

# 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»



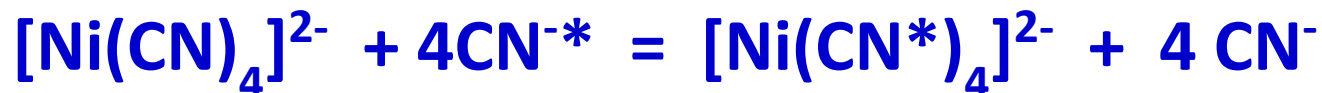
$t_{1/2}$  – время полуреакции

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

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

## Инертные и лабильные комплексы

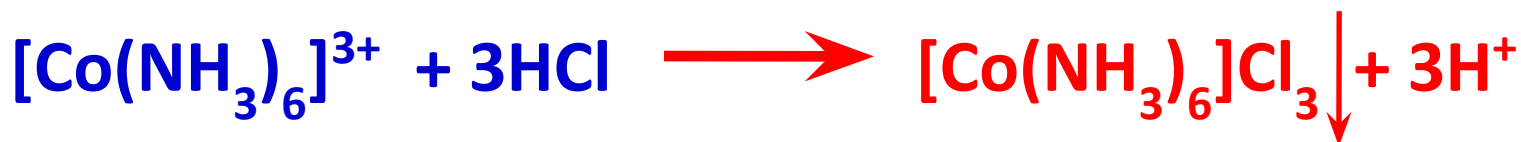
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   $\beta_4 = 10^{22}$ , термодинамически очень стабилен:  
 $C_{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}} = C_{\text{CN}^-} = 1$  моль/литр  $\longrightarrow$   $C_{\text{Ni}^{2+}} = 10^{-22}$  моль/литр



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.

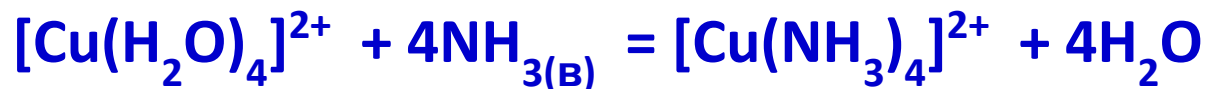


# Методы синтеза КС

- 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  $\text{CuSO}_4$  в воде с аммиаком (получение)

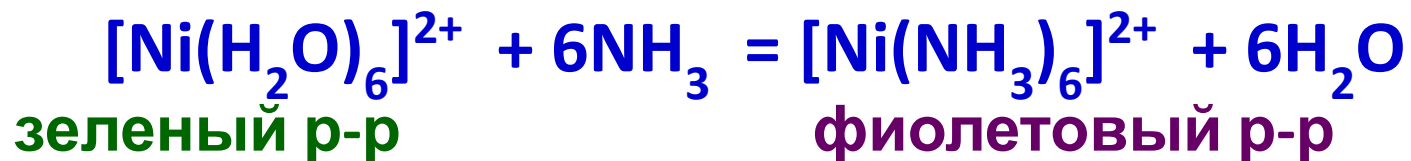


голубой р-р

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 $\text{NiCl}_2$ в воде с аммиаком (получение)



2. **Высаливание:** добавление  $\text{NH}_4\text{Cl}$  приводит к осаждению кристаллов  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (выделение в твердую фазу)

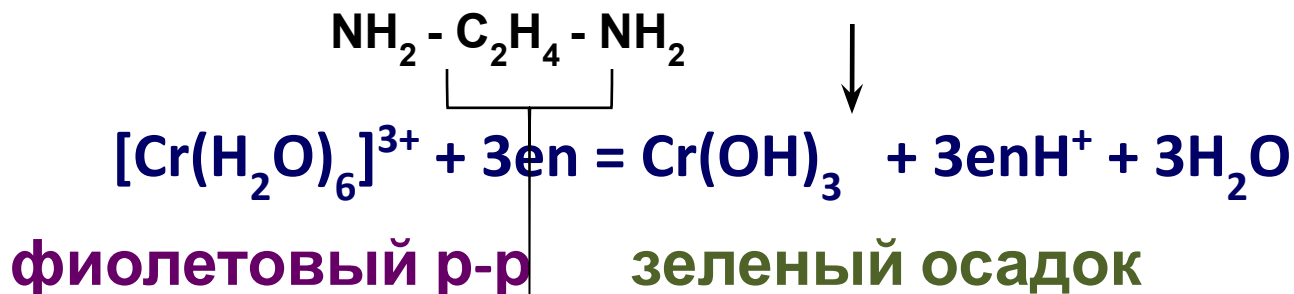
---



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!

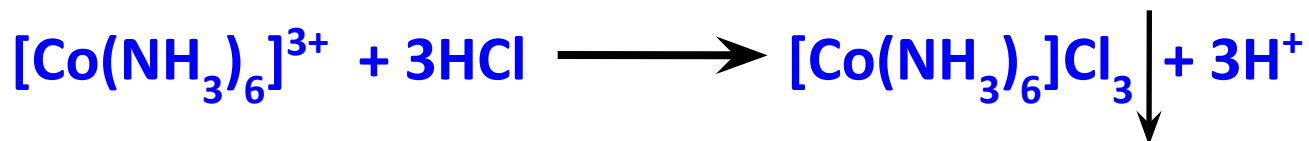
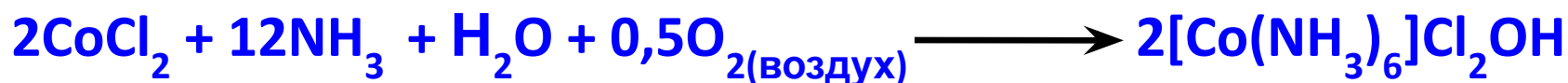


Реакция в диэтиловом эфире приводит к получению комплекса.

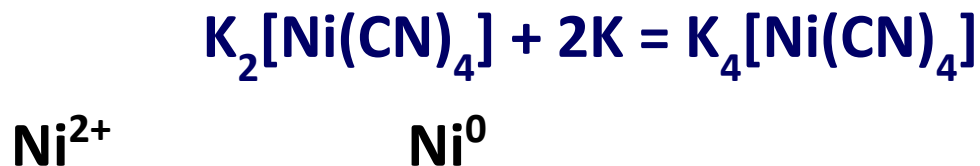


# Окислительно-восстановительные реакции в растворах

1. Комплексы  $\text{Co}^{3+}$  кинетически инертны, поэтому их часто получают окислением соответствующих комплексов  $\text{Co}^{2+}$ , 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 9.012 182(2)	Key: atomic number Symbol name standard atomic weight										13 5 B Boron 10.811(7)	14 6 C Carbon 12.011(7)(9)	15 7 N Nitrogen 14.007(2)	16 8 O Oxygen 15.999(4)(3)	17 9 F Fluorine 18.998 403(2)	10 Ne Neon 20.1797(6)
11 Na Sodium 22.989 770(2)	12 Mg Magnesium 24.305(8)											13 Al Aluminum 26.981 538(6)	14 Si Silicon 28.085(6)	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(9)	26 Fe Iron 55.845(2)	27 Co Cobalt 58.933 206(9)	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(5)	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 208.980 401(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(3)	69 Tm Thulium 168.930 21(2)	70 Yb Ytterbium 173.054(3)	71 Lu Lutetium 174.967(1)
89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.037 7(4)	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	<b>H</b> 1.008 ВОДОРОД																<b>He</b> 4.003 ГЕЛИЙ		
2	2	<b>Li</b> 6.941 ЛИТИЙ	<b>Be</b> 9.012 БЕРИЛЛИЙ	<b>B</b> 10.811 БОР	<b>C</b> 12.011 УГЛЕРОД	<b>N</b> 14.007 АЗОТ	<b>O</b> 15.999 КИСЛОРОД	<b>F</b> 18.998 ФТОР										<b>Ne</b> 20.179 НЕОН		
3	3	<b>Na</b> 22.990 НАТРИЙ	<b>Mg</b> 24.305 МАГНИЙ	<b>Al</b> 26.982 АЛЮМИНИЙ	<b>Si</b> 28.086 КРЕМНИЙ	<b>P</b> 30.974 ФОСФОР	<b>S</b> 32.064 СЕРА	<b>Cl</b> 35.453 ХЛОР										<b>Ar</b> 39.948 АРГОН		
4	4	<b>K</b> 39.098 КАЛИЙ	<b>Ca</b> 40.078 КАЛЬЦИЙ	<b>Sc</b> 44.956 СКАНДИЙ	<b>Ti</b> 47.867 ТИТАН	<b>V</b> 50.942 ВАНАДИЙ	<b>Cr</b> 51.996 ХРОМ	<b>Mn</b> 54.938 МАРГАНЕЦ	<b>Fe</b> 55.845 ЖЕЛЕЗО	<b>Co</b> 58.933 КОБАЛЬТ	<b>Ni</b> 58.693 НИККЕЛЬ							<b>Kr</b> 83.798 КРИПТОН		
	5	<b>Cu</b> 63.546 МЕДЬ	<b>Zn</b> 65.38 ЦИНК	<b>Ga</b> 69.723 ГАЛЛИЙ	<b>Ge</b> 72.630 ГЕРМАНИЙ	<b>As</b> 74.922 АРСЕН	<b>Se</b> 78.96 СЕРЕН	<b>Br</b> 79.904 БРОМ											<b>Xe</b> 131.29 КСЕНОН	
5	6	<b>Rb</b> 85.468 РУБИДИЙ	<b>Sr</b> 87.62 СТРОНЦИЙ	<b>Y</b> 88.906 ИТРИЙ	<b>Zr</b> 91.224 ЦИРКОНИЙ	<b>Nb</b> 92.906 НИОБИЙ	<b>Mo</b> 95.94 МОЛИБДЕН	<b>Tc</b> 98 ТЕХНЕЦИЙ	<b>Ru</b> 101.07 РУТИЛИЙ	<b>Rh</b> 101.07 РОДИЙ	<b>Pd</b> 106.42 ПАЛЛАДИЙ							<b>Xe</b> 131.29 КСЕНОН		
	7	<b>Ag</b> 107.868 СЕРЕБРО	<b>Cd</b> 112.411 КАДМИЙ	<b>In</b> 114.818 ИНДИЙ	<b>Sn</b> 118.710 ОСНОВИЙ	<b>Sb</b> 121.757 СУРЬМА	<b>Te</b> 127.6 ТЕЛЛУР	<b>I</b> 126.905 ИОД											<b>Xe</b> 131.29 КСЕНОН	
6	8	<b>Cs</b> 132.905 ЦЕЗИЙ	<b>Ba</b> 137.327 БАРИЙ	<b>La</b> 138.905 ЛАНТАНОИДЫ	<b>Hf</b> 178.49 ГАФНИЙ	<b>Ta</b> 180.948 ТАНТАЛ	<b>W</b> 183.84 ВОЛЬФРАМ	<b>Re</b> 186.207 РЕЙСКИЙ	<b>Os</b> 190.2 ОСМИЙ	<b>Ir</b> 192.22 ИРИДИЙ	<b>Pt</b> 195.08 ПЛАТИНА								<b>Rn</b> 222 РАДОН	
	9	<b>Au</b> 196.967 ЗОЛОТО	<b>Hg</b> 200.59 РУТУТЬ	<b>Tl</b> 204.37 ТАЛЛИЙ	<b>Pb</b> 207.19 СВИНЦ	<b>Bi</b> 208.98 ВЕНСКОТ	<b>Po</b> 209 ПОЛОНИЙ	<b>At</b> 210 АСТАТ											<b>Rn</b> 222 РАДОН	
7	10	<b>Fr</b> 223 ФРАНЦИЙ	<b>Ra</b> 226 РАДИЙ	<b>Ac</b> 227 АКТИНОИДЫ	<b>Rf</b> 261 РЕФЕРМОДИЙ	<b>Db</b> 262 ДУБИЙ	<b>Sg</b> 263 СИВЕРГИЙ	<b>Bh</b> 264 БОРНИЙ	<b>Hn</b> 265 ХАННИЙ	<b>Mt</b> 268 МЕТТЕРНИЙ										



Д.И. Менделеев  
1834–1907



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

## ЛАНТАНОИДЫ

57 La 138.905 ЛАНТАН	58 Ce 140.12 ЦЕРИЙ	59 Pr 140.908 ПРАЗЕОДИЙ	60 Nd 144.24 НЕОДИМ	61 Pm 145 ПРОМЕТИЙ	62 Sm 150.36 САМАРИЙ	63 Eu 151.96 ЕВРОПИЙ	64 Gd 157.25 ГАДОЛИНИЙ	65 Tb 158.925 ТЕРБИЙ	66 Dy 162.5 ДИСПРОЗИЙ	67 Ho 164.93 ГОЛЬМИЙ	68 Er 167.26 ЕРБИЙ	69 Tm 168.93 ТУЛЬМИЙ	70 Yb 173.05 ИТТЕРБИЙ	71 Lu 174.967 ЛУЦИЙ
----------------------------	--------------------------	-------------------------------	---------------------------	--------------------------	----------------------------	----------------------------	------------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------	--------------------------	----------------------------	-----------------------------	---------------------------

## АКТИНОИДЫ

89 Ac 227 АКТИНИЙ	90 Th 232.038 ТОРИЙ	91 Pa 231.036 ПРОТАКТИНИЙ	92 U 238.029 УРАН	93 Np 237.048 НЕПУТЧИЙ	94 Pu 244.064 ПУЛТОНИЙ	95 Am 243.061 АМЕРИЦИЙ	96 Cm 247 КУРИЙ	97 Bk 247 БЕРКЛИЙ	98 Cf 251 КАЛИФОРНИЙ	99 Es 252 ЭЙЗЕНСТАДТ	100 Fm 257 ФЕРМИЙ	101 Md 258 МЕНДЕЛЕВИЙ	102 No 259 НОБЕЛИЙ	103 Lr 260 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???

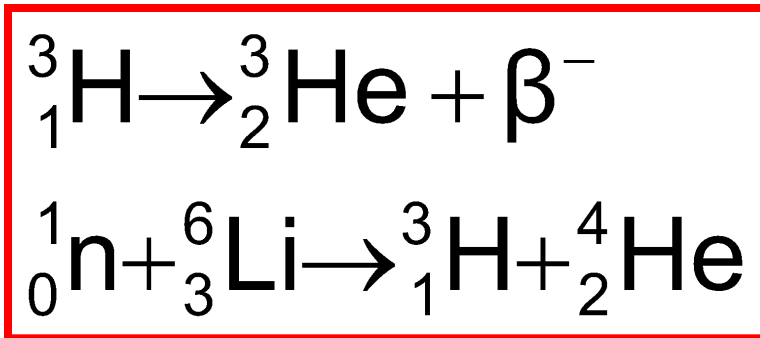
I группа: один валентный электрон,  
образует  $H^+$ . ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ...)

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



# Изотопы водорода

$^1\text{H}$  – протий;  $^2\text{H}$  (D) – дейтерий (0,011%);  
 $^3\text{H}$  (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 H<sub>2</sub> = -252,8°C**

**T(кипения) для D<sub>2</sub> = -249,7°C**

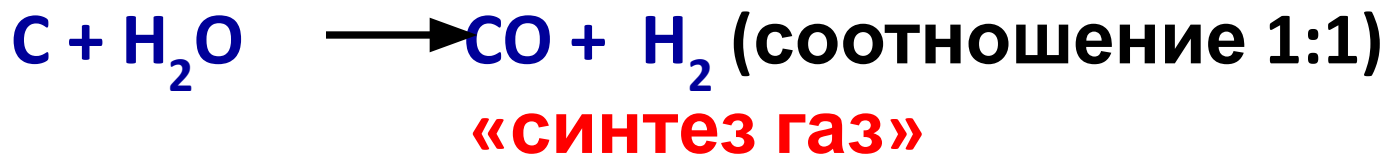
	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>D<sub>2</sub>O</b>
<b>T<sub>пл</sub></b>	<b>0°C</b>	<b>3,8°C</b>
<b>T<sub>кип</sub></b>	<b>100,0°C</b>	<b>101,4°C</b>
<b>K<sub>w</sub></b>	<b>1*10<sup>-14</sup></b>	<b>0,2*10<sup>-14</sup></b>
<b>Плотность г/см<sup>3</sup></b>	<b>0,9982</b>	<b>1,1056</b>

# Получение диводорода

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



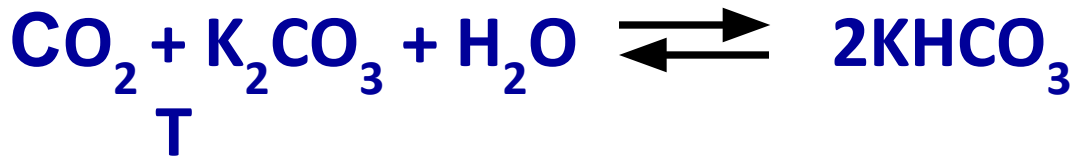
2. Газификация угля (1000°C)



Для увеличения доли диводорода:



Разделение газовой смеси:

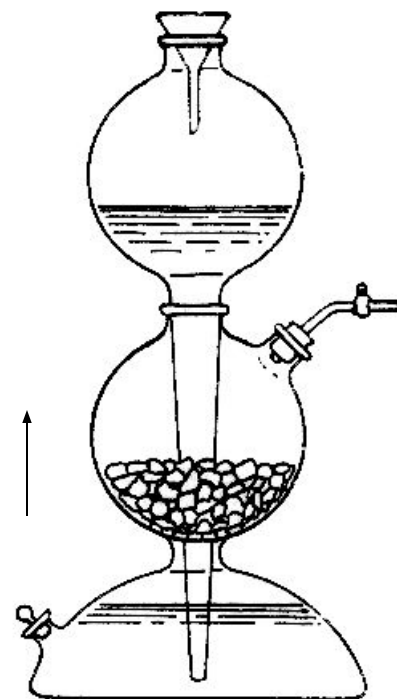
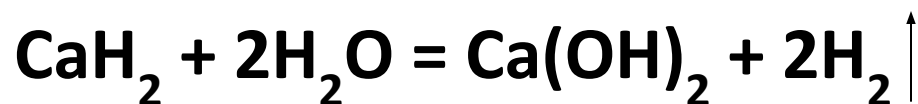
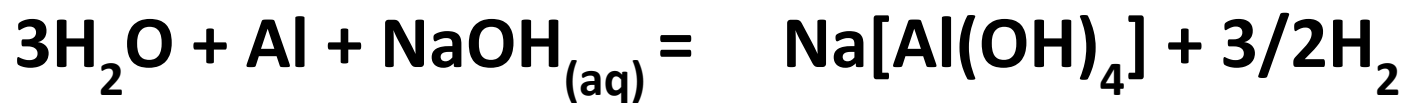
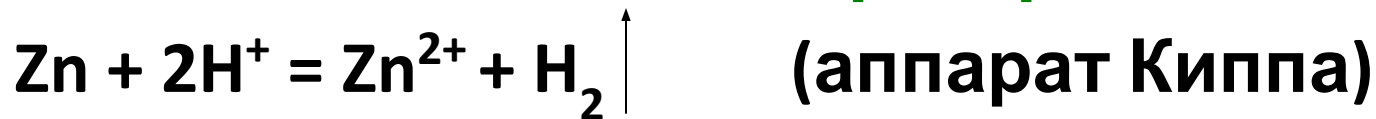


# Получение диводорода

## 3. Электролиз воды (электролит $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{NaOH}$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

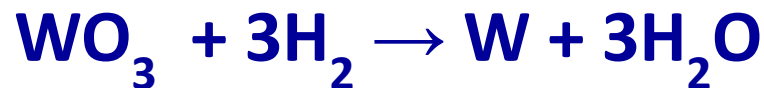
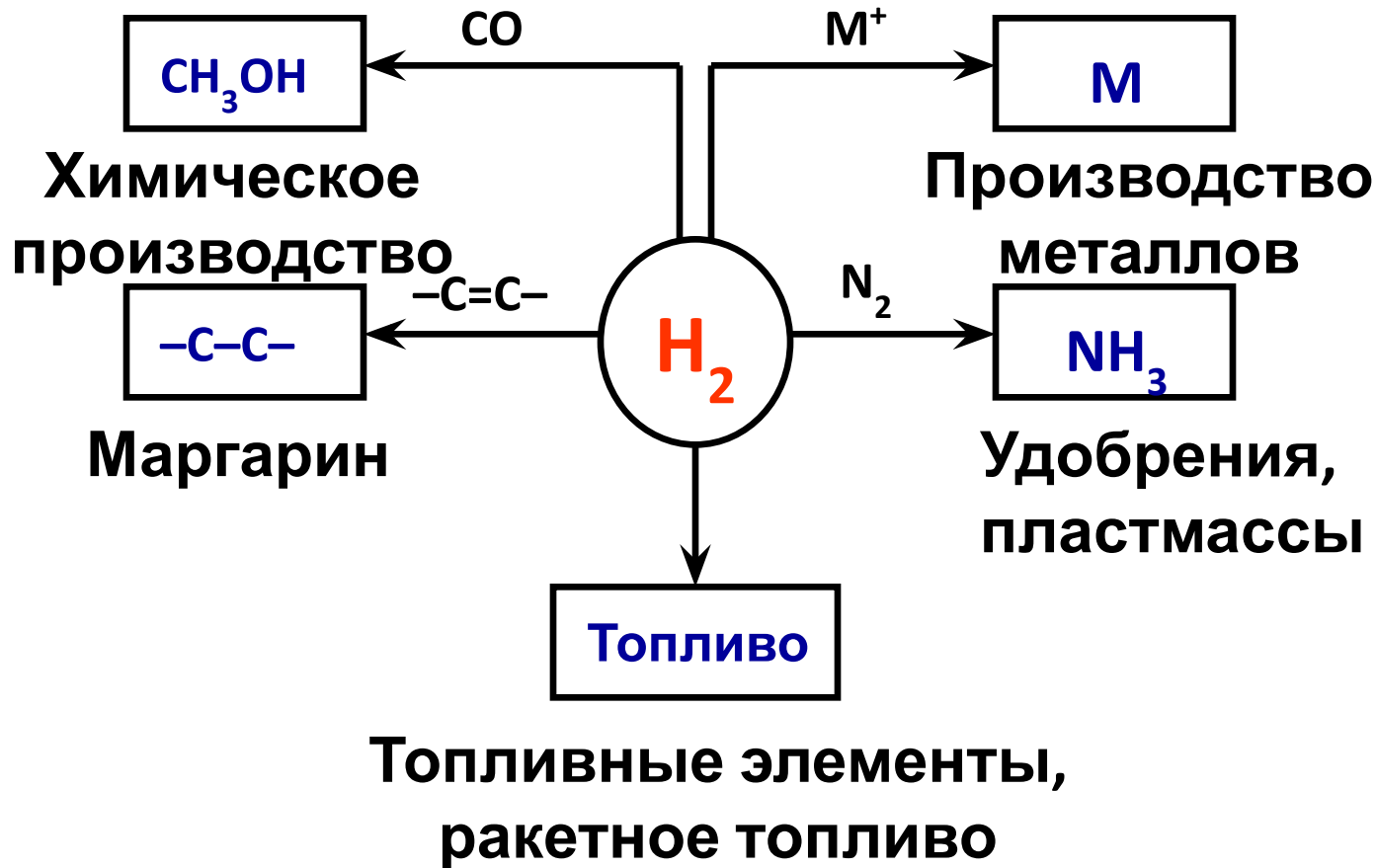


В лаборатории:





# Применение диводорода



**СИНТЕЗ-ГАЗ** (сигаз), смесь газов, главными компонентами которой являются CO и H<sub>2</sub>; 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  $\text{TiO}_2$ ).

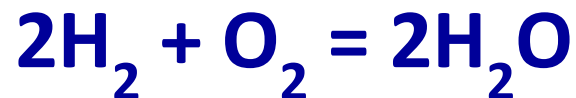
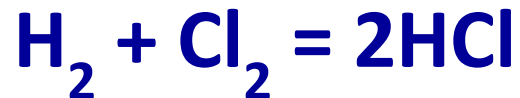


Вода не вызывает парниковый эффект (глобальное потепление)

# Основные типы соединений

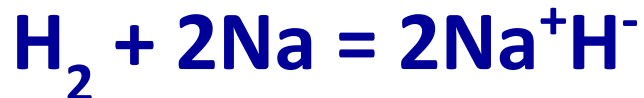
Степень окисления	Электронная конфиг.	Примеры	Ох/red свойства
0	$\text{H}, 1s^1$	$\text{H}_2, \text{H}$	Восстановитель, редко окислитель
+1	$\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{KOH}$	Только окислитель
-1	$\text{H}^-, 1s^2$	$\text{NaN}, \text{CaH}_2, \text{NaNH}_4$	Сильный восстановитель

# **H<sub>2</sub> восстановитель**



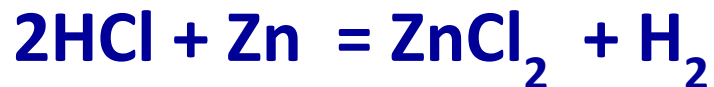
**Цепной радикальный механизм, быстро (со взрывом)**

**H<sub>2</sub> окислитель (не характерно)**



**(ионное соединение)**

## **H<sup>+</sup> только окислитель**



## **H<sup>-</sup> сильный восстановитель**



## **Способность к комплексообразованию**

H<sup>+</sup> акцептор электронной пары – H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

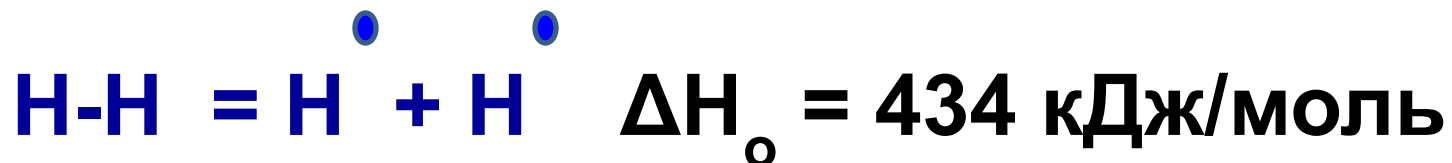
H<sup>-</sup> донор электронной пары – [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [AlH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

(алюмогидрид лития LiAlH<sub>4</sub>)

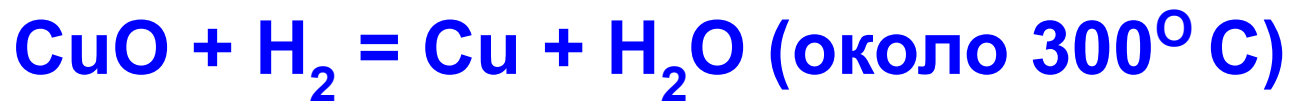
# Реакции диводорода

Низкая реакционная способность  $\text{H}_2$

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.

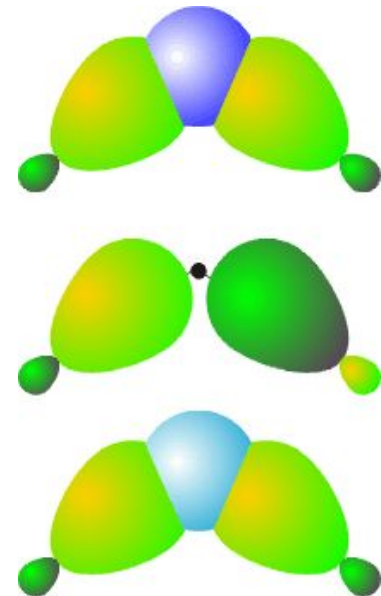
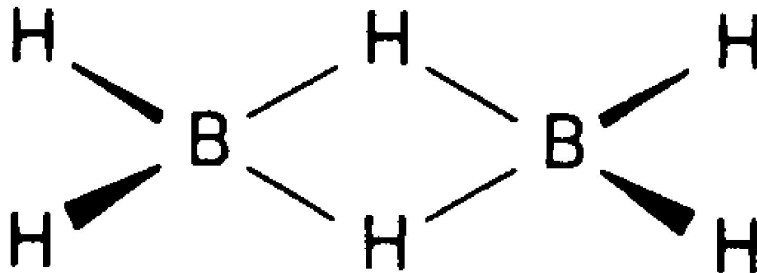
$\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_4$  (силан),  $\text{GeH}_4$  (герман)

# 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!)

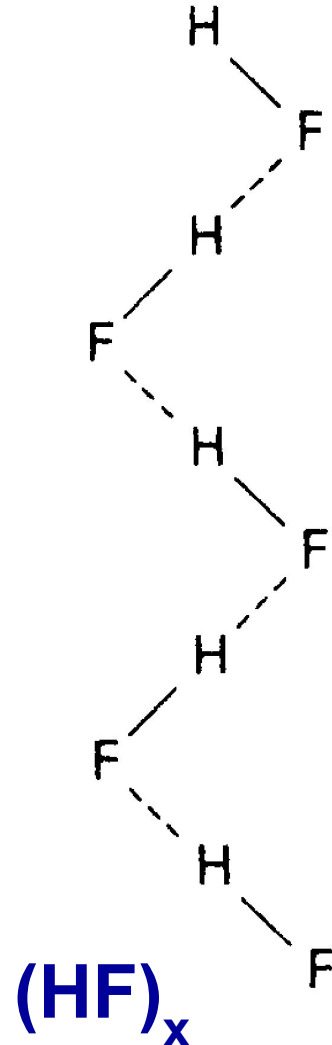


# Молекулярные соединения

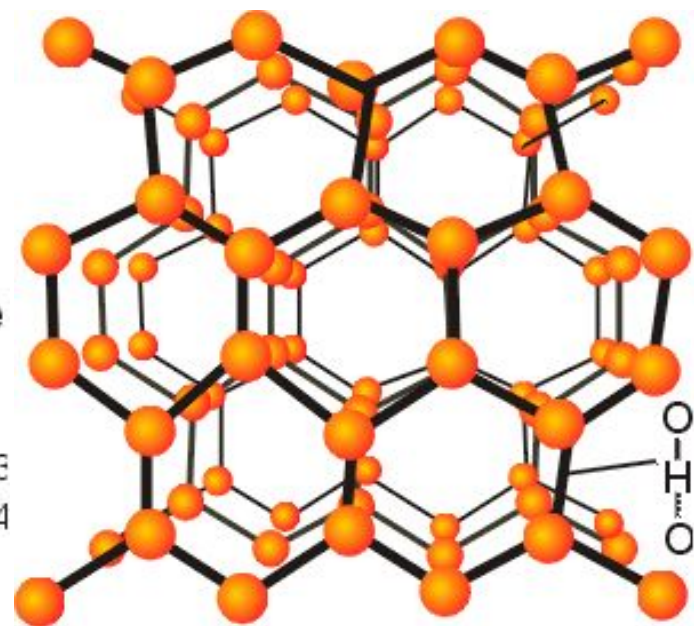
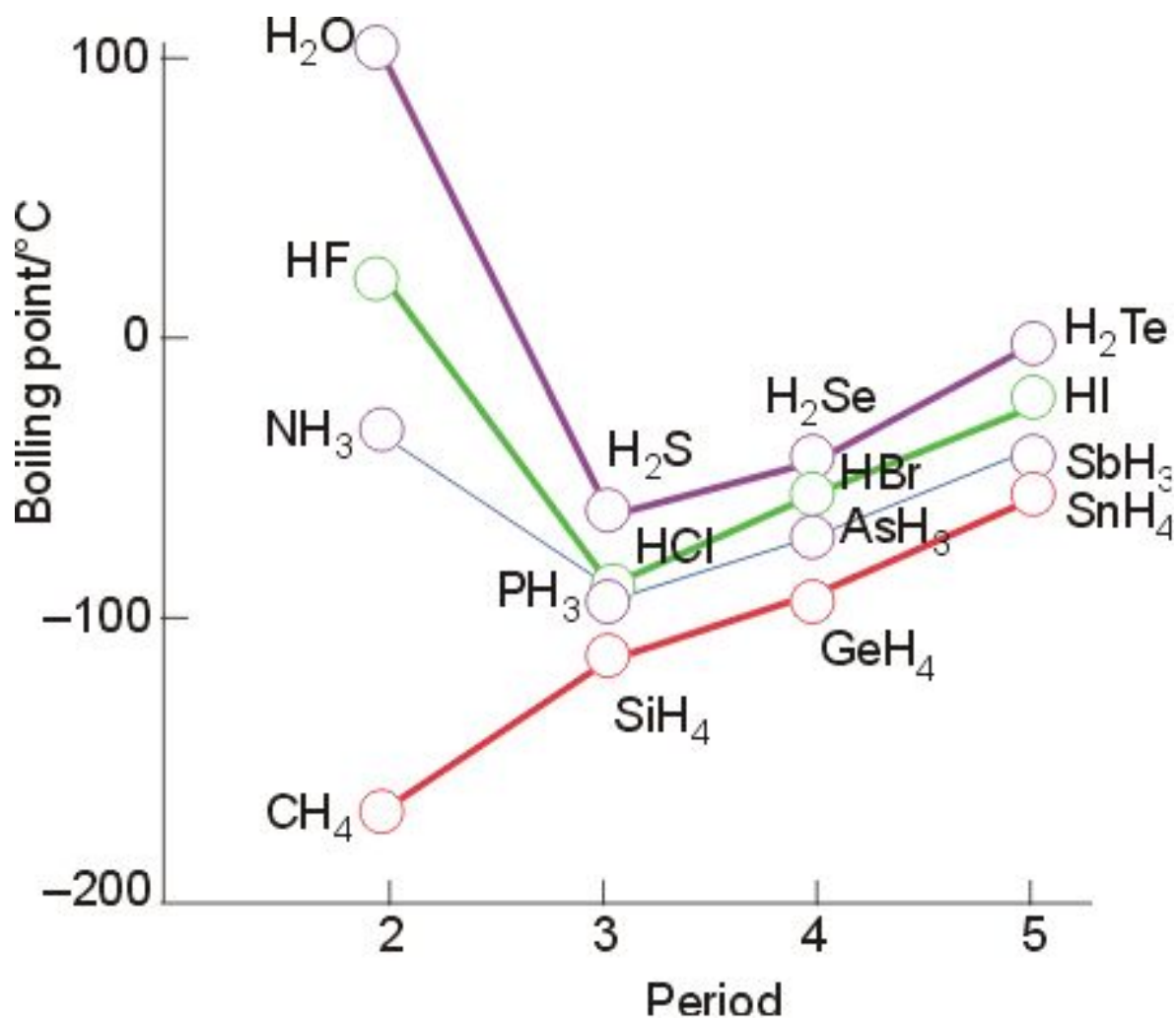
**Электроноизбыточные соединения** – есть свободные электронные пары. Характерны для элементов V, VI и VII групп ПС.



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



# Молекулярные соединения



$(\text{H}_2\text{O})_x$  - лед

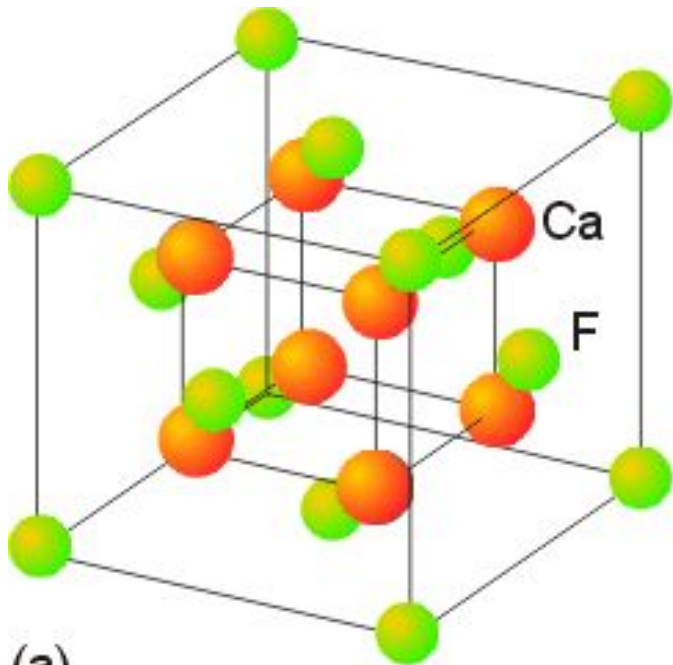
# Сравнение водородной и ковалентной связей

	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, CaF<sub>2</sub>

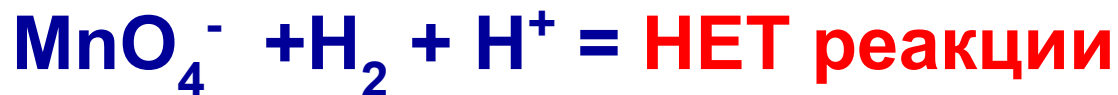
# Атомарный водород «Н»

Гораздо более реакционноспособен, чем  $\text{H}_2$

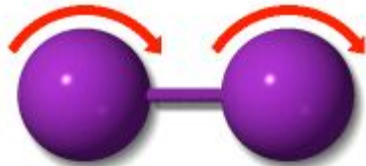
## Получение

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

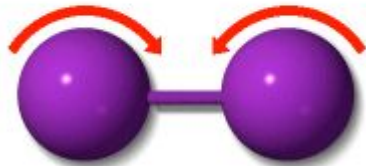
*В водных растворах:*



# Орто- и параводород



Orthohydrogen



Parahydrogen



**$T = 20^{\circ}\text{C}$ ; 25% пара- $\text{H}_2$  (газ)**

**$T = -253^{\circ}\text{C}$ ; 99,8% пара- $\text{H}_2$  (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.

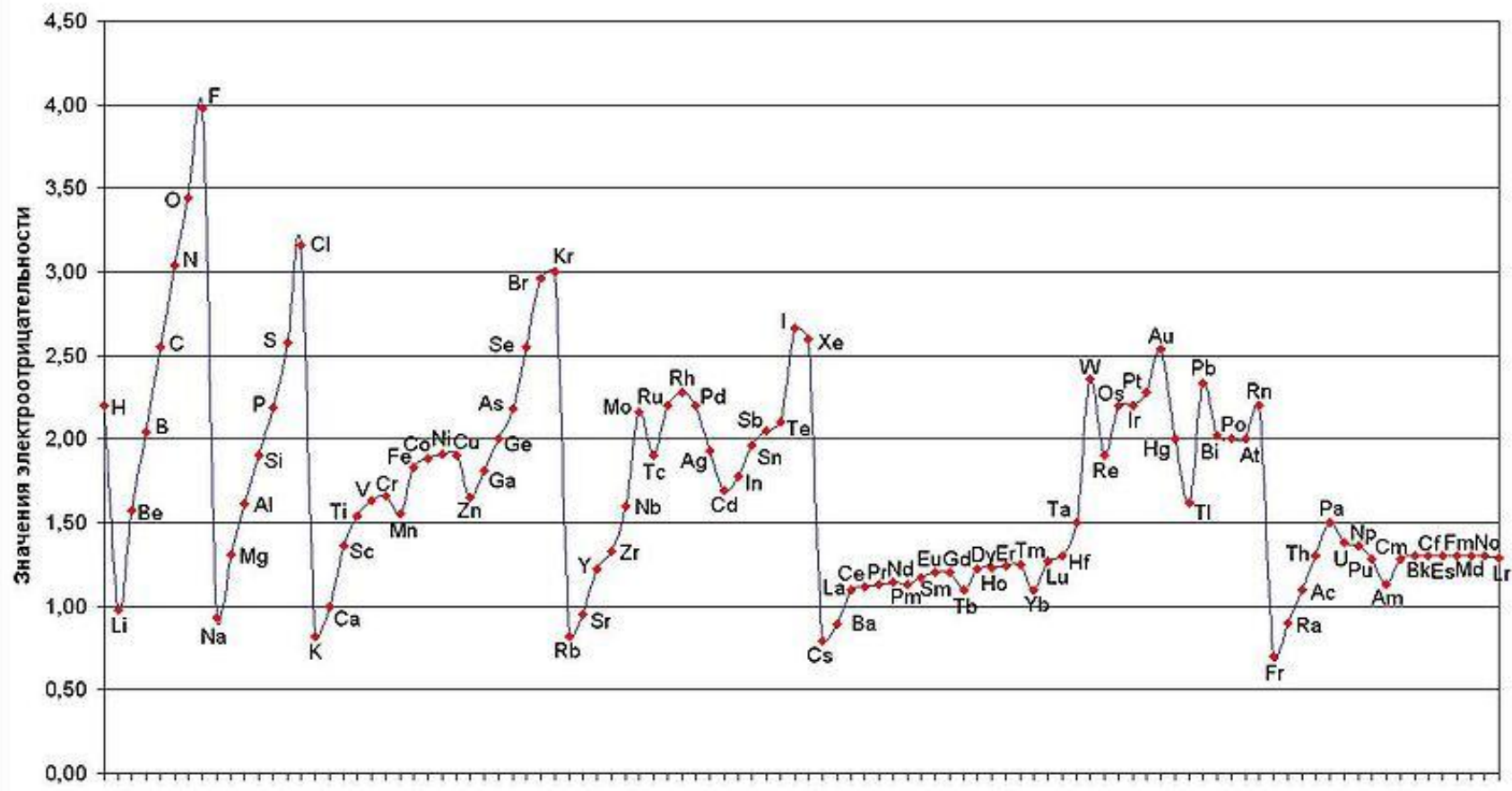
**Технология получения пара- $\text{H}_2$   
Катализатор активированный уголь  
(чл.-корр. РАН Р.А. Буянов)**

# **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	<b>Неметаллы</b>	<b>Металлы</b>
Высшая степень окисления	<b>7+ (кроме фтора)</b> $\text{Э}_2\text{O}_7$ , $\text{HClO}_4$ , $\text{KClO}_4$	<b>7+</b> $\text{M}_2\text{O}_7$ , $\text{HReO}_4$ , $\text{KMnO}_4$
Низшая степень окисления	<b>1-</b> <b>НЭ</b>	Не характерна

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



# ***ГАЛОГЕНЫ***

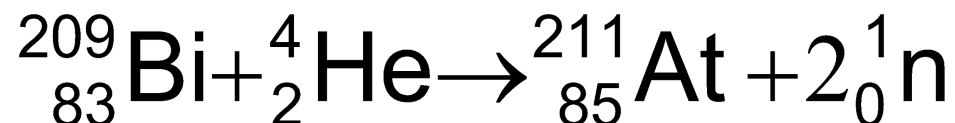
# Распространенность в природе

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

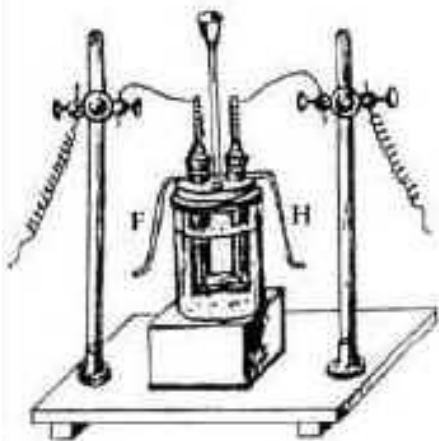


Поскольку фтор и его соединения высокотоксичны, они серьезно подрывали здоровье исследователей. Позднее Муассан так отозвался об этом периоде: «Фтор отнял у меня 10 лет жизни».





Нобелевский диплом **Муассана**



# Происхождение названий

**F** – греческое *фторос* – разрушение, гибель

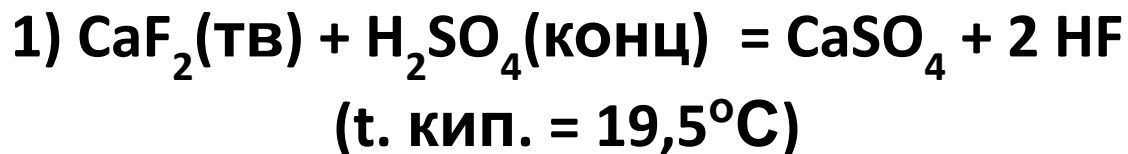
**Cl** – греческое *хлорос* – желто-зеленый

**Br** - греческое *бромос* – зловонный

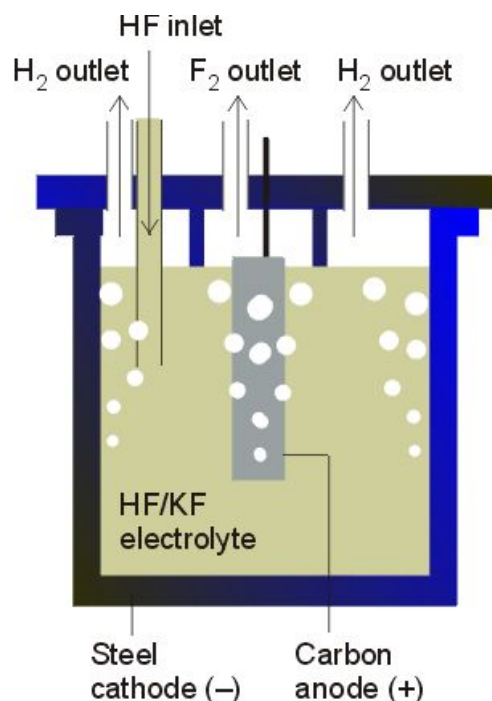
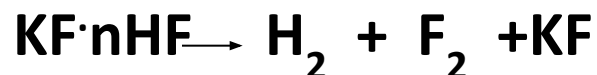
**J** – греческое *иозедес* – темно-синий

**At** – греческое *астатос* – неустойчивый

# Получение $F_2$



**Электролиз расплава кислой соли:**



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



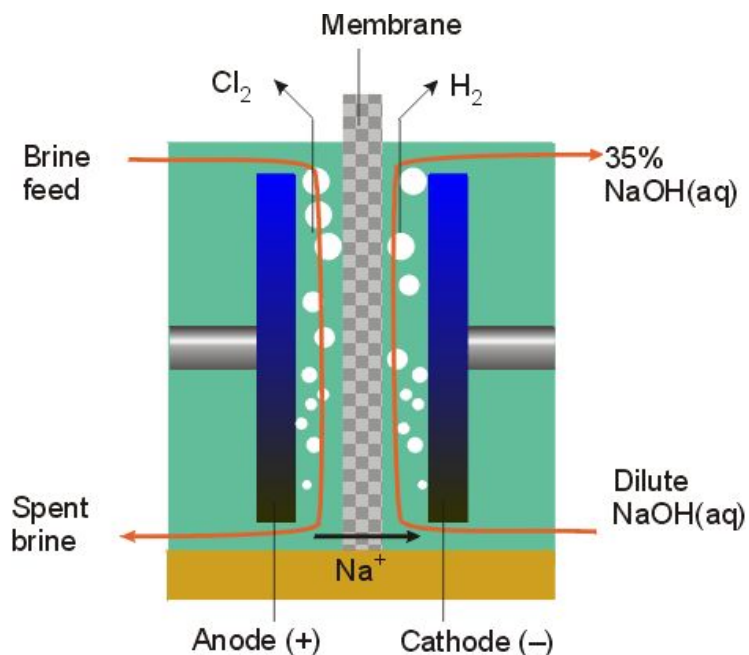
# Получение $\text{Cl}_2$

## 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  $\text{RuO}_2$ ,  
чтобы не происходило  
окисление воды

# Лабораторные способы получения Cl<sub>2</sub>

Взаимодействие конц. HCl с различными окислителями: KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (t°С), MnO<sub>2</sub> (t°С), KClO<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>.

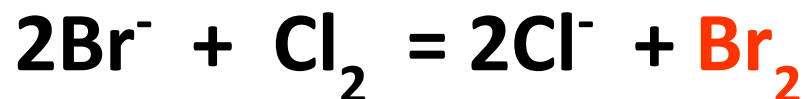


Ох                      Red



# Получение Br<sub>2</sub>

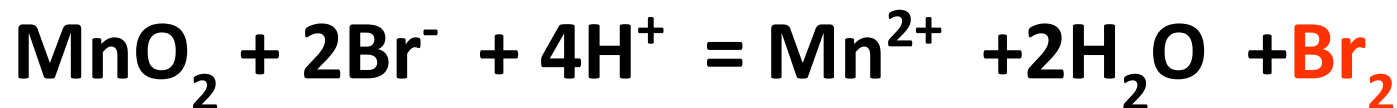
- **Промышленный** – хлорирование рассолов, содержащих Br<sup>-</sup> (морская вода и вода некоторых озер)



pH ~ 3,5

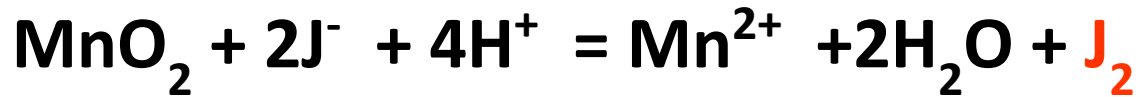
t кипения = 58,8°C (отгоняют потоком воздуха)

- **Лабораторный способ** (редко)



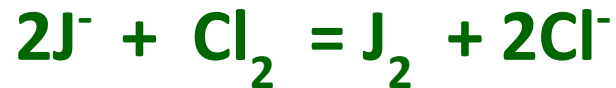
# Получение J<sub>2</sub>

- Лабораторный способ (редко)

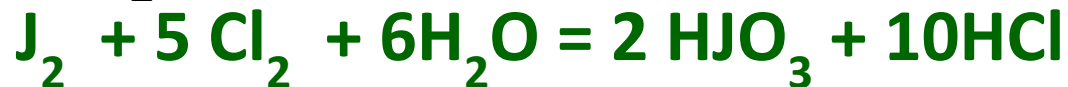


(J<sub>2</sub> возгоняют)

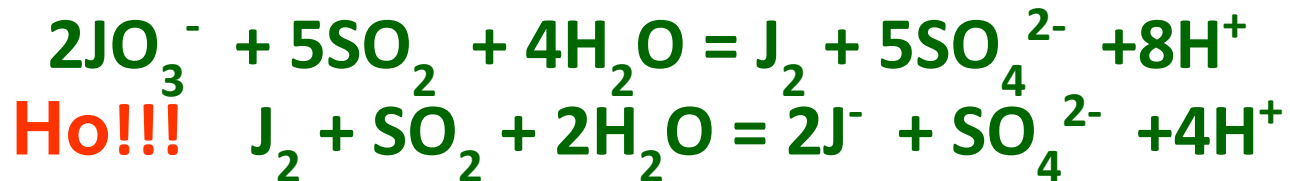
- Промышленный – хлорирование растворов, содержащих J<sup>-</sup>



- Избыток Cl<sub>2</sub>:



- 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  $\alpha$  в 0,1M растворе (18°C):

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



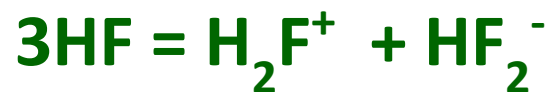
# Особенности HF

HF (жидкий) – сильная кислота

HF (газ) - сильная кислота

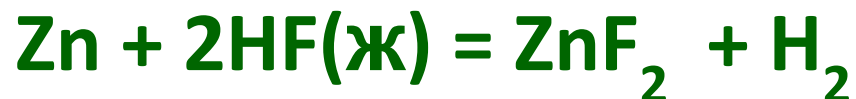
HF (в воде) - слабая кислота

## 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  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$ )



# Получение НХ

## А) Синтез из простых веществ



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

HF – Реакция идет со взрывом

Степень диссоциации НХ при 1000°C, 1 атм:

НСl – 0,014% ( можно использовать )

НВr- 0,5%

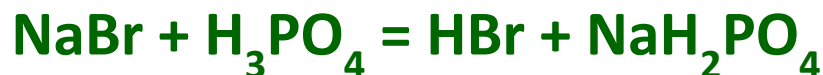
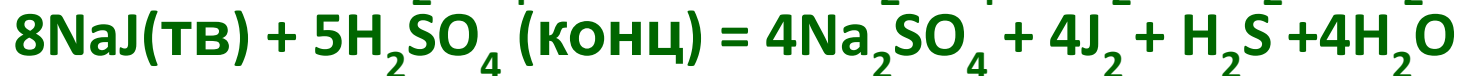
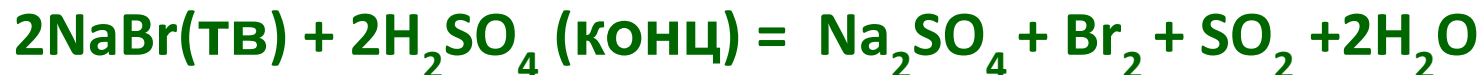
НI – 33%

# Получение НХ

Б) Из солей реакцией ионного обмена

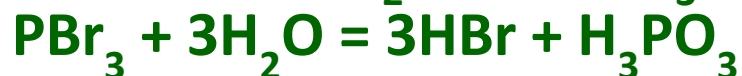
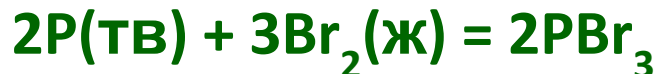


**Но!!!!**



**Аналогично получают НJ**

В) Гидролиз галогенидов неметаллов



# Ох/red свойства НХ

<b>НХ</b>	<b>Окислитель</b>
<b>HF</b>	<b>Окисление только на аноде!</b>
<b>HCl</b>	<b>+ <math>MnO_4^-</math>, <math>Cr_2O_7^{2-}</math>, <math>MnO_2</math>, <math>ClO_3^-</math>, <math>PbO_2</math>, <math>F_2</math></b>
<b>HBr</b>	<b>++ <math>Cl_2</math>, <math>H_2SO_4</math> (конц.)</b>
<b>HJ</b>	<b>+++ <math>Br_2</math>, <math>H_2O_2</math>, <math>HNO_3</math>, <math>Fe^{3+}</math>, <math>Cu^{2+}</math></b>

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

Не растворимы в воде:  $\text{AgX}$ ,  $\text{PbX}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ ,  
 $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ )

Фториды почти все не растворимы, за  
исключением MF (M- щелочной металл),  
 $\text{AgF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$

**Галогениды неметаллов**

Газы:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$

Жидкие:  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$

Твердые:  $\text{BJ}_3$ ,  $\text{PCl}_5$

