

Химия элементов VIIA подгруппы Галогены (1) (Галогены – «рождающие соли»)

Лекция курса
«Общая и неорганическая химия»
для 11-х классов СУНЦ
В.В.Загорский

Периодическая таблица. Неметаллы

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			VIII			
1	H 1 Водород										He 2 Гелий			
2	Li 3 Литий	Be 4 Бериллий	B 5 Бор	C 6 Углерод	N 7 Азот	O 8 Кислород	F 9 Фтор				Ne 10 Неон			
3	Na 11 Натрий	Mg 12 Магний	Al 13 Алюмин..	Si 14 Кремний	P 15 Фосфор	S 16 Сера	Cl 17 Хлор				Ar 18 Аргон			
4	K 19 Калий	Ca 20 Кальций	Sc 21 Скандий	Ti 22 Титан	V 23 Ванадий	Cr 24 Хром	Mn 25 Марганец	Fe 26 Железо	Co 27 Кобальт	Ni 28 Никель				
5	Cu 29 Медь	Zn 30 Цинк	Ga 31 Галлий	Ge 32 Германий	As 33 Мышьяк	Se 34 Селен	Br 35 Бром				Kr 36 Криптон			
6	Rb 37 Рубидий	Sr 38 Стронций	Y 39 Иттрий	Zr 40 Цирконий	Nb 41 Ниобий	Mo 42 Молибден	Tc 43 Технеций	Ru 44 Рутений	Rh 45 Родий	Pd 46 Палладий				
7	Ag 47 Серебро	Cd 48 Кадмий	In 49 Индий	Sn 50 Олово	Sb 51 Сурьма	Te 52 Теллур	I 53 Иод				Xe 54 Ксенон			
8	Cs 55 Цезий	Ba 56 Барий	La 57 Лантан	Hf 72 Гафний	Ta 73 Тантал	W 74 Вольфрам	Re 75 Рений	Os 76 Осмий	Ir 77 Иридий	Pt 78 Платина				
9	Au 79 Золото	Hg 80 Ртуть	Tl 81 Таллий	Pb 82 Свинец	Bi 83 Висмут	Po 84 Полоний	At 85 Астат				Rn 86 Радон			
10	Fr 87 Франций	Ra 88 Радий	Ac 89 Актиний	Rf 104 Резерфо..	Db 105 Дубний	Sg 106 Сиборго..	Bh 107 Борий	Hs 108 Хассий	Mt 109 Мейтнер..	Uun 110 Ун-ун-ну..	Uuu 111 Ун-ун-ун..			
L	Ce 58 Церий	Pr 59 Празеод..	Nd 60 Неодим	Pm 61 Прометий	Sm 62 Самарий	Eu 63 Европий	Gd 64 Гадолин..	Tb 65 Тербий	Dy 66 Диспроз..	Ho 67 Гольмий	Er 68 Эрбий	Tm 69 Тулий	Yb 70 Иттербий	Lu 71 Лютеций
A	Th 90 Торий	Pa 91 Протакт..	U 92 Уран	Np 93 Нептуний	Pu 94 Плутоний	Am 95 Америций	Cm 96 Кюрий	Bk 97 Берклий	Cf 98 Калифор..	Es 99 Энштейн..	Fm 100 Фермий	Md 101 Менделе..	No 102 Нобелий	Lr 103 Лоуренс..

Периодическая таблица. Неметаллы. Галогены

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			VIII			
1	H 1 Водород											He 2 Гелий		
2	Li 3 Литий	Be 4 Бериллий	B 5 Бор	C 6 Углерод	N 7 Азот	O 8 Кислород	F 9 Фтор					Ne 10 Неон		
3	Na 11 Натрий	Mg 12 Магний	Al 13 Алюмин..	Si 14 Кремний	P 15 Фосфор	S 16 Сера	Cl 17 Хлор					Ar 18 Аргон		
4	K 19 Калий	Ca 20 Кальций	Sc 21 Скандий	Ti 22 Титан	V 23 Ванадий	Cr 24 Хром	Mn 25 Марганец	Fe 26 Железо	Co 27 Кобальт	Ni 28 Никель				
5	Cu 29 Медь	Zn 30 Цинк	Ga 31 Галлий	Ge 32 Германий	As 33 Мышьяк	Se 34 Селен	Br 35 Бром					Kr 36 Криптон		
6	Rb 37 Рубидий	Sr 38 Стронций	Y 39 Иттрий	Zr 40 Цирконий	Nb 41 Ниобий	Mo 42 Молибден	Tc 43 Технеций	Ru 44 Рутений	Rh 45 Родий	Pd 46 Палладий				
7	Ag 47 Серебро	Cd 48 Кадмий	In 49 Индий	Sn 50 Олово	Sb 51 Сурьма	Te 52 Теллур	I 53 Иод					Xe 54 Ксенон		
8	Cs 55 Цезий	Ba 56 Барий	La 57 Лантан	Hf 72 Гафний	Ta 73 Тантал	W 74 Вольфрам	Re 75 Рений	Os 76 Осмий	Ir 77 Иридий	Pt 78 Платина				
9	Au 79 Золото	Hg 80 Ртуть	Tl 81 Таллий	Pb 82 Свинец	Bi 83 Висмут	Po 84 Полоний	At 85 Астат					Rn 86 Радон		
10	Fr 87 Франций	Ra 88 Радий	Ac 89 Актиний	Rf 104 Резерфо..	Db 105 Дубний	Sg 106 Сиборго..	Bh 107 Борий	Hs 108 Хассий	Mt 109 Мейтнер..	Uun 110 Ун-ун-ну..		Uuu 111 Ун-ун-ун..		
L	Ce 58 Церий	Pr 59 Празеод..	Nd 60 Неодим	Pm 61 Прометий	Sm 62 Самарий	Eu 63 Европий	Gd 64 Гадолин..	Tb 65 Тербий	Dy 66 Диспроз..	Ho 67 Гольмий	Er 68 Эрбий	Tm 69 Тулий	Yb 70 Иттербий	Lu 71 Лютеций
A	Th 90 Торий	Pa 91 Протакт..	U 92 Уран	Np 93 Нептуний	Pu 94 Плутоний	Am 95 Америций	Cm 96 Кюрий	Bk 97 Берклий	Cf 98 Калифор..	Es 99 Энштейн..	Fm 100 Фермий	Md 101 Менделе..	No 102 Нобелий	Lr 103 Лоуренс..

Свойства галогенов

	Электронное строение	R ат	ЭО	Степени окисления
F	[He] 2s ² 2p ⁵	↓	↑	- I
Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁵			- I, I, III, V, VII (IV, VI)
Br	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵			- I, I, III, V, VII (IV, VI)
I	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵			- I, I, III, V, VII (IV, VI)
At	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵			

Хлор (20⁰С), бром (20⁰С), иод (40⁰С)



Содержание галогенов в земной коре

	F	Cl	Br	I
В земной коре, % по массе	$9,5 \cdot 10^{-2} \%$	0,013	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Минералы – хлориды



Галит (NaCl)



Сильвин (KCl)





Тел.: (8652)94-65-82
Факс: (8652)94-68-12
Факс: (8652)94-71-54

НАТРИЯ ХЛОРИД

Раствор для инфузий 0,9%. 400 мл
Стерильно. Апиrogenно.
Для внутривенного введения.

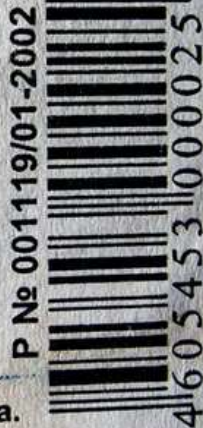
Состав: натрия хлорида - 9 г
воды для инъекций - до 1 л

В СЛУЧАЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОКРАСКИ
ПРЕПАРАТА ИЛИ ПОЯВЛЕНИЯ
ВЗВЕСИ РАСТВОР НЕ ПРИГОДЕН
К УПОТРЕБЛЕНИЮ.

Хранить в сухом месте
при температуре не выше + 25°C.

Допускается замораживание.
Несмачиваемость внутренней
поверхности бутылки не является
противопоказанием к применению
препарата.

Из аптек отпускается по рецепту врача.
Для стационаров.



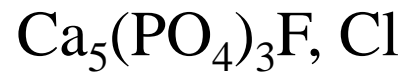
Содержание галогенов в организме человека и в земной коре

	F	Cl	Br	I
В организме человека, % по массе	$10^{-5}\%$	0,15	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$
В земной коре, % по массе	$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,013	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Минералы, содержащие фтор



Апатит



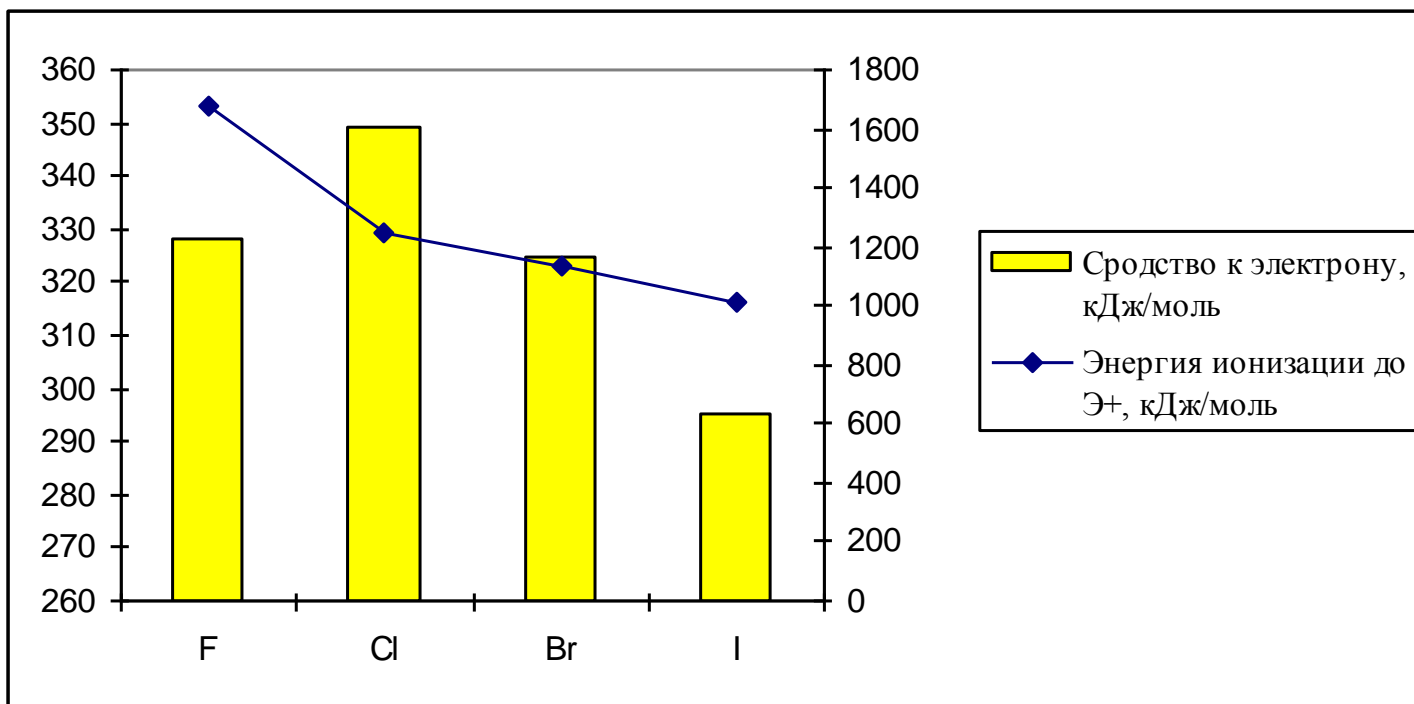
Фосфорит



Флюорит CaF_2

«1С Химия для всех – XXI»

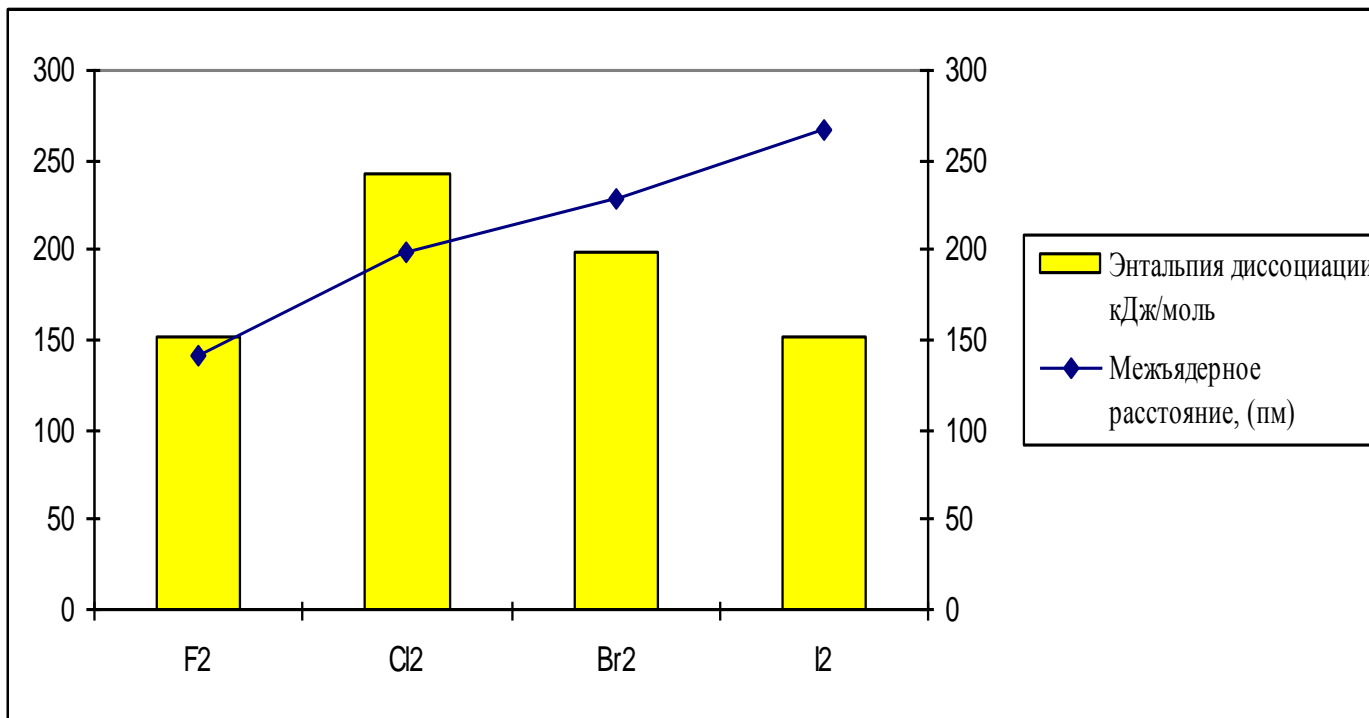
Свойства атомов галогенов



Свойства атомов галогенов

	F	Cl	Br	I
Сродство к электрону, кДж/моль	328	<u>349</u>	325	295
Энергия ионизации до Э+, кДж/моль	1681	1251	1140	1008

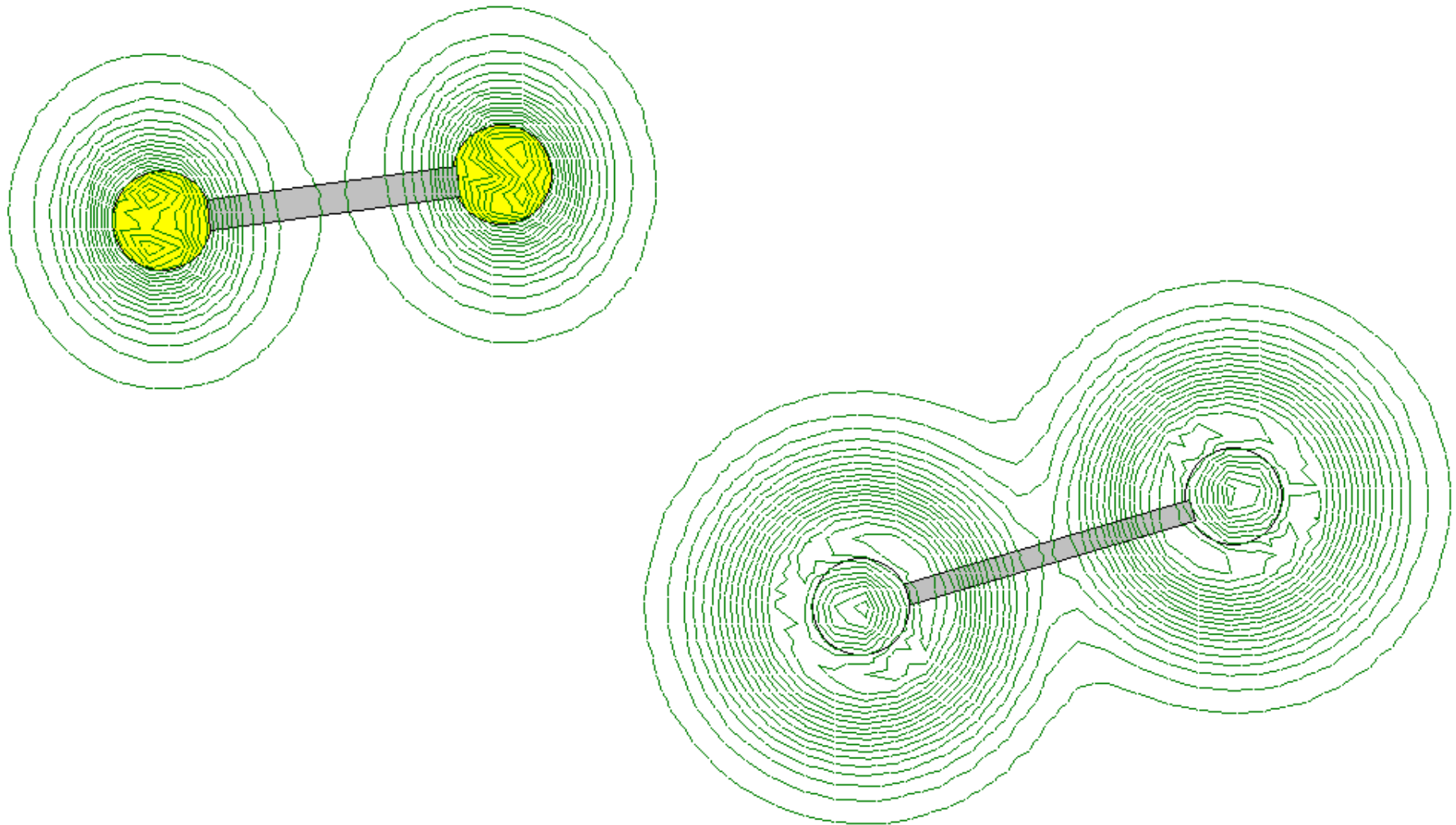
Свойства молекулярных галогенов Э₂



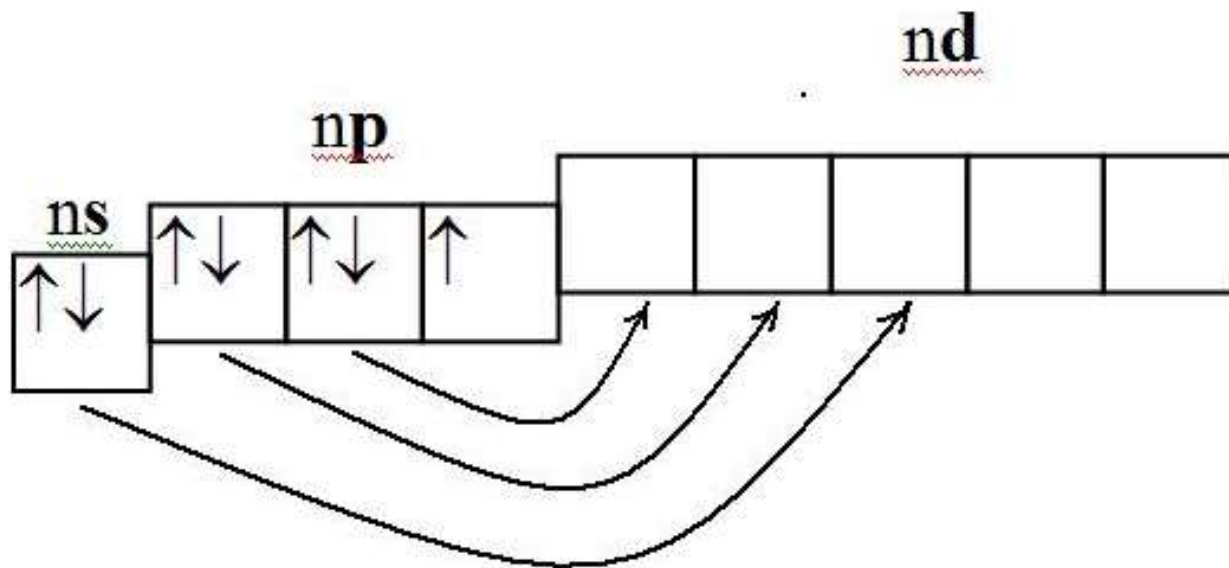
Свойства молекулярных галогенов Э ₂				
	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Межъядерное расстояние, 10 ⁻¹² м (пм)	142	199	228	267
Энтальпия диссоциации, кДж/моль	151	<u>243</u>	199	151

Электронная плотность в молекулах F_2 и Cl_2

(1 полуэмпирический расчет PM3 по алгоритму Polak-Ribiere в HupCh6)



**Все галогены, кроме фтора,
могут использовать при образовании химических связей
d-орбитали**

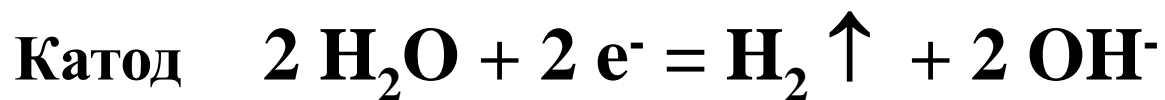
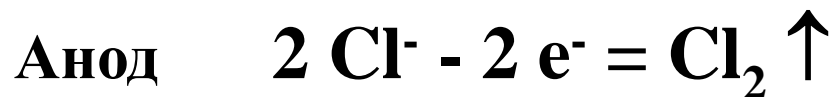
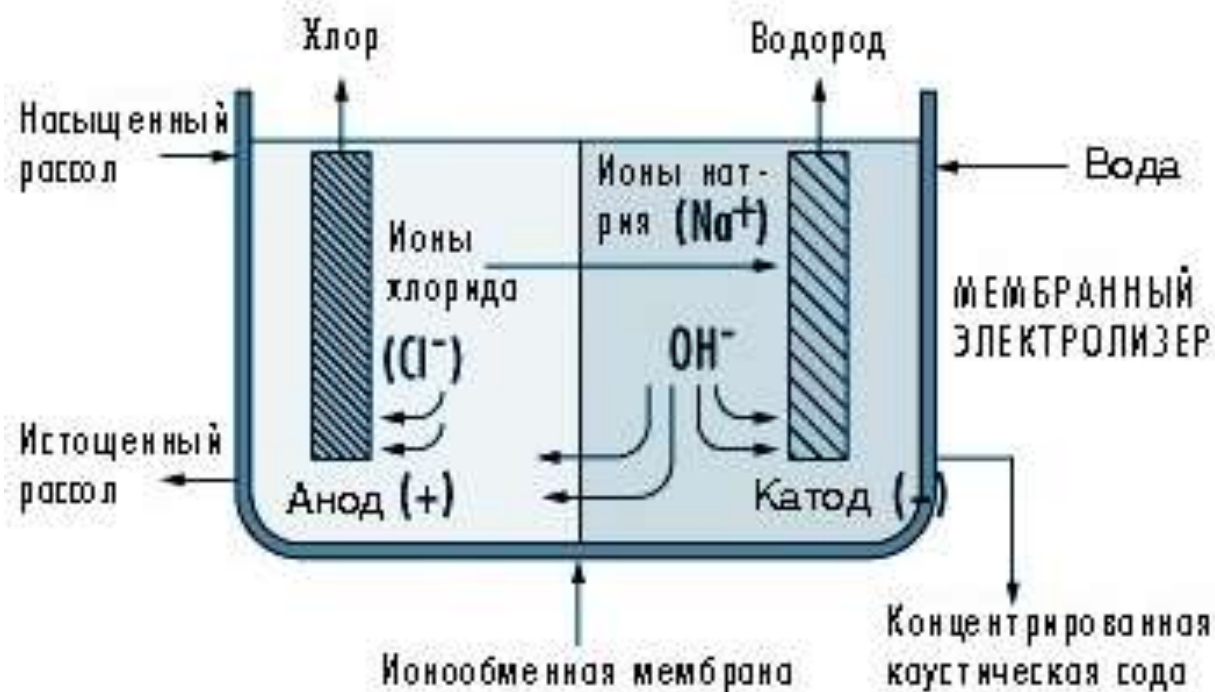


Получение хлора (К.Шееле, 1774)

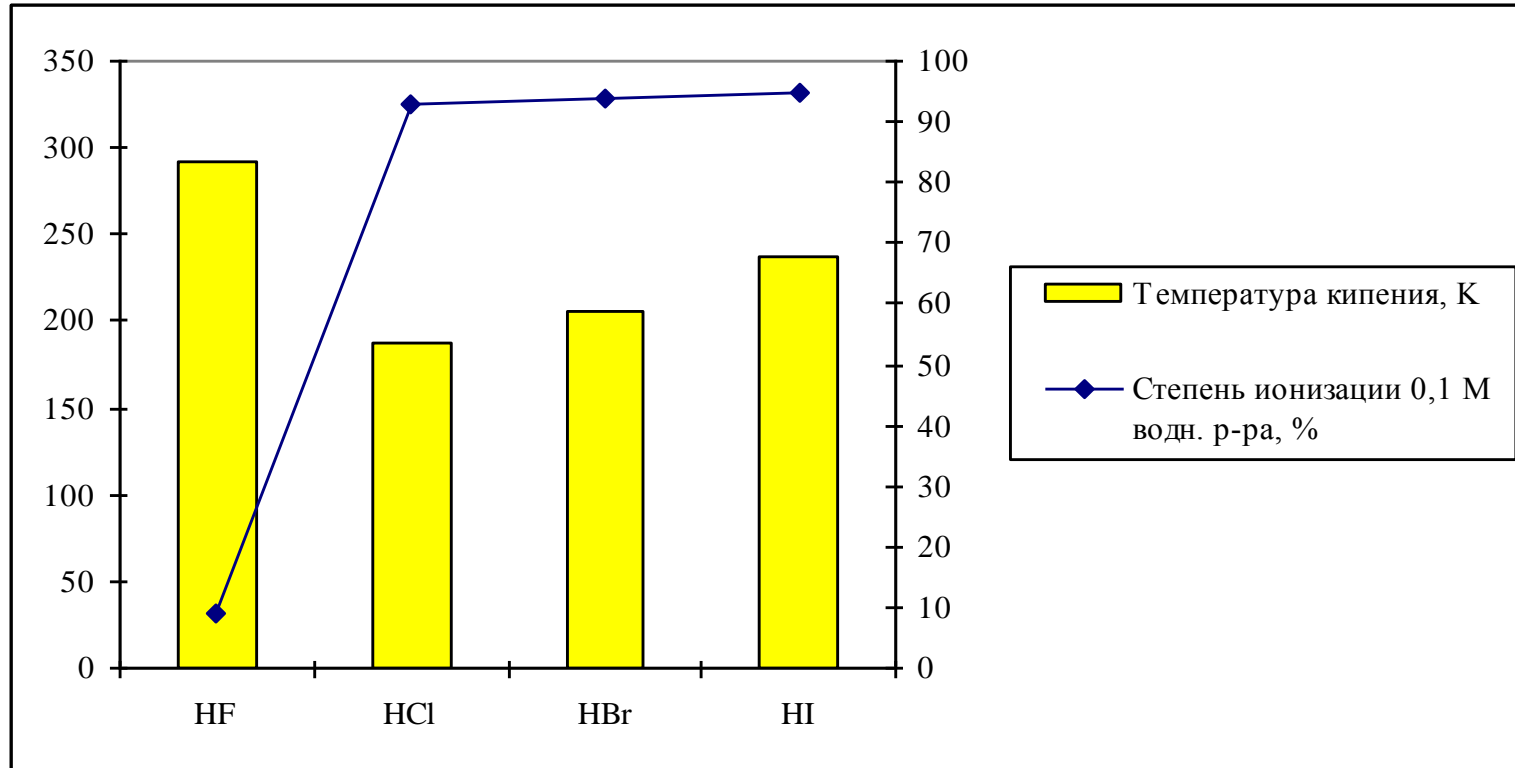


Глиняный со-
судъ для завод-
скаго получе-
нiя хлора $\frac{1}{40}$.

Получение хлора в мембранном электролизере



Свойства галогеноводородов НЭ



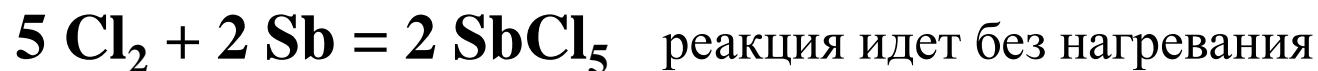
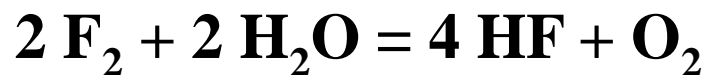
Свойства галогеноводородов НЭ				
	HF	HCl	HBr	HI
Температура кипения, °С	<u>+19,5</u>	-85,0	-66,7	-35,3
Степень ионизации 0,1 М водн. раств-ра	0,09	0,93	0,94	0,95

Галогены – типичные активные неметаллы:

Фтор – самый сильный окислитель из простых веществ:



Фтор с водой реагирует только как окислитель:



Реакция хлора с бромидом и иодидом (1) h-ClBrI-t.avi



В 100 г воды
растворяется
при 20⁰С :

0,95 г Cl₂ ,

3,58 г Br₂ ,

0,028 г I₂



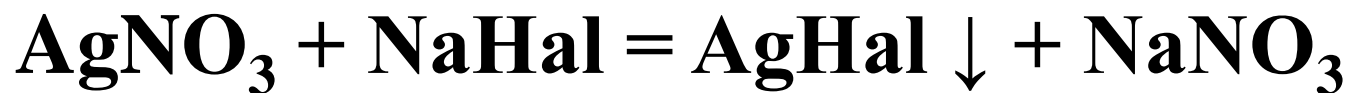
Качественная реакция на галогенид-ионы с нитратом серебра



AgCl

AgBr

AgI



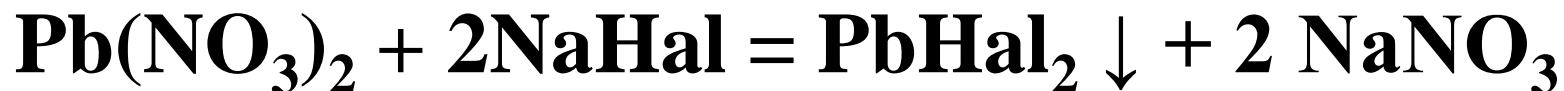
Качественная реакция на галогенид-ионы с нитратом свинца



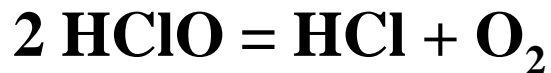
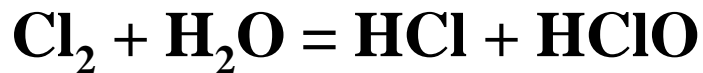
PbCl₂

PbBr₂

PbI₂



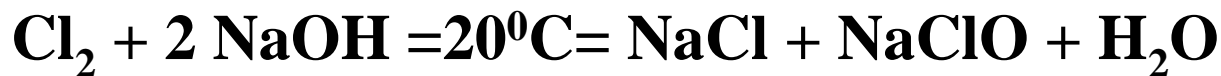
Галогены, кроме фтора, при взаимодействии с водой диспропорционируют:



Реакция диспропорционирования галогенов обратима:



При взаимодействии галогенов с растворами щелочей состав продуктов реакции зависит от температуры:



Хлорсодержащие ОВ в первую мировую войну (1)

Газобаллонная атака



Фотоархив "Химвойска" в 1-ю мировую войну
<http://www.himvoiska.narod.ru/archivmain.html>

22 апреля 1915 года при благоприятном направлении ветра немецкие войска выпустили из баллонов за 5 минут около 180 т хлора. На участке фронта шириной 6 км в долине реки Ипр было поражено около 15 тысяч человек, из них сразу погибли 5 тысяч. Англо-французский фронт был на этом участке уничтожен. Но немецкое командование, не верившее расчетам Габера, не ожидало такого страшного эффекта и не использовало реальный шанс победы в сражении.

Вот описание очевидца [16]: "Мы не верили своим глазам... Мы не могли верить тому, что услышали от беглецов: мы приписывали их слова расстроенному воображению: зеленовато-серое облако, спустясь на них, становилось желтым по мере своего распространения и опаляло на своем пути все, до чего касалось, заставляя растения гибнуть. Никакой самый мужественный человек не мог устоять перед подобной опасностью. Среди нас, шатаясь, появились французские солдаты, ослепленные, кашляющие, тяжело дышащие, с лицами темно-багрового цвета, безмолвные от страданий, а позади их в отравленных газом траншеях остались, как мы узнали, сотни их умирающих товарищей. Это самое злодейское, самое преступное деяние, которое я когда-либо видел".

Хлорсодержащие ОВ в первую мировую войну (2)
Э.М.Ремарк «На западном фронте без перемен» (фильм, 02:58)



Хлорсодержащие ОВ в первую мировую войну (3)

Атака на зараженной местности



Фотоархив "Химвойска" в 1-ю мировую войну
<http://www.himvoiska.narod.ru/archivmain.html>

Василий Нестеренко

Мы русские, с нами БОГ (Контратака 6 августа (24 июля) 1915)



ПАМЯТИ ГЕРОЕВ ОСОВЦА



Хлорсодержащие ОВ в первую мировую войну (1)

Статистика



Потери различных армий в импералистическую войну от ОВ

Фотоархив "Химвойска" в 1-ю мировую войну
<http://www.himvoiska.narod.ru/archivmain.html>

Ученые и война. Фриц Габер (1868-1934)



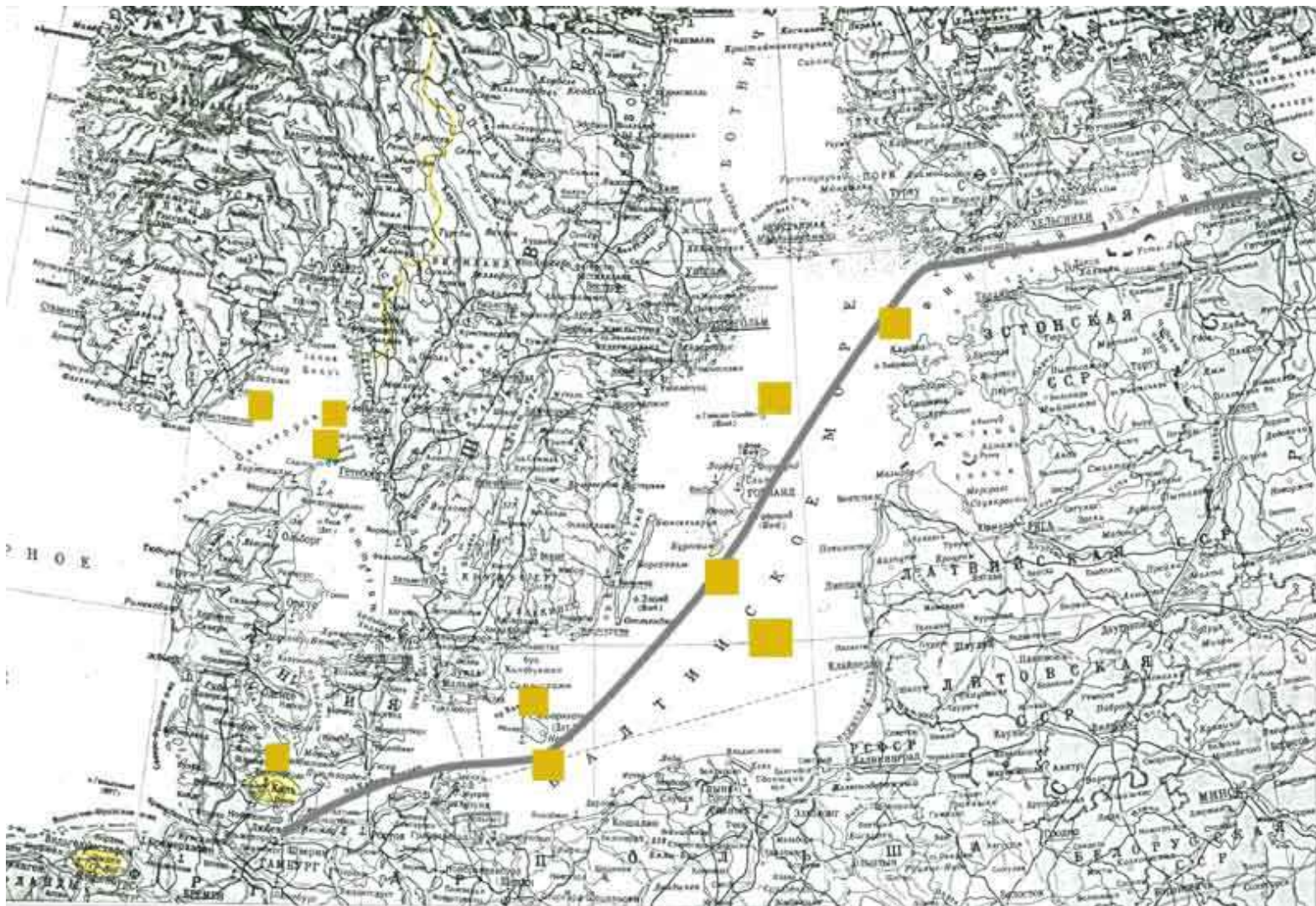
Фото 1918 г

Циклон-Б



Фото 1933 (?) г

В Балтийское море в 1945-55 гг. сброшено 267,5 тысяч тонн бомб, снарядов, мин, в которых содержалось **50-55 тысяч тонн боевых отравляющих веществ 14 видов.**



Сквозная коррозия оболочек авиабомб варьируется в пределах от **13** до 80 лет, артиллерийских снарядов и мин – **22–150** лет. Период полуразрушения основных БОВ составляет: по иприту – 856 лет, по люизиту – 283 года, по зарину – 84 года, по зоману – 61 год.



Химическое оружие в Черном море



Бром в Челябинске 1.09.2011 г.



Реакции галогенов (1)

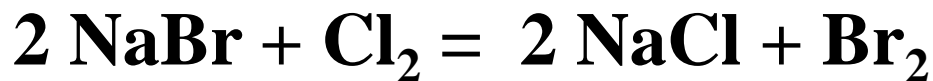
Галогены как окислители:



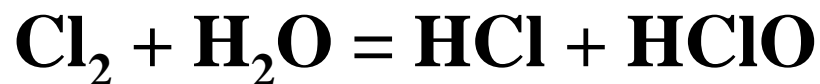
Галогены как восстановители (кроме фтора):



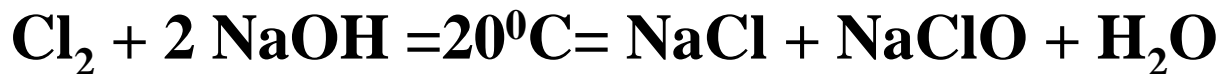
Взаимное вытеснение:



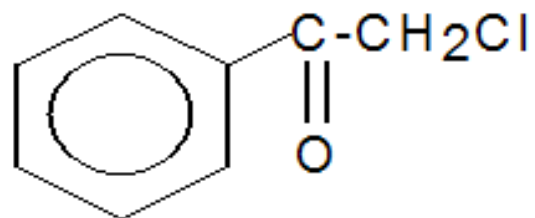
Диспропорционирование:



При взаимодействии галогенов с растворами щелочей состав продуктов реакции зависит от температуры:

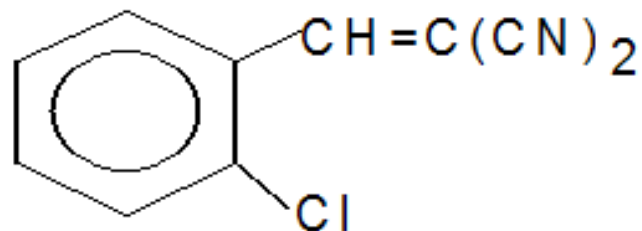


Раздражающие ОВ



Хлорацетофенон (“Черемуха”)

Минимальная раздражающая концентрация в воздухе 0,0005 мг/л



2-хлорбензилиденмалонодинитрил (CS)

Минимальная раздражающая концентрация в воздухе 0,001 мг/л

Фосген COCl_2

Смертельная концентрация фосгена в воздухе – свыше 0,02 мг/л
В течение первой мировой войны произведено 150000 т фосгена;
около 80% погибших от отравляющих веществ за 1915-1918 гг.
(до 80000 человек) были отравлены именно фосгеном

$(\text{CH}_2\text{ClCH}_2)_2\text{S}$

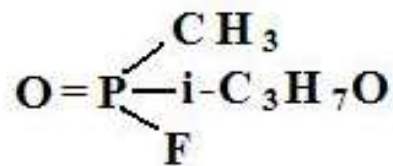
Иприт (2,2'-дихлордиэтилсульфид)

При попадании на кожу свыше 0,01 мг возникают волдыри;
смертельная концентрация в воздухе 0,03 мг/л;
смертельная доза через кожу – 50 мг/кг массы тела.

$\text{ClCH}=\text{CH}-\text{AsCl}_2$

Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин)

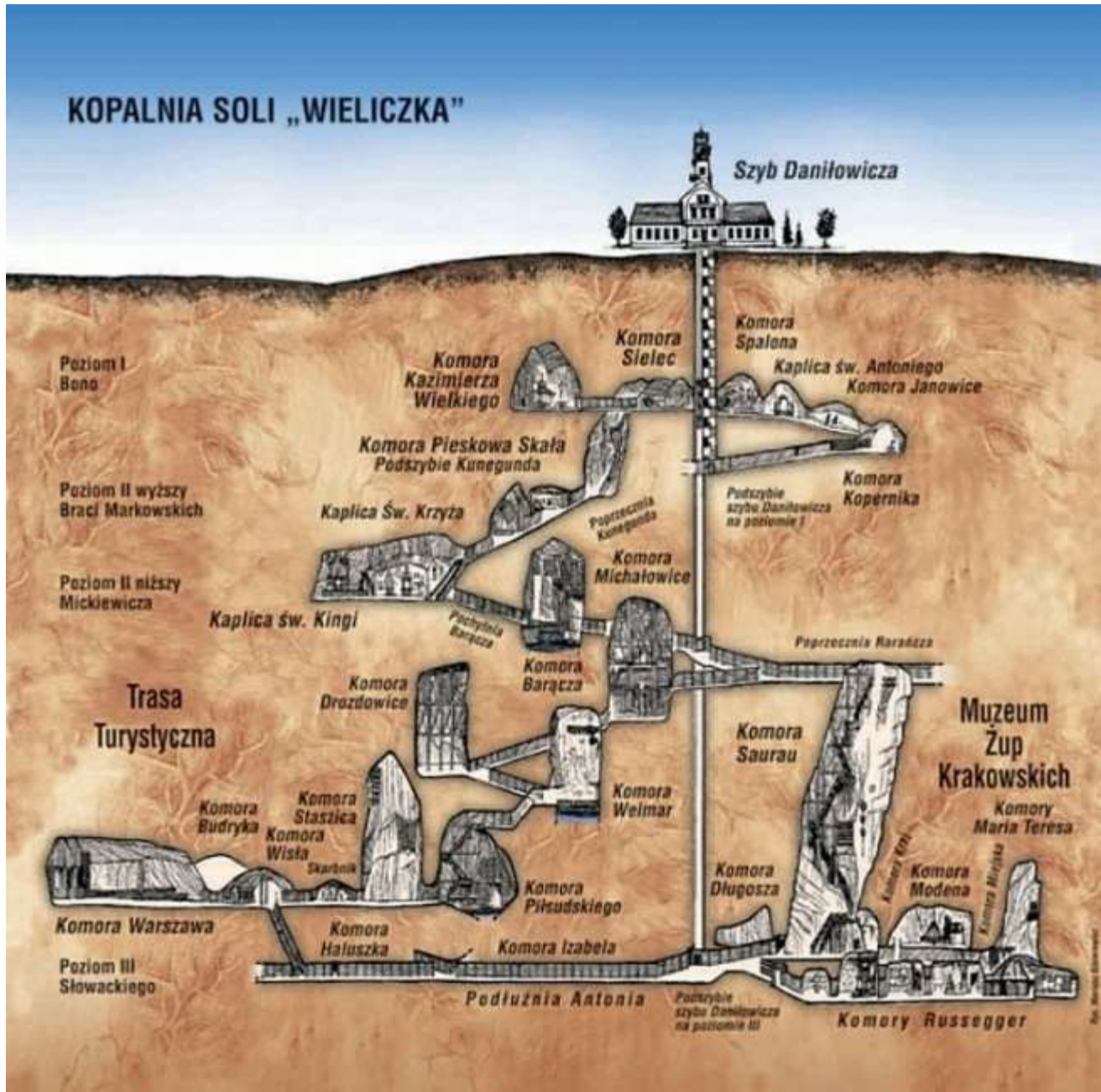
Волдыри на коже образуются при попадании свыше 0,1 мг;
смертельная концентрация в воздухе 0,05 мг/л;
смертельная доза через кожу – 20 мг/кг массы тела



Зарин – изопропиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты (1938).

Смертельная доза при попадании на кожу - 24 мг/кг массы тела.

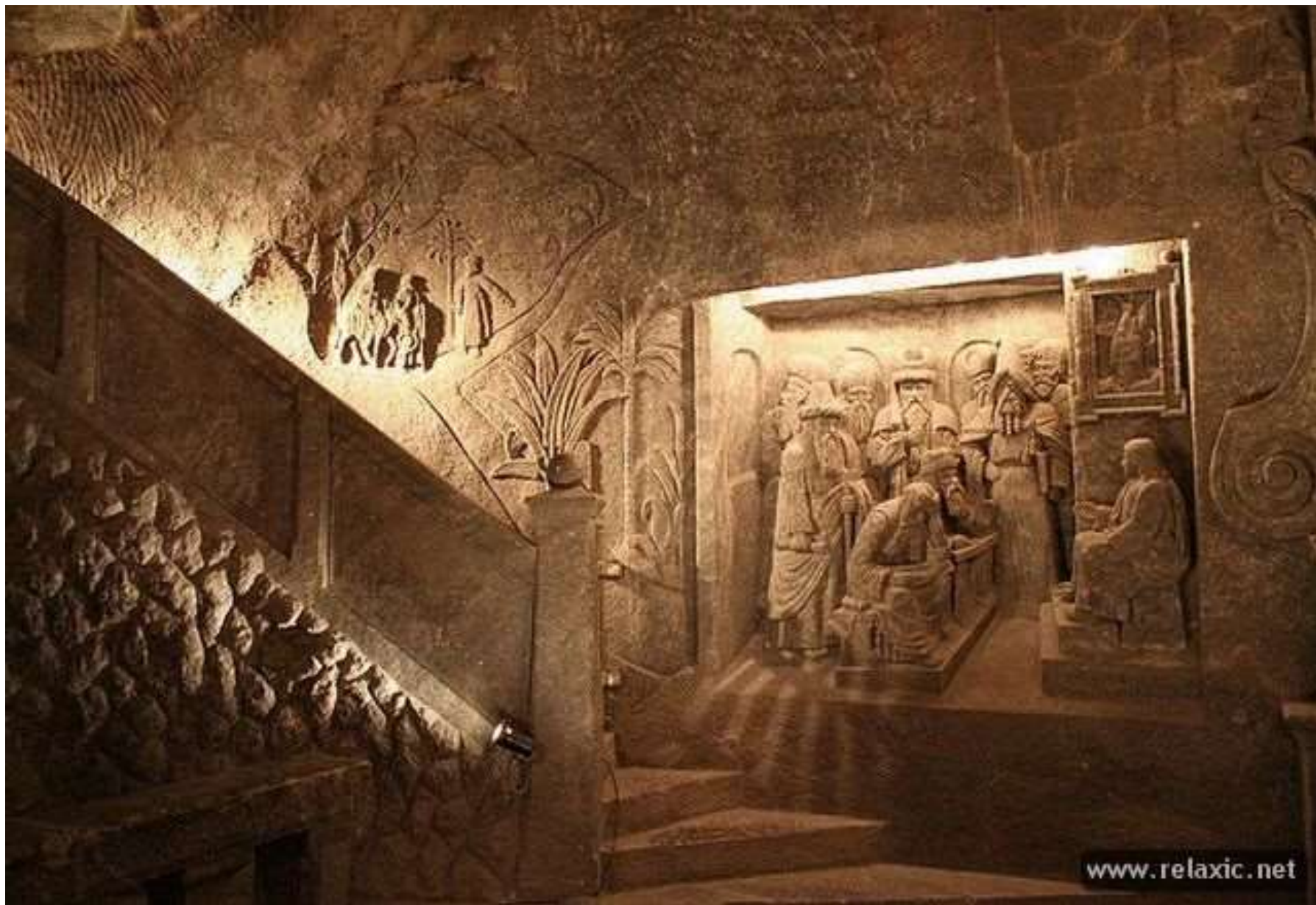
Соляной рудник Величка, Польша



Соляной рудник Величка, Польша



Соляной рудник Величка, Польша



Соляной рудник Величка, Польша

Часовня Св. Антония



Соляной рудник Величка, Польша

Часовня Св. Антония (Kaplica Sw. Antoniego)



Соляной рудник Величка, Польша

Камера Варшава (Komora Warszawa)



Солотвино (Закарпатье). Шахта-санаторий



Солотвино (Закарпатье). Шахта-санаторий







**В лекции использованы модели
из эл. учебника «1С Химия для всех – XXI»**



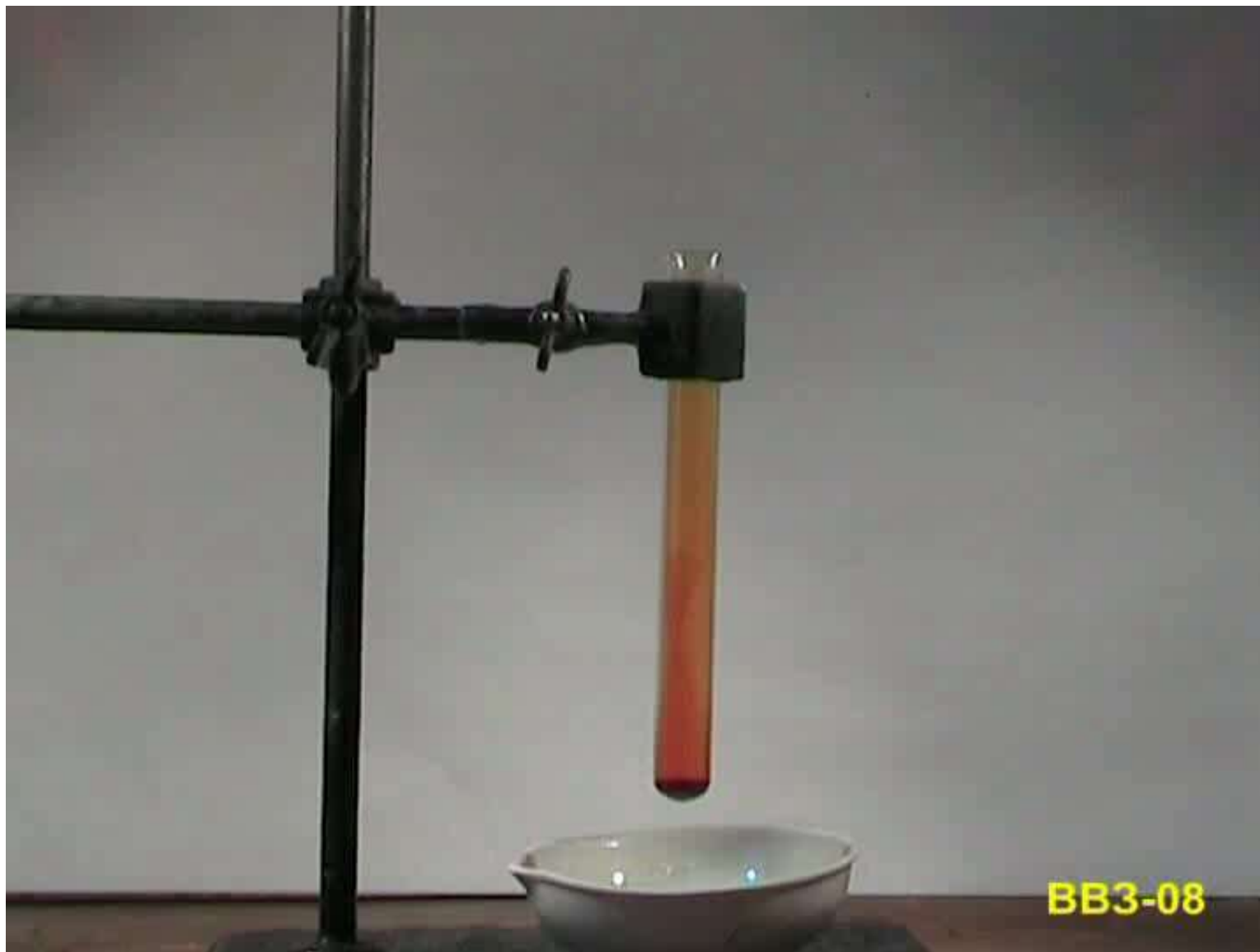


h-dojd-t.avi 0:11





Cl2Pst-tV1 0:32



Br2-Al-fol-V1

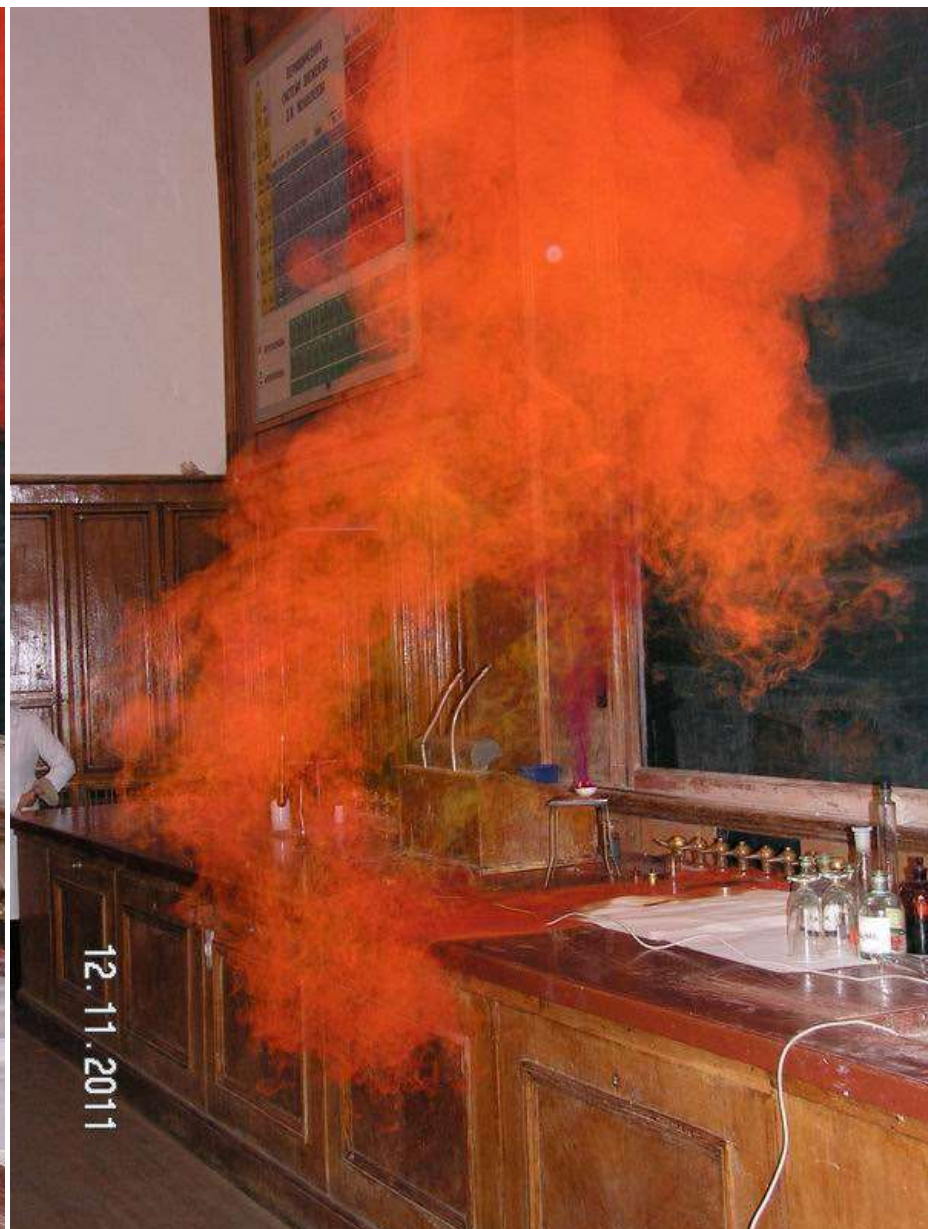
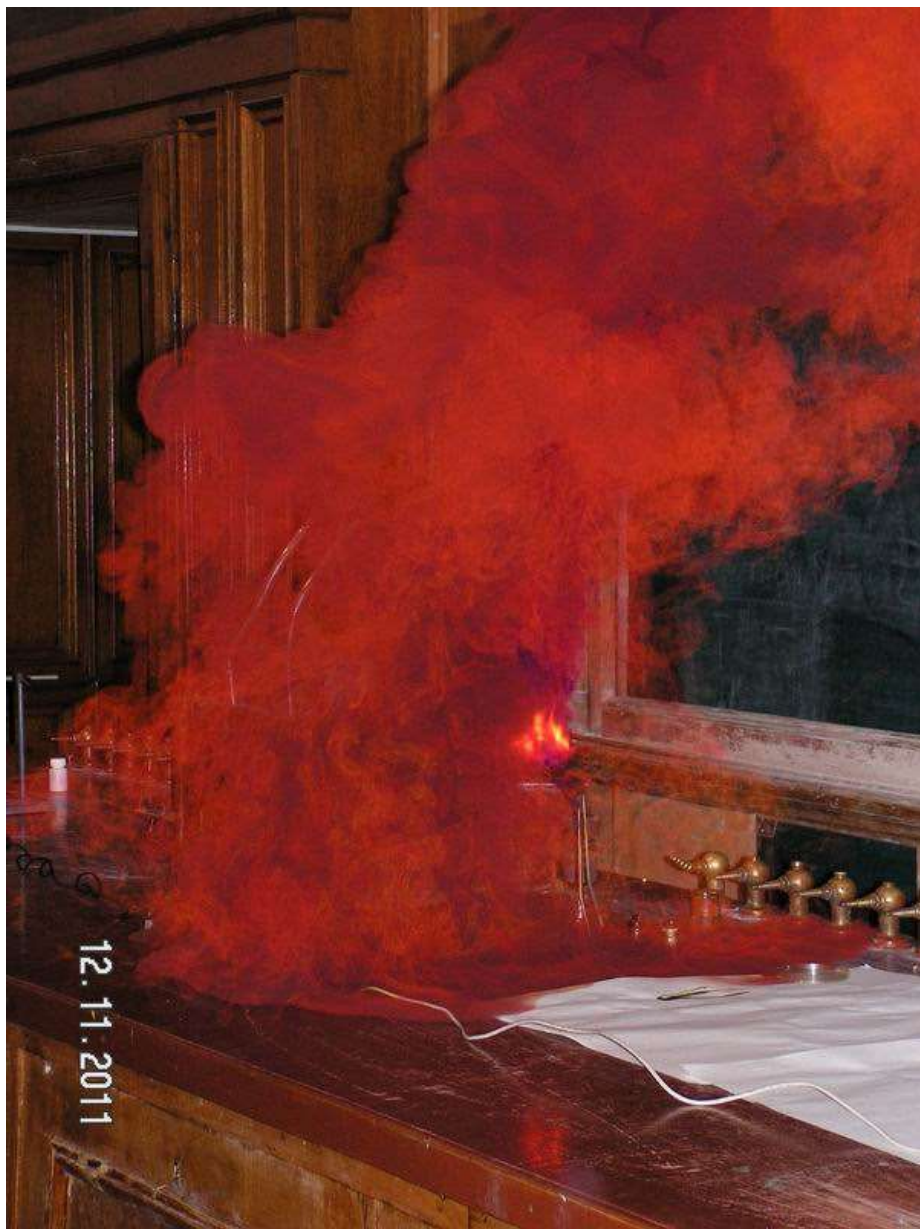
1:36



I2-Al08-V1f1 0:51



Иод с алюминием на лекции ВВЗ





Cl2Fe-tf1 0:25



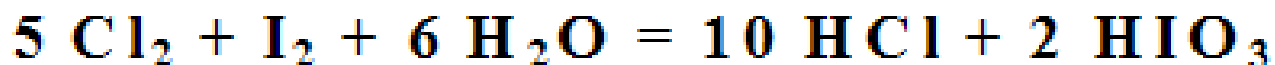
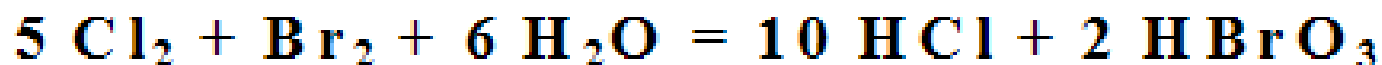
Cl2Cu-tf1 0:25



Реакция хлора с бромидом и иодидом (2) Cl2-BrI-tf1.avi



Cl2-BrI_p



Обратимое диспропорционирование брома Br₂OHH-3ktV1



Мертвое море

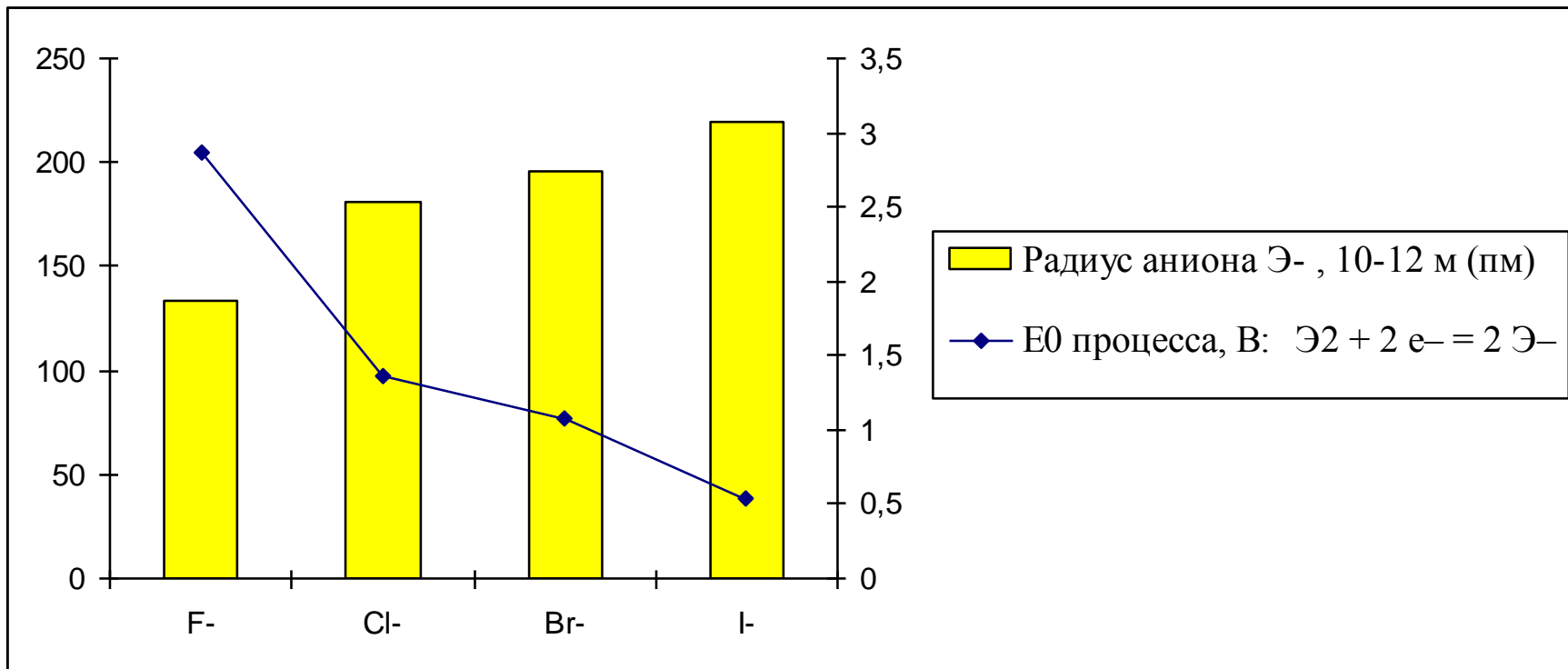
00:31



Фрагмент из телефильма «Великая тайна воды», ТК «Россия», 2006



Свойства анионов галогенов в водном растворе



Свойства анионов галогенов в водном растворе				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Ковалентный радиус атома, 10^{-12} м	71	99	114	133
Радиус аниона Э^- , 10^{-12} м (пм)	133	181	196	220
E^0 процесса, В: $\text{Э}_2 + 2 e^- = 2 \text{Э}^-$	+2,87	+1,36	+1,07	+0,54