

# Лекция 10

Водород. Химия элементов 17 группы. Химия элементов 16 группы (начало).

# ВОДОРОД

1. Распространенность — 0,8 мас.%

2. Изотопный состав

	$^1\text{H}$	$^2\text{D}$	$^3\text{T}$
	Протий	Дейтерий	Тритий ( $\tau_{1/2} = 12,3 \text{ г}$ )
Атомная масса	1,0078	2,0141	3,0160
% содержание	99,984	0,0156	$10^{-15}$

3. Свойства атома

$1s^1$  (CO +1, -1)

$E_{\text{ион}}$ , кДж/моль	СЭ, кДж/моль	$\chi$
1310	73	2,2
Li (520), Cl (1255)	Cl (348)	Cl (3,2)

# ГИДРИДЫ

Солеобразные гидриды.

Металлические гидриды

Молекулярные гидриды

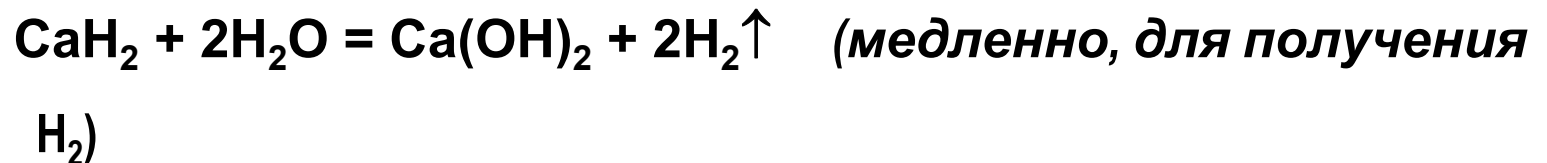
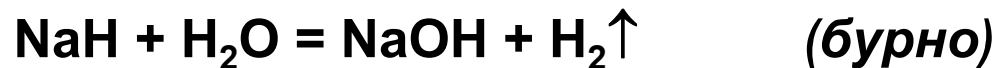
## 1. Солеобразные гидриды

а) Гидриды ЩМ, ЩЗМ.

б) Связь ионная, решетка типа NaCl.

в) Получают при взаимодействии Me с H<sub>2</sub> (Т)

г) Взаимодействуют с водой



# ГИДРИДЫ

## 2. Металлические гидриды

- а) Гидриды *d*- и *f*-металлов
- б) Металлическая связь , сохраняется решетка металла  
(*растворы внедрения, нестехиометр. соединения*)
- в) Используют для хранения, получения и очистки  $H_2$

## 3. Молекулярные гидриды

- а) Гидриды неметаллов
- б) Молекулярные в-ва с ковалентной связью
- б) Получают при взаимодействии с  $H_2$  (*T*)
- в) При взаимодействии с водой проявляют кислотные ( $HCl$ ,  $H_2S$ ) или основные ( $NH_3$ ,  $PH_3$ ) свойства

# ГИДРИДЫ

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

																	2
																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Лантаноиды

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Актиноиды

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

солеобразующие
  
 
 молекулярные
  
 
 смешанные
  
 
 металлические

# Элементы 17 группы. ГАЛОГЕНЫ

F, Cl, Br, I

$ns^2np^5$

## 1. Свойства атомов

	$r$ , пм	$E_{\text{ион}}$ , кДж/моль	СЭ кДж/моль	$\chi$	Устойчивые СО
F	39	1682	333	4,0	-1
Cl	73	1255	348	3,2	-1, +1, +3,
Br	85	1143	325	3,0	+5, +7
I	104	1009	295	2,7	

# Элементы 17 группы. ГАЛОГЕНЫ

F, Cl, Br, I

$ns^2np^5$

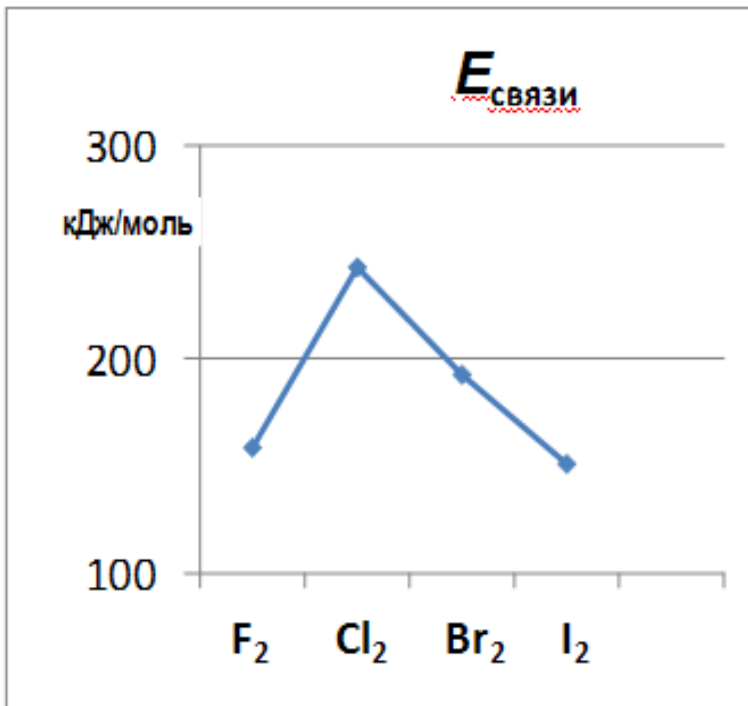
## 2. Свойства простых веществ

	Агр. сост.	Цвет	$E_{св},$ кДж/моль	$T_{пл.},$ °C	$T_{кип.},$ °C
$F_2$	Г	Бл. желт.	159	-219,6	-219,6
$Cl_2$	Г	Ж-зел.	243	-101,0	-101,0
$Br_2$	Ж	Кр.-бур.	193	-7,2	-7,2
$I_2$	К	Фиол.	151	113,6	113,6

# Элементы 17 группы. ГАЛОГЕНЫ

F, Cl, Br, I

$ns^2np^5$



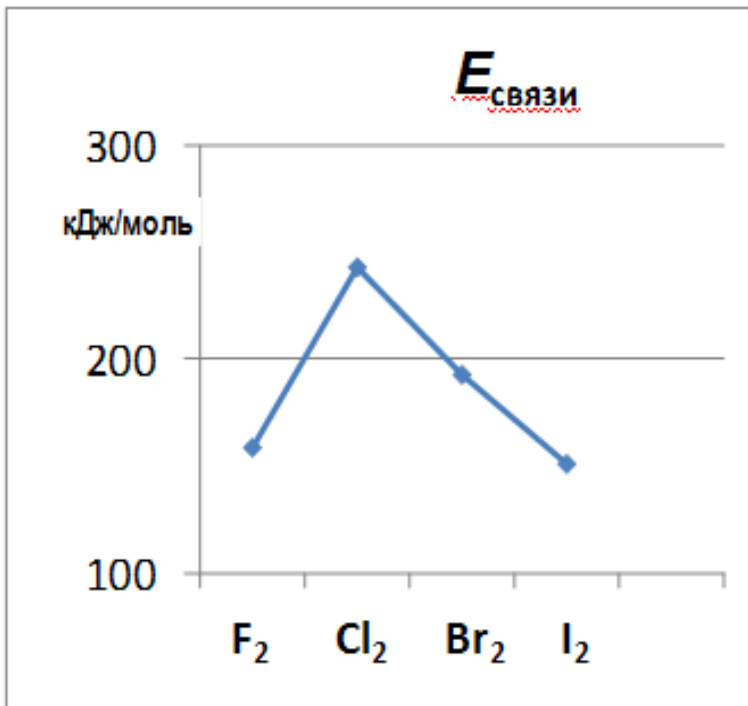
$E_{\text{св}},$ кДж/моль	$T_{\text{пл.}},$ °C	$T_{\text{кип.}},$ °C
159	-219,6	-219,6
243	-101,0	-101,0
193	-7,2	-7,2
151	113,6	113,6



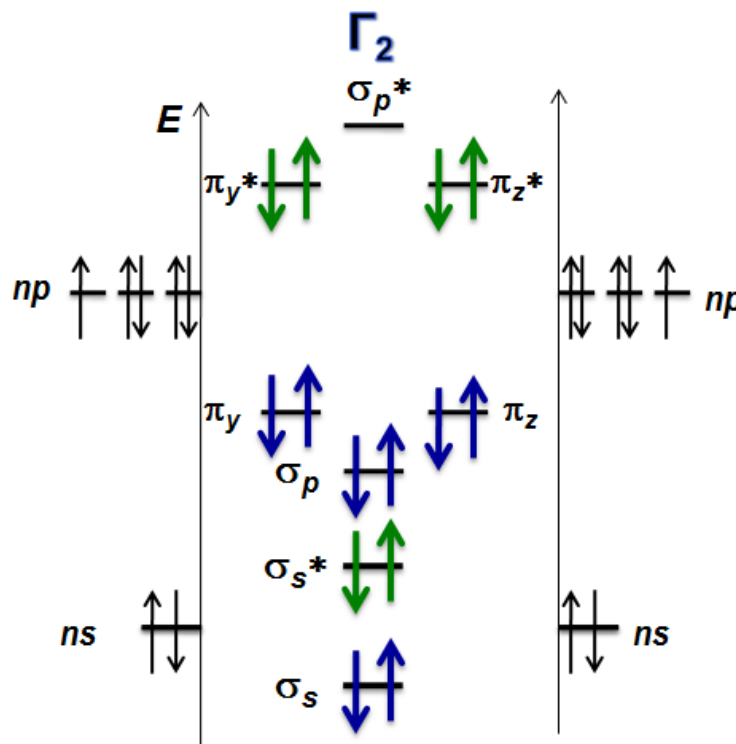
# Элементы 17 группы. ГАЛОГЕНЫ

F, Cl, Br, I

$ns^2np^5$



$E_{\text{св}}$ , кДж/моль
159
243
193
151

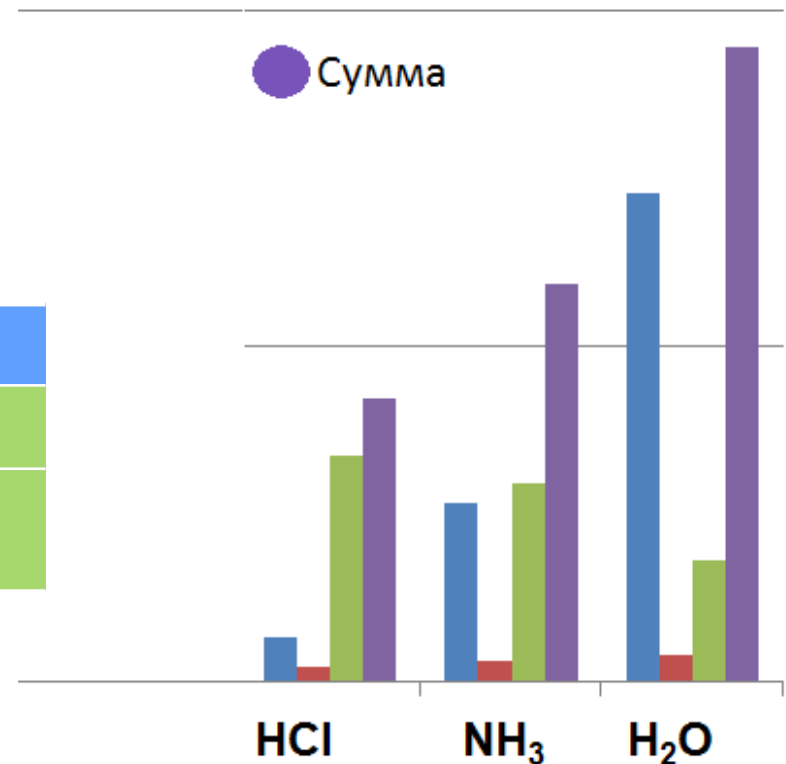


	F	Cl	Br	I
$E_s$	-42,3	-29,2	-27,0	-22,3
$E_p$	-19,9	-13,8	-12,4	-11,0

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (силы Ван дер Ваальса)

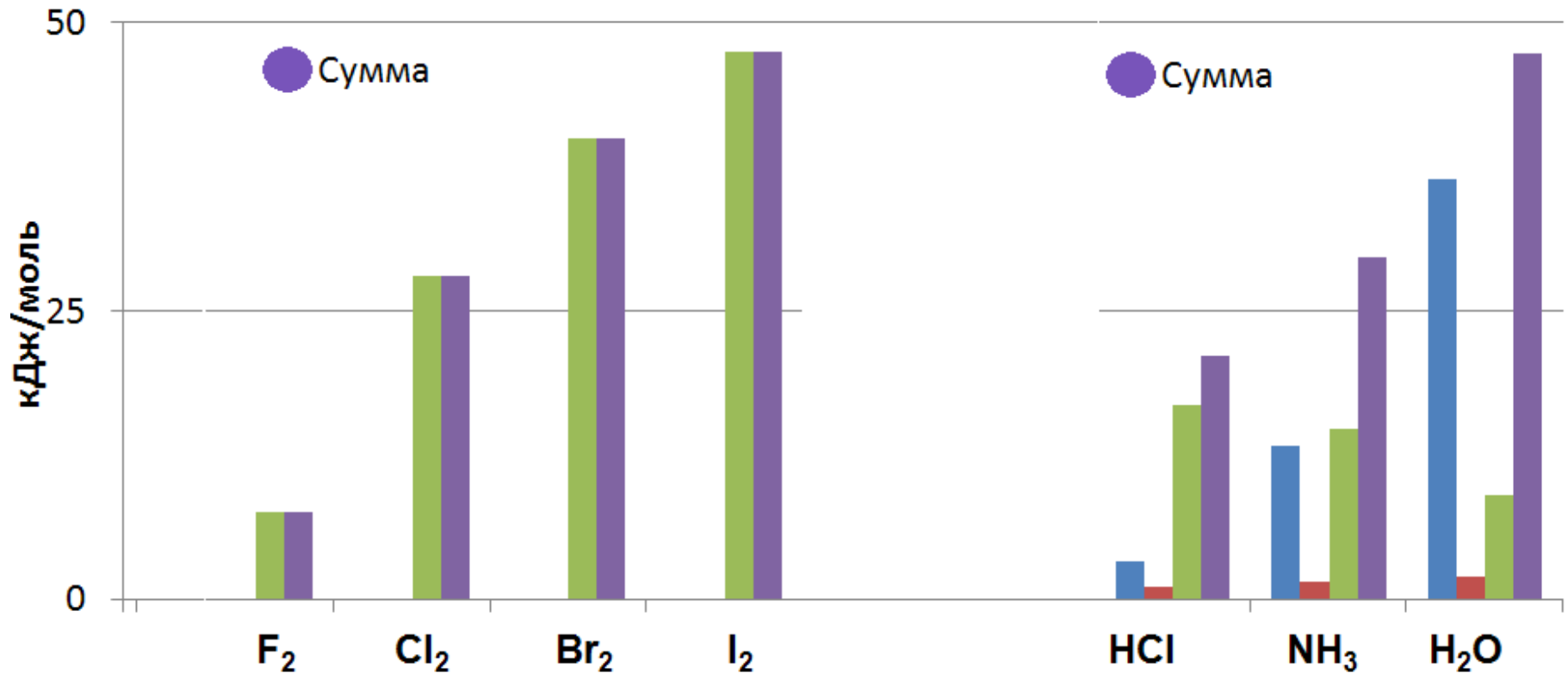
- Ориентационное взаимодействие (между полярными молекулами)
- Индукционное взаимодействие (между полярной и неполярной молекулой).
- Дисперсионное взаимодействие (неполярные молекулы, возникновение мгновенных микродиполей).

	HCl	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
μ, D	1,11	1,46	1,84
Мол. масса	36,5	17	18
Число атомов в молекуле	2	4	2



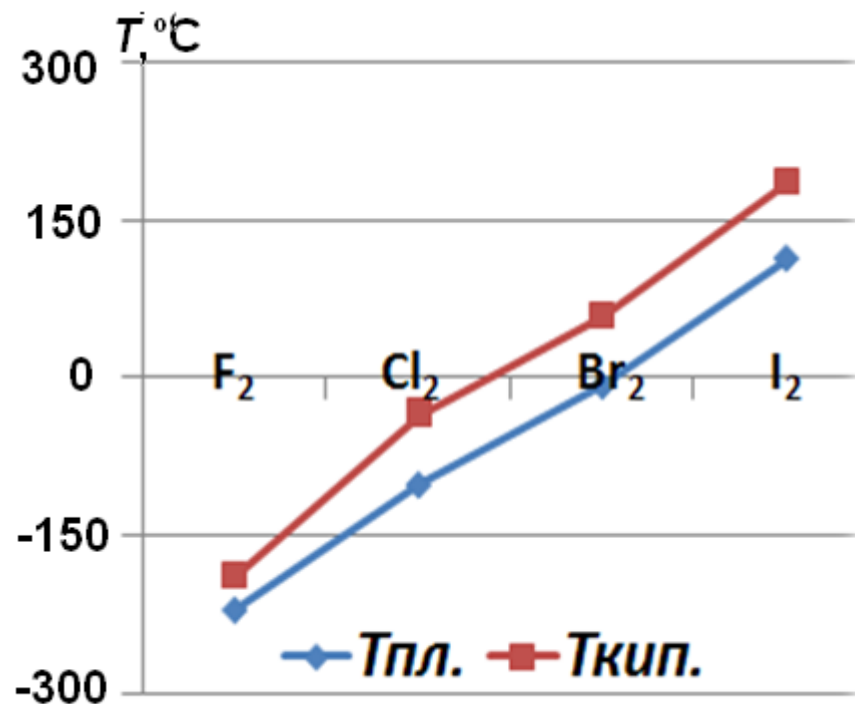
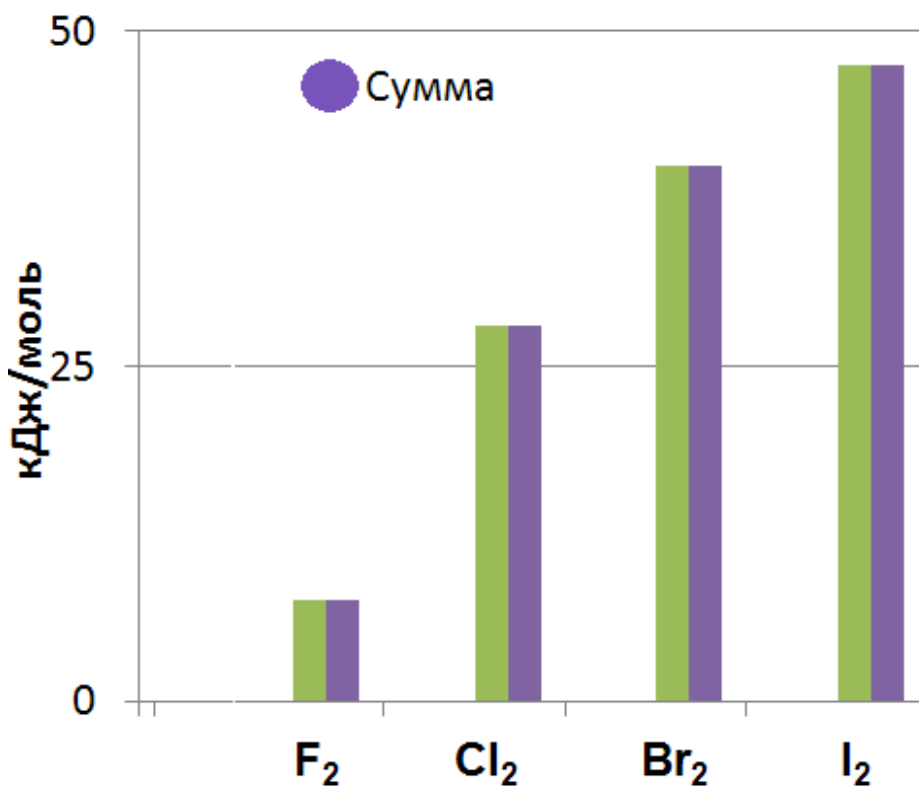
## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (силы Ван дер Ваальса)

- Ориентационное взаимодействие (между полярными молекулами)
- Индукционное взаимодействие (между полярной и неполярной молекулой).
- Дисперсионное взаимодействие (неполярные молекулы, возникновение мгновенных микродиполей).



## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (силы Ван дер Ваальса)

- Ориентационное взаимодействие (между полярными молекулами)
- Индукционное взаимодействие (между полярной и неполярной молекулой).
- Дисперсионное взаимодействие (неполярные молекулы, возникновение мгновенных микродиполей).

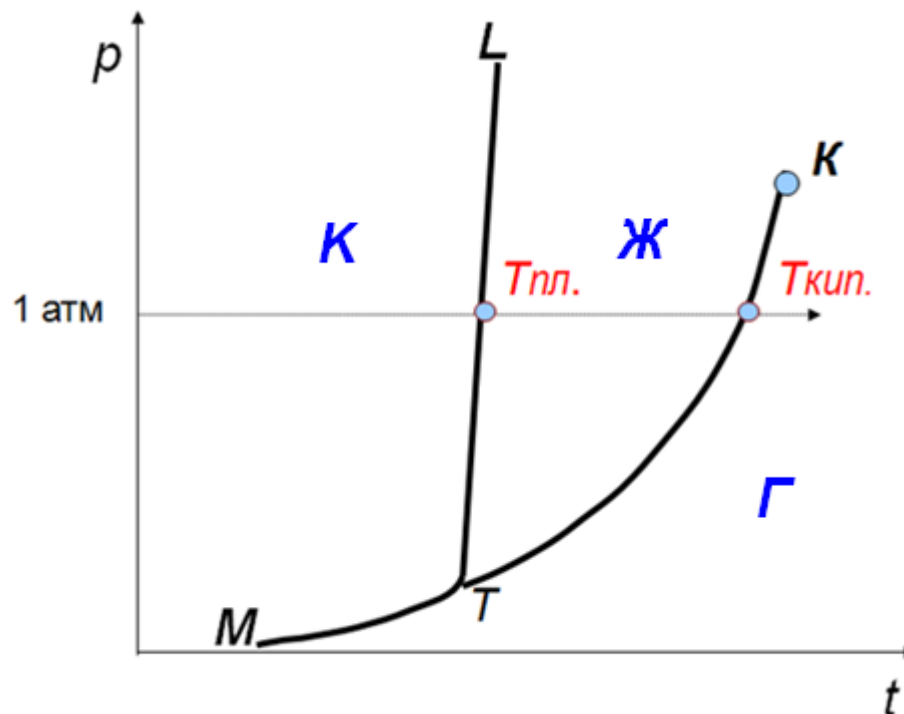


# Элементы 17 группы. ГАЛОГЕНЫ

F, Cl, Br, I

$ns^2np^5$

Диаграмма состояния галогена



Тройная точка				
Галоген	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
t, °C	-219,6	-101,1	-7,25	113,7
p, атм	0,0019	0,0133	0,046	0,0938

# Элементы 17 группы. ГАЛОГЕНЫ

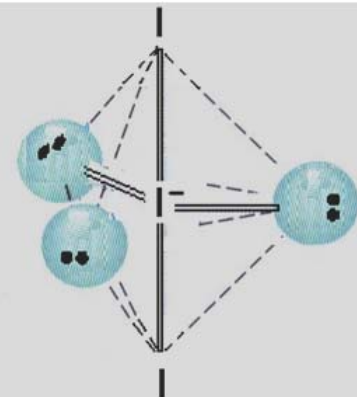
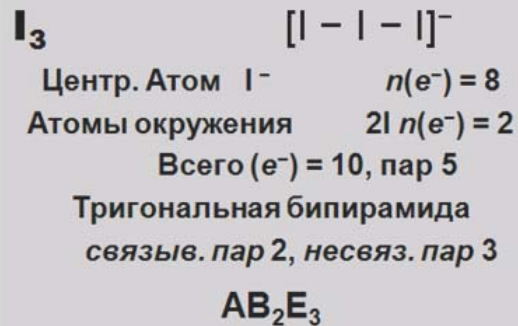
## 3. Взаимодействие с водой



2)  $Cl_2, Br_2, I_2$  растворяются незначительно

	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
Растворимость, моль/л (20 °C)	0,06	0,21	0,001
$T \uparrow$ Растворимость	$\downarrow$	не изм.	$\uparrow$

3) Растворимость  $I_2$  увеличивается при добавлении КГ



# Элементы 17 группы. ГАЛОГЕНЫ

## 3. Взаимодействие с водой

### ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ

#### Образование гидратов



$\text{Cl}_2(\text{р})$

$\text{Br}_2(\text{р})$

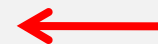
$\text{I}_2(\text{р})$

1,4

1,09

0,65

#### Диспропорционирование



#### Константы равновесия

$\text{Cl}_2$

$\text{Br}_2$

$\text{I}_2$

$4 \cdot 10^{-4}$

$7 \cdot 10^{-9}$

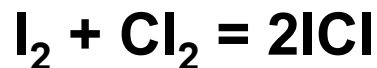
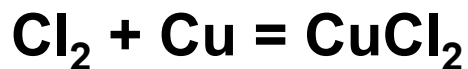
$2 \cdot 10^{-13}$

# Элементы 17 группы. ГАЛОГЕНЫ

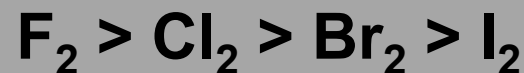
## 4. Растворимость в органических растворителях

Растворимость, моль/л (20 °С)	Cl <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O	0,06	0,001
CCl <sub>4</sub>	0,4	0,1

## 5. Взаимодействуют



Химическая активность



## 6. Не взаимодействуют



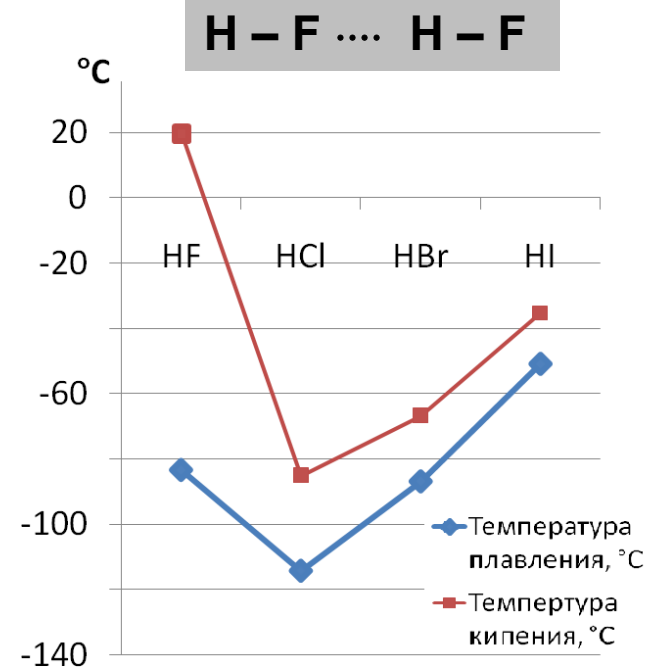
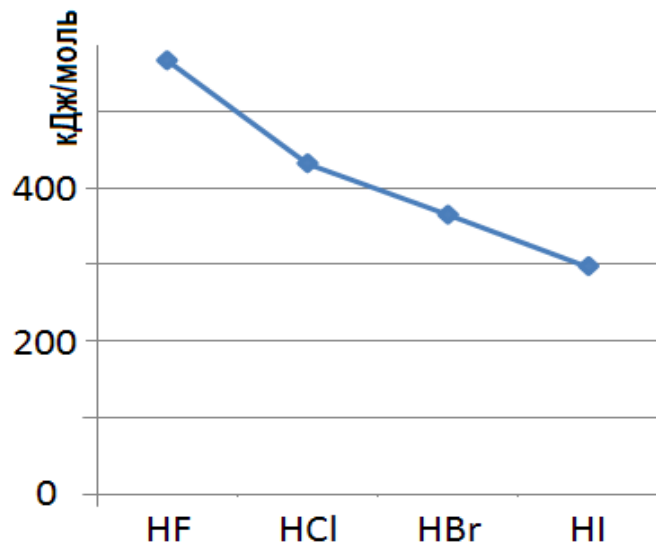


# ГАЛОГЕНОВОДОРОДЫ

## 1. Свойства

НГ	$E_{\text{св.}}$ , кДж/моль	Длина связи, пм	Дипольный момент, $D$	$T_{\text{пл}}$ , °C	$T_{\text{кип}}$ , °C
HF	565	92	1,9	-84	20
HCl	431	127	1,1	-114	-85
HBr	364	141	0,8	-87	-67
HI	297	161	0,4	-51	-35

Энергия связи



# ГАЛОГЕНОВОДОРОДЫ

## 2. Растворимость в воде, моль/л

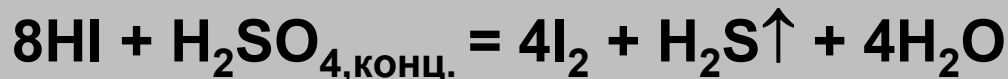
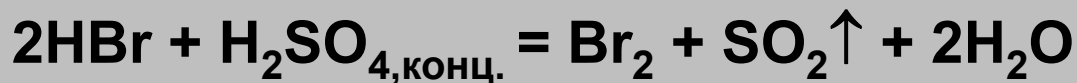
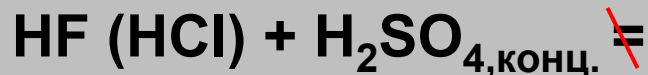
HF	HCl	HBr	HI
неогр.	10	12	9

Водные растворы **HГ** кислоты

HF                      HCl                      HBr                      HI



*Сила и восстановительная способность увеличиваются*



# КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

## Оксиды

### 1. Фтор

$O_2F_2$ ,  $OF_2$  *неустойчивые соединения*

### 2. Хлор, бром, иод

С.О.	Cl	Br	I
+1	$Cl_2O$	$Br_2O$	
+4	$ClO_2$	$BrO_2$	$IO_2$
+5		$Br_2O_5$	$I_2O_5$
+6	$ClO_3$		$I_2O_6$
+7	$Cl_2O_7$		

# КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

Оксокислоты  $\text{HGO}_n$  ( $n$  от 1 до 4)

C.O.	Cl	Br	I	
+1	$\text{HClO}$	$\text{HBrO}$	$\text{HIO}$	$\text{H}-\text{O}-\Gamma$
+3	$\text{HClO}_2$			$\text{H}-\text{O}-\Gamma=\text{O}$
+5	$\text{HClO}_3$	$\text{HBrO}_3$	$\text{HIO}_3$	$\text{H}-\text{O}-\Gamma \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$
+7	$\text{HClO}_4$	$\text{HBrO}_4$		$\text{H}-\text{O}-\Gamma \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
			$\text{H}_5\text{IO}_6$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{I}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{I}-\text{OH} \\    \\ \text{O} \end{array}$

# КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

**НГО**

**НСlO**

**HBrO**

**HIО**

хлорноватистая

бромноватистая

иодноватистая

1) Неустойчивы, существуют только в растворах

2) Слабые кислоты

*сила кислот уменьшается*

**K**

$3,4 \cdot 10^{-8}$

$5 \cdot 10^{-9}$

$2 \cdot 10^{-11}$

3) Окислительная способность

*уменьшается*

**$E^{\square}$  (НГО/Г<sup>-</sup>),  
В**

1,48

1,33

0,99

**СОЛИ**

гипохлориты

гипобромиты

гипоидиты

1) Подвергаются гидролизу

2) Окислители

*окислит. способность уменьшается*

**$E^{\square}$  (ГО<sup>-</sup>/Г<sup>-</sup>), В**

0,81

0,76

0,49

# КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ



хлористая

- 1) Неустойчивая существуют только в растворах
- 2) Кислота средней силы  $K = 10^{-2}$
- 3) Сильный окислитель

$E^{\square}$  (НГО<sub>2</sub>/Г<sup>-</sup>),  
В

1,52

СОЛИ

хлориты

# КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ



хлорноватая

бромноватая

иодноватая

1) Устойчивее НГО

*существуют только в растворах*

*крист. в-во*

2) Сила кислот

*сила кислот уменьшается*

**K**

сильная

0,2

0,16

3) Окислительная способность

*уменьшается*

**E°(GO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Г<sup>-</sup>),  
В**

1,42

1,49

1,09

**СОЛИ**

хлораты

броматы

иодаты

# КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ



хлорная



бромная



иодная

## 1) Устойчивость

*Устойчивая  
(бесцв. жидкость)*

*Неустойчивая  
(в растворе)*

*Устойчивая  
(крист. в-во)*

## 2) Сила кислот

*сильная*

*сильная*

*слабая*

*K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, ~~K<sub>4</sub>~~, K<sub>5</sub>*

## 3) Окислительная способность

$E^\ominus(\text{ГО}_4^-/\text{Г}^-)$ ,  
В

1,39

1,51

1,21

## СОЛИ

перхлораты

перброматы

периодаты



# Практическое использование соединений галогенов

1. Реактивы

2. Химическая промышленность

3. Медицина

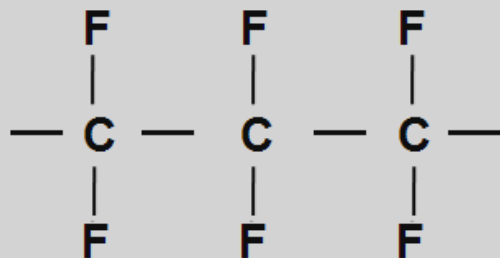
4. Отбеливатели (NaClO, CaOCl<sub>2</sub>)

5. Компонент ракетного топлива NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>



6. Средства защиты растений (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> – гесахлоран)

7. Перфторуглероды (фреоны, тефлон, перхлоран)



# Элементы 17 группы. ХАЛЬКОГЕНЫ

O, S, Se, Te

$ns^2np^4$

## 1. Свойства атомов

	$r$ , пм	$I_{\text{ион}}$ , кДж/моль	СЭ кДж/моль	$\chi$	Устойчивые СО
O	73	1314	142	3,5	-2
S	104	998	201	2,6	-2, +2, +4,
Se	117	941	195	2,4	+6
Te	137	869	190	2,0	

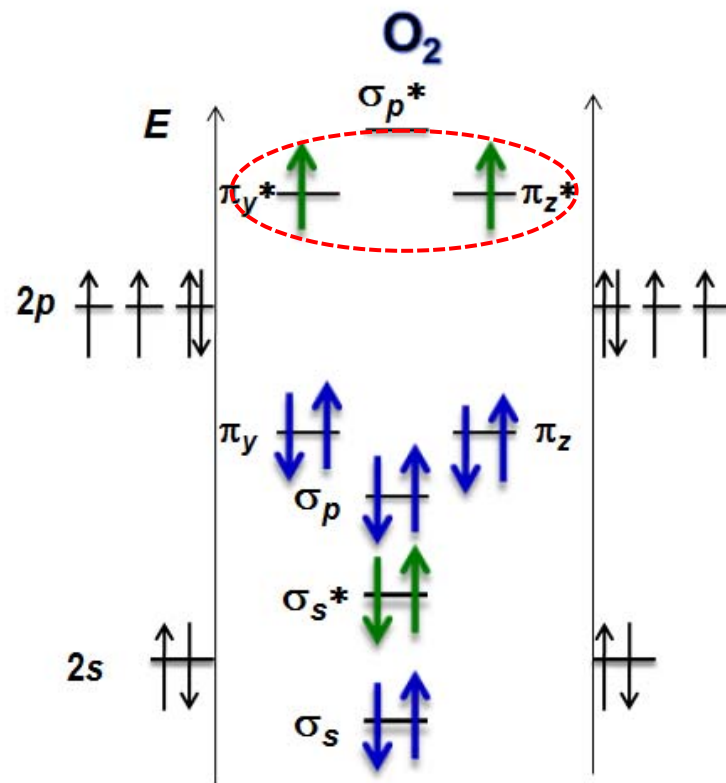
# Элементы 17 группы. ХАЛЬКОГЕНЫ

O, S, Se, Te

$ns^2np^4$

## 2. Свойства простых веществ

	Агр. сост.	Цвет	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип.}, ^\circ\text{C}$
<b>O<sub>2</sub></b>	Г	Бесцв.	<b>-218,8</b>	<b>-183</b>
<b>O<sub>3</sub></b>	Г	Голуб.	<b>-193</b>	<b>-112</b>
<b>S</b>	К	Желтый	<b>115,3</b>	<b>444,7</b>
<b>Se</b>	К	Серый	<b>221</b>	<b>685</b>
<b>Te</b>	К	Серебр.	<b>450</b>	<b>988</b>



**Парамагнитен**

# Элементы 17 группы. ХАЛЬКОГЕНЫ



Газ бесцветный, без запаха

$$t_{\text{пл.}} = -218,8^\circ\text{C}, \quad t_{\text{кип.}} = -183^\circ\text{C}$$

Растворимость в воде 0,0013

моль/л

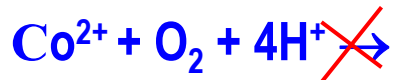
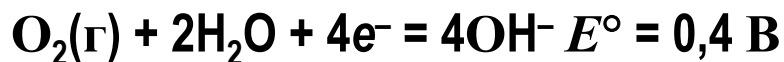
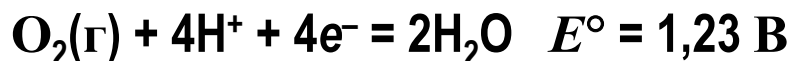
Распространенность 45,5 % мас.  
( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ )

$$\Delta_f H^\circ = 0,$$

$$S^\circ = 205 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль},$$

$$\Delta_f G^\circ = 0$$

Реагирует с прост. и сл. в-вами  
(кроме  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ , ин. газов, Au)



Газ голубого цвета, с запахом, ядовит

$$t_{\text{пл.}} = -193^\circ\text{C}, \quad t_{\text{кип.}} = -112^\circ\text{C}$$

Растворимость в воде 0,002

моль/л

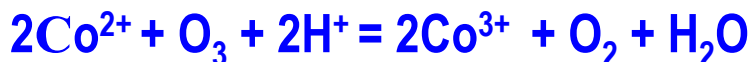
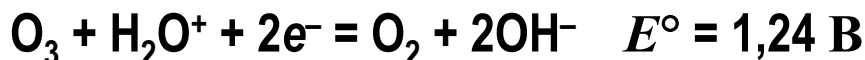
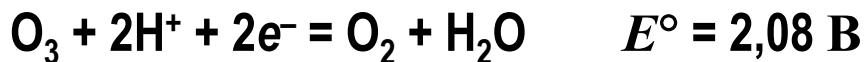
Образуется в атмосфере под действи-  
ем УФ излучения ( $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$ )

$$\Delta_f H^\circ = 142 \text{ кДж/моль},$$

$$S^\circ = 240 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль},$$

$$\Delta_f G^\circ = 163 \text{ кДж/моль}$$

Хим. активность выше, чем у  $\text{O}_2$



# Элементы 17 группы. ХАЛЬКОГЕНЫ

S

Кристалл. вещество желтого цвета

$t_{пл.} = 115,3^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип.} = 444,7^{\circ}\text{C}$

В воде не растворима

Распространенность 0,034 % мас.

(16)

(S, H<sub>2</sub>S, ZnS, CuFeS<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

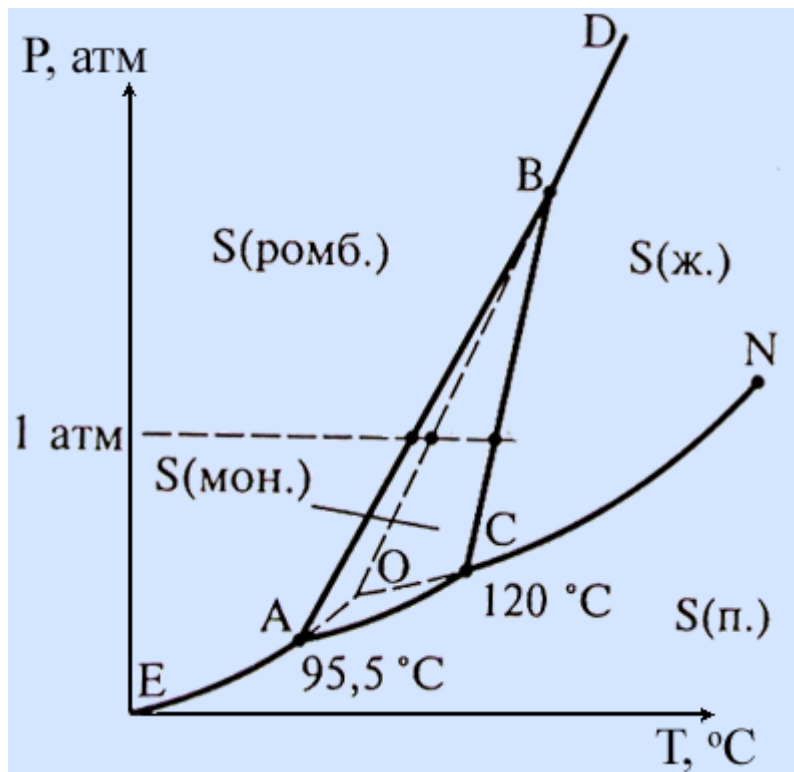
Аллотропные модификации S<sub>n</sub>

Ромбическая сера (  )

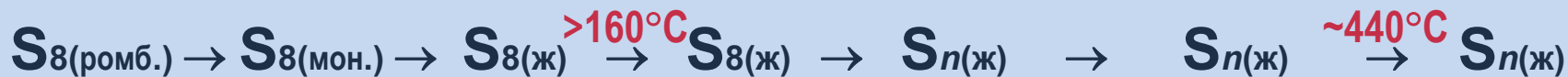
$\Delta_f H^{\circ} = 0$ ,

$S^{\circ} = 31,9 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$

$\Delta_f G^{\circ} = 0$



## Преобразования серы при нагревании



N(S) = 200000



N(S) = 1000



N(S) = 4, 6, 8 и т.д.

# Элементы 17 группы. ХАЛЬКОГЕНЫ

S

Se, Te

Кристалл. вещество желтого цвета

$t_{\text{пл.}} = 115,3^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} = 444,7^{\circ}\text{C}$

В воде не растворима

Распространенность 0,034 % мас.

(16)

(S, H<sub>2</sub>S, ZnS, CuFeS<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Аллотропные модификации S<sub>n</sub>

Ромбическая сера (  )

$\Delta_f H^{\circ} = 0$ ,

$S^{\circ} = 31,9$  Дж/К·моль

$\Delta_f G^{\circ} = 0$

Se – кристалл. вещество серого цвета

Te – кристалл. вещество серебристо-серого цвета  
Распространенность Se  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  % мас.

Распространенность Te  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  % мас.

Se – образует аллотропные модиф. (сопутствуют сере)

(самая распр. **гексагон серый селен**)

Te – не образует аллотропные модиф.

Химические свойства S, Se Te похожи

