

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ І ПІДГОТОВКИ
ДО СЕМІНАРСЬКИХ ТА ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ З ТЕМИ
«ХІМІЯ p-ЕЛЕМЕНТІВ VII ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ УСІХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ
ТА ФОРМ ПІДГОТОВКИ

Затверджено на засіданні
кафедри неорганічної хімії
протокол № 11 від 24.05.2017

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2018

Методичні вказівки до самостійної роботи студентів і підготовки до семінарських та лабораторних занять з теми «Хімія р-елементів VII групи Періодичної системи» для студентів усіх спеціальностей та форм підготовки / Укл. І.Л. Коваленко, Л.О. Хмарська – Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2018. – 28 с.

Укладачі: І.Л. Коваленко, д-р. техн. наук
Л.О. Хмарська, канд. хім.наук

Відповідальний за випуск О.В. Штеменко, д-р хім. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки до самостійної роботи студентів та підготовки до семінарських та лабораторних занять з теми «Хімія р-елементів VII групи Періодичної системи» для студентів усіх спеціальностей та форм підготовки

Укладачі: КОВАЛЕНКО Ігор Леонідович

ХМАРСЬКА Лія Олександрівна

Редактор Г.М. Колісник
Коректор Г.М. Колісник

Підписано до друку 01.06.2018. Формат 60x84 1/16. Друк ксерокс.
Ум. друк. арк. 1,2. Облік.-вид. арк. 1,3. Тираж 100 прим. Зам. № 568.
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015

ДВНЗ УДХТУ, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005

Редакційно-видавничий відділ

ЗМІСТ

Питання програми	4
Список літератури	4
1 Загальна характеристика галогенів	5
2 Знаходження у природі	7
3 Прості речовини	9
3.1 Загальна характеристика	9
3.2 Способи одержання простих речовин	11
3.3 Хімічні властивості простих речовин	12
4 Сполуки галогенів у ступені окиснення «-1». Гідрогенгалогеніди	17
5 Оксигенвмісні сполуки галогенів	20
5.1 Оксиди галогенів	20
5.2 Оксигенвмісні кислоти Хлору та їх солі	21
6 Біологічне значення галогенів	23
7 Питання й завдання для самостійної роботи	25
8 Задачі за курсом	28

ПИТАННЯ ПРОГРАМИ

Загальна характеристика галогенів. Знаходження у природі та методи одержання простих речовин. Хімічний зв'язок у молекулах простих речовин. Фізичні й хімічні властивості. Зміна хімічної активності в ряду $F_2-Cl_2-Br_2-I_2$.

Гідрогенгалогени: добування, хімічний зв'язок у молекулах, кислотні, відновні властивості, термічна стійкість.

Оксигенвмісні сполуки галогенів: оксиди, кислоти, солі. Добування. Порівняння кислотних та окисних властивостей оксигенвмісних кислот та їх солей.

Міжгалогенні сполуки. Комплексні галогенід-іони.

Якісні реакції на галогени та їх іони.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Романова, Н.В. Загальна та неорганічна хімія / Н.В. Романова. – К. : Ірпінь, Перун, 1998. – 480 с.
2. Григор'єва, В.В. Загальна хімія / В.В. Григор'єва, В.М. Самійленко, А.М. Сич. – К. : Вища школа, 1991. – 431 с.
3. Кириченко, В.І. Загальна хімія / В.І. Кириченко. – К. : Вища школа, 2005. – 639 с.
4. Скопенко, В.В. Найважливіші класи неорганічних сполук / В.В. Скопенко, В.В. Григор'єва. – К. : Либідь, 1996. – 152 с.
5. Неділько, С.А. Загальна та неорганічна хімія: задачі та вправи / С.А. Неділько, П.П. Попель. – К. : Либідь, 2001. – 400 с.
6. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М. : Высшая школа, 2008. – 745 с.
7. Некрасов, Б.В. Основы общей химии. Том 1 / Б.В. Некрасов. – М. : Химия, 1974. – 656 с.
8. Карапетянц, М.Х., Дракин С.И. Неорганическая химия / М.Х. Карапетянц, С.И. Дракин. – М. : Высшая школа, 1981. – 328 с.
9. Гольбрайх, З.Е. Сборник задач и упражнений по химии / З.Е. Гольбрайх. – М. : Химия, 1984. – 224 с.
10. Ремсден, Э.Н. Начала современной химии / Э.Н. Ремсден. – Л. : Химия, 1989. – 784 с.

1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛОГЕНІВ

До головної підгрупи VII групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва входять: Фтор *F*, Хлор *Cl*, Бром *Br*, Іод *I* Астат *At*. Загальна назва цієї групи елементів – галогени, що в перекладі означає «солеродні». Ця назва зумовлена їх властивістю утворювати солі під час безпосередньої взаємодії з металами.

Умовне загальноприйняте позначення галогенів: *Hal* або в україномовних джерелах: *G*.

Атоми галогенів мають на останньому енергетичному рівні сім електронів: ns^2np^5 . Вони мають велику спорідненість до електрона, тому легко приєднують надлишковий електрон, утворюючи стійку електронну будову атома інертного газу ns^2np^6 . Приєднуючи електрон, атоми галогенів утворюють негативно заряджені іони *Hal*⁻.

У Періодичній системі галогени розташовуються наприкінці кожного періоду (в VII групі) перед елементами благородних газів і за своїми властивостями є найактивнішими неметалами даного періоду періодичної системи.

Усі галогени належать до родини *p*-елементів. Найменший радіус атома в підгрупі має Фтор, у решти елементів він зростає у послідовності $F < Cl < Br < I < At$ (табл. 1). Так само зменшуються такі енергетичні характеристики галогенів, як спорідненість до електрона і потенціал іонізації, тобто послаблюються неметалічні й посилюються металічні властивості даних елементів. При переході від Фтору до Астату зменшуються електронегативність елементів та окисні властивості простих речовин. Фтор є найбільш електронегативним не лише серед галогенів, а й узагалі серед усіх елементів періодичної системи. Також зі збільшенням порядкового номера галогену зростає густина, збільшуються температури кипіння і плавлення відповідних простих речовин (див. фізичні властивості).

Таблиця 1.1 -Властивості галогенів

	F	Cl	Br	I
Радіус атома,	0,39	0,73	0,85	1,04
Енергія іонізації, eV	17,42	12,97	11,81	10,47
Спорідненість до електрона, eV	3,45	3,7	3,4	3,1
Електронегативність	4,1	2,9	2,8	2,2

Властивості Фтору помітно відрізняються від властивостей інших галогенів. У нього відсутні вакантні *d*-орбіталі, електрони $2s^22p^5$ слабо екрановані від ядра, що призводить до високої електронної густини, енергії іонізації, електронегативності. Тому для Фтору можлива лише ступінь окиснення -1, 0, а для інших галогенів -1, 0, +1, +3, +5, +7, імовірні також +2,+4,+6).

Атом Хлору може переходити у збуджені стани, утворюючи 3, 5 або 7 спільних електронних пар з іншими атомами. Таке число зв'язків характерне для сполук Хлору з Оксигеном. Збуджені стани також можливі для атомів Брому, Іоду, Астату.

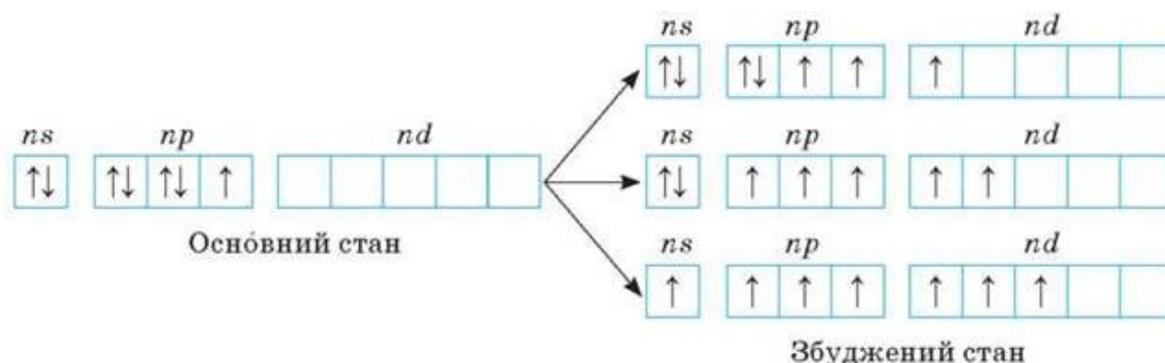


Рис. 1. – Електронна конфігурація валентних електронів атомів галогенів у основному й збудженому станах

Історична довідка

Назви Фтору, Хлору, Брому та Іоду пов'язані з властивостями їх простих речовин. Хлор одержав назву за власний колір (грецьк. *χλωρός* — зелений), Бром – за специфічний запах (стар.-грецьк. *βρωμος* – смердючий), Іод – за колір пари (стар.-грецьк. *ἰώδης* – фіалковий). Назва Флуору походить від латинського слова *fluidus* – «плинний», оскільки добавки мінералу флюориту CaF_2 до металевих руд полегшують їх плавлення. Назва радіоактивного елемента Астат грецькою мовою означає «нестійкий».

Багато сполук галогенів, наприклад, кухарська (поварена) сіль (від лат. *sal*) відомі людству з давнини. Соляну кислоту (лат. *Spiritus salis* – дух солі) вперше отримали алхіміки сухою перегонкою купоросів, галунів і повареної солі.

Історія відкриття фтору пов'язана з мінералом флюоритом (плавиковий шпат). Склад цього мінералу, як зараз відомо, відповідає формулі CaF_2 , він є першою фторвмісною речовиною, яку почала використовувати людина. У давні часи було помітили: якщо флюорит додати при виплавці металу до руди, то температура плавлення руди і шлаків знижується, значно полегшуючи проведення процесу (звідси назва мінералу – від лат. *Fluo* – течу).

У 1771 році, обробивши флюорит сірчаною (сульфатною) кислотою, шведський хімік К. Шеєле приготував кислоту, яку він назвав «плавиковою». Французький вчений А. Лавуазьє припустив, що до складу цієї кислоти входить новий хімічний елемент, який він запропонував назвати «флуорен» (Лавуазьє вважав, що плавикова кислота – це сполука Флуорена з Оксигеном, адже, на його думку, усі кислоти повинні містити Оксиген). Проте виділити новий елемент він не зміг.

За новим елементом закріпилася назва «флюор», відображене й у його латинській назві. Але тривалі спроби виділити цей елемент у вільному вигляді успіху не мали. Багато вчених, які намагалися отримати його у

вільному вигляді, загинули при проведенні таких дослідів або стали інвалідами. Ймовірно, під враженням усіх цих невдач у 1816 році для нового елемента було запропонована схожа за звучанням, але зовсім інша за змістом назва – фтор (від грец. Phthoros – руйнування, загибель). Ця назва елемента прийнята тільки в російській номенклатурі, французи та німці продовжують називати фтор – fluor, англійці – fluorine. Вирішити проблему виділення фтору вдалося лише у 1886 році А. Муссану, який отримав незначну кількість вільного фтору електролізом HF.

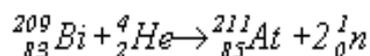
Вільний хлор був отриманий вперше в 1774 році К. Шеєле (1742–1786) дією соляної (хлоридної) кислоти на піролюзит (MnO₂). Довгий час цей оксид називали окисненою мурієвою кислотою, вважаючи оксидом елемента мурію (від грец. muria – розсіл). Проте, тільки в 1810 році М. Деві встановив, що хлор є окремим елементом, і назвав його chlorine. У 1813 році Ж. Л. Гей-Люссак запропонував скоротити назву елемента – Хлор. К. Бертолле (1748–1822) досліджував взаємодію хлору з розчином КОН – видалений в наслідок реакції калій хлорат (KClO₃) і дотепер носить його ім'я.

Бром був відкритий у 1825 році А. Балларом із соляного розчину дією піролюзиту у кислому середовищі.

Іод був вперше одержаний у 1811 році з золи морських водоростей Б. Куртуа. Нагріваючи матковий розсіл золи морських водоростей з концентрованою сульфатною кислотою, він спостерігав виділення фіолетової пари, що конденсувалась у вигляді темних блискучих пластинчастих кристалів. У 1813–1814 рр. Ж. Л. Гей-Люссак та Г. Деві довели елементарну природу йоду.

Астат («астат» – з лат. «нестійкий») був синтезований у 1940 році в США. В Австрії в 1943 р. знайдений дослідниками в продуктах розпаду Pu.

Цілеспрямовано астат був одержаний бомбардуванням ядер вісмуту α-частинками:



Через сильну радіоактивність сполук Астату їх властивості суттєво відрізняються від властивостей інших галогенів.

2 ЗНАХОДЖЕННЯ У ПРИРОДІ

Унаслідок високої хімічної активності галогени у природі трапляються виключно у хімічно зв'язаному вигляді, переважно у вигляді солей галогеноводневих кислот. Більш поширеними у земній корі є сполуки Фтору та Хлору, а Бром та Іод належать до розсіяних елементів.

Таблиця 2.1 – Галогени у природі

Елемент	Загальний вміст у земній корі, мол. частки, %	Природні сполуки
F	$6 \cdot 10^{-2}$	флуорид (CaF_2 (флюорит або плавиківий шпат), $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ (фторапатит), $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – кріоліт)
Cl	$2 \cdot 10^{-2}$	утворює близько 70 власних мінералів, переважно це хлориди легких металів (кам'яна сіль, галіт NaCl ; сильвініт KCl , бішофіт $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тощо)
Br	$2 \cdot 10^{-4}$	бром та йод також містяться в бурових водах, морських водоростях (наприклад, у морській капусті (ламінарії) вміст йоду досягає 0,45%).
I	$4 \cdot 10^{-5}$	
At		у продуктах розкладу U, Th

Фтор. Атоми природного фтору мають один стабільний ізотоп ^{19}F . Штучно отримані п'ять радіоактивних ізотопів: ^{16}F з періодом напіврозпаду $T_{1/2} < 1 \text{ с}$, ^{17}F ($T_{1/2} = 70 \text{ сек}$), ^{18}F ($T_{1/2} = 111 \text{ хв}$), ^{20}F ($T_{1/2} = 11,4 \text{ с}$), ^{21}F ($T_{1/2} = 5 \text{ с}$).

Вміст фтору в земній корі доволі великий і складає 0,095 % за масою (значно більше, ніж найближчий аналог фтору за групою – хлор (Cl)), у кисловивержених породах (гранітах) вона становить $8 \cdot 10^{-2}$, в основних – $3,7 \cdot 10^{-2}$ %, в ультра-основних – 10^{-2} %. Фтор наявний у вулканічних газах і термальних водах. Через високу хімічної активності фтор у вільному вигляді, зрозуміло, не трапляється. Усього відомо 86 мінералів, що мають Фтор, найважливіші з них наведено у таблиці 2.1. Фтор як домішка входить до складу багатьох мінералів, міститься в підземних водах; у морській воді $1,3 \cdot 10^{-4}$ % Фтору. Фтор – важливий біогенний елемент. В історії Землі джерелом надходження фтору в біосферу були продукти виверження вулканів (гази тощо).

Хлор. Атоми природного Хлору представлені двома стабільними ізотопами: ^{35}Cl (75, 77%) і ^{37}Cl (24, 23%). Хлор трапляється у природі тільки у вигляді сполук. Середній вміст Хлору в земній корі $1,7 \cdot 10^{-2}$ % мас., у кислих породах – гранітах $2,4 \cdot 10^{-2}$ % мас. Основну роль у розповсюдженні Хлору в земній корі відіграє водна міграція. У вигляді іону Cl^- існує у Світовому океані (1,93 %), підземних розсолах і соляних озерах. Число власних мінералів (переважно природних хлоридів) 97, головний з них – галіт NaCl , інші наведені у таблиці 2.1.

Бром. Атоми природного бромупредставлені 2 стабільними ізотопами ^{79}Br (50,34 %) і ^{81}Br (49,46 %). Зі штучно отриманих радіоактивних ізотопів Брому найцікавішим є ^{80}Br , на прикладі якого І. В. Курчатов відкрив явище ізомерії атомних ядер.

Вміст Брому в земній корі ($1,6 \cdot 10^{-4}$ % мас.) оцінюється в 10^{15} – 10^{16} т. Бром представлений переважно у магматичних породах, а також у широко розповсюджених галогенідах. Бром – постійний супутник хлору. Бромідні солі (NaBr , KBr , MgBr_2) трапляються у покладах хлоридних солей (у кухарській солі міститься до 0,03 % мас. Br), а також у морській воді (0,065 % Br), ropі соляних

озер (до 0,2 % Br) і підземних розсолах, пов'язаних із соляними й нафтовими родовищами (до 0,1% Br). Завдяки гарній розчинності у воді бромідні солі накопичуються в залишкових розсолах морських й озерних водойм. Бром мігрує у вигляді легкорозчинних сполук, зрідка утворюючи тверді мінеральні форми, представлені броміритом AgBr, емболітом Ag(Cl, Br) та йодемболітом Ag (Cl, Br, I). Утворення мінералів відбувається в зонах окиснення сульфідних срібловмісних родовищ, які формуються в посушливих пустельних областях.

Іод. Середній вміст Іоду в земній корі $4 \cdot 10^{-5}\%$ мас. У мантії, магмах та у породах, що утворилися з них (гранітах, базальтах), сполуки Іоду розсіяні; глибинні мінерали Іоду невідомі. Розповсюдження йоду в земній корі тісно пов'язане з живою природою й біогенною міграцією. У біосфері спостерігаються процеси його накопичення, особливо морськими організмами (водоростями, губками). Відомі 8 гіпергенних мінералів йоду, що творяться в біосфері, проте вони дуже рідкісні.

3 ПРОСТІ РЕЧОВИНИ

3.1 Загальна характеристика

Прості речовини галогенів, представлені двохатомними молекулами: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , які мають відповідні назви: фтор, хлор, бром, йод. Зв'язок між атомами в молекулах галогенів одинарний ковалентний неполярний. Кристалічна ґратка галогенів молекулярного типу.

Зі зростанням радіуса атомів у ряду $F-Cl-Br-I-At$ зростає поляризованість молекул галогенів. Унаслідок останнього посилюється міжмолекулярна дисперсійна взаємодія, що зумовлює збільшення температур плавлення й кипіння галогенів в ряду $F-Cl-Br-I$.

Так, фтор і хлор за кімнатної температури – гази, бром – рідина, а йод – кристалічна речовина.

У ряді молекул $Cl_2-Br_2-I_2$ поступово зменшується міцність зв'язку між атомами, що ілюструється зменшенням ентальпії (енергії) дисоціації молекул Hal_2 на атоми. Причиною цього є зростання розмірів зовнішніх електронних хмар в ряду $Cl-Br-I$, унаслідок чого зменшується ступінь їх перекривання, і зростає віддаленість області перекривання від атомних ядер. Крім того, при переході від Хлору до Іоду в атомів зростає кількість проміжних електронних рівнів, які екранують ядро відповідного атома. Це також призводить до послаблення взаємодії атомних ядер з областю перекривання.

Отже, у ряду молекул $Cl_2-Br_2-I_2$ зменшується стійкість простих речовин.

Через відсутність d -підрівня, молекула F_2 є менш стійкою, ніж Cl_2 . У молекулі хлору та інших галогенів є вільні d -орбіталі, отже, між атомами виникає додаткова взаємодія за координаційним (донорно-акцепторним) механізмом, що зміцнює зв'язок.

Фізичні властивості

Фтор – газ світло-зеленого кольору з дуже неприємним різким запахом і дуже отруйний ($\rho=1,11$ г/см³). Температура кипіння $-188,14^\circ\text{C}$, температура плавлення $-219,62^\circ\text{C}$. У твердому стані утворює дві модифікації: α -форму,

яка існує від температури плавлення до $-227,60^{\circ}\text{C}$, і β -форму, стійку при температурах, нижчих за $-227,60^{\circ}\text{C}$. Молекула фтору складається з двох атомів (F_2); при 1000°C 50 % молекул дисоціює, енергія дисоціації близько 155 ± 4 кДж/моль. Фтор погано розчинний у рідкому фтористому водні. Фтор не може бути розчинений у воді через те, що він взаємодіє з нею.

Хлор – газ жовто-зеленого кольору з різким, неприємним запахом. Хлор має $t_{\text{кип}} = -34,05^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -101^{\circ}\text{C}$. Густина газоподібного хлору за нормальних умов $3,214$ г/дм³; насиченої пари при 0°C $12,21$ г/дм³; рідкого хлору при температурі кипіння $1,557$ г/см³; твердого хлору при -102°C $1,9$ г/см³. Молекула хлору двоатомна (Cl_2). Ступінь термічної дисоціації



за 1000 К дорівнює $2,07 \cdot 10^{-4}$ % мас., за 2500 К $0,909$ % мас.

Хлор важче за повітря, обмежено розчинний у воді за рахунок хімічної взаємодії. Водний розчин хлору має назву «хлорна вода» і спрощено в реакціях позначається аналогічно до газоподібного хлору, тобто Cl_2 .

Бром – важка рідина червоно-бурого кольору з неприємним запахом. При $-7,2^{\circ}\text{C}$ рідкий бром застигає, перетворюючись на червоно-коричневі голчасті кристали зі слабким металевим блиском. Пари бромово жовто-бурого кольору, $t_{\text{кип}} = 58,78^{\circ}\text{C}$. Щільність рідкого бромово $3,1$ г/см³ (20°C). Бром у твердому, рідкому й газоподібному стані складається з двоатомних молекул. Помітна дисоціація на атоми починається лише при температурі близько 800°C ; дисоціація спостерігається також при дії світла.

Як неполярна речовина бром добре розчиняється в неполярних або слабкополярних органічних розчинниках – бензолі, толуолі, хлороформі.

У воді бром розчинний обмежено, але краще за інші галогени. Водний розчин бромово має назву «бромна вода». У реакціях бромна вода позначається як Br_2 , оскільки у водних розчинах бром перебуває переважно у молекулярному стані.

На різниці розчинності в полярних і неполярних розчинниках побудований метод якісного відкриття бромово у водних розчинах. Додавання до водного розчину, який містить бром, неполярного розчинника (толуол, бензол тощо) призводить до екстракції (переходу) бромово в органічний шар, що спричиняє забарвлення останнього в жовтий колір.

Йод – кристалічна речовина, від темно-сірого до темно-фіолетового кольору, у парах – фіолетового. При нагріванні йод з твердого стану відразу переходить у рідкий стан (сублімація, возгонка). Останній процес повільно відбувається й при простому зберіганні йоду у відкритому посуді. При цьому температури плавлення і кипіння кристалічного йоду значно перевищують температуру возгонки $t_{\text{пл}} = 113,5^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 184,35^{\circ}\text{C}$. Щільність кристалічного йоду $4,93$ г/см³ (н.у.).

У воді йод розчиняється дуже погано. Водний розчин йоду має назву «йодна вода». У реакціях йодна вода позначається як I_2 , оскільки у водних розчинах йод перебуває переважно у молекулярному стані.

Як неполярна речовина йод добре розчиняється в неполярних або

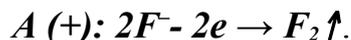
слабкополярних органічних розчинниках – спиртах, бензолі, толуолі, хлороформі.

На різниці розчинності в полярних і неполярних розчинниках побудований метод якісного відкриття йоду у водних розчинах. Додавання до водного розчину, який містить йод, неполярного розчинника (толуолу, бензолу тощо) призводить до екстракції (переходу) йоду в органічний шар, що спричиняє забарвлення останнього в червоний колір.

3.2 Способи одержання простих речовин У промисловості

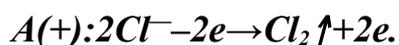
Фтор одержують електролізом розплавів фторидів лужних металів. Для суттєвого зниження температури плавлення фторидів ($T_{пл}$ чистого KCl складає 857°C) електролізу піддають кислі фториди складу $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$. Це дозволяє здійснювати процес при температурі 100°C .

Матеріалом для електролізера зазвичай служить сталь; електроди – вугільний анод і сталевий катод. При цьому на аноді реалізується наступний процес:



Одержаний фтор містить до 5 % HF, який віддаляється виморожуванням з подальшим поглинанням натрій фторидом. Фтор зберігають у газоподібному стані (під тиском) і в рідкому вигляді (при охолодженні рідким азотом) в апаратах з нікелю і сплавів на його основі або з міді, алюмінію і його сплавів, латуні, нержавіючої сталі.

Хлор одержують електролізом розплавів або водних розчинів хлоридів калію або натрію. При цьому на аноді – відбувається утворення хлору:



При електролізі розплавів хлоридів калію й натрію – на катоді відновлюється лужний метал. Наприклад:

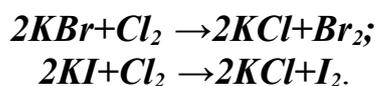


При електролізі розчинів хлоридів на катоді відновлюється водень:



При цьому, катодний та анодний простір розділяють діафрагмою, щоб запобігти реакції хлору з лугом, який накопичується в катодному просторі.

Бром ті йод отримують, використовуючи реакцію його заміщення у бромідах та йодідах при $\text{pH}=3,0-3,5$, щоб запобігти утворенню відповідних оксокислот:

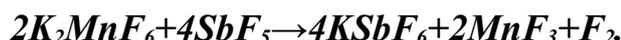


У лабораторії

Фтору лабораторії можна одержати термолізом фторидів деяких металів у вищих ступенях окиснення:



У 1986 році під час підготовки до конференції з приводу святкування 100-річчя відкриття фтору, Карл Крісті відкрив спосіб чисто хімічного отримання фтору з використанням реакції у гідрогенфторидному розчині K_2MnF_6 і SbF_5 при температурах понад 150°C :

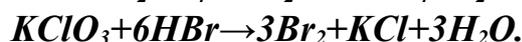
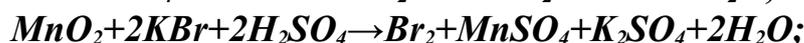
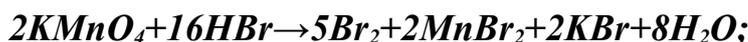


Хоча цей метод не має практичного застосування, він демонструє, що використання електролізу для одержання F_2 є не обов'язковим.

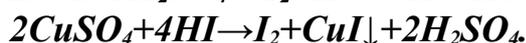
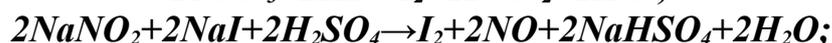
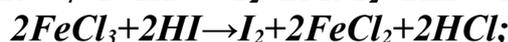
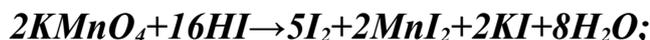
Хлор отримують дією концентрованої хлоридної кислоти на окисники: MnO_2 , KMnO_4 , PbO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, тощо:



Бром отримують дією окисника на бромідну кислоту або її солі у кислому середовищі:



Йод отримують дією окисника на HI або її солі у кислому середовищі:



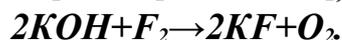
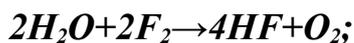
Утворений йод екстрагують або відокремлюють перегонкою з водною парою.

3.3 Хімічні властивості простих речовин

Взаємодія F_2 з водою та розчинами лугів

Взаємодія галогенів з водою та водними розчинами лугів є складним процесом, який включає розчинення, утворення гідратів та реалізацію.

Фтор окиснює воду й водні розчини сполук:

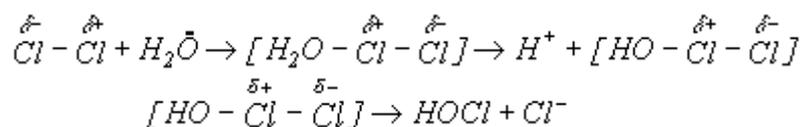


При від'ємних температурах (до -40°C) при насиченні криги надлишком фтору можливе утворення HF та OF_2 .

Хлор, бром та іод слабозчинні у воді. Так, при 20°C в 100 г води можна розчинити 0,7 г Cl_2 ; 3,58 г Br_2 и 0,028 г I_2 . Значно краще галогени розчинні у неполярних і малополярних органічних

розчинниках: спиртах $R-OH$, простих ефірах $R-O-R$, амінах $R-NH_2$, ароматичних сполуках (бензол, толуол тощо).

При розчиненні Cl_2 у воді реалізується гетеролітичне розщеплення молекули хлору та окисно-відновна дисмутації (диспропорціонування). Механізм дисмутації включає поляризацію молекули хлору молекулою H_2O , утворення проміжної сполуки $[HO-Cl-Cl]$ з подальшим відщепленням іону Cl^- :



Тобто, сумарний процес розчинення хлору в холодній воді (0–20°C) можна подати наступним оборотним процесом з константою рівноваги (25°C) $K=3.9\cdot 10^{-4}$:



Слід було б очікувати подібної поведінки у воді й від Br_2 , I_2 . Проте константи такої рівноваги для бром та йоду малі ($7,2\cdot 10^{-9}$ і $2\cdot 10^{-13}$, відповідно), тому бром та йод при розчиненні у воді залишаються переважно у молекулярній формі.

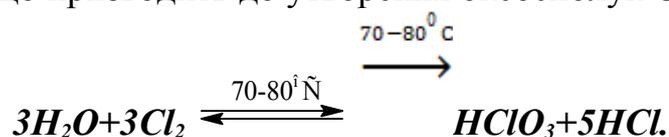
Збільшити розчинність I_2 можна у присутності іодидів лужних металів. Гетеролітичне розщеплення молекули I_2 під дією полярних молекул води і присутність в розчині іодид іонів забезпечує суттєве збільшення розчинності йоду за рахунок утворення координаційної сполуки $K[I^+I_2]$ калій дииодоіодату(I), де іон I^+ , що утворився при гетеролітичному розпаді I_2 , виступає як центральний атом комплексоутворювач, а іони I^- – лігандами:



або

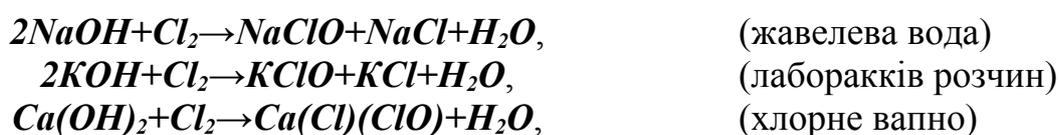


Збільшення температури води до 70–80°C призводить до дисмутації $HClO$ та іонів ClO^- , що призводить до утворення оксисполук $Cl(V)$:

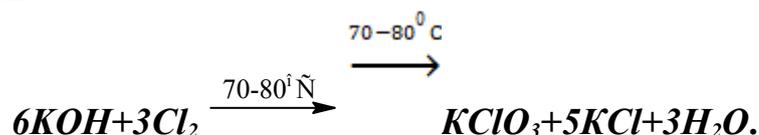


Рівновагу дисмутації хлору у водних розчинах можна змістити праворуч за рахунок збільшення рН.

Відповідно при дії хлору на ефективно захоложені (5–20°C) розчини, KOH , $NaOH$, $Ca(OH)_2$ реалізуються наступні процеси:

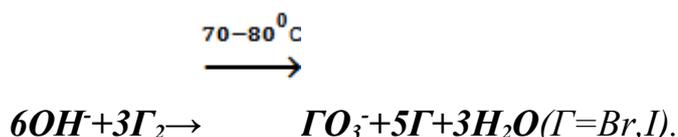


Розчинення в гарячих розчинах лугів (70–80°C) призводить до утворення хлоридів та хлоратів:



На відміну від Cl_2 , розчинення Br_2 та I_2 у холодних розчинах лугу відбувається за іншим механізмом. Збільшення розміру атомів галогену та аніону GO^- сприяє зростанню швидкості дисмутації іонів BrO^- та IO^- у порівнянні з ClO^- . Внаслідок цього, у розчинах іон BrO^- можна виявити тільки при температурах нижче 0°C, а швидкість дисмутації іону IO^- є значною при будь-яких досяжних температурах, тому в розчинах він не існує.

Таким чином, дисмутації бром та йоду в лужних розчинах навіть за стандартної температури (25°C) відбувається з утворенням бромат- ісодат-іонів:



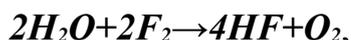
Інші хімічні властивості G_2

При взаємодії з неметалами і металами зв'язок у молекулах G_2 найчастіше руйнується за гомолітичним механізмом (рівноцінний розрив зв'язку з утворенням двох радикалів). Цьому сприяє нагрівання, опромінювання й каталізatori. Основні хімічні властивості G_2 наведені в таблиці 3.

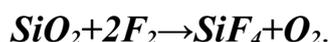
Таблиця 3 – Основні хімічні властивості G_2

Неметали	Фтор	Хлор	Бром	Йод
He, Ne, Ar	Не взаємодіють			
Kr, Xe	ЭF _n , n = 2,4,6.		Не взаємодіють	
O ₂	F ₂ O ₂ (в електр. розряді)		Не взаємодіють	
S	SF ₆ , S ₂ F ₁₀	S ₂ Cl ₂ , SCl ₂ , SCl ₄	S ₂ Br ₂	Не реагує
N ₂	Не взаємодіють			
P	PX ₃ або PX ₅			PI ₃ , P ₂ I ₄
H ₂	З вибухом у темряві	З вибухом на денному світлі (hν)	реагує понад 200°C; Pt-каталізатор	Практично не реагує безпосередньо. Рівновага H ₂ +I ₂ =2HI зміщена ліворуч
Метали	Загораються		Реагують при нагріванні.	

За хімічними властивостями галогени – найактивніші неметали. При цьому найбільш активним є F₂. Він взаємодіє безпосередньо з більшістю елементів ПС, крім He, Ne, Ar. В атмосфері фтору згорають вода:



і скловата:



У випадку, коли елемент здатний утворювати декілька ступенів окиснення, то зазвичай утворюються фториди вищих ступенів окиснення відповідного Елемента. (SF_6 , VF_5 , XeF_6 тощо).

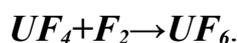
Зі фтором безпосередньо не реагують, крім зазначених інертних газів, також азот, кисень, алмаз, оксиди карбону(II) й карбону(IV).

Непрямим шляхом отримано нітроген(III) фторид NF_3 і кисень фториди O_2F_2 і OF_2 , в яких кисень має незвичайні ступені окиснення +1 і +2.

При взаємодії фтору з вуглеводнями відбувається їх деструкція, що супроводжується отриманням *фторвуглеводнів* різного складу.

Фтор енергійно реагує з більшістю металів, утворюючи фториди. При взаємодії з фтором лужні й лужноземельні метали спалахують на холоді, Sn, Ti, Bi, Mo, W – при незначному нагріванні, Hg, Pb, U, V – при кімнатній температурі, Pt – при температурі червоного розжарювання, Fe, Si, Al, Ni, Zn – на холоді з фтором не взаємодіють, оскільки на їх поверхні утворюється захисний шар фториду. При невеликому нагріванні (100–250°C) фтор реагує зі сріблом (Ag), ванадієм (V), ренієм (Re) та осмієм (Os). Із золотом (Au), титаном (Ti), ніобієм (Nb), хромом (Cr) і деякими іншими металами реакція за участі фтору починає протікати при температурі вище 300–350°C. З тими металами, фториди яких нелеткі (алюміній (Al) залізо (Fe), мідь (Cu) тощо), Фтор з помітною швидкістю реагує при температурі понад 400–500°C.

Деякі вищі фториди металів, наприклад, гексафторид урану UF_6 , отримують, діючи фтором або таким фторуєчим агентом, як BrF_3 , на нижчі галогеніди, наприклад:



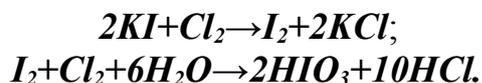
При взаємодії фтору на холоді з основними оксидами утворюються, як правило, фториди й кисень. Кислотні оксиди або приєднують фтор, або заміщають кисень на фтор.

При нагріванні карбон(II) оксид приєднує фтор, оксиди Нітрогену NO і NO_2 приєднують фтор за кімнатної температури. Скло реагує зі фтором дуже повільно, проте в присутності води реакція прискорюється.

Фтор енергійно реагує з органічними сполуками, вступаючи в реакції приєднання і заміщення, утворюючи фторорганічні сполуки.

Синтезовано також велику кількість різних фторорганічних сполук, зокрема й відомий тефлон – матеріал, що являє собою полімер тетрафторетилену.

Від фтору до йоду окисні властивості галогенів зменшуються, а відновні – зростають. Так, при пропусканні газоподібного хлору в розчин **KI** з'являється характерне забарвлення йоду, яке при подальшому пропусканні хлору зникає. Останнє свідчить про окиснення йоду хлором:



Відновні властивості йоду добре демонструють продукти його взаємодії з концентрованою нітратною кислотою:

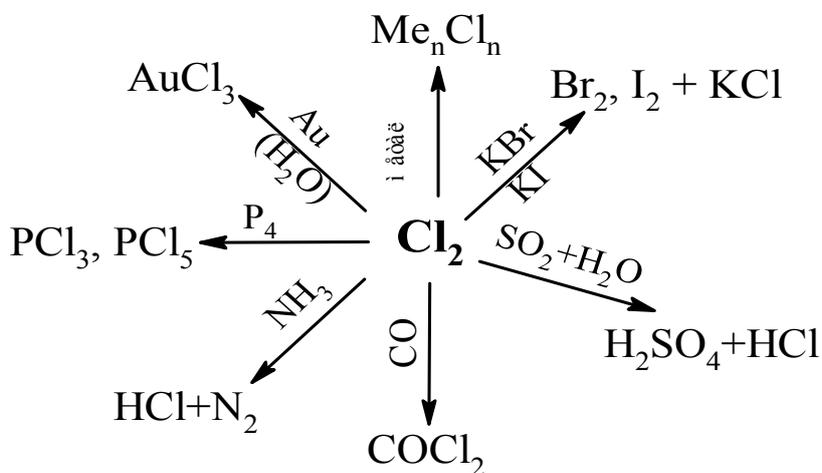
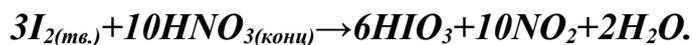


Схема 1 – Хімічні властивості хлору.

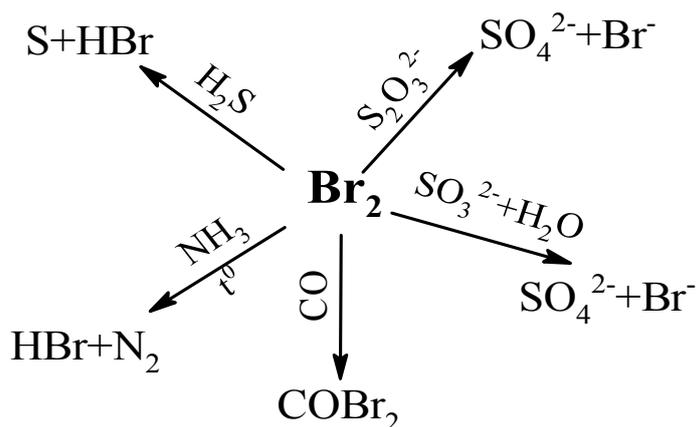


Схема 2. – Хімічні властивості брому.

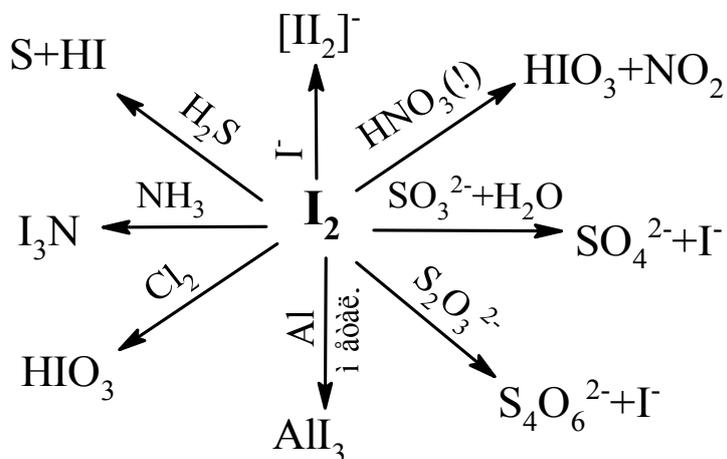


Схема 3 – Хімічні властивості йоду.

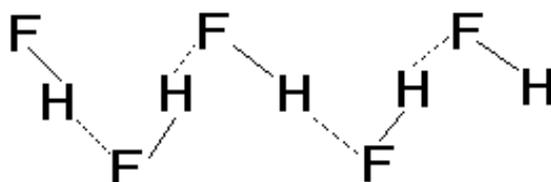
4 СПОЛУКИ ГАЛОГЕНІВ У СТУПЕНІ ОКИСНЕННЯ «-1». ГІДРОГЕНГАЛОГЕНІДИ

З Гідрогеном галогени утворюють леткі сполуки, що одержали назву гідрогенгалогенідами, або за традиційною номенклатурою – галогеноводнями: ***HF, HCl, HBr, HI***.

Зв'язок у галогеноводнях ковалентний полярний – спільна електронна пара зміщена до атома галогену як до більш електронегативного. Міцність зв'язку ***H-Hal*** зменшується при переході від ***HF*** до ***HI***, оскільки зменшується ступінь перекривання електронних хмар атомів Гідрогену та галогену, зростає відстань області перекривання електронних хмар від ядра, а також збільшується її екранування внутрішніми електронними шарами. У результаті зменшується енергія зв'язку ***H-Hal*** та збільшується його довжина. Зменшення енергії зв'язку ***H-Hal*** призводить до підвищення ентальпії утворення та зниженню термічної стійкості сполук. Так, термічна дисоціація ***HF*** досяжна лише при дуже високих температурах (>3500°C), а ***HI*** помітно розкладається на йод і водень вже при 300°C.

Молекули ***H-Hal*** полярні. Полярність, яка характеризується величиною дипольного моменту, знижується в ряду ***HF-HI***. З точки зору теорії МО ЛКАО полярність молекули ***H-Hal*** визначається різницею енергій взаємодіючих *1s*-атомної орбіталі ***H*** та *ns-, np*-орбіталей атома ***Hal***.

У стандартних умовах гідроген галоген іди – гази. Зі збільшенням маси і розміру молекул зростає міжмолекулярна взаємодія й, як наслідок, збільшуються температури плавлення ($T_{пл}$) і кипіння ($T_{кип}$). Проте для ***HF*** величини $T_{пл}$ і $T_{кип}$, отримані екстраполяцією в ряду однотипних сполук ***HF-HCl-HBr-HI***, є суттєво занижені порівняно з експериментально визначеними. Аномально високі температури плавлення і кипіння пояснюються посиленням міжмолекулярної взаємодії за рахунок утворення водневих зв'язків між ***HF***:



Структура твердого ***HF*** являє собою зигзагоподібні полімерні ланцюги. У рідкому й газоподібному ***HF*** безпосередньо до 60°C присутні полімери від (***HF***)₂ до (***HF***)₆.

Для ***HCl, HBr, HI*** утворення водневих зв'язків не характерно за рахунок меншої електронегативності атома галогену.

Унаслідок високої полярності молекул газоподібні ***HHal*** добре розчинні у воді, наприклад, в 1 л води при 0°C розчиняється до 507 л ***HCl*** та 612 л ***HBr***.

Таблиця 4 – Фізичні властивості гідроген галогенідів

	Міжатомна відстань $r_e, (\text{Å})$	$E_{\text{зв'язку}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta H_f^{\circ}, 298, \text{кДж/моль}$	Дипольний момент (D)	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
HF	0,92	565	-271	1,91	-83,4	+19,7
HCl	1,28	431	-92	1,03	-114,3	-85,1
HBr	1,41	364	-36	0,79	-86,9	-66,8
HI	1,60	297	+27	0,42	-50,9	-35,4

Кислотні властивості водних розчинів HF-HCl-HBr-HI

Водні розчини **HCl**, **HBr** і **HI** поводять себе як сильні кислоти. При цьому в ряді **HCl-HBr-HI** ступінь протолізу, тобто сила кислот, збільшується, що пов'язано зі збільшенням розміру аніона Γ^- і зменшенням енергії гетеролітичного розпаду:



Тобто, найсильнішою кислотою в поданому ряді є **HI**.

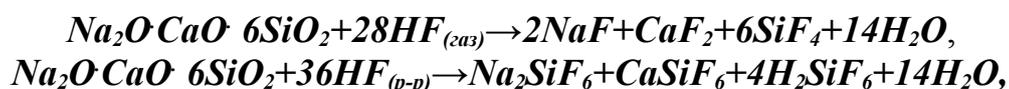
На відміну від інших, **HF** у розведених водних розчинах є кислотою середньої сили ($K_a = 1,58 \cdot 10^{-3}$). Проте, при збільшенні концентрації **HF** понад 1 М сила цієї кислоти збільшується. Така поведінка **HF** пояснюється появою у водному розчині іонів HF_2^- за рахунок утворення водневого зв'язку:



Останнє зміщує рівновагу $HF_{(p-n)} = H^+_{(p-n)} + F^-_{(p-n)}$ праворуч, забезпечуючи збільшення сили електроліту.

Водні розчини **HF**, **HCl**, **HBr**, **HI** мають відповідні назви: фторидна, хлоридна, бромідна та іодидна кислоти. Кислоти **HF** та **HCl** мають додатково тривіальну назву: **HF** – плавікова кислота, **HCl** – соляна кислота.

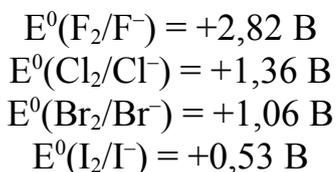
Відмінністю гідрогенфториду та плавікової кислоти є здатність руйнувати скло за рахунок реакцій:



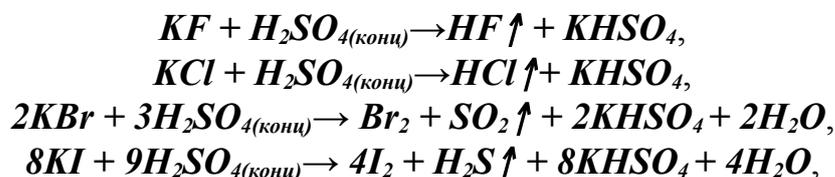
тому при роботі з цими сполуками користуються посудом, виконаним з тефлону.

Відновні властивості HF-HCl-HBr-HI

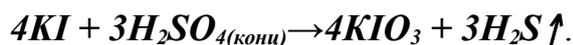
Зі збільшенням розміру і зменшенням енергії іонізації атома галогену відновні властивості в ряді **HF-HCl-HBr-HI** збільшуються, що наочно демонструється зміною відповідних стандартних окисних потенціалів у водному розчині:



Наприклад, дією концентрованої сульфатної кислоти на кристалічні фториди та хлориди лужних металів можна одержати відповідні гідрогенгалогеніди, а при подібній дії на броміди та іодиди утворюються продукти окиснення **HBr** та **HI**:



або, з урахуванням подальшого окиснення I₂:



Хімічні властивості гідрогенгалогенідів наведено на схемах 4–7.

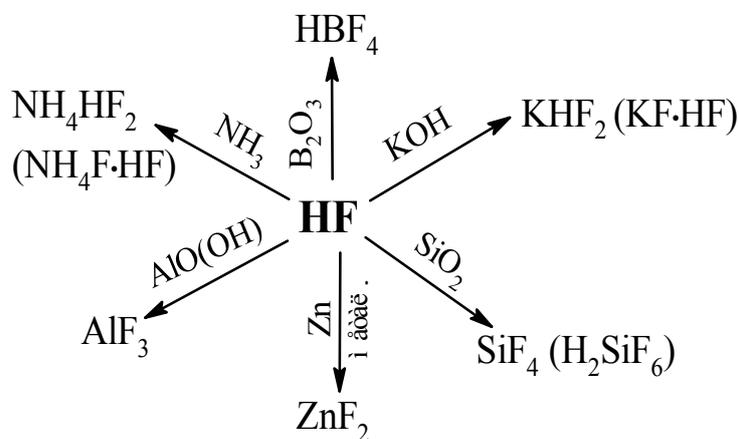


Схема 4. Хімічні властивості HF.

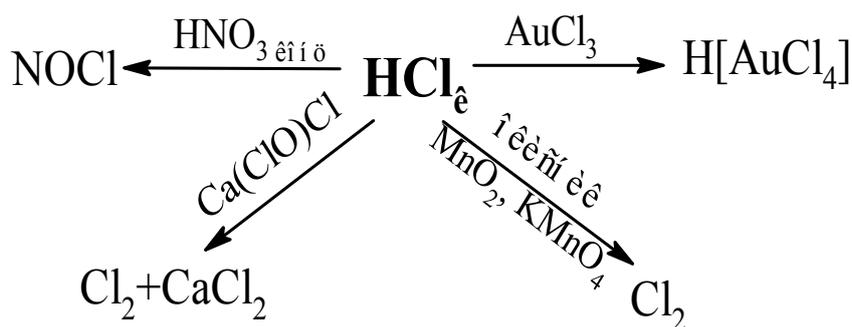


Схема 5. Хімічні властивості HCl.

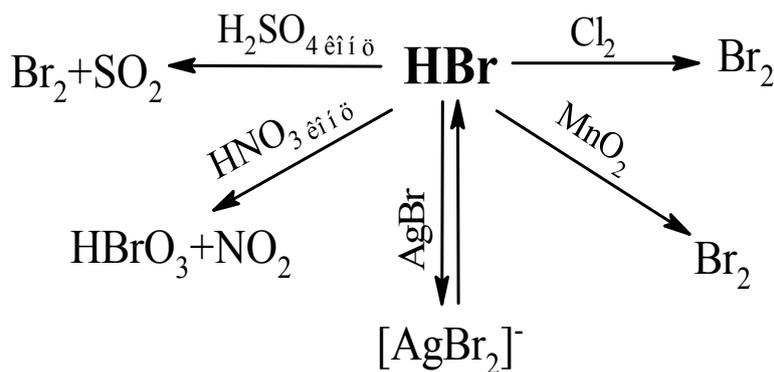


Схема 6. Хімічні властивості HBr

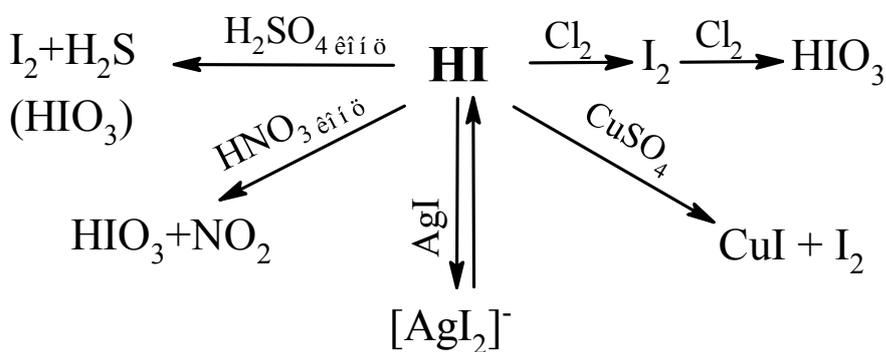


Схема 7. Хімічні властивості HI

5 ОКСИГЕНВМІСНІ СПОЛУКИ ГАЛОГЕНІВ

5.1 Оксиди галогенів

Більшість оксидів галогенів нестійкі й утворюються непрямим шляхом, оскільки галогени з киснем безпосередньо не взаємодіють. Відомі наступні оксиди галогенів (табл. 5).

Таблиця 5.1 – Оксиди галогенів

Ступінь окиснення	+1	+4	+5	+6	+7
<i>Cl</i>	Cl_2O	ClO_2	-	Cl_2O_6	Cl_2O_7
<i>Br</i>	Br_2O	BrO_2	-	BrO_3	Br_2O_7
<i>I</i>	-	I_2O_4	I_2O_5	-	I_2O_7

Хлор(I) оксид Cl_2O – жовто-коричневий газ ($t_{пл} = -116^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 4^\circ\text{C}$). Сполука надзвичайно нестійка й при підвищених температурах вибухає.

Cl_2O добре розчинний у воді (при 0°C 1 об'єм H_2O розчиняє до 200 об'ємів Cl_2O), його водний розчин є слабкою гіпохлоритною (хлорнуватистою) кислотою:



Хлор(І) оксид отримують за рахунок реакції хлору зі свіжоосадженим та висушеним оксидом меркурію(ІІ):



Бром(І) оксид Br_2O за властивостями і методом синтезу схожий із Cl_2O .

Диоксиди ClO_2 і BrO_2 . Диоксид хлору ClO_2 за стандартних умов – жовтий газ ($t_{\text{пл}} = -60^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 10^\circ\text{C}$). Це єдиний з оксидів галогенів, що використовується у промисловості, наприклад, як вибілювальний агент.

ClO_2 є вибухонебезпечним і вибухає від механічного впливу, температури або контакту з відновниками (наприклад гумовою пробкою).

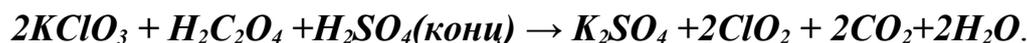
У лужному середовищі ClO_2 дисмутує:



У промисловості ClO_2 одержують наступною реакцією:



У лабораторних умовах ClO_2 синтезують з KClO_3 та вологої щавелевої кислоти в присутності концентрованої сульфатної:



Одержаний ClO_2 розведений CO_2 , що знижує небезпеку самовибуху.

BrO_2 ($t_{\text{пл}} = -40^\circ\text{C}$) – нестійкий оксид і за температур понад -40°C розкладається:

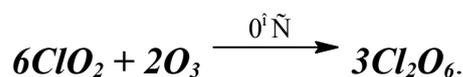


Оксид I_2O_4 – жовта кристалічна речовина, побудована з іонів IO^+ і IO_3^- . При нагріванні понад 100°C розкладається на I_2 і O_2 .

Хлор(VІ) оксид Cl_2O_6 – червона олієподібна рідина ($t_{\text{пл}} = 3,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 203^\circ\text{C}$), вибухонебезпечна, легко розкладається на ClO_2 і O_2 . У кристалічному стані побудований з іонів ClO_2^+ і ClO_4^- , тобто може сприйматись як змішаний ангідрид кислот HClO_3 й HClO_4 :



Хлор(VІ) оксид одержують при окисненні ClO_2 озоном:

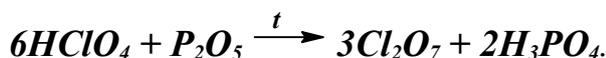


Іод(V) оксид I_2O_5 – біла тверда речовина ($t_{\text{пл}} = 300^\circ\text{C}$), єдиний термодинамічно стійкий оксид галогенів. Твердий оксид I_2O_5 складається з молекул O_2IOIO_2 , зв'язаних між собою слабкою міжмолекулярною взаємодією.

Отримують I_2O_5 дегідратацією HIO_3 за $200\text{--}250^\circ\text{C}$ у тоці сухого повітря. I_2O_5 використовують як окисник у якісному аналізі для відкриття CO :



Хлор(VII) оксид Cl_2O_7 – олієподібна безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = -93^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 80^\circ\text{C}$), вибухонебезпечна. Cl_2O_7 – ангідрид перхлоратної (хлорної) кислоти $HClO_4$. Його отримують дегідратацією концентрованої перхлоратної кислоти P_2O_5 з обережною перегонкою у вакуумі:

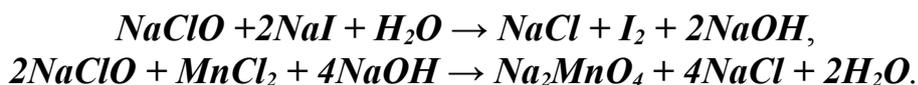


5.2 Оксигенвмісні кислоти Хлору та їх солі

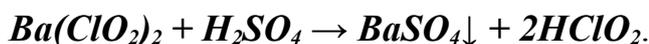
Таблиця 6 – Властивості оксигенвмісних кислот Хлору

Формула	$HClO$	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
назва	гіпохлоритна (хлорнуватиста)	хлоритна (хлориста)	хлоратна (хлорнувата)	перхлоратна (хлорна)
$K_a(25^\circ\text{C})$	10^{-7}	10^{-2}	(сильна)	(сильна)
назва солі	гіпохлорит	хлорит	хлорат	перхлорат

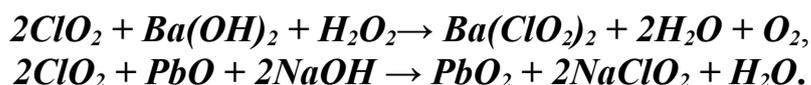
$HClO$ слабка кислота, стійка лише у розведених водних розчинах. Розчини солей цієї кислоти гідролізують і мають лужне середовище. Кислота та її солі є сильними окисниками:



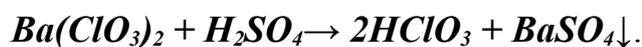
$HClO_2$ кислота середньої сили, водні розчини $HClO_2$ одержують обробкою $Ba(ClO_2)_2$ сульфатною кислотою з подальшим відфільтруванням осаду $BaSO_4$:



Хлорити одержують м'яким відновленням ClO_2 у лужному середовищі:



$HClO_3$ сильна кислота, одержана в розчинах з концентрацією до 30% мас. Розчин $HClO_3$ одержують реакцією:

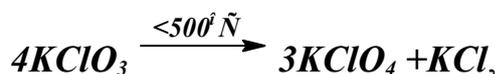


При концентрації розчинів понад 30 % $HClO_3$ розкладається з вибухом:



Солі цієї кислоти – хлорати, і зокрема бертолетова сіль $KClO_3$, більш стійкі до нагрівання.

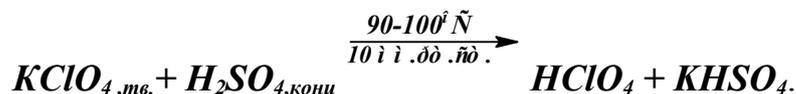
При дуже обережному нагріванні твердого $KClO_3$ до 500°C можливо досягти його дисмутації:



але в присутності відновників каталізаторів, різкому нагріванні або ударові шлях процесу змінюється й може супроводжуватися вибухом:



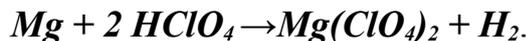
$HClO_4$ – одна з найсильніших неорганічних кислот, отримана в індивідуальному стані нагріванням твердої солі $KClO_4$ зконцентрованою H_2SO_4 при зниженому тиску:



$HClO_4$ легко вибухає при контакті з органічними речовинами або при механічному впливі:



Проте окисні властивості перхлоратної кислоти виражені слабо. Наприклад, взаємодія 70 %-ї $HClO_4$ з магнієм відбувається за механізмом кислоти-неокисника:



На схемі 8 наведено динаміку зміни сили, термодинамічної стійкості та окисних властивостей оксигенвмісних кислот Хлору.

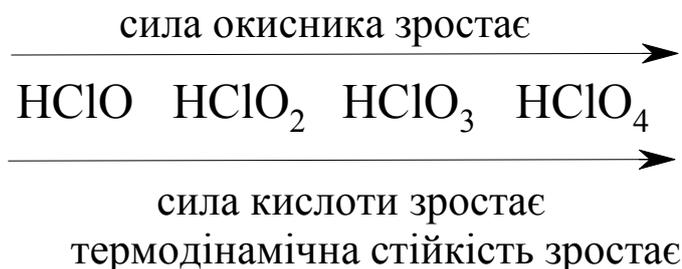
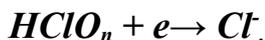
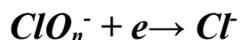


Схема 8. Зміни характеристик оксигенвмісних кислот Хлору

Взагалі, усі оксигенвмісні кислоти та їх солі є окисниками:



або



при цьому співвідношення сили окисника можна подати наступним співвідношенням:



6 БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ГАЛОГЕНІВ

Фтор. Вміст Фтору в організмі людини становить $1 \cdot 10^{-5} \%$. Він міститься в усіх тканинах та органах людини, більш за все – у волоссі, кістках, зубах у вигляді важкорозчинних подвійних солей типу фтор апатиту $Ca_5(PO_4)_3$. Добова потреба організму у фторі складає 1-2 мг. Основна

біологічна роль Фтору пов'язана з участю у процесах кісткоутворення, формуванні зубної емалі й дентину.

Однак, іон F^- є паралізатором цілого ряду ферментів, пригнічує процеси обміну вуглеводів, жирів, а також тканевого дихання. Надлишок Фтору в організмі може спричинити захворювання зубів та кісток - флюороз.

Фтор використовується для синтезу холодоагентів (фреонів) й полімерних матеріалів (фторопластів), що мають високу хімічну стійкість. Рідкий фтор використовують як окисник ракетного палива.

Хлор. Масовий вміст Хлору в організмі становить $1 \cdot 10^{-2} \%$, тобто Хлор є макроелементом. Він міститься переважно у позаклітинних рідинах. Добова потреба організму в Хлорі складає 4–6 г. В організмі іони Cl^- сприяють формуванню глікогенового депо в печінці, беруть участь в підтриманні буферності крові, у регуляції осмотичного тиску й водно-сольового обміну. Хлор входить до складу багатьох ферментативних систем. У шлунковому соку здорової людини міститься близько 0,5 % хлоридної кислоти.

Атоми Хлору взаємодіють з аміногрупами амінокислот мікробних клітин і руйнують їх структуру, викликаючи загибель мікроорганізмів. Ці властивості Хлору застосовують для дезінфекції, знезараження води тощо. Хлор входить до складу багатьох органічних сполук, що мають наркотичні й анестезувальні властивості й широко використовуються в медицині.

Хлор використовується як окисник у різних галузях хімічної промисловості, а також у виробництві хлоридної кислоти, хлорного вапна, гіпохлоритів тощо. Хлорне вапно використовується для вибілювання тканин, паперу, а також в медицині для знезараження.

$KClO_3$ застосовується в піротехніці й виробництві сірників.

Перхлорати є окисниками твердого ракетного палива.

Бром. Загальна масовий вміст Брому в організмі становить $1 \cdot 10^{-40} \%$. Він міститься в усіх органах й тканинах. А найбільша його кількість знаходиться у мозковому шарі нирок, щитоподібній залозі, гіпофізі, крові й сечі. Добова потреба організму в Бромі складає 0,821 мг. Бром регулює гальмування центральної нервової системи. Препарати Брому (солі Na^+ , K^+ , NH_4^+) у малих дозах концентрують і посилюють процеси гальмування у корі головного мозку. У великих дозах броміди пригнічують процеси збудження.

Бром бере участь у біосинтезі статевих гормонів і регулює функцію статевих залоз. Багато сполук Брому є фармакопейними препаратами й застосовуються при розладах вищої нервової системи, у тому числі епілепсії, істерії тощо.

Радіоактивний нуклід Брому ^{82}Br застосовують іноді як маркер в експериментальних та клінічних дослідженнях.

Іод належить до групи життєво необхідних мікроелементів і постійно міститься в організмі людини у кількостях $1 \cdot 10^{-40} \%$ або 20–25 мг. З них 15 мг містяться у щитоподібній залозі, інші - у м'язах, шкірі, кістках тощо. Постійна концентрація іоду в крові людини ($1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-50} \%$) є «йодним дзеркалом» крові.

Йод потрапляє до організму з їжею або водою. Добова потреба людини складає близько 0,2 мг. Основна біологічна роль Іоду - участь у синтезі гормону щитоподібної залози – тироксину.

Дефіцит Іоду в організмі є однією з причин порушення росту й формування кісткової тканини. Іод бере участь у водно-сольовому обміні, впливаючи на концентрацію іонів Na^+ і K^+ . Іод через водовмісні гормони активує окисно-відновні процеси в організмі, позитивно впливає на загальний фізичний і психологічний розвиток.

Іод та його сполуки широко застосовуються у фармакології. Спиртовий розчин іоду (5- і 10%-й) є фармакопейним препаратом, що чинить місцеву, антисептичну, подразнювальну й протизапальну дію.

Астат. В організмі людини може накопичуватись вибірково: у щитоподібній залозі, легенях, селезінці. Проте Астат не є життєво необхідним мікроелементом людського організму. Астат, штучно введений до організму, поводить себе аналогічно до Іоду.

7 ПИТАННЯ Й ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

- 1 Як змінюються неметалічні та металічні властивості галогенів?
- 2 У чому полягає відмінність електронної будови атома Фтору від атомів інших галогенів? Які особливості хімічної поведінки фтору?
- 3 Виходячи з будови молекули галогенів та довідкових даних, з'ясуйте зміну агрегатного стану галогенів у ряді $\text{F}_2\text{-Cl}_2\text{-Br}_2\text{-I}_2$ при кімнатній температурі? В якому агрегатному стані повинен існувати астат? Підтвердіть це довідковими даними.
- 4 Відомо, що бром та йод добре розчиняються в неполярних органічних розчинниках (бензол, толуол тощо) і обмежено розчиняються у воді. Дайте пояснення цієї поведінки, виходячи з хімічної теорії розчинів.
- 5 Укажіть промислові способи добування галогенів. Який галоген не можна одержати хімічним шляхом?
- 6 Порівняйте значення стандартних окисно-відновних потенціалів для реакцій: $\text{Hal}_2 + 2 \bar{e} \rightarrow 2 \text{Hal}^-$ ($\text{Hal} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). Зробіть висновок про закономірності зміни окисної активності Hal_2 і відновної активності Hal^- у водних розчинах.
- 7 Яка форма існування Хлору є найбільш поширеною в природі? Відповідь підтвердіть прикладом хлорвмісних мінералів і сполук.
- 8 Наведіть приклади добування хлору дією концентрованої хлоридної кислоти на окисники (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , MnO_2). Чи однаковий об'єм Cl_2 виділиться при взаємодії з 1 молем поданих речовин.
- 9 Які сполуки Броду та Іоду трапляються у природі? Як добувають бром, йод у лабораторії та промисловості?
- 10 З'ясуйте причину немонотонної зміни температур плавлення та кипіння у ряді HF-HCl-HBr-HI . Чим зумовлені аномально високі температури плавлення та кипіння HF ?

11 Порівняйте кислотні властивості водних розчинів гідрогенгалогенів у ряді HF-HCl-HBr-HI, а також відновні властивості цих водних розчинів.

12 Які продукти утворюються при взаємодії сухих солей KF, KCl, KBr, KI з концентрованою сульфатною кислотою. Чи можна добути таким чином HBr та HI?

13 До водного розчину калій броміду додають хлорну воду та органічний розчинник (бензол), суміш струшують. Як змінюється забарвлення бензольного шару. Які речовини знаходяться у водній та органічній фазах?

14 Вкажіть якісні реакції на іони F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻. Наведіть приклади нерозчинних солей та реакції їх отримання.

15 Відомо, що Хлор виявляє ступені від «-1» до «+7». Наведіть приклади хлорвмісних сполук (оксидів, гідроксидів), де Хлор має позитивні ступені окиснення.

16 Складіть рівняння реакцій взаємодії з водою наступних сполук: Cl₂O, ClO₂, ClO₃. Укажіть відносну силу утворених кислот у водному розчині.

17 Хлорнуватиста, або гіпохлоритна кислота існує у вигляді двох таутомерних форм:



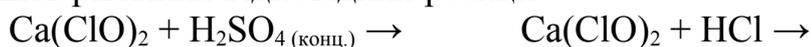
(перша має перевагу).

Порівняйте геометричну будову. З'ясуйте, чому друга форма має більшу схильність до відщеплення атомарного Оксигену (що може пояснити дію хлорної води).

18 З'ясуйте амфотерність іод(I) гідроксиду. Напишіть рівняння електролітичної дисоціації за кислотним та основним механізмами.

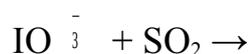
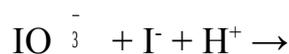
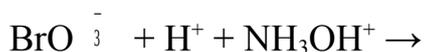
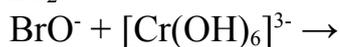
19 Наведіть формулу «хлорного вапна», опишіть, де його застосовують, промисловий спосіб добування.

20 Напишіть рівняння відповідних реакцій:



21 Опишіть хімічний зв'язок і геометричну будову молекул Cl₂O, ClO₂. Яка їх реакційна здатність, виходячи з будови молекули? Напишіть реакції взаємодії відповідних оксидів з водою та розчинами лугів.

22 Проаналізуйте окисно-відновні властивості хлоратів, броматів та іодатів. Як впливає рН середовища на окисні властивості відповідних сполук? Складіть рівняння реакцій у молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:



23 За методом валентних зв'язків опишіть геометричну будову оксигенвмісних кислот хлору. Як змінюється окисна дія та стійкість кислот при збільшенні ступеня окиснення Хлору. Підтвердіть це довідковими даними.

24 Складіть рівняння реакцій прожарювання відповідних речовин:

- а) калій гіпоброміт; б) кальцій гіпохлорит;
в) барій хлорит; г) калій хлорат;

З'ясуйте, чому в результаті реакції не утворюється вільний галоген.

25 Відомо, що стійкість оксигенвмісних кислот галогенів в однаковому ступені окиснення зростає по групі періодичної системи зверху вниз. Підвердіть цей висновок довідковими даними для галогенів у ступені окиснення «+5».

26 З'ясуйте тривіальні назви й дайте назви за сучасною номенклатурою наступних сполук:



27 Що таке «жавелева вода» та «лаборраків розчин»? Які окисні чи відновні властивості їм притаманні?

28 Суміш 1 об'єму концентрованої нітратної кислоти та 3 об'ємів хлоридної кислоти називають «царською водкою». Який механізм її дії та чому вона має таку назву?

29 Як відомо, періодатна кислота існує у формі H_5IO_6 (атом Іоду оточує 6 атомів Оксигену). Чому аналогічні форми не існують для Броду та Хлору?

30 Чи можна отримати сполуки Cl_2O , Cl_2O_7 , I_2O синтезом з простих речовин? Дати мотивовану відповідь.

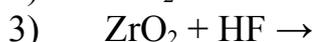
31 Описати будову молекул ClF , ClF_3 та ClF_5 , використовуючи уявлення про гіпервалентні зв'язки.

32 Охарактеризуйте вторинну періодичність зміни хімічних властивостей галогенів. У чому її сутність?

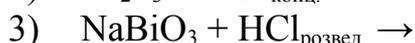
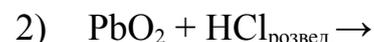
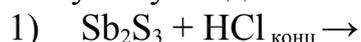
33 Чому йод погано розчиняється у воді, але добре розчиняється у розчині KI ? Яка хімічна природа KI_3 ? Яку будову й назву має іон I_3^- ?

34 Що називається хлорною водою? Які речовини знаходяться у водному розчині? Як впливає на рівновагу хлорної води: а) підлучнення розчину; б) підкислення розчину; в) збільшення температури? Написати рівняння відповідних реакцій. Як пояснити, чому розчинність хлору в насиченому розчині натрій хлориду збільшується? Де використовується ця властивість?

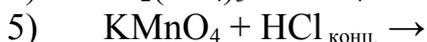
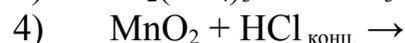
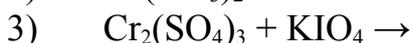
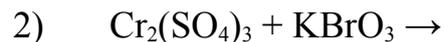
35 Закінчити рівняння реакції. Для реакції іонного обміну складіть молекулярні та іонні рівняння, для окисно-відновних реакцій наведіть електронний баланс, вкажіть окисник та відновник:



36 Дивись умову завдання № 35:



37 Дивись умову завдання № 35:



8 ЗАДАЧІ ЗА КУРСОМ

- 1 Яка маса силіцій(IV) оксиду прореагує з розчином плавикової кислоти об'ємом 250 мл з молярною концентрацією 0,1 моль/л.
- 2 Визначити добові витрати хлору для хлорування води для міста з населенням 1 млн осіб, якщо вважати, що витрати води на кожного 200 л, а норма витрати хлору $2 \cdot 10^{-4}$ г/л.
- 3 Розрахувати масу йоду, що виділився в результаті взаємодії надлишку калій йодиду з 300 мл 6%-ного розчину калій перманганату (густина розчину 1,04 г/мл) у присутності сульфатної кислоти.
- 4 Маємо систему $\text{I}_2 + 2 \vec{e} \rightarrow 2\text{I}$. Використовуючи дані про стандартні електродні потенціали, пояснить, як будуть поводитися відносно неї наступні іони та речовини: Fe^{2+} , MnO_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cl_2 , MnO_4^- , Sn^{2+} , H_2SO_3 , Cr^{3+} . Яку роль – окисну чи відновну – вони реалізують. Написати рівняння відповідних реакцій.
- 5 При взаємодії 200 мл розчину KIO_3 з надлишком KI в сульфатнокислому розчині утворився йод масою 1,27 г. Визначити молярну концентрацію еквіваленту KIO_3
- 6 У скільки разів необхідно розвести розчин іодатної кислоти, щоб змінити його рН з 2 на 3?
- 7 Який об'єм розчину концентрованої хлоридної кислоти, яка містить 39 % HCl ($\rho=1,2$ г/мл) теоретично необхідно для взаємодії з 0,1 моль KMnO_4 ? Який об'єм хлору (н.у.) виділиться при цьому?
- 8 Який об'єм хлору (н.у.) треба пропустити через 1 м³ розчину з масовою часткою KI 59 % ($\rho=1,71$ г/мл) для виділення всього йоду з розчину? Який об'єм хлору (н.у.) витратиться додатково для окиснення йоду до HIO_3 ?
- 9 Скільки грамів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та який об'єм концентрованого розчину хлоридної кислоти з $\omega=39$ % ($\rho=1,2$ г/мл) треба взяти, щоб за допомогою утвореного хлору окиснити 0,1 моль ферум(II) хлориду?
- 10 Скільки літрів 0,25 н. розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ треба додати до підкисленого сульфатною кислотою розчину KI для утворення 0,1 моля вільного йоду?
- 11 Який об'єм розчину йоду з молярною концентрацією еквівалента 0,16 моль/л можна відновити при додаванні 40 мл розчину сульфатної кислоти, що містить 4 % SO_2 ($\rho=1,02$ г/мл).