

# ФХФ 2011

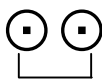
## Лекция № 10. Строение и реакционная способность галогенов.

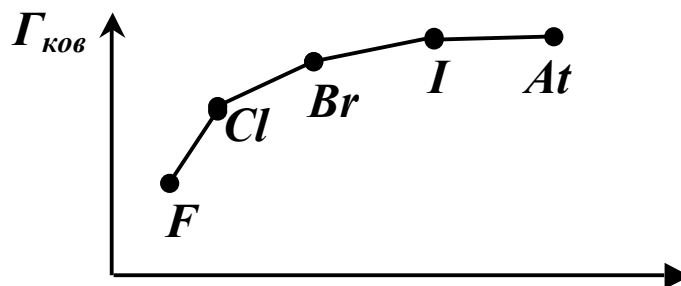
### § 1. Электронные конфигурации и свойства атомов.

1.	Заряд ядра	${}^{19}_9F$	${}^{35,5}_{17}Cl$	${}^{79,9}_{35}Br$	${}^{126,9}_{53}I$	${}^{210}_{85}At$
2.	Электронная конфигурация	$[He]2s^22p^5$	$[Ne]3s3p^53d^0$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^54d^0$	$[Fr]4d^{10}5s^25p^55d^0$	

Приметить:

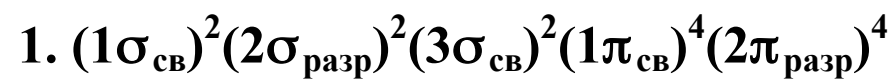
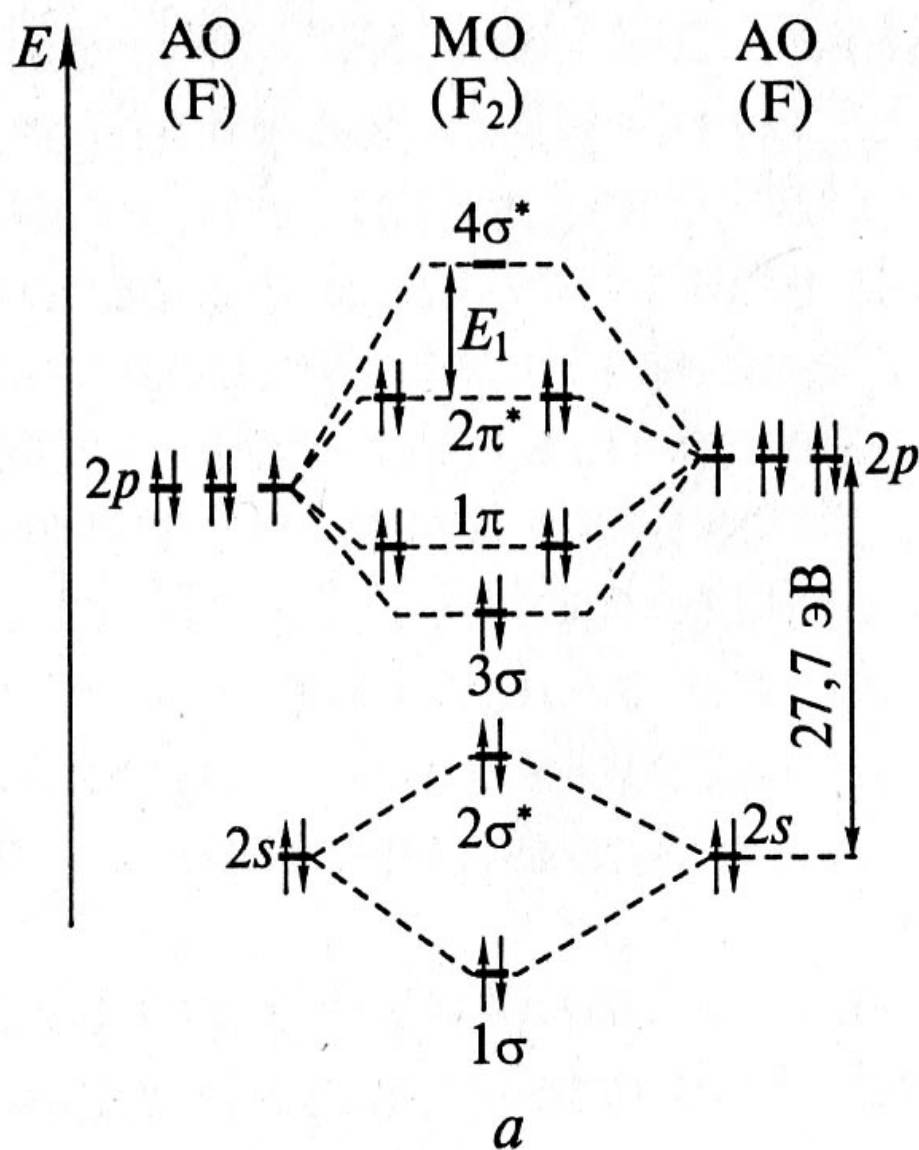
- a)  $ns^2np^5$  – валентные электроны;
- b) у хлора появляется  $3d$  пустая орбиталь;
- c) Различие энергий  $s$ - и  $p$ -орбиталей уменьшается;
- d) Число валентных электронов увеличивается;
- e) Разная подкладка:
  - $F \rightarrow 2$
  - $Cl - 8$
  - $Br - 18$
  - $I - 18 + 18$
  - $At - 32$

3. ф	Радиус $\text{Э}^\circ$	$\text{Э} \quad \text{Э}$
		
		$e_{\text{Э}-\text{Э}}$





## § 2. Строение и свойства простых веществ



2. Порядок связи =  $\frac{8-6}{2} = 1$

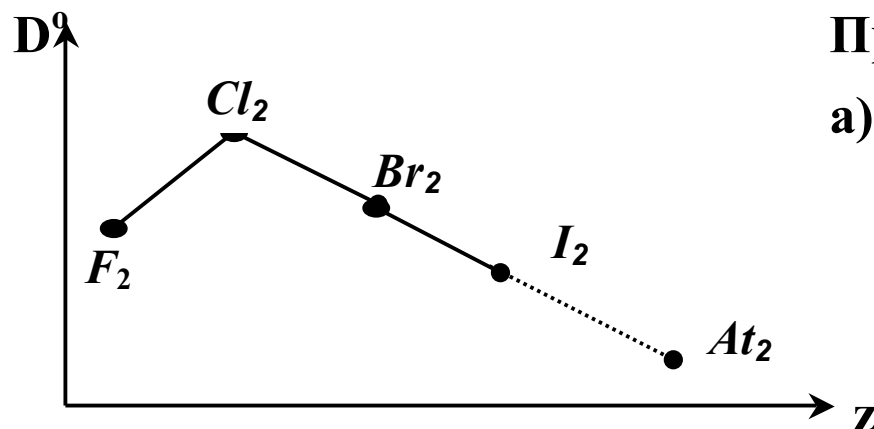
### 3. Диамагнетизм

Окраска: Поглощение  $2\pi_{разр} \xrightarrow{E_1} 4\sigma_{разр}$

$$E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}; \quad E_{F_2} > E_{Cl_2} > E_{Br_2} > E_{I_2}$$

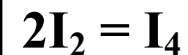
	Полоса поглощения, нм	Окраска (дополнительный цвет)
$F_2$	285 нм фиолетовая	Светло-желтая
$Cl_2$	330 Фиолетовая	Желто-зеленая
$Br_2$	420 Зелено-синяя	Оранжевая
$I_2$	560 Желто-зеленая	Фиолетовая

## 5. Энергия диссоциации молекул $\Gamma_2$ ( $D^0$ )



Причины экстремума  $D_{Cl_2}$ :

а)  $F_2 \rightarrow Cl_2$  уменьшение  $e-e$  отталкив.

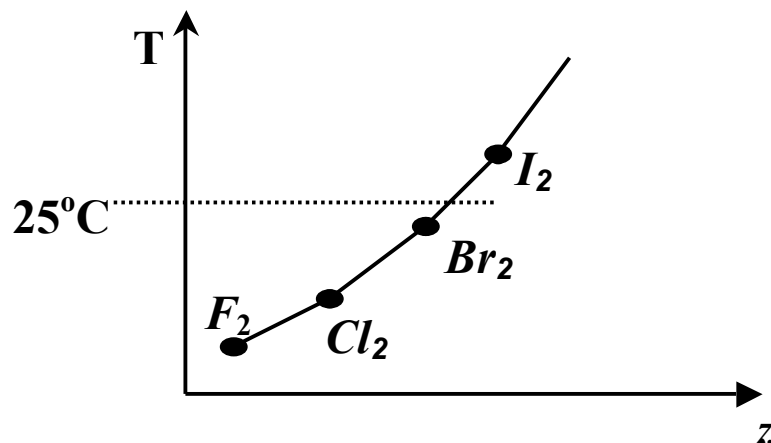


1,4% мол  $I_4$

240°C; 2,5 атм

## 6. Структура, энергия кристаллической решетки.

Температуры плавления, кипения.



При  $25^\circ C$   $F_2$  и  $Cl_2$  – газы

$Br_2$  – жидкость;  $T_{пл} = -7^\circ C$

$I_2$  – твердое;  $T_{пл} = 113^\circ C$

Причина: с увеличением размера растет межмолекулярное взаимодействие.

Растворимость в неполярных растворителях ( $CCl_4$ , предельные углеводороды).

$$1. I_{\text{тв.}} = I_{\text{р-р}} + \Delta G_1;$$

$$2. K = c = \exp(-\Delta G_1/RT) = \frac{1}{e^{\frac{\Delta G}{RT}}};$$

$$3. \Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p;$$

$$4. \Delta H_p \sim 0;$$

$$5. \Delta_r S(CCl_4) > \Delta_r S(H_2O);$$

$$6. S = K \cdot \ln \omega$$

Почему  $S$  растет? а)  $\omega$  – число микросостояний, по которым размещается молекула галогена.

$$b) \omega = \frac{N!}{N_1 \cdot ! \cdot N_2!}$$

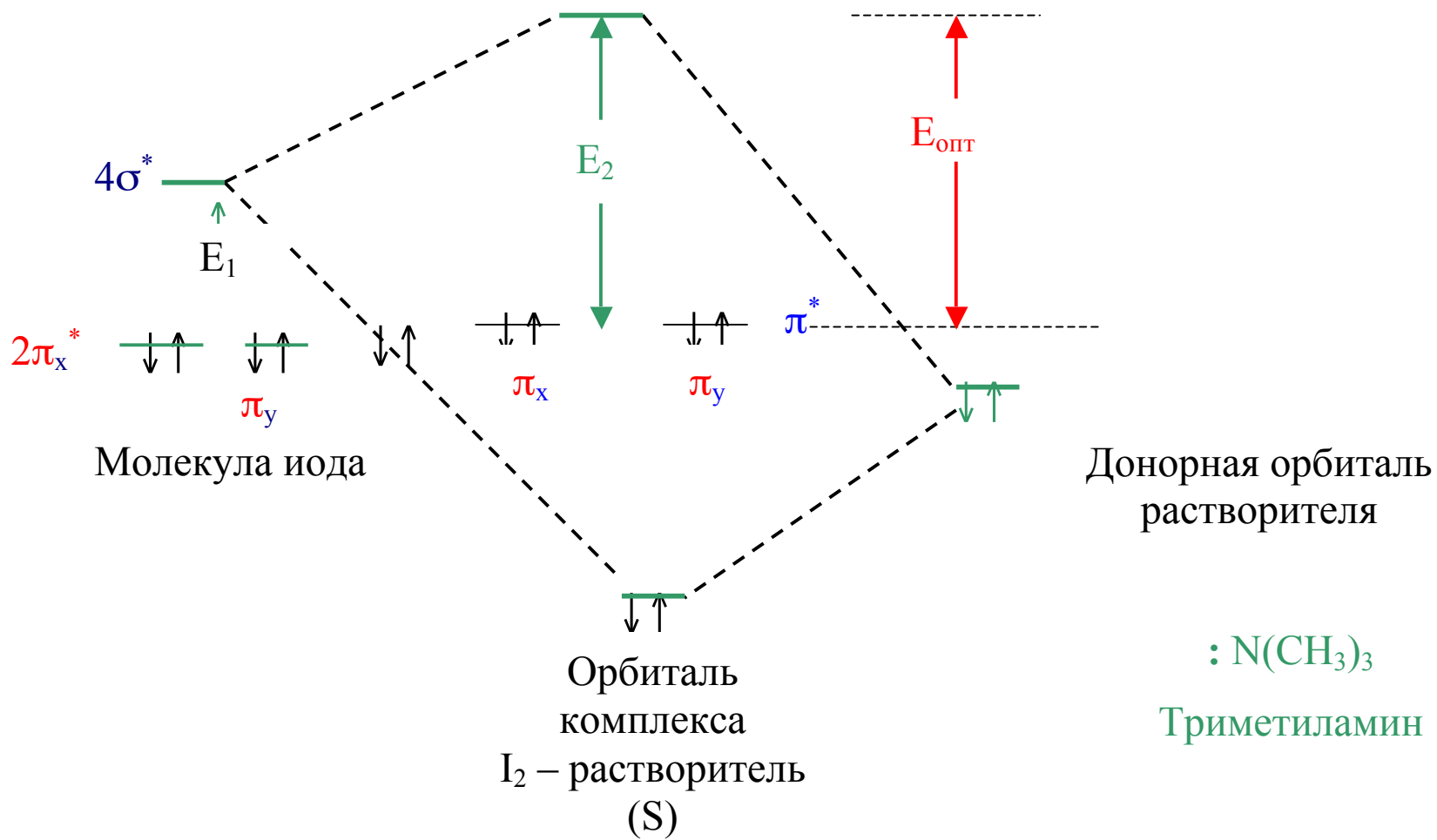
$N$  – общее число молекул = 6

$N_1$  – их число в твердом йоде

$N_2$  – их число в растворе

$$c) \text{ Если } N_2 = 0, \text{ то } N_1 = 6 \text{ и } \omega_1 = \frac{6!}{6!} = 1$$

$$d) \text{ Если } N_2 = 3, N_1 = 3, \text{ то } \omega_1 = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 20$$



Взаимодействие пустой  $\sigma^*$ -орбитали йода с донорной орбиталью растворителя дает В-связывающую и А-разрыхляющую молекулярные орбитали комплекса  $I_2 \cdot S$ . Окраска обусловлена поглощением (переходом электронов)  $\pi \rightarrow A$ :

$$E_{\text{погл}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}: \text{ Чем сильнее } I_2 \cdot S \text{ взаимодействие, тем в более}$$

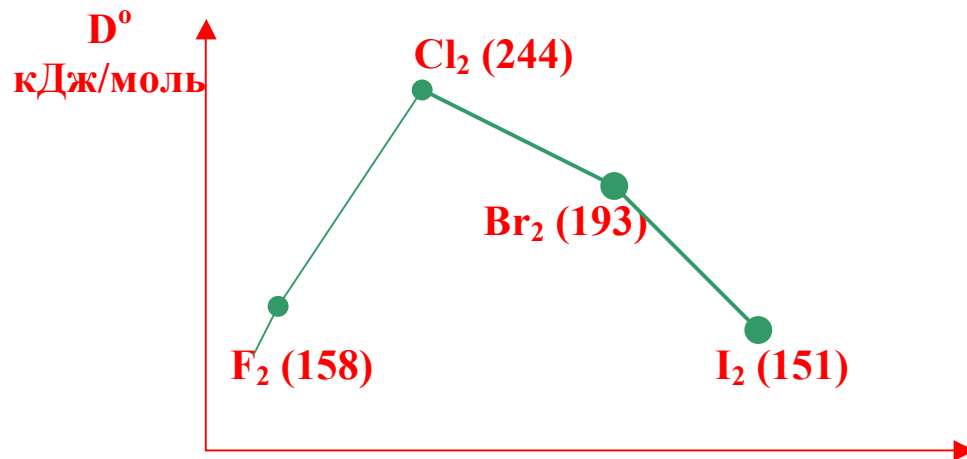
коротковолновую область сдвигается полоса поглощения.

Вещество	Полоса поглощения	Окраска
Иод	540 – 560 нм (желто-зеленая)	Черно-фиолетовый
$I_2 \cdot S$ комплекс	460 – 480 нм (синяя, фиолетовая)	Коричневый (красноватый)

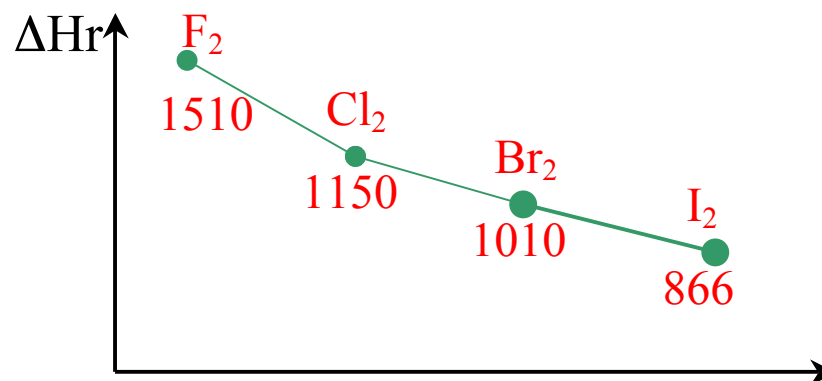
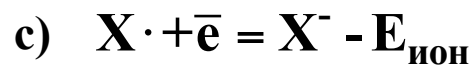
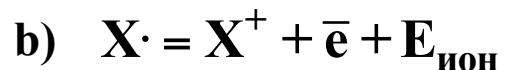
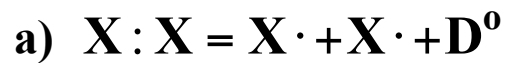


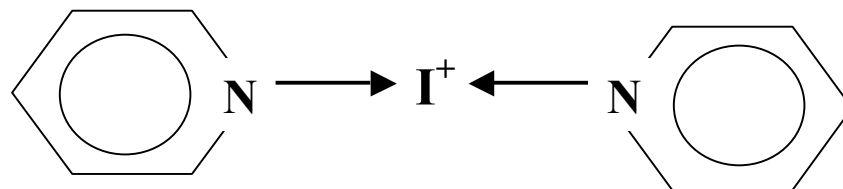
### § 3. Прочность связи Э – Э и реакционная способность

1. Гомолитический распад:  $X : X \xrightarrow{T, h\nu, \text{кат}} X \cdot + X \cdot + D^0$



2. Гетеролитический распад:  $X : X = X^- + X^+ + \Delta H_{\text{гет}}$





**C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N:**  
**пиридин**

**C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N:**

§ 4. Химические свойства галогенов: (а)  $\Gamma : \Gamma$  ; (б)  $\Gamma : \Gamma_2 = \Gamma^- + \Gamma^+$

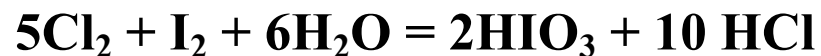
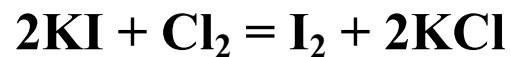
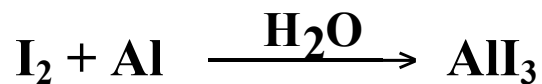
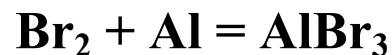
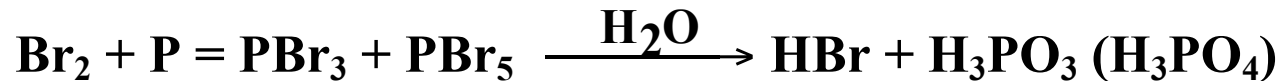
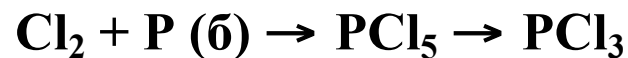
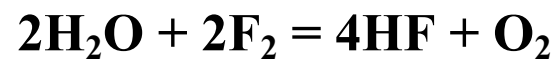
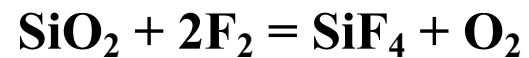
Неметаллы	Фтор	Хлор	Бром	Иод
<i>He, Ne, Ar</i>	Не взаимодействуют			
<i>Kr, Xe</i>	$\text{Э}F_n, n = 2, 4, 6$	Не взаимодействуют		
Галогены	$\text{Э}F_n; n = 1, 3, 5$ $n = 7$ для $\text{Э} = I$	$ClF_n$ $n = 1, 3, 5$	$BrCl$ $BrF_n (n = 1, 2, 3)$	$ICl, IBr,$ $ICl_3$
$O_2$	$F_2O_4$ (при эл. разряде)	Не взаимодействуют		
S	$SF_6, S_2F_{10}$	$S_2Cl_2, SCl_2,$ $SCl_4$	$S_2Br_2$	Не реагирует
$N_2$	Не взаимодействуют			
<i>P (Sb)</i>	$PF_3$ и $PF_5$ (кроме иода)			
$H_2$	Со взрывом, в темноте, при $200^\circ C$	Со взрывом, на свету	Реагирует выше $200^\circ C$ ; <i>Pt</i> – катализатор	Равновесие $H_2 + I_2 = 2HI$ смещено влево
Металлы	загораются	Реагируют при нагревании		

а) Полярные растворители – сольватация  
б) Комплексообразование:  
 $Br_2 + AlBr_3 = Br^+ + [AlBr_4]^-$

Опыт 4

Опыт 5

Опыт 3



1. Химическая активность уменьшается от фтора к хлору.
2. Связи «неметалл – галоген» являются ковалентными; связи «металл – галоген» ионными.
3. Наибольшая прочность связи Э – F.
3. При взаимодействии со F<sub>2</sub> элементы проявляют высшую степень окисления.
4. Высокая реакционная способность F<sub>2</sub> обусловлена:
  - a) низкой энергией диссоциации;
  - b) большой энергией связи Э – F;
  - c) малой энергией активации реакции Э + F<sub>2</sub> → ЭF<sub>n</sub>

$$V = K[\text{Э}][\text{F}_2] = \exp(\Delta S / K) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right)$$

## § 4. Взаимодействие галогенов с водой.

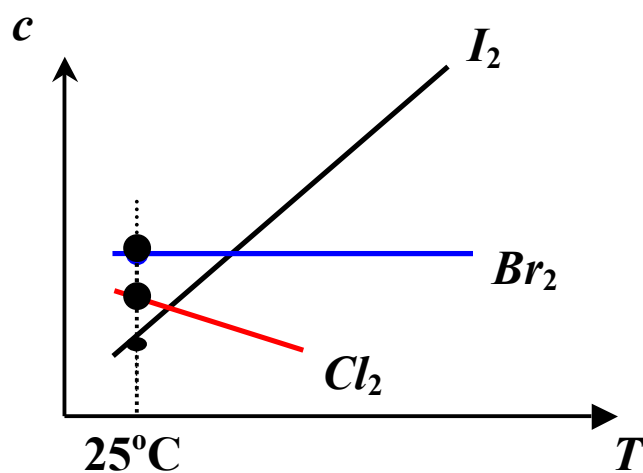
### 1. Растворение.



$$\Delta G_{\text{раств.}}^0 = \Delta H_{\text{раств.}} - T\Delta S_{\text{раств.}} = -RT \ln K = -RT \ln c$$

$$c = e^{\frac{\Delta S_p}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_p}{RT}} = \frac{1}{e^{\Delta H/RT}}$$

1) Иод:  $\Delta H_p = \Delta H_{\text{кр.реш.}} - \Delta H_{\text{сольтв.}} > 0$



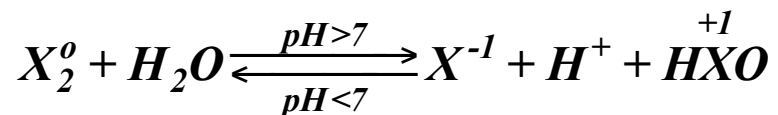
2) Бром:  $\Delta H \sim 0$ .

3) Хлор

2) При низких температурах – клатраты  $X_2 \cdot nH_2O$ .

Пример:  $8Cl_2 \cdot 46H_2O$ .

3. Химическое взаимодействие с водой. Гетеролитическое расщепление связи  $X$  :  $X = X^+ + X^-$ .



4. Смещение равновесия.

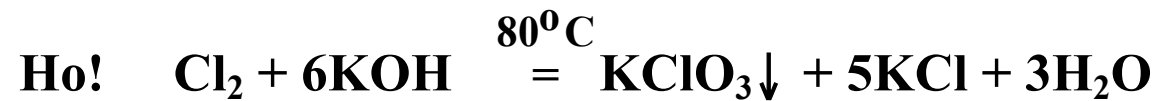
4.1. pH

4.2. Удаление продуктов



c) нагревание





### 5. Состав продуктов взаимодействия галогенов с водой

**Br<sub>2</sub> и I<sub>2</sub>**

**Cl<sub>2</sub> + HClO (холодная вода)**

**HClO<sub>3</sub> (горячая вода)**