_6 – диборан ($3 \times 2 + 6 = 12$ валентных электронов, а связей 8!)

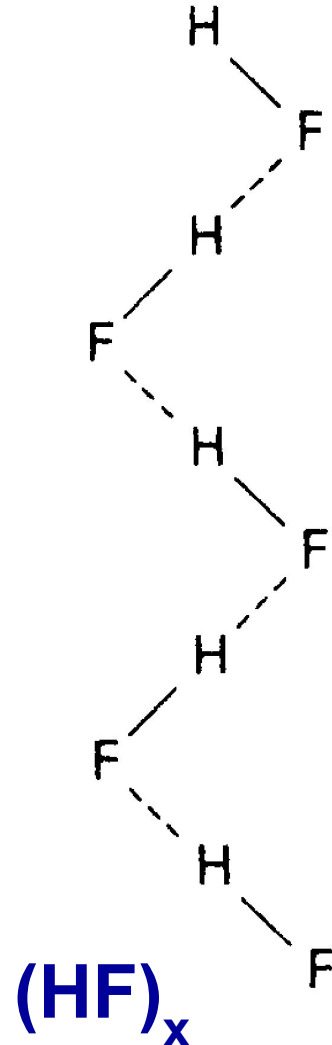


Молекулярные соединения

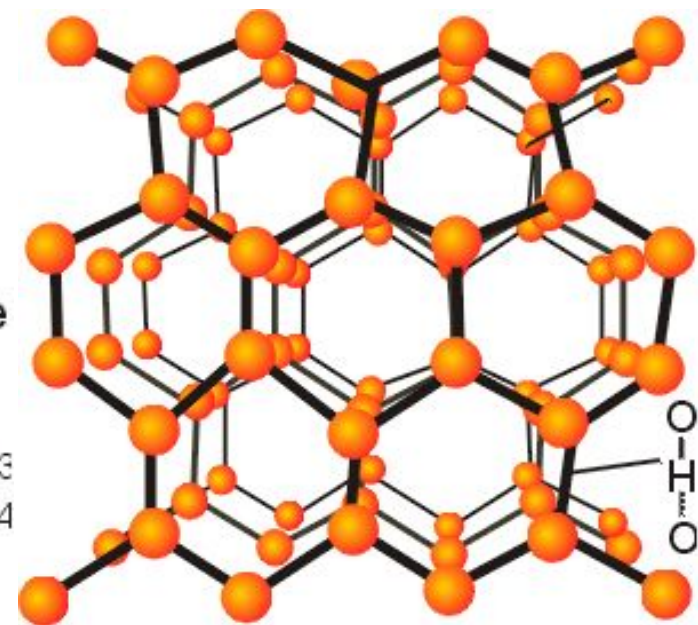
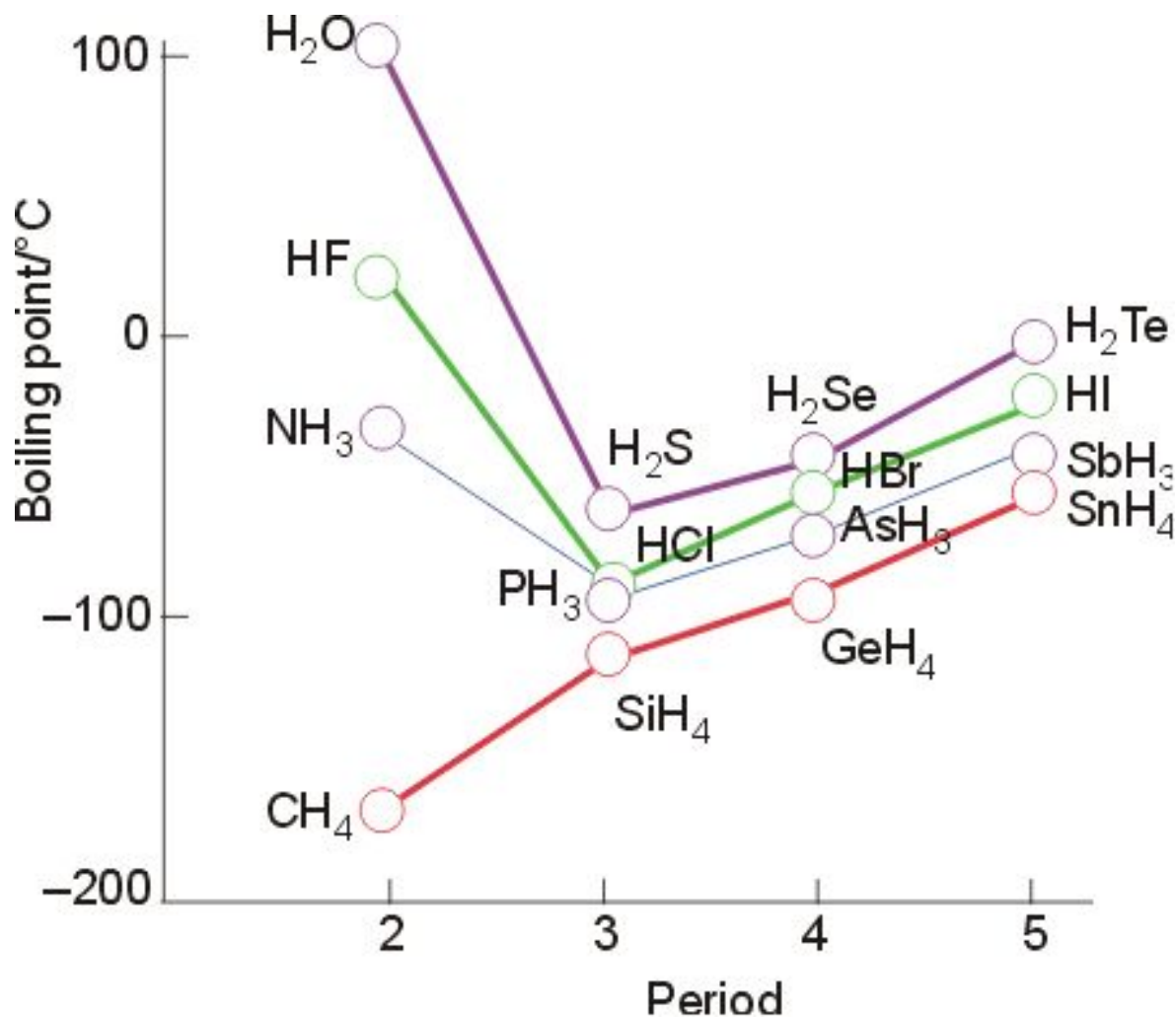
Электроноизбыточные соединения – есть свободные электронные пары. Характерны для элементов V, VI и VII групп ПС.



Важное свойство электроноизбыточных соединений водорода – способность образовывать **водородные связи** (уникальное сочетание неподеленных электронных пар и δ^+ на атомах водорода).



Молекулярные соединения



$(\text{H}_2\text{O})_x$ - лед

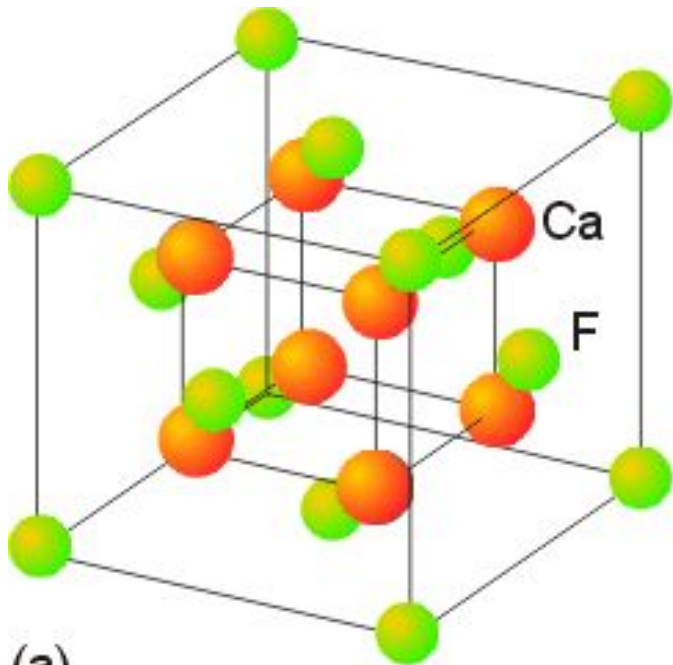
Сравнение водородной и ковалентной связей

	Водородная связь (кДж/моль)		Ковалентная связь (кДж/моль)
$\text{NH}_2\text{-H}\dots\text{NH}_3$	17	N-H	386
$\text{HO-H}\dots\text{OH}_2$	22	O-H	464
F-H...F-H	29	F-H	565
$[\text{F}\dots\text{H}\dots\text{F}]^-$	165 (!)	F-H	565

Металлоподобные гидриды

Хорошо проводят электрический ток и имеют переменный состав.

Пример: при 550°C цирконий образует гидриды состава от $ZrH_{1,30}$ до $ZrH_{1,75}$



флюорит, CaF₂

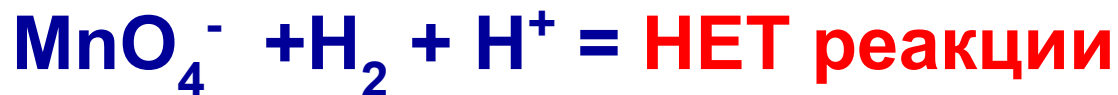
Атомарный водород «Н»

Гораздо более реакционноспособен, чем H_2

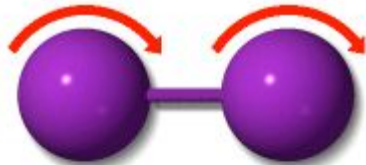
Получение

- 1) Из диводорода в электрическом разряде
- 2) Водород в момент выделения

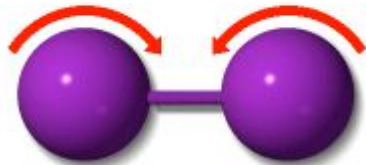
В водных растворах:



Орто- и параводород



Orthohydrogen



Parahydrogen



$T = 20^{\circ}\text{C}$; 25% пара- H_2 (газ)

$T = -253^{\circ}\text{C}$; 99,8% пара- H_2 (жидкость)

Орто- и параводород

Процесс орто-пара конверсии является экзотермическим. При температуре кипения водорода $T = 20,4 \text{ К}$ удельная теплота конверсии составляет 525 кДж на 1 кг нормального водорода и превышает теплоту испарения, равную 447 кДж/кг.

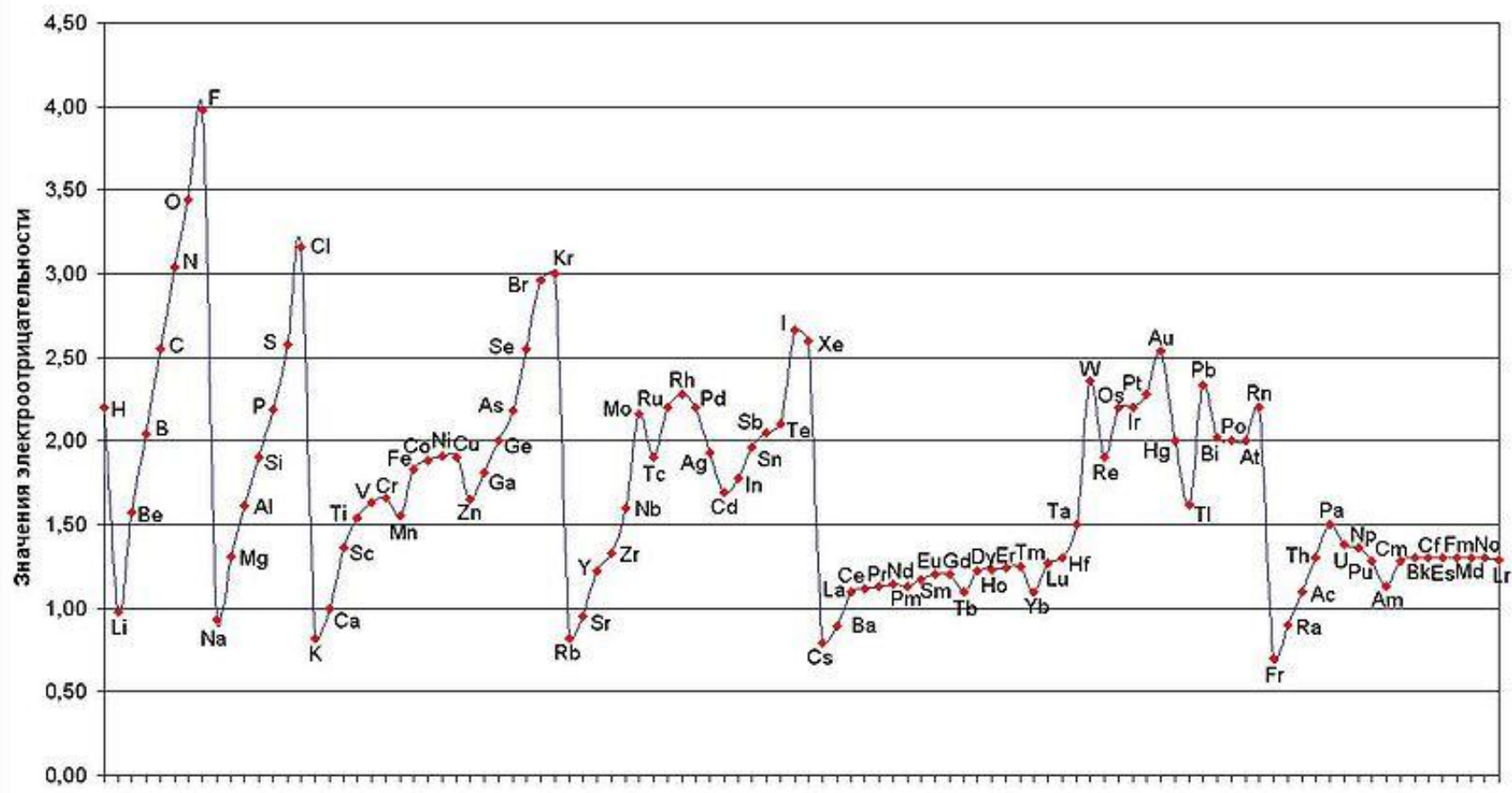
**Технология получения пара- H_2
Катализатор активированный уголь
(чл.-корр. РАН Р.А. Буянов)**

VII группа периодической системы

Общая характеристика

Свойство	Главная подгруппа	Побочная подгруппа
Внешние электроны	F, Cl, Br, J, At nS^2nP^5	Mn, Tc, Re $(n-1)d^5nS^2$
Электроотрицательность	F 3,16 Cl 2,96 Br 2,66 J 2,2 At 3,98	Mn 1,55 Tc 1,9 Re 1,9
Простые вещества	Неметаллы	Металлы
Высшая степень окисления	7+ (кроме фтора) $\text{Э}_2\text{O}_7$, HClO_4 , KClO_4	7+ M_2O_7 , HReO_4 , KMnO_4
Низшая степень окисления	1- НЭ	Не характерна

Электроотрицательность (χ) — фундаментальное химическое свойство атома, количественная характеристика способности атома в молекуле притягивать к себе общие электронные пары.



ГАЛОГЕНЫ

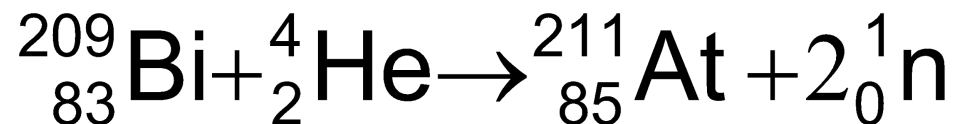
Распространенность в природе

- $F > Cl > Br > J \gg At$ ($\tau_{1/2} (^{210}At) = 8,1$ часа)

- CaF_2 – плавиковый шпат (флюорит)
- $NaCl$ – галит, $KCl \cdot NaCl$ – сильвинит, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - карналлит, $NaBr$, NaJ – месторождения и природные воды
- $NaJO_3$ – в месторождениях нитратов щелочных металлов

Открытие элементов

- F_2 - открыт в 1886 г., Муассан (Франция)
- Cl_2 - открыт в 1774 г. Шееле (Швеция)
- Br_2 – открыт в 1825 г., Левиг (Германия) или Ж. Балар (Франция) в 1826 г.
- J_2 – открыт в 1811 г., Куртуа (Франция) – фабрикант производства мыла и соды; название дал Гей-Люссак в 1813 г.
- At – открыт в 1940 г. Д. Корсон, К. Мак-Кензи и Э. Сегре (США); получен в циклотроне по ядерной реакции при бомбардировке Bi мишени α -частицами



МУАССАН (Moissan), Анри

28 сентября 1852 г. – 20 февраля 1907 г.

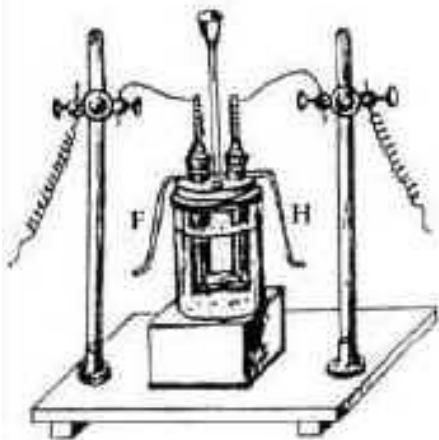
В 1906 г. Муассану была присуждена Нобелевская премия по химии «за большой объем проделанных им исследований, за получение элемента фтора и введение в лабораторную и промышленную практику электрической печи, названной его именем».



Поскольку фтор и его соединения высокотоксичны, они серьезно подрывали здоровье исследователей. Позднее Муассан так отозвался об этом периоде: «Фтор отнял у меня 10 лет жизни».



Нобелевский диплом **Муассана**



Происхождение названий

F – греческое *фторос* – разрушение, гибель

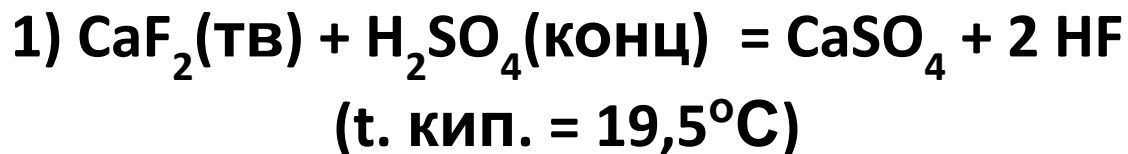
Cl – греческое *хлорос* – желто-зеленый

Br - греческое *бромос* – зловонный

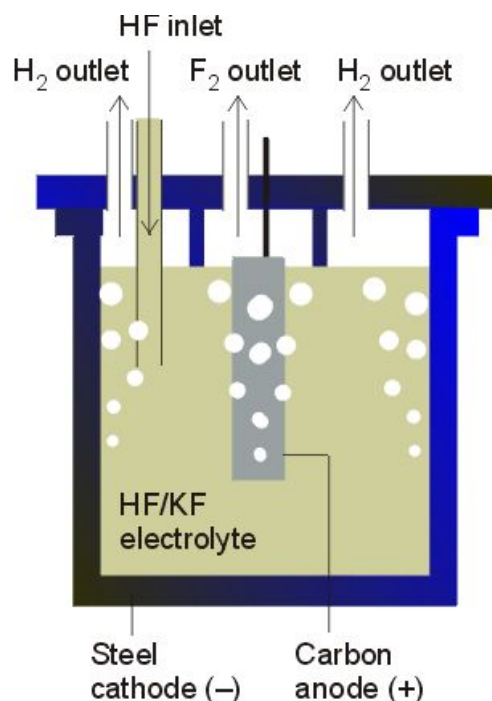
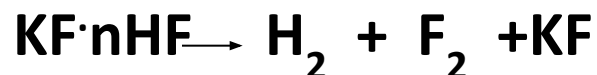
J – греческое *иозедес* – темно-синий

At – греческое *астатос* – неустойчивый

Получение F_2



Электролиз расплава кислой соли:



**Ni и сплав Ni + Mo (монель),
политетрафторэтилен**



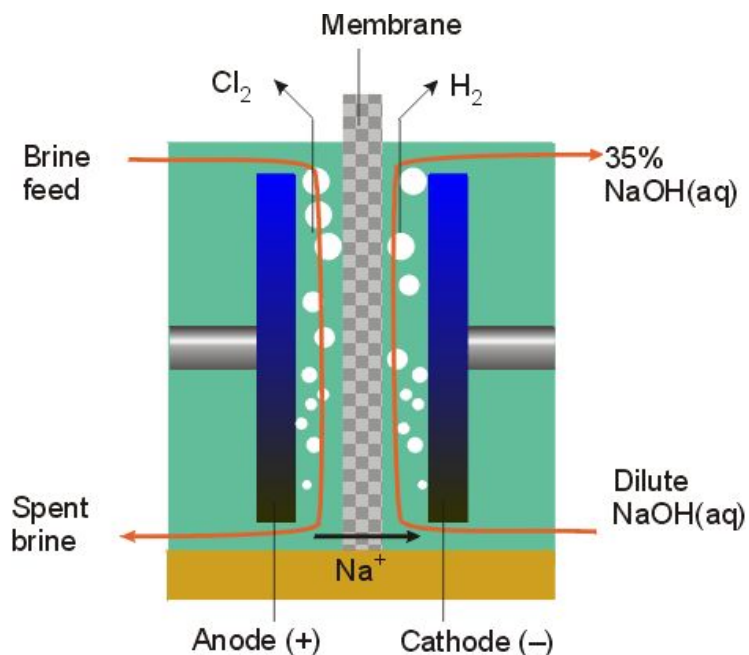
Получение Cl_2

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Расплав: $\text{NaCl} = \text{Na} + 1/2\text{Cl}_2$

Рассол: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$ (анод)

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



Анод покрывают RuO_2 ,
чтобы не происходило
окисление воды

Лабораторные способы получения Cl_2

Взаимодействие конц. HCl с различными окислителями: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($t^\circ\text{C}$), MnO_2 ($t^\circ\text{C}$), KClO_3 , PbO_2 .

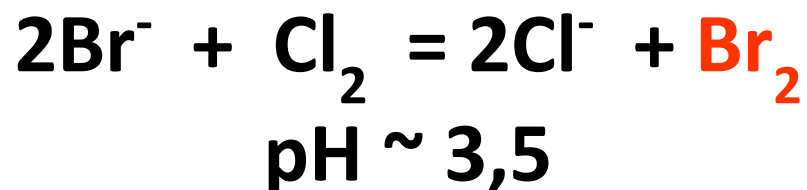


Ох Red



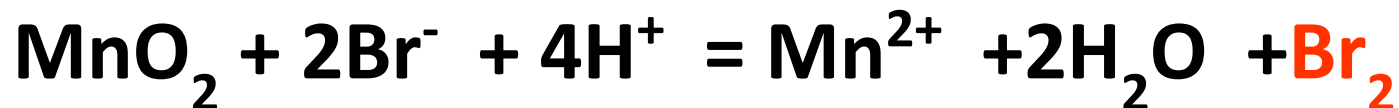
Получение Br₂

- **Промышленный** – хлорирование рассолов, содержащих Br⁻ (морская вода и вода некоторых озер)



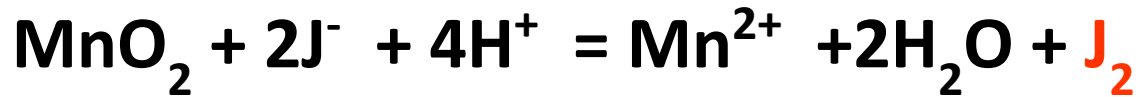
t кипения = 58,8°C (отгоняют потоком воздуха)

- **Лабораторный способ** (редко)



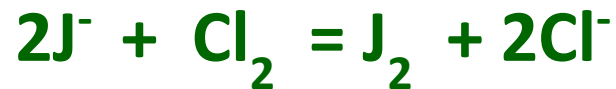
Получение J₂

- Лабораторный способ (редко)

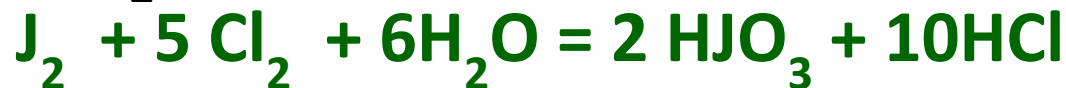


(J₂ возгоняют)

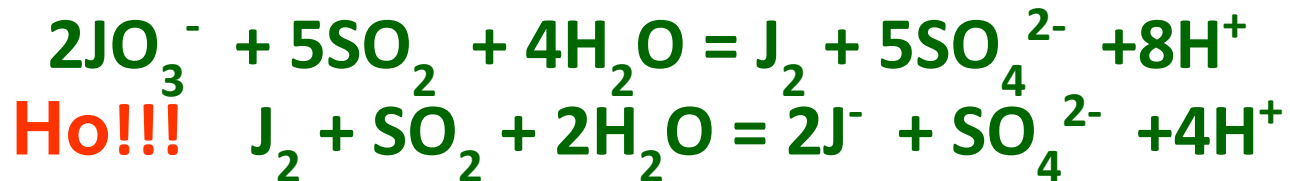
- Промышленный – хлорирование растворов, содержащих J⁻



- Избыток Cl₂:



- Иодаты осторожно восстанавливают:



Галеноводороды HX

В газовой фазе: $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$ (полярная ковалентная связь)

Дипольный момент: $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$

(Д) 1.91 1.04 0.79 0.38

В водных растворах:

HF – слабая ($K_a = 7,2 \cdot 10^{-5}$)

HCl, HBr, и HI (сильные кислоты)

Нивелирующее влияние воды на кислотные свойства.

Степень диссоциации α в 0,1M растворе (18°C):

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

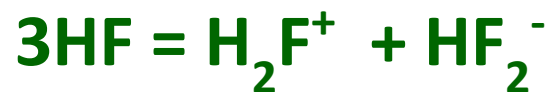
Особенности HF

HF (жидкий) – сильная кислота

HF (газ) - сильная кислота

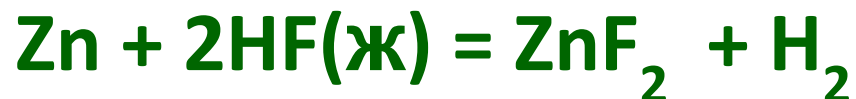
HF (в воде) - слабая кислота

Самоионизация жидкого HF



Прочная водородная связь 165 кДж/моль,
энергия ков. связи H-F равна 565 кДж/моль.

Жидкий HF – растворитель, реагирует с металлами (если не образуется прочная защитная пленка AlF_3 , MgF_2 , NiF_2)



Получение НХ

А) Синтез из простых веществ



Для увеличения выхода надо снижать T , но это снижает скорость реакции

HF – Реакция идет со взрывом

Степень диссоциации НХ при 1000°C, 1 атм:

НСI – 0,014% (можно использовать)

НВr- 0,5%

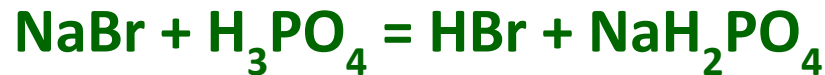
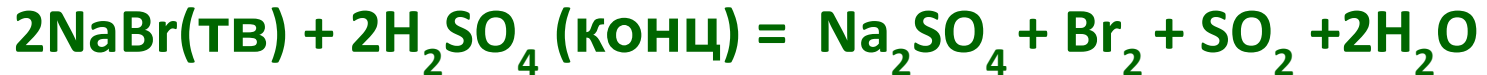
НI – 33%

Получение НХ

Б) Из солей реакцией ионного обмена

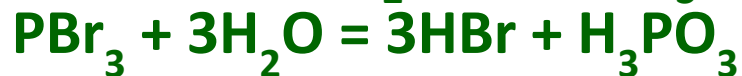


Но!!!!



Аналогично получают НJ

В) Гидролиз галогенидов неметаллов



Ох/red свойства НХ

НХ	Окислитель
HF	Окисление только на аноде!
HCl	+ MnO_4^-, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_2, ClO_3^-, PbO_2, F_2
HBr	++ Cl_2, H_2SO_4 (конц.)
HJ	+++ Br_2, H_2O_2, HNO_3, Fe^{3+}, Cu^{2+}

Галогениды металлов – твердые в-ва,
ионные кристаллы, как правило,
растворимы в воде.

Не растворимы в воде: AgX , PbX_2 , Hg_2X_2 ,
 CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

Фториды почти все не растворимы, за
исключением MF (M - щелочной металл),
 AgF , NH_4F

Галогениды неметаллов

Газы: BF_3 , SiF_4 , PF_3 , PF_5

Жидкие: BCl_3 , SiCl_4 , PCl_3 , POCl_3

Твердые: BJ_3 , PCl_5

