

Лекция 10. Оксокислоты галогенов.

§ 1. Характерные степени окисления.

-1	0	+1	+3	(+4)	+5	(+6)	+7
НГ	Г₂	НОГ	НГО₂		НГО₃	-	НГО₄

(a) Степень окисления (СО) – формальное число электронов, которое отдает или принимает частица.

(b) Характерны нечетные СО.

(c) Реальный заряд: $\text{KCl}^{\delta} \text{O}_3$

$$\delta = 0,7$$

§ 2. Получение.

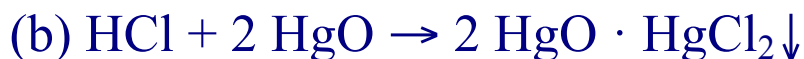
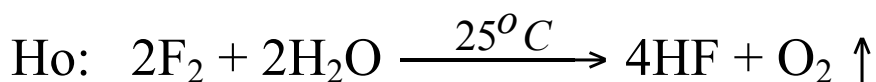
2.1. Получение НФО:



(a) Не диссоциирует

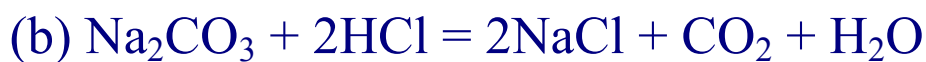
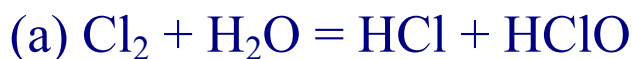
(b) Не образует солей

(c) $\text{HOF} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$

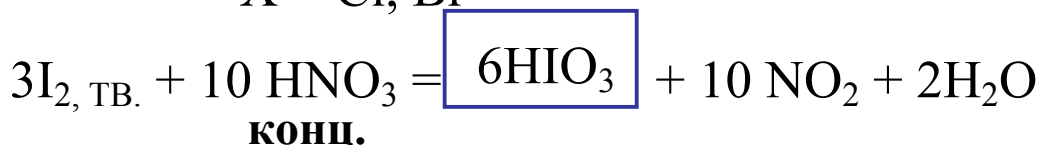
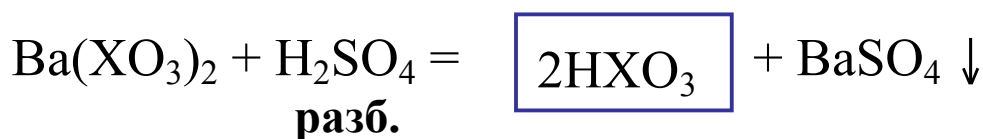


↓

ИЛИ

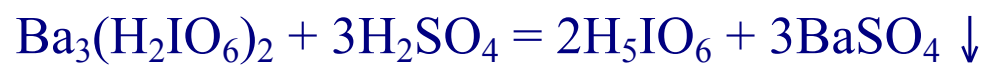


2.3. HXO_3

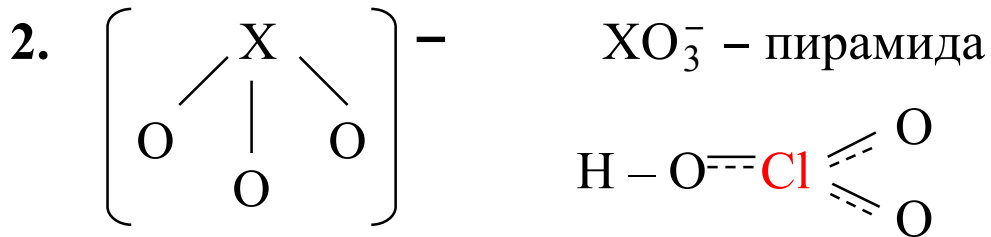


2.4. HXO_4

90°C



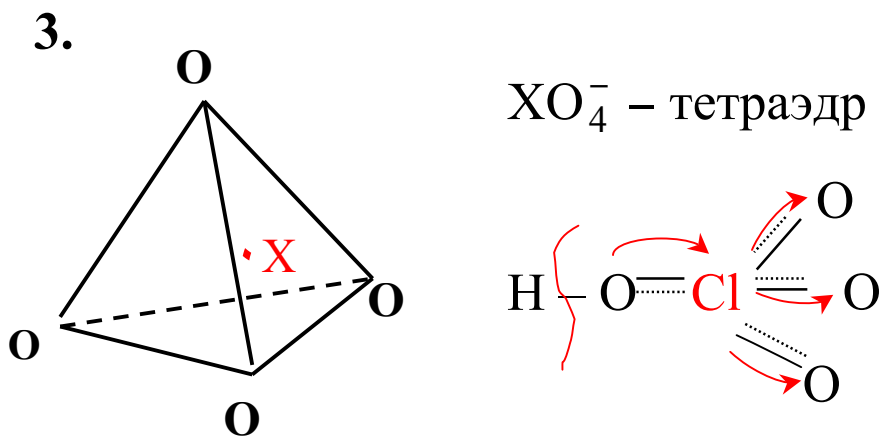
§ 3. Строение



Особенность HIO_3
конец



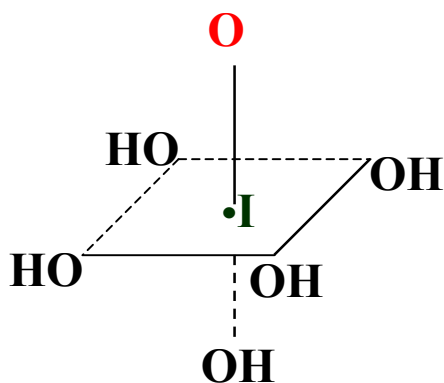
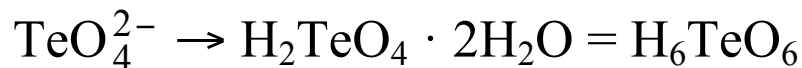
поэтому из кислых растворов
кристаллизуются кислые соли
 $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$; $\text{KH}_2(\text{IO}_3)_3$



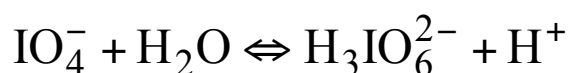
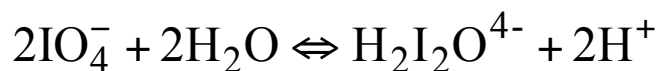
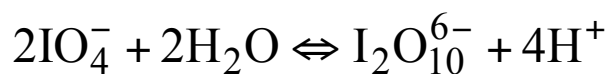
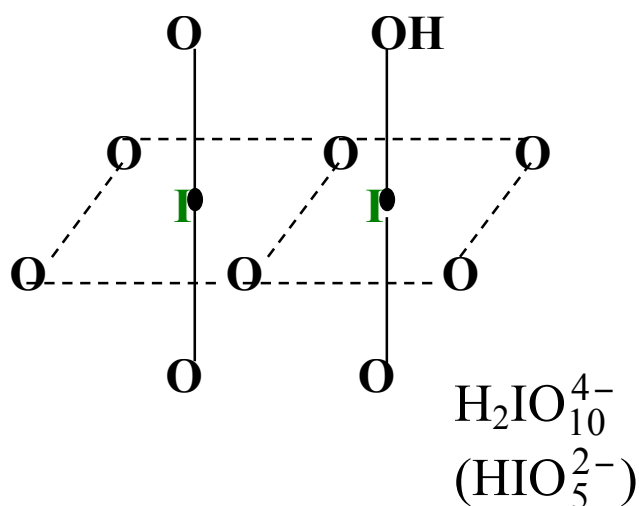
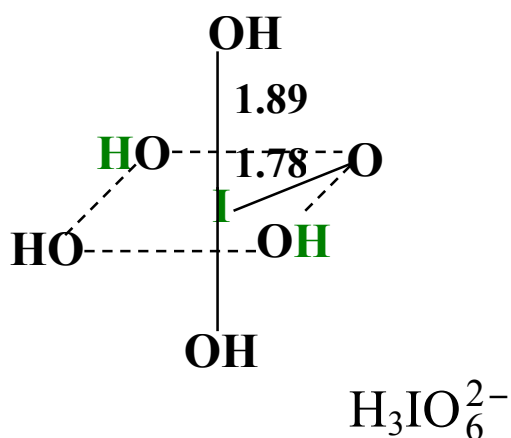
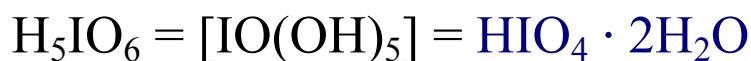
4. Иодная кислота $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{IO}_6$



Искаженный
тетраэдр



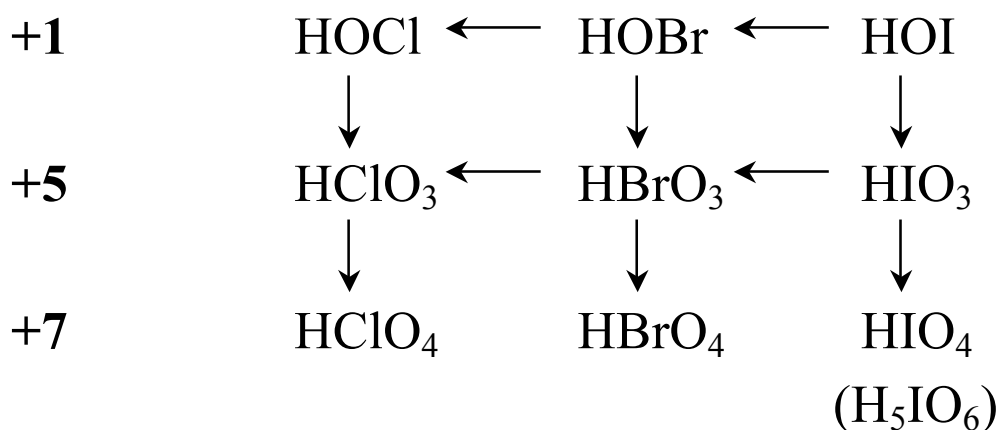
$\text{H}_5\text{IO}_6 \rightarrow$ За счет водородных связей $\text{H}-\text{O} \dots \text{H}$
октаэдры образуют трехмерный каркас.



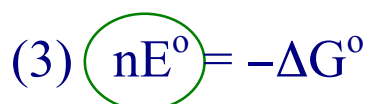
§ 4. Кислотные свойства.

- Факторы: а) число концевых атомов кислорода;
б) размер и электроотрицательность атомов галогенов;
с) сила оксокислот галогенов растет справа налево и сверху вниз.

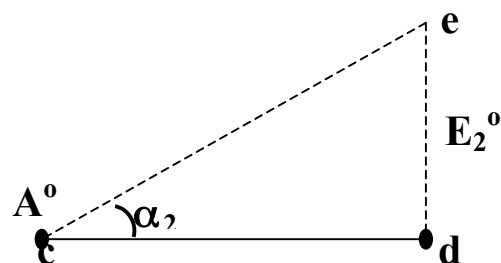
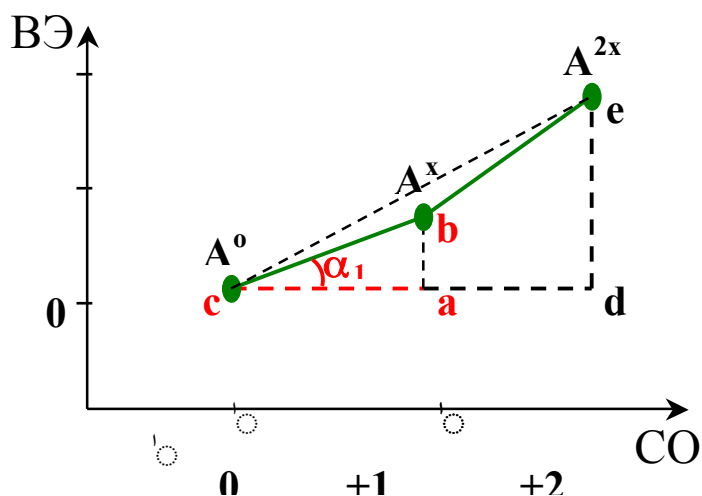
СО



§ 5. Диаграммы окислительных состояний.



Построение



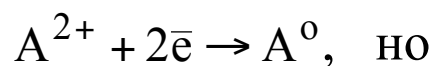
Правила:

1. Наклон ($\text{tg}\alpha$) прямой, соединяющей ВЭ двух частиц, равен потенциалу данной пары

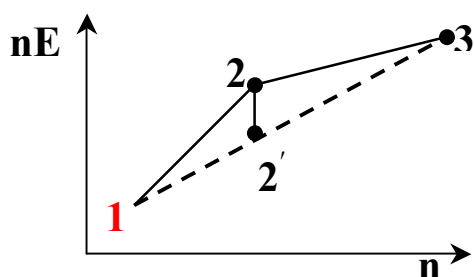
$$\text{tg}\alpha_1 = \frac{ab}{ac} = \frac{E_1^0 - 0}{1 - 0} = E_1^0$$

2. Большой наклон соответствует большему окислительному потенциалу,

т.е. $\text{tg}\alpha_2 > \text{tg}\alpha_1$; $E_2^0 > E_1^0$, поэтому



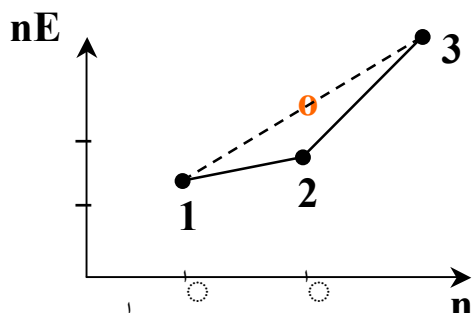
3.



Частица 2 неустойчива по отношению к 1 и 3, если её ВЭ лежит выше прямой (1–3), соединяющей ВЭ соседних частиц:

$$\Delta G(2') < \Delta G(2)$$

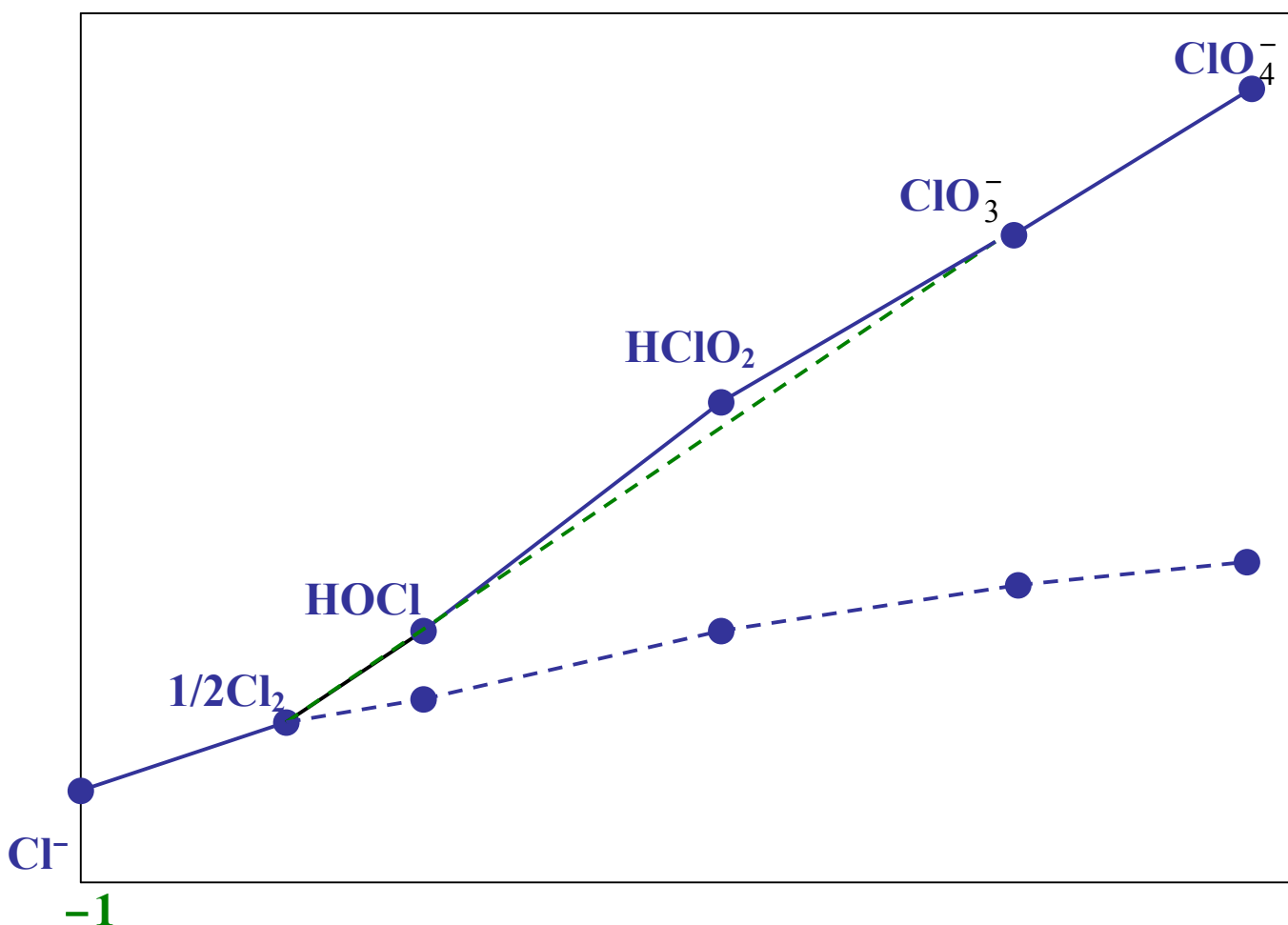
4.

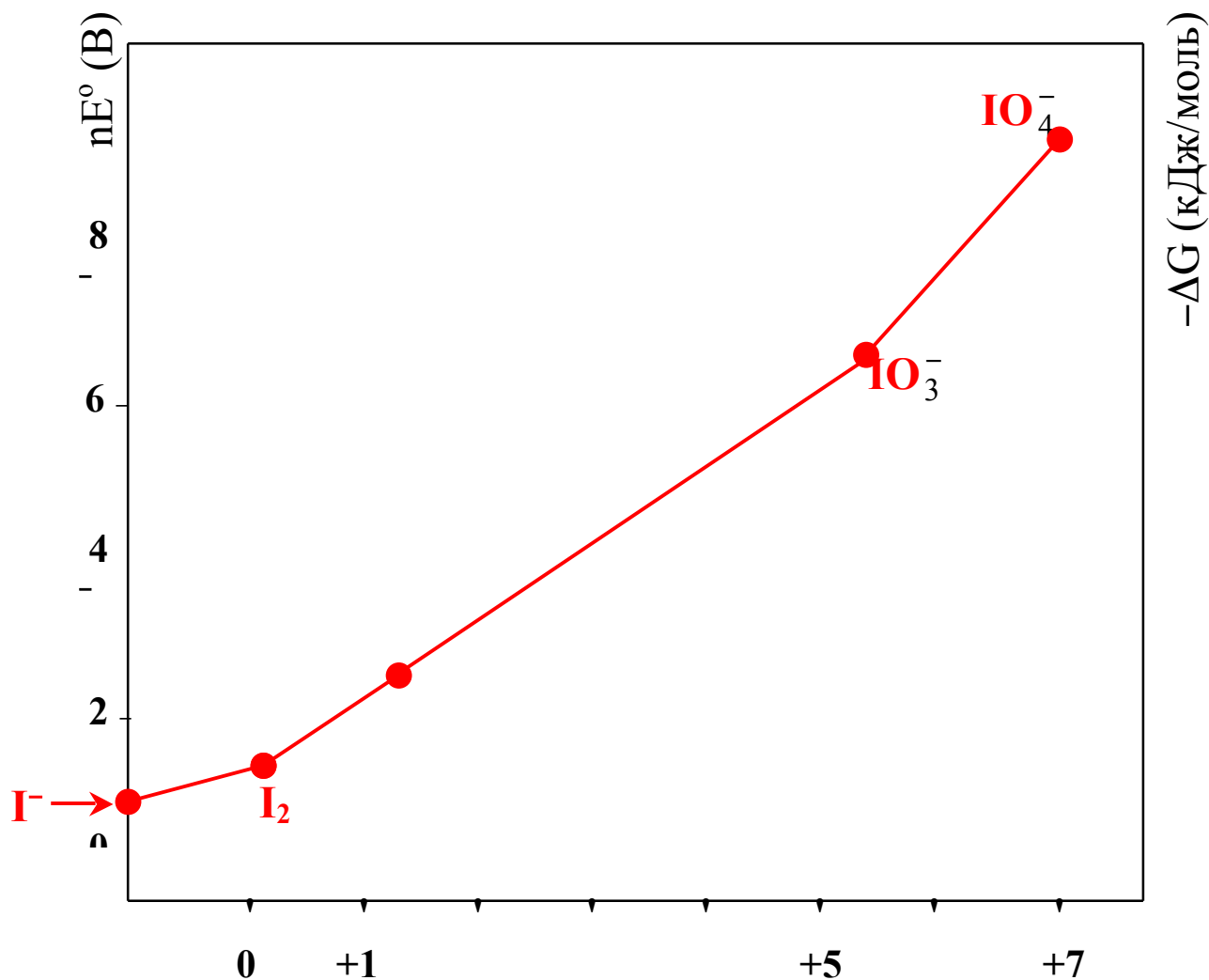


Частица (ион, молекула) устойчива к диспропорционированию, если её ВЭ (2) лежит ниже прямой, соединяющей ВЭ соседних частиц.

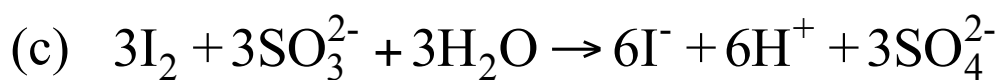
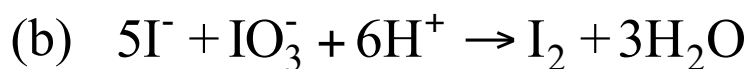
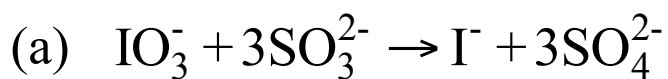
§ 6. Окислительные свойства оксокислот галогенов

- (a) $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{KCl}$
- (b) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCl}$
- (c) $3\text{HClO} = 2\text{HCl} + \text{HClO}_3$
- (d) $\text{HClO}_3 + \text{I}_2 = 2\text{HIO}_3 + \text{Cl}_2$
- (e) $\text{I}_2 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{ICl}_3$





Осциллирующие реакции

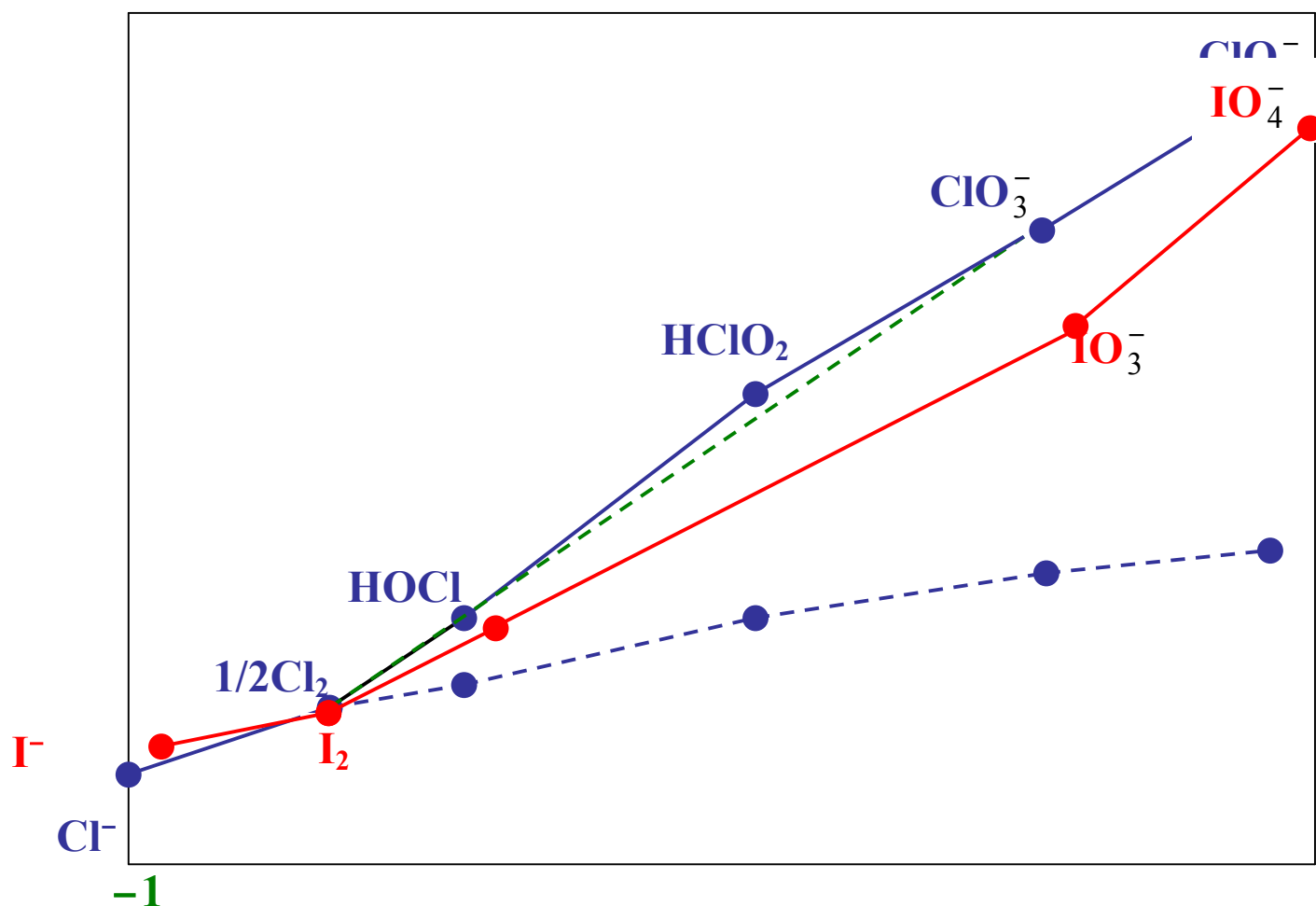


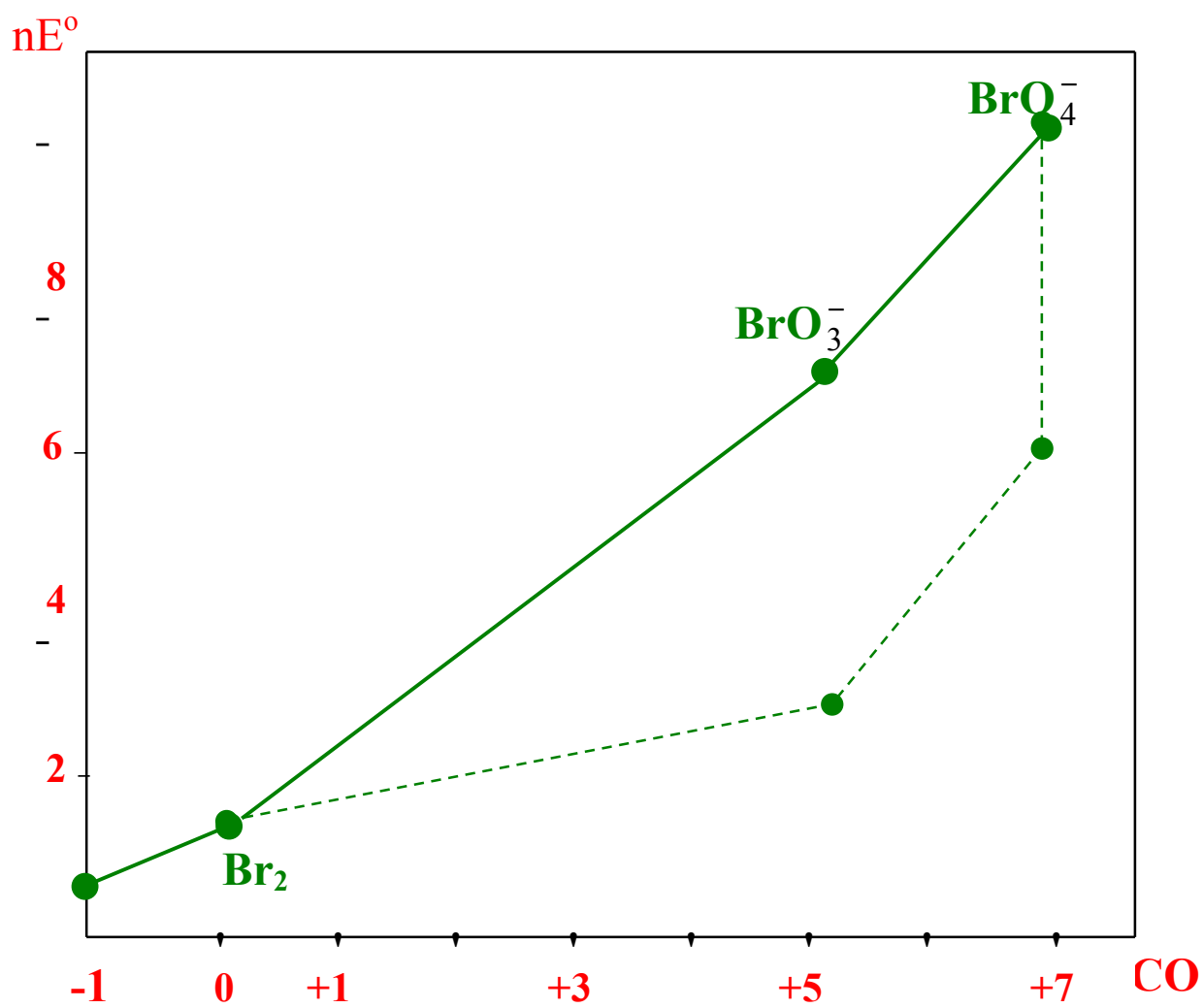
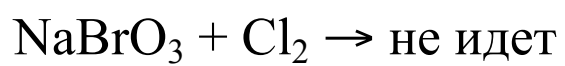
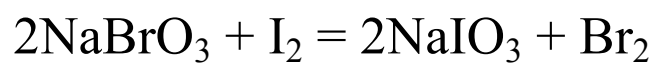
Окраска = $f(c_{\text{I}_2} / c_{\text{I}^-})$

$c_{\text{I}_2} / c_{\text{I}^-} = f(\text{время})$

§ 6. Окислительные свойства оксокислот галогенов

- (a) $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{KCl}$
- (b) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCl}$
- (c) $3\text{HClO} = 2\text{HCl} + \text{HClO}_3$
- (d) $\text{HClO}_3 + \text{I}_2 = 2\text{HIO}_3 + \text{Cl}_2$
- (e) $\text{I}_2 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{ICl}_3$





§ 7. Окислительные свойства оксокислот хлора

1. Сильные окислители

2. Термодинамический аспект: $\Delta_r G^\circ < 0$

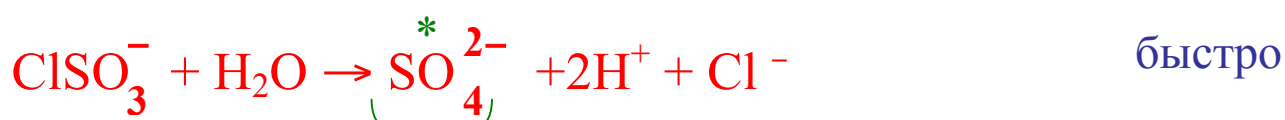
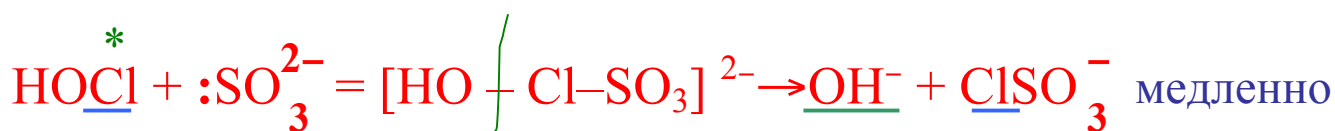


70%

3. Кинетический аспект: скорость реакций с изменением степени окисления:

а) прямой перенос электронов

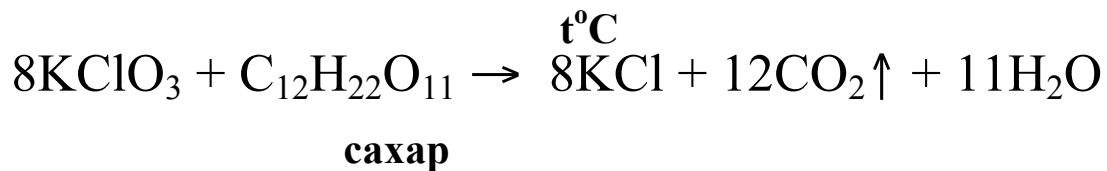
б) перенос отдельных атомов: Cl^+ , O



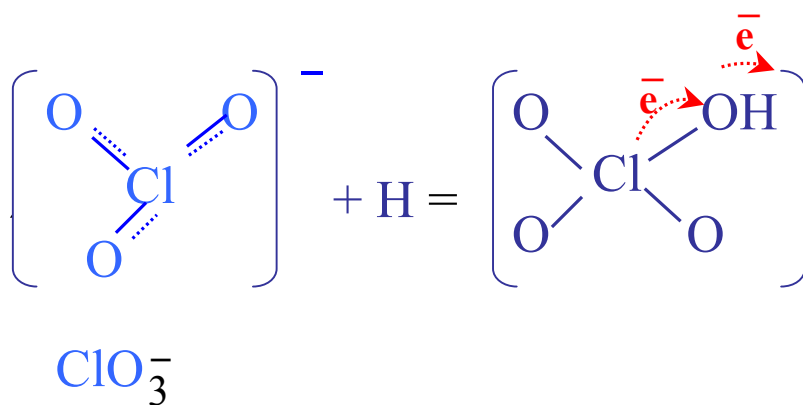
с) $\text{HClO} > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$

4. Термодинамический и кинетический прогноз совпадают.

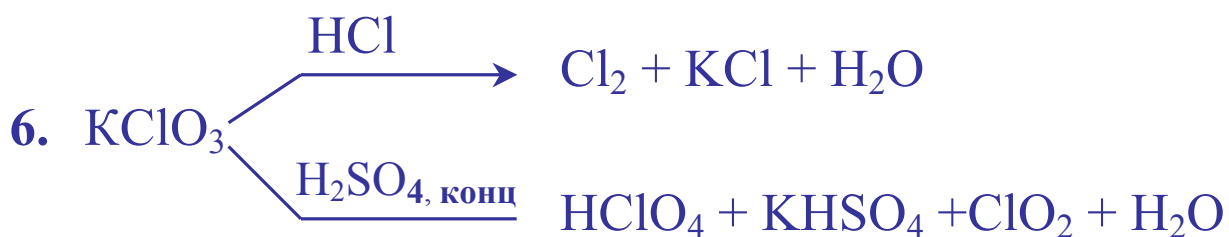
5. $V = f(\text{pH})$: чем ниже pH, тем выше скорость



Причины: а) протонирование Р и ослабление Cl–O



б) Увеличение электрофильности Cl



§ 8. Термодинамическая и кинетическая стабильность (ТС и КС)

1. Термодинамическая стабильность – невозможность самопроизвольно превратиться в другие соединения:

$$\underline{\Delta_r G^0} = \left(\sum_i \Delta G_i^0 \right)_{\text{кон}} - \left(\sum_j \Delta G_j^0 \right)_{\text{исх}} = \underline{-RT \ln K}$$

2. Прогноз с помощью диаграмм ВЭ–СО.

3. (a) $3\text{HClO} = \text{HClO}_3 + 2\text{HCl}$; $E_1 > 0$; $\Delta_r G_1^0 < 0$; $K = 10^{27}$

(b) $3\text{HClO}_2 = 2\text{HClO}_3 + \text{HCl}$

(c) $4\text{HClO}_3 = 3\text{HClO}_4 + \text{HCl}$; $K = 10^{29}$

(d) $5\text{HClO} = 2\text{Cl}_2\uparrow + \text{HClO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

(e) $7\text{HClO}_3 = \text{Cl}_2\uparrow + 5\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

4. Повышение ТС: $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$

5. Кинетическая стабильность – малые скорости превращения в ...

(a) рост энергии связи и аквации в ряду $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_4$;

Факторы: (b) увеличение экранировки атома хлора в ряду $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_4$;

(c) трудность зарождения газовой фазы в жидкости.

6. Повышение КС в ряду: $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$
(100% p-p)

7. Общие итоги: а) Совпадение тенденций ТС и КС.

б) Все кислоты неустойчивы, но соли более устойчивы: электростатическое взаимодействие $\text{K}^+ + \text{A}^-$ повышает энергию кристаллической решетки, а значит, и ТС + КС.