

Лекция №8

Тема: Общая характеристика p-элементов VIIA-группы. Галогены.

Элементы фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At, входящие в VIIA-группу, называются *галогенами* (общее обозначение Г). В переводе с греч. галогены означают «солепорождающие». В эту группу часто включают также водород H, однако свойства его существенно отличаются от свойств галогенов, и поэтому химические свойства водорода целесообразно рассматривать отдельно.

На валентных орбиталях атомов галогенов находится по семь электронов. Электронная формула валентной оболочки ns^2np^5 , где n — номер периода.

До завершения оболочки благородных газов недостает одного электрона. Поэтому галогены обладают большим сродством к электрону и являются сильными окислителями. Атомы галогенов, присоединяя электрон, образуют однозарядные галогенид-ионы с электронной структурой соответствующего благородного газа (ns^2np^6).

Такая склонность к присоединению электронов характеризует галогены как типичные неметаллы. Галогенид-ионы, особенно Cl^- , устойчивы в биосредах.

Одинаковое строение внешнего электронного слоя атомов галогенов обуславливает большое сходство в химических свойствах простых и сложных веществ, образуемых галогенами.

Однако сопоставление свойств однотипных соединений галогенов показывает, что между ними имеются и существенные различия, которые связаны с изменением атомных радиусов и различным строением внутренних электронных оболочек. Так, например, у хлора валентным электронам предшествует 8-электронная оболочка, а у брома и йода — более рыхлая, склонная к деформации 18-электронная оболочка. Поэтому можно ожидать, что свойства соединений хлора будут отличаться от свойств соединений брома и йода, особенно в тех случаях, когда в образовании химических связей принимают участие предвнешние атомные орбитали.

С повышением заряда ядра в группе от F к At: увеличиваются радиусы атомов. Это находит отражение в уменьшении в ряду F—At энергии ионизации и сродства к электрону, электроотрицательности, стандартного потенциала восстановления.

Уменьшение энергии ионизации помимо возрастания атомного радиуса объясняется усиливающимся (по мере заполнения электронных оболочек) экранированием заряда ядра электронами внутренних слоев. Также закономерно происходит в ряду Cl—At уменьшение энергии сродства к электрону. Это связано с ослаблением притяжения свободного электрона к ядру вследствие увеличения радиуса атома и экранирования. В результате, как и в других группах p-элементов, с увеличением числа заполняемых электронных оболочек неметаллические свойства ослабевают.

Меньшее сродство к электрону у фтора (328 кДж/моль), чем у хлора (349 кДж/моль), объясняется значительным межэлектронным отталкиванием. Увеличение отталкивания свободного электрона атомом фтора обусловлено меньшим размером атома. Так как в ряду F—Cl—Br—I—At энергия сродства в целом уменьшается, окислительная активность в этом ряду также снижается.

Необходимо отметить, что хотя сродство к электрону у фтора меньше, чем у хлора, элементный фтор тем не менее является наиболее сильным окислителем среди галогенов. Это можно объяснить следующим образом. Энергия, необходимая для восстановления газообразного фтора и хлора до отрицательно заряженных ионов складывается из энергии разрыва связи между атомами галогенов Г и сродства к электрону.

Так как химическая связь в молекуле хлора значительно прочнее, энергия разрыва связи в молекуле фтора существенно меньше, чем в молекуле хлора. Незначительный выигрыш в сродстве к электрону атома хлора не компенсирует большую затрату энергии на разрыв

химической связи в молекуле хлора. В результате фтор оказывается более сильным окислителем.

Для галогенов характерно многообразие химических соединений. Элементные галогены (нулевая степень окисления) представляют собой двухатомные неполярные молекулы G_2 . Появление нечетных положительных степеней окисления +1, +3, +5, +7 атомов Cl, Br, I, At связано с переходом электронов на d-орбитали. Например, атом хлора имеет один неспаренный электрон в нормальном состоянии и 5 свободных d-орбиталей с низкой энергией. Такой атом может быть переведен в зависимости от поглощаемой энергии в возбужденное состояние с тремя, пятью или семью неспаренными электронами.

Исключение составляет фтор. Отсутствие низколежащих d-подуровней у его атома приводит к тому, что процесс возбуждения оказывается невыгодным. Переход электрона на высоколежащий 3d-подуровень требует очень большой затраты энергии. Поэтому для фтора характерна постоянная валентность, равная единице.

Все галогены проявляют степень окисления —1 в галогенводородах HГ (например, HF, HCl) и в солях-галогенидах ЭГ (NaF, NaCl и др.).

Галогенводороды (HГ) — газы, хорошо растворимые в воде. Водные растворы HГ ведут себя как кислоты. Сила кислот HГ растет с уменьшением электроотрицательности галогенов сверху вниз по группе. Такой характер изменения силы кислот HГ объясняется уменьшением прочности связи H—Г в ряду HF—HCl—HBr—HI

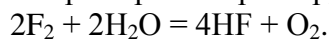
Кислородные соединения галогенов (оксиды, кислоты) термически нестабильны. Устойчивость кислородных соединений галогенов в ряду F—At в целом возрастает.

Галогены и галогениды. Элементные галогены — вещества общей формулы G_2 , т.е. состоят из двухатомных молекул: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , At_2 . Связь Г—Г образуется за счет одной σ -связывающей молекулярной орбитали, полученной при перекрывании атомных p-орбиталей. Остальным связывающим молекулярным орбиталям (π -орбиталям) соответствуют разрыхляющие, заполненные электронами:

Образование двухатомных молекул галогенов из нейтральных атомов сопровождается выделением значительной энергии. В ряду Cl_2 — Br_2 — I_2 — At_2 с увеличением межъядерного расстояния прочность связи между атомами уменьшается. Соответственно уменьшаются в этом ряду энтальпии диссоциации молекул G_2 . Причиной уменьшения прочности связи в ряду является снижение степени перекрывания связывающих p-орбиталей. Меньшую прочность связи Г—Г в молекулах фтора по сравнению с другими галогенами можно объяснить тем, что в образовании связи Г—Г не принимают участия d-орбитали.

Элементные галогены G_2 , как неполярные соединения, плохо растворимы в воде. При 20°C растворимость Cl_2 — 0,091 моль/л, Br_2 — 0,22 моль/л, I_2 — 0,001 моль/л. Однако равновесие $G_2 (г) \rightleftharpoons G_2 (р)$ сдвигается вправо вследствие реакций галогенов с водой (принцип Ле Шателье).

Фтор энергично реагирует с водой:



При взаимодействии других галогенов с водой помимо соответствующего водородгалогенида образуется кислородсодержащая кислота. Например, хлор реагирует следующим образом:



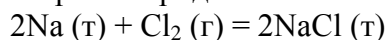
Здесь происходит окисление — восстановление хлора (диспропорционирование). Эта реакция протекает при хлорировании воды.

Значительно лучше, чем в воде, бром и иод растворяются в органических растворителях: этаноле, бензоле, диэтиловом эфире. Это их свойство используют для извлечения брома и иода из водных растворов.

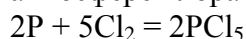
В медицинской практике в качестве обеззараживающего средства используются водно-спиртовые ($w(I_2) = 5\%$) и спиртовые ($w(I_2) = 10\%$) растворы иода.

Для элементных галогенов характерны окислительно-восстановительные реакции. Эти реакции сопровождаются разрывом связи Г—Г с присоединением электронов к атомам галогена и образованием галогенид-ионов.

Элементные галогены являются сильными окислителями и вступают во взаимодействие почти со всеми простыми веществами — металлами и неметаллами, образуя галогениды. С кислородом и азотом галогены непосредственно не взаимодействуют. Наиболее быстро с выделением большого количества теплоты протекает реакция галогенов с металлами. Так, например, металлический натрий, помещенный в атмосферу хлора, сгорает с образованием натрия хлорида:

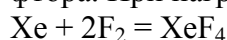


Хлор непосредственно взаимодействует со многими неметаллами (фосфором, мышьяком, сурьмой и кремнием) даже при низкой температуре. Так, белый фосфор загорается в атмосфере хлора при комнатной температуре:



Аналогичным образом бром и иод вступают в реакции с металлами и неметаллами. Однако химическая активность брома и иода ниже, чем хлора

Особенно высокую химическую активность проявляет фтор. Так, щелочные металлы, железо, свинец, а также неметаллы S, P уже при комнатной температуре загораются в атмосфере фтора. При нагревании со фтором реагируют даже благородные газы ксенон и криптон:



Являясь наиболее электроотрицательным элементом, фтор образует соединения с элементами ПА-группы, устойчивость которых уменьшается в ряду BeF_2 — MgF_2 — CaF_2 — SrF_2 — BaF_2 . Во многих биохимических процессах фтор выступает ингибитором, блокируя активные центры ферментов, содержащих Mg^{2+} , Ca^{2+} и ионы других металлов.

Сопоставление свойств элементных галогенов показывает, что их химическая активность убывает в ряду F_2 — Cl_2 — Br_2 — I_2 — At_2 . Например, фтор реагирует с водородом со взрывом даже в темноте. Хлор без освещения не реагирует с водородом, но при нагревании или при ярком свете реакция протекает со взрывом (по цепному механизму). Бром с водородом взаимодействует только при нагревании, а иод — только при сильном нагревании, да и то не полностью, так как начинает идти обратная реакция разложения водорододида.

Различная окислительная способность галогенов проявляется и в их действии на биоорганические вещества и ткани живых организмов. Так, газообразный Cl_2 , являющийся сильным окислителем, представляет собой отравляющее вещество, вызывающее раздражение слизистых оболочек глаза, носа, гортани, тяжелое поражение легких. В отличие от хлора, иод — мягкий окислитель, обладающий антисептическим действием. Но при больших концентрациях иода и длительном применении возможны явления иодизма (насморк, крапивница, сыпь на коже и т.д.).

Галогенводороды. Среди соединений галогенов, в которых они проявляют степень окисления —1, одними из наиболее важных в практическом и теоретическом отношении являются галогенводороды. Химическая связь в газообразных НГ — полярная ковалентная. Электронная пара, осуществляющая связь, сильно смещена к более электроотрицательному элементу — галогену.

С точки зрения метода ВС химическая связь в НГ имеет одинаковый характер.

Так как электронная структура всех водородгалогенидов одинакова, с ростом ионного радиуса галогена свойства НГ в ряду F — I монотонно изменяются (исключение составляет HF). Снижение прочности химической связи в молекулах НГ в ряду HF — HCl — HBr — HI находит отражение в уменьшении энтальпий диссоциации молекул НГ на атомы и в увеличении энтальпии и энергии Гиббса образования молекул НГ.

Как и в случае свободных галогенов, причиной падения прочности связи в ряду HF — HCl — HBr — HI является понижение степени перекрывания орбиталей атомов водорода и галогенов.

Дипольный момент, характеризующий полярность связи в ряду HF — HCl — HBr — HI , уменьшается от 6,4 до 1,3. Исходя из максимальной полярности HF , можно предположить: 1) растворимость водородгалогенидов в воде в этом ряду должна уменьшаться; 2) сила образующихся галогеноводородных кислот: HF (фтороводородная — плавиковая), HCl

(хлороводородная — соляная), HBr (бромоводородная), HI (иодоводородная) также должна падать.

Однако из экспериментальных данных следует, что степень ионизации, соответственно и сила кислот H—Г в ряду от F к I, наоборот, возрастают. Растворимость от HF к HCl падает, но от HCl к HI растет.

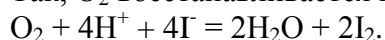
Причиной наблюдаемого изменения растворимости и силы галогеноводородных кислот является увеличение радиуса Г⁻-ионов от F⁻ к I⁻ и уменьшение их гидратации.

При растворении газообразного HГ в воде происходит гидратация. При этом наблюдается разрыв полярной связи H—Г и образование гидратированных ионов. Гидратированные протоны H⁺ и анионы Г⁻ оказываются изолированными друг от друга. Их взаимодействие становится чисто электростатическим. Но так как ионные радиусы в ряду F⁻ — Cl⁻ — Br⁻ — I⁻ увеличиваются, то кулоновское взаимодействие между ионом гидроксония H₃O⁺ и галогенид-ионами в этом ряду уменьшается, что и приводит к увеличению степени ионизации галогеноводородных кислот в ряду HF—HCl—HBr—HI. Исходя из тех же соображений, можно объяснить и изменение растворимости HГ в этом ряду.

Рассмотренный пример показывает, что правильный теоретический прогноз физико-химических свойств растворенных веществ возможен лишь при учете не только характеристик молекул этих веществ, но и их взаимодействия с растворителем.

По мере увеличения межъядерного расстояния в ряду HF—HCl—HBr—HI увеличивается восстановительная активность галогеноводородных кислот.

Так, O₂ восстанавливается иодоводородной кислотой уже при обычной температуре:



Бромоводородная кислота взаимодействует с диоксигеном медленнее, а соляная кислота вообще не окисляется диоксигеном. Индифферентность аниона Cl⁻ в кислой среде весьма существенна с точки зрения физиологии и медицины.

Используя индифферентность хлорид-иона, его вводят в состав многих лечебных препаратов. Вводные растворы натрия хлорида — изотонический (мас. доля 0,9%) и гипертонические (мас. доля 3—5—10%) широко применяют в медицинской практике. Использование гипертонических растворов основано на законах осмоса.

Хлорид-ион присутствует в организме в макроколичествах. В форме соляной кислоты является необходимым компонентом желудочного сока. Соляная кислота играет важную роль в процессе пищеварения.

Желудочный сок (pH от 1 до 3) содержит катион H⁺ и анионы Cl⁻, H₂PO₄⁻, HSO₄⁻. Однако концентрация хлорид-ионов Cl⁻ значительно превышает концентрацию других анионов. Поэтому говорят, что соляная кислота содержится в желудочном соке и ее массовая доля составляет около 0,3%.

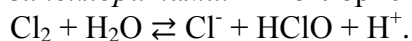
Для выработки соляной кислоты в желудке необходим NaCl — поваренная соль. Выделение соляной кислоты из клеток слизистой оболочки (рис 8.10) желудка можно описать следующим уравнением:



Соляная кислота желудочного сока не обходима для перехода фермента пепсина в активную форму. Пепсин обеспечивает переваривание белков путем гидролитического расщепления пептидных связей (отсюда название фермента).

Кислородные кислоты хлора и их соли. Среди кислородных соединений галогенов наибольшее значение для практического применения имеют кислородные кислоты хлора и их соли. Кислородные кислоты хлора значительно менее устойчивы, чем их соли.

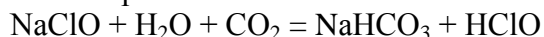
Кислота состава HClO, где атомы хлора проявляют степень окисления +1, в свободном состоянии не выделена. Она называется *гипохлористой* (хлорноватистой), а соли ее — *гипохлоритами*. Гипохлористая кислота получается при взаимодействии хлора с водой:



При этом один из атомов молекулы хлора присоединяет электрон от другого атома и восстанавливается, а другой атом хлора, отдавая электрон, окисляется:

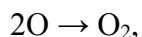
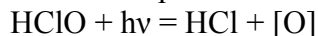
Реакция гидролиза хлора является обратимой и сильно смещена влево.

Кислота HClO настолько слабая, что даже угольной кислотой вытесняется из растворов гипохлоритов:



Степень гидролиза хлора зависит от разбавления. Изменение общей концентрации хлора от 100 до 20 ммоль/л приводит к увеличению степени гидролиза от 0,33 до 0,73. Таким образом, хлорная вода всегда содержит наряду с молекулами Cl_2 значительное количество HClO .

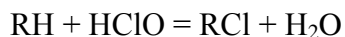
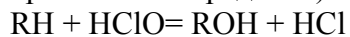
Гипохлористая кислота нестойка и даже в водном растворе распадается под действием света. Механизм распада можно представить в виде двух стадий:



где $[\text{O}]$ — монокислород, активная форма кислорода.

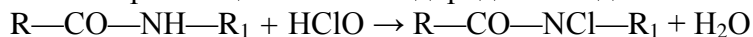
Гипохлористая кислота является очень сильным окислителем, именно ее образованием объясняется бактерицидное и отбеливающее действие хлорной воды. Выделяющийся при распаде HClO монокислород обесцвечивает красители и убивает микроорганизмы.

Гипохлористая кислота способна реагировать с органическими соединениями RH (R — органический радикал) по следующим схемам:



т.е. и как окислитель, и как хлорирующее вещество.

Например, HClO разрушает (денатурирует) белки, из которых состоят микроорганизмы. При этом хлор замещает атомы водорода пептидных связей белка:



В результате нарушается вторичная структура белков, что приводит к гибели микроорганизмов. Поэтому с целью обеззараживания воды можно применять ее хлорирование. Отсюда следует, что бактерицидное действие водных растворов хлора связано как с образованием монокислорода, так и с хлорирующим действием гипохлористой кислоты. Образующееся в хлорированной воде небольшое количество соляной кислоты безвредно, и такая вода пригодна для употребления.

Гипохлористая кислота более сильный окислитель, чем газообразный Cl_2 . Это можно доказать экспериментально: сухой хлор менее эффективно отбеливает ткани, чем «сырой», содержащий HClO .

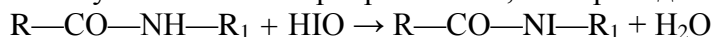
Бром и иод, проявляя степень окисления +1, образуют также кислородные кислоты HBrO (*гипобромистая*) и HIO (*гипоиодистая*).

Сила кислородсодержащих кислот в ряду $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ уменьшается вследствие роста ковалентного радиуса атомов галогенов в этом ряду, что сопровождается ослаблением ковалентной связи $\text{O}-\text{Г}$.

Окислительные свойства НГО в ряду от Cl к I так же уменьшаются, а относительная устойчивость возрастает. Так, при нагревании НГО или действии на них света

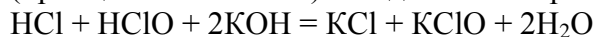


Химизм антисептического и дезинфицирующего действия иода во многом аналогичен действию хлора. Так, иод, подобно хлору, замещает водородные атомы у атомов азота в молекулах белков микроорганизмов, что приводит к их гибели:

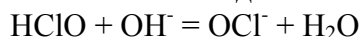


В медицинской практике, в быту и промышленности находят применение соли гипохлористой кислоты, а также препараты хлора и иода, отщепляющие активные формы галогенов.

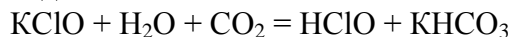
Если к хлорной воде добавить щелочь, то равновесие гидролиза хлора сместится вправо (принцип Ле Шателье) вследствие нейтрализации гипохлористой и соляной кислот:



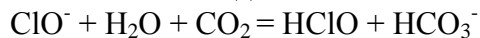
или в ионном виде:



Полученный таким способом раствор калия хлорида и гипохлорита называется *жавелевой водой*. Она применяется для отбеливания тканей. Ее отбеливающие свойства обусловлены тем, что калий гипохлорит взаимодействует с оксидом углерода(IV) воздуха в присутствии воды:

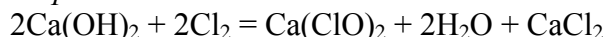


или в ионном виде:



т.е. образуется гипохлористая кислота, которая разрушает красящие вещества.

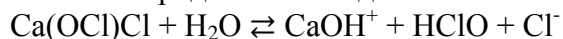
Действуя хлором на гидроксид кальция (II), получают смесь, называемую *белильной* или *хлорной известью*:



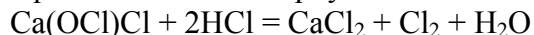
Ее можно рассматривать как смешанную соль соляной и гипохлористой кислот, которой отвечает следующая формула строения:

Хлорная известь — белый порошок с резким запахом, является сильным окислителем и применяется как дезинфицирующее, отбеливающее и дегазирующее средство.

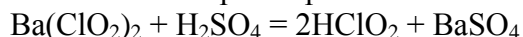
Во влажном воздухе CaOCl_2 взаимодействует с оксидом углерода (IV), постепенно выделяя гипохлористую кислоту, которая, как рассматривалось ранее, разлагается с образованием монохлора. HClO выделяется также в результате гидролиза:



При действии на хлорную известь соляной кислотой происходит выделение свободного хлора:



Кислородсодержащая кислота HClO_2 , в которой хлор проявляет степень окисления +3, называется *хлористой*, а ее соли — *хлориты*. Обычно эту кислоту получают действием серной кислоты на хлорит бария:



При нагревании гипохлористой кислоты легко протекает ее разложение с образованием *хлорноватой кислоты* HClO_3 :



В молекуле хлорноватой кислоты атом хлора проявляет степень окисления +5. Соли хлорноватой кислоты называются *хлоратами*. Если не на холоду, а через горячий раствор щелочи, например KOH, пропускать хлор, то вместо KClO образуется KClO_3 :



Продуктами реакции являются калий хлорид и калий хлорат — KClO_3 (бертолетова соль). Хлорноватая кислота в свободном состоянии не выделена, но в отличие от HClO и HClO_2 известны ее концентрированные растворы (до 40%). Хлорноватая кислота является сильной кислотой). По окислительной активности HClO_3 уступает HClO_2 .

В больших количествах хлораты токсичны.

Перхлорная (хлорная) кислота HClO_4 (атом хлора имеет степень окисления +7) — бесцветная жидкость, способная взрываться, но ее водные растворы вполне устойчивы. Перхлорная кислота — самая сильная из всех известных кислот.

Окислительная активность HClO_4 меньше, чем у HClO_3 , а кислотные свойства выражены сильнее. Соли хлорной кислоты — перхлораты в сухом состоянии являются мощными окислителями и используются для минерализации различных биоматериалов при определении содержащихся в них неорганических компонентов.

Сравнивая свойства кислородных кислот хлора, можно сделать следующие выводы: по мере увеличения степени окисления хлора в ряду $\text{HClO} \text{—} \text{HClO}_2 \text{—} \text{HClO}_3 \text{—} \text{HClO}_4$ сила кислот увеличивается.

Такой характер изменения кислотных свойств объясняется тем, что по мере увеличения числа атомов кислорода в ряду $\text{HO} \text{—} \text{Cl}$, $\text{HO} \text{—} \text{ClO}$, $\text{HO} \text{—} \text{ClO}_2$, $\text{HO} \text{—} \text{ClO}_3$ прочность связи $\text{O} \text{—} \text{H}$ ослабевает. Резкое возрастание силы кислот с увеличением числа атомов кислорода (увеличение числа связей $\text{Cl} \text{—} \text{O}$) можно объяснить оттягиванием электронной плотности от связи $\text{H} \text{—} \text{O}$ на связь $\text{Cl} \text{—} \text{O}$.

Сравнение окислительных свойств кислородных кислот хлора показывает, что в ряду анионов $\text{ClO}^- \text{ — } \text{ClO}_2^- \text{ — } \text{ClO}_3^- \text{ — } \text{ClO}_4^-$ уменьшается окислительная способность. Такой характер изменения окислительной активности можно объяснить повышением устойчивости в указанном ряду анионов, обусловленной увеличением числа электронов, принимающих участие в образовании σ - и π -связей.