

Лекция 13

Элементы групп

VII A и VIII A



Основные вопросы

1. Общая характеристика элементов группы VIIA.
 2. Природные ресурсы, физические и химические свойства галогенов.
 3. Соединения галогенов с водородом.
 4. Кислородсодержащие кислоты галогенов.
 5. Биологическая роль и применение в медицине и фармации соединений элементов группы VII A.
 6. Элементы группы VIIIA. Общая характеристика. Физические и химические свойства инертных газов.
-

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/>

PERIOD	GROUP I IA	GROUP IIA	GROUP IUPAC	GROUP CAS	GROUP IUPAC	GROUP CAS	GROUP IUPAC	GROUP CAS	GROUP IUPAC	GROUP CAS	GROUP IUPAC	GROUP CAS	GROUP IUPAC	GROUP CAS	GROUP IUPAC	GROUP CAS	GROUP IUPAC	GROUP CAS		
1	1 1.0079 H HYDROGEN				13 10.811 B BORON														18 VIIIA 2 4.0026 He HELIUM	
2	3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BERYLLIUM																	9 18.998 F FLUORINE	10 20.180 Ne NEON
3	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNESIUM																	17 35.453 Cl CHLORINE	18 39.948 Ar ARGON
4	19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANIUM	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROMIUM	25 54.938 Mn MANGANESE	26 55.845 Fe IRON	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu COPPER	30 65.39 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SELENIUM	35 79.904 Br BROMINE	36 83.80 Kr KRYPTON		
5	37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.94 Mo MOLYBDENUM	43 (98) Tc TECHNETIUM	44 101.07 Ru RUTHENIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag SILVER	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn TIN	51 121.76 Sb ANTIMONY	52 127.60 Te TELLURIUM	53 126.90 I IODINE	54 131.29 Xe XENON		
6	55 132.91 Cs CAESIUM	56 137.33 Ba BARIUM	57-71 La-Lu Lanthanide	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALUM	74 183.84 W TUNGSTEN	75 186.21 Re RHENIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINUM	79 196.97 Au GOLD	80 200.59 Hg MERCURY	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb LEAD	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATINE	86 (222) Rn RADON		
7	87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinide	104 (261) Rf RUTHERFORDIUM	105 (262) Db DUBNIUM	106 (266) Sg SEABORGIUM	107 (264) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (268) Mt MEITNERIUM	110 (281) Uun UNUNNIUM	111 (272) Uuu UNUNUNIUM	112 (285) Uub UNUNBIUM		114 (289) Uuq UNUNQUADIUM						

RELATIVE ATOMIC MASS (1)

GROUP IUPAC

GROUP CAS

ATOMIC NUMBER

SYMBOL

ELEMENT NAME

■ Metal
■ Semimetal
■ Nonmetal

1 Alkali metal
2 Alkaline earth metal
10-10 Transition metals
■ Lanthanide
■ Actinide

16 Chalcogens element
17 Halogens element
18 Noble gas

STANDARD STATE (25 °C; 101 kPa)

Ne - gas
Fe - solid
Ga - liquid
Tc - synthetic

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)

Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element.

However three such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

Editor: Aditya Vardhan (adivard@netlinx.com)

LANTHANIDE

57 138.91 La LANTHANUM	58 140.12 Ce CERIUM	59 140.91 Pr PRASEODYMIUM	60 144.24 Nd NEODYMIUM	61 (145) Pm PROMETHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YTTERIUM	71 174.97 Lu LUTETIUM
-------------------------------------	----------------------------------	--	-------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

ACTINIDE

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMERICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKELIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELEVIUM	102 (259) No NOBELIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

Copyright © 1998-2003 EniG. (eni@ktf-split.hr)



Природные ресурсы фтора



Флюорит (CaF_2)



Фторапатит
($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)



Криолит (Na_3AlF_6)

Природные ресурсы хлора



Галлит (NaCl)



Сильвит (KCl)



Карналлит
($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)



Сильвинит ($n\text{NaCl} \cdot m\text{KCl}$)



Электронные конфигурации

${}^9\text{F,}$

- ns^2np^5

${}^{17}\text{Cl}$

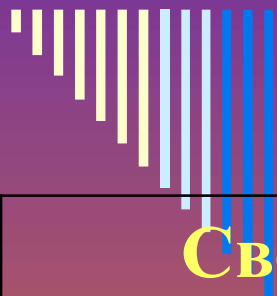
- $nd^0ns^2np^5$

${}^{35}\text{Br, } {}^{53}\text{I}$

- $(n-1)d^{10}nd^0ns^2np^5$

${}^{85}\text{At}$

- $(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}ns^2np^5$



Свойства элементов подгруппы VIIA

Свойства	F	Cl	Br	I
Атомный радиус, нм	0,064	0,099	0,114	0,133
Радиус иона Г ⁻ , нм	0,133	0,181	0,196	0,220
Длина связи Э - Г, нм	0,142	0,199	0,228	0,267
Сродство к электрону, кДж/моль	349	328	325	295
ОЭО	4,0	3,2	3,0	2,7
Энергия ионизации, кДж/моль ($\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \text{e}^-$)	1681	1251	1140	1008
Стандарт. электродный пот-ал, В ($\text{Э}^2 + 2\text{e}^- = 2\text{Э}^-$)	2,87	1,36	1,08	0,54
Потенциал ионизации, эВ	17,4	13,0	11,8	10,45



Особенности химии фтора:

- 1) ограниченные валентные возможности и степени окисления фтора (атом фтора не имеет d-орбиталей, возможны только две степени окисления: **0** и **-1**);
- 2) фтор – безусловный окислитель и восстановителем быть не может;
- 3) невысокая прочность молекулы фтора обусловлена отсутствием у фтора d - орбиталей. В молекулах остальных галогенов имеет место дополнительное π - связывание за счет p-электронов и d-орбиталей.



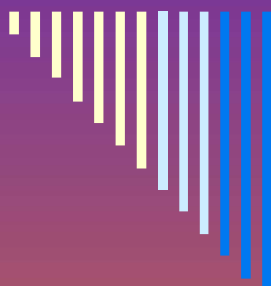
В атмосфере фтора «горят» такие стойкие вещества как *стекло* (в виде ваты) и вода:



Фтор окисляет
кислород

Исключительно активно протекает взаимодействие фтора с большинством простых веществ (F_2 – реагирует с S, P – при температуре жидкого воздуха (-190°C))



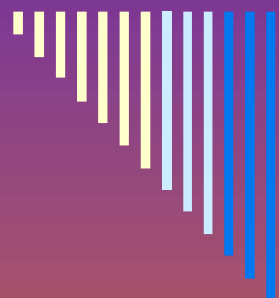


По мере увеличения порядкового номера галогенов
их активность заметно уменьшается

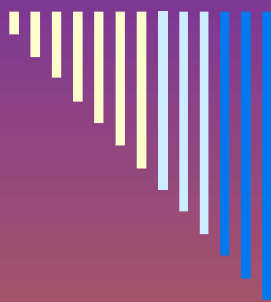
Cl_2 + O_2 , N_2 , C , инертные газы \neq ;

Br_2 , I_2 - активность еще слабее, чем
у F_2 и Cl_2





Вытеснение йода и брома из их солей с помощью хлора



Фтор не может быть растворен в воде,
так как разлагает её:



Cl₂, Br₂ и I₂ взаимодействуют с водой по типу
реакций диспропорционирования:

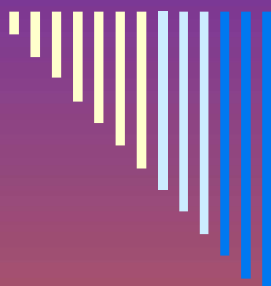


хлорноватистая к-та



хлорноватая к-та

Растворы **Cl₂, Br₂ и I₂** в воде – хлорная, бромная и йодная вода



*Если к **хлорной воде** добавить щелочь, то равновесие смещается вправо и реакция идет практически до конца:*



гипохлорит калия



хлорат калия





Галогеноводороды (HHal)





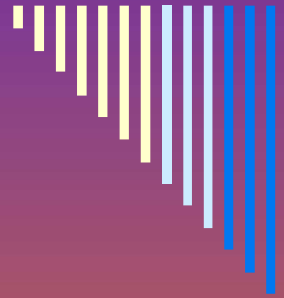
В ряду **HF** – **HI** сила кислот увеличивается, что определяется уменьшением в этом ряду прочности связи

H – Hal

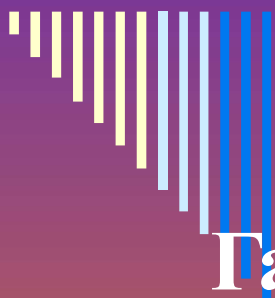


Причина этого явления связана не с силой кислоты, а со сходством кислорода и фтора по таким характеристикам, как:

- радиусы атомов и ионов
- прочность образуемых связей



«Травление» стекла фтороводородом



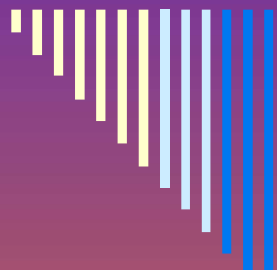
Галогеноводороды проявляют в водных растворах *окислительно-восстановительную двойственность*.

Окислительные свойства **HHal** проявляют за счет ионов **H⁺**:



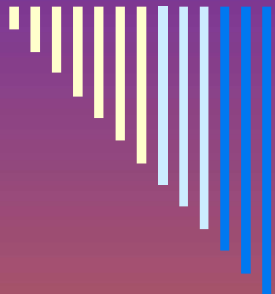
Восстановительные свойства **HHal** проявляют за счет ионов **Hal⁻**:





В ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^-
восстановительная активность
увеличивается.

F^- восстановительные свойства не
проявляет



Ионные галиды

образованы щелочными и щелочно-земельными металлами (NaF , CaF_2 , KI);

Ковалентные галиды

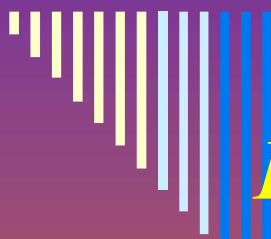
образованы неметаллическими элементами (SiF_4 , BBr_3 , PI_3)



*Растворимость в воде **ионных**
галогенидов изменяется :*

иодид > бромид > хлорид > фторид

Фактором, определяющим растворимость, является ***прочность кристаллической решетки***, которая с уменьшением ионного радиуса галогена возрастает




Ковалентные (кислотные) галиды при гидролизе создают кислую среду:



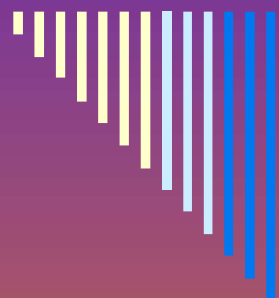
Ионные (основные) хлориды, бромиды, иодиды гидролизу практически не подвергаются:



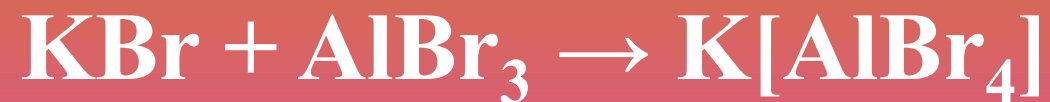


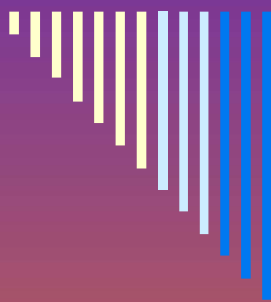
*Ионы галогенов, кроме фторид иона (F^-),
обладают восстановительными свойствами,
усиливающимися в ряду $Cl^- - Br^- - I^-$*





Получение хлора из соляной кислоты





Кислородсодержащие кислоты галогенов

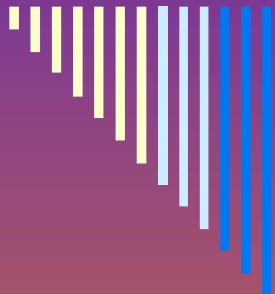


+1

HClO – хлорноватистая кислота,

известна только в водном растворе

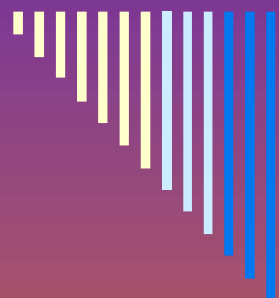




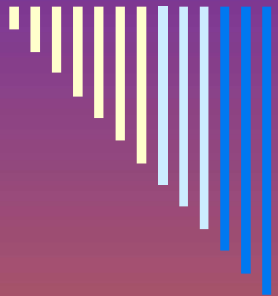
бертолетова соль



$\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2$ - хлорная (белильная)
известь

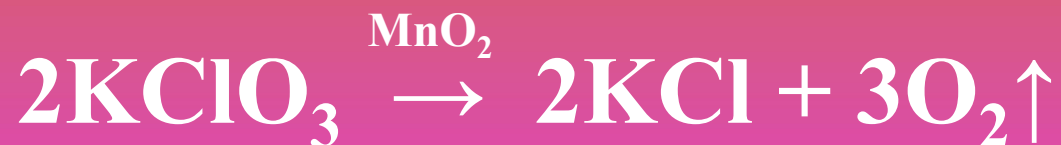


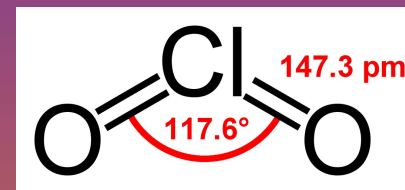
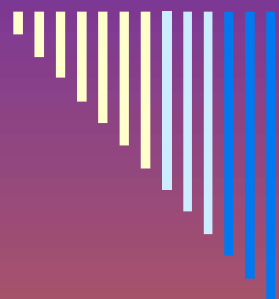
Хлорная вода как отбеливатель



+5

HClO₃ – хлорноватая кислота, сильная кислота, в свободном состоянии не выделена





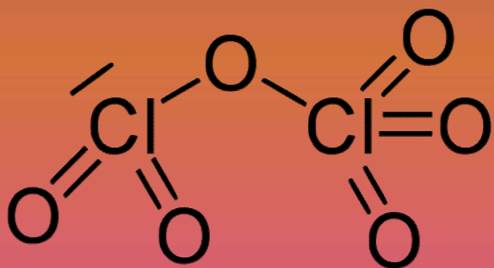
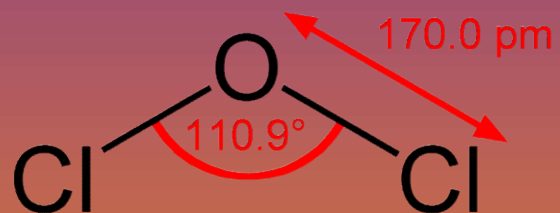
HClO_4^{+7} – хлорная кислота, сильная кислота, выделена в свободном виде



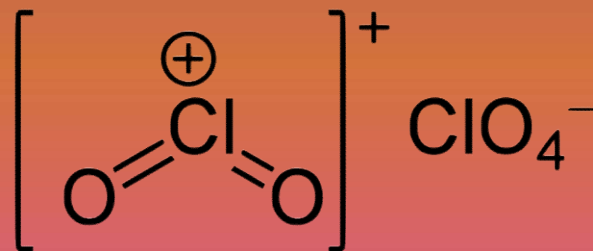
HClO_2^{+3} – хлористая кислота, средней силы кислота, в свободном состоянии не получена



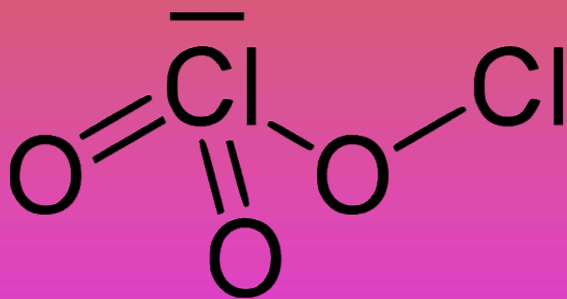
Некоторые оксиды хлора



(a)



(b)

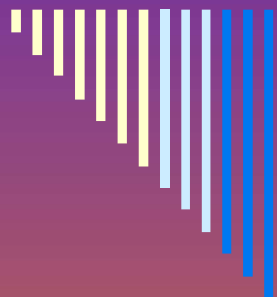


Кислородсодержащие кислоты хлора

Свойства	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
Степень окисления хлора	+1	+3	+5	+7
Название кислоты	Хлорноватистая	Хлористая	Хлорноватая	Хлорная
Название солей	Гипохлориты	Хлориты	Хлораты	Перхлораты
Стандартный потенциал пар $\text{HClO}_x/\text{Cl}^-$, В	+1,5	+1,56	+1,45	+1,38

Возрастание силы кислот →

← Повышение окислительной активности



В ряду $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$

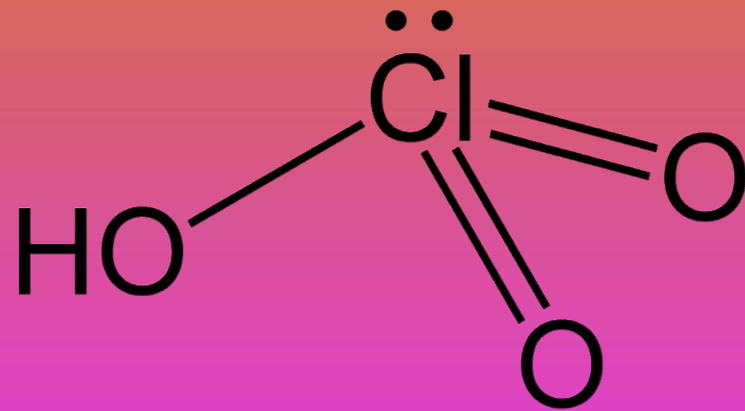
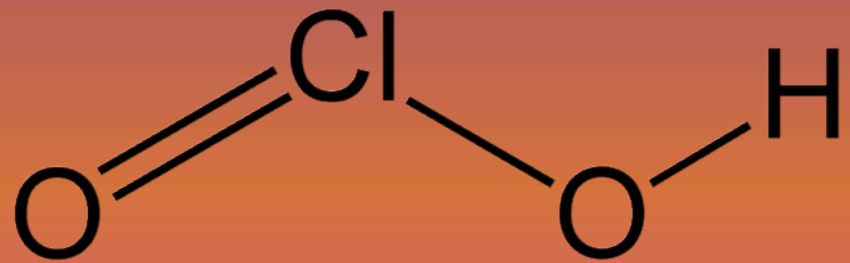
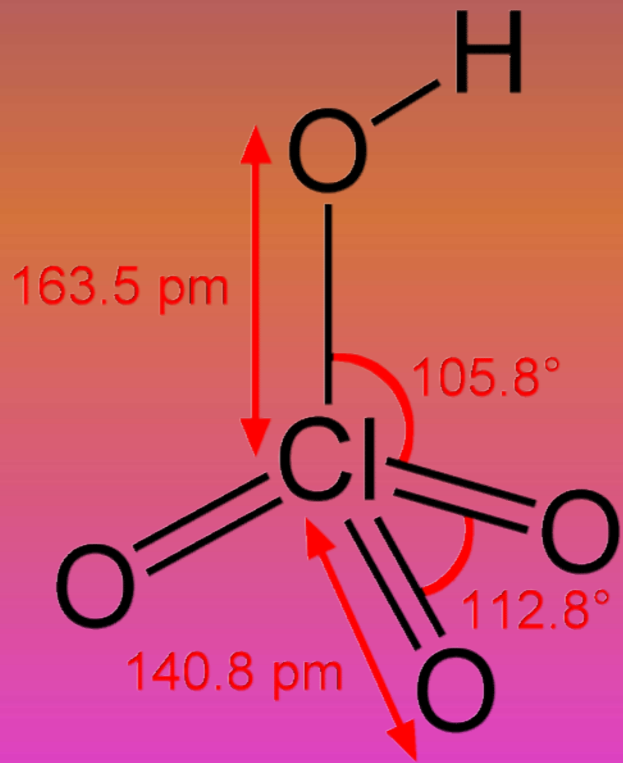
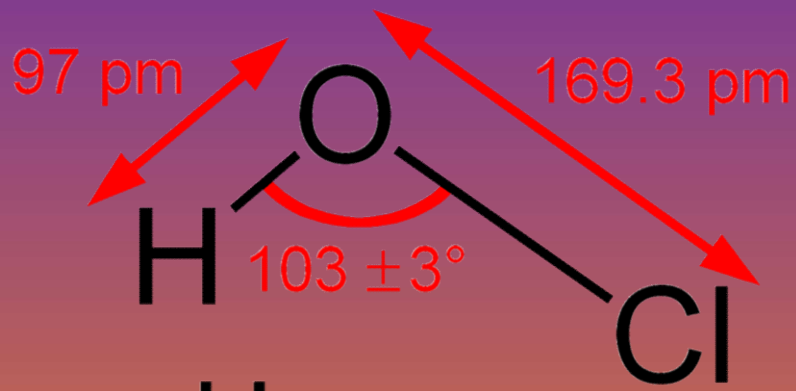
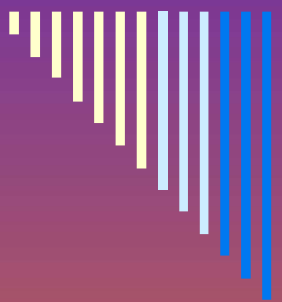


усиление окислительной способности

увеличение устойчивости соединений



- уменьшается длина связи (**Cl - O**)
- увеличивается прочность связи кислорода с хлором
- связь **N - O** становится более ионной





HBrO₃ – бромноватая (броматы)

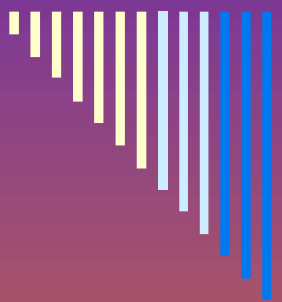
HIО₃ – йодноватая (йодаты)

← увеличение кислотных свойств

HClO₃ — HBrO₃ — HIО₃

повышение устойчивости кислот →





**КОСТНАЯ
ТКАНЬ**



зубы

НОГТИ



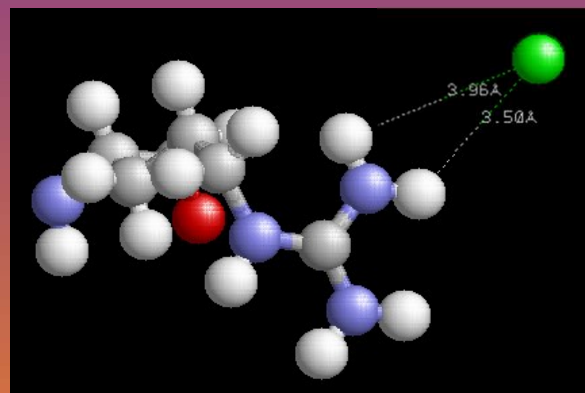


Хлор

В организме человека содержится примерно 100 г хлора. *Хлорид-ионы* играют важную биологическую роль:

- активируют некоторые ферменты;
 - **обеспечивают связь катионов с некоторыми белками;**
 - участвуют в поддержании осмотического давления.
-

Сайты связывания C1 белками



	GLY	ALA	ARG	PRO	LEU	VAL	SER	THR	ASP	GLU
Пептидная связь	48%	36%	18%	4%	36%	23%	32%	37%	54%	44%
Функциональные группы	0%	0%	56%	0%	0%	0%	25%	33%	23%	28%
Углеродный скелет	52%	64%	26%	96%	64%	77%	43%	30%	23%	28%

	GLN	CYS	TRP	HIS	PHE	TYR	MET	ILE	ASN	LYS
Пептидная связь	20%	43%	0%	35%	35%	27%	20%	35%	33%	28%
Функциональные группы	40%	0%	54%	19%	0%	15%	10%	0%	51%	37%
Углеродный скелет	40%	57%	46%	46%	65%	58%	70%	65%	16%	35%



Йод - незаменимый биогенный элемент

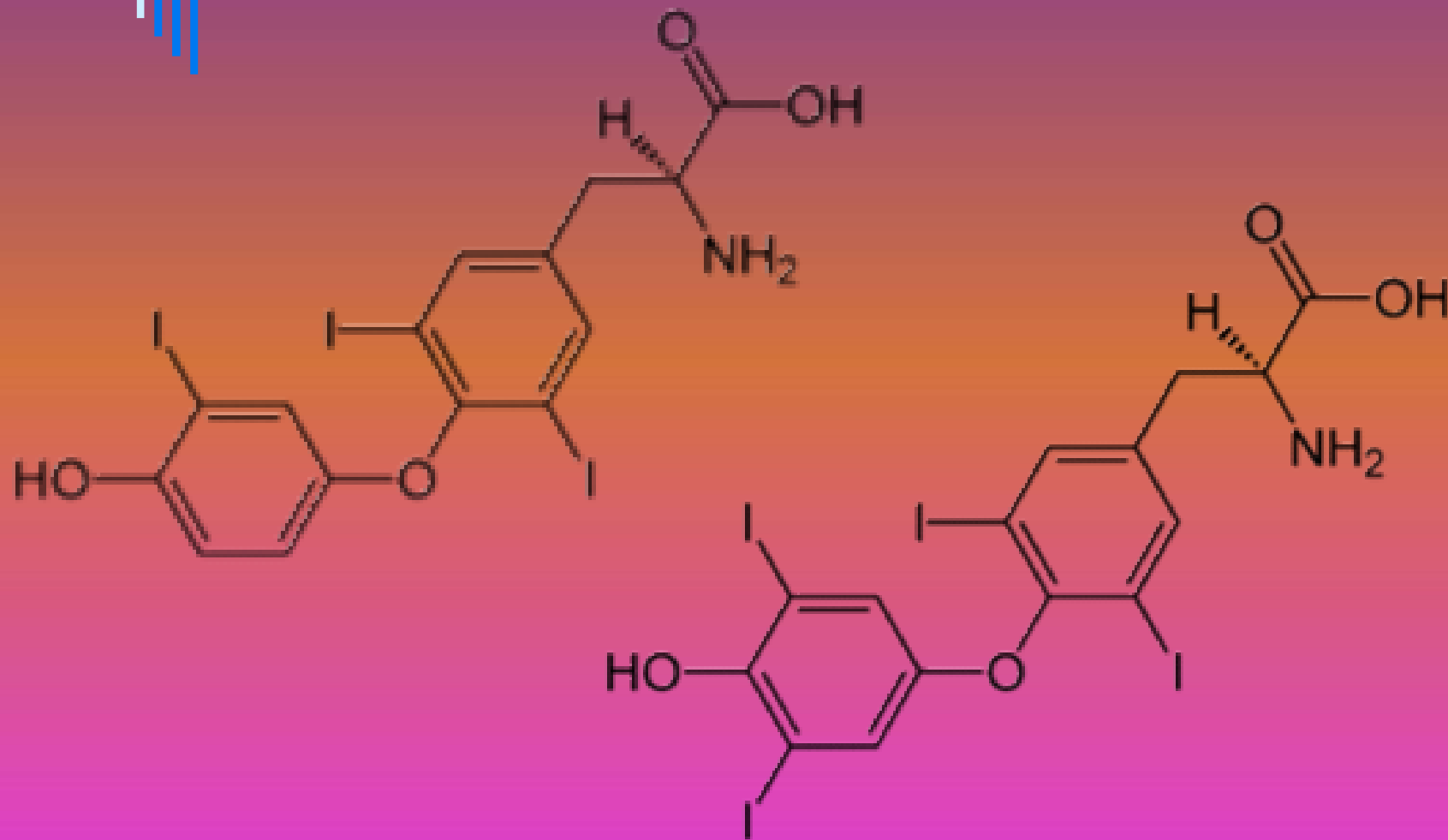
В организме человека содержится

около 25 мг йода.

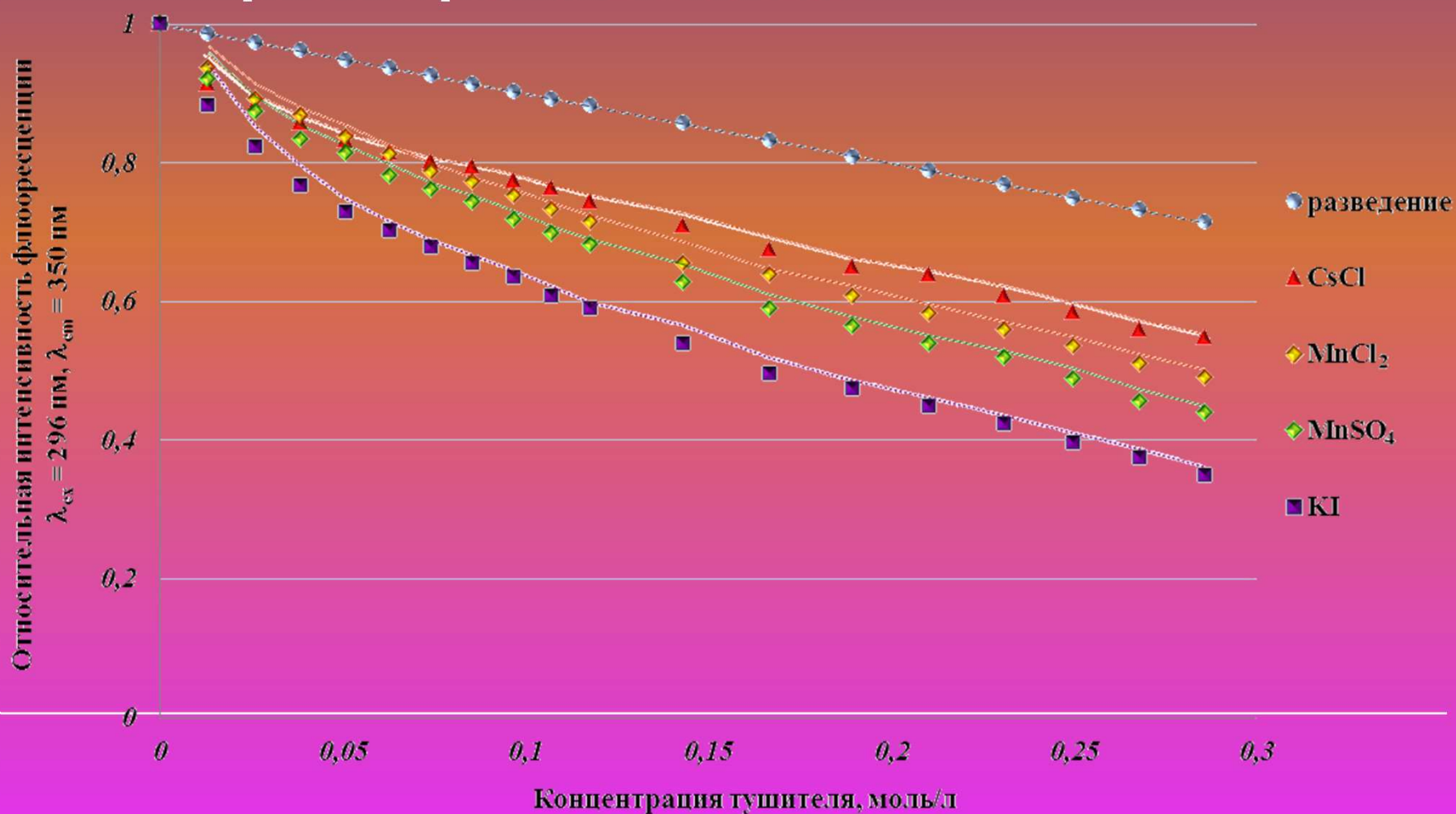
*Почти весь йод, содержащийся в щитовидной железе, находится в связанном состоянии – в виде гормонов (**тироксин** и **трийодтиронин**) – и только 1% его находится в виде йодид-иона.*

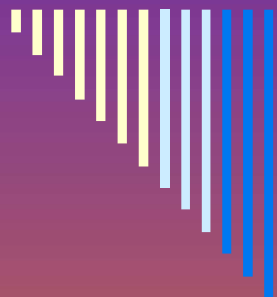


Трийод- и тетраiodтиронин



Йодид калия – наиболее часто используемый «анионный» тушитель флюоресценции остатков тирозина и триптофана в белках

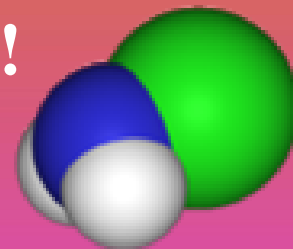




Неорганические лекарственные вещества – производные галогенов – делятся на 2 группы:

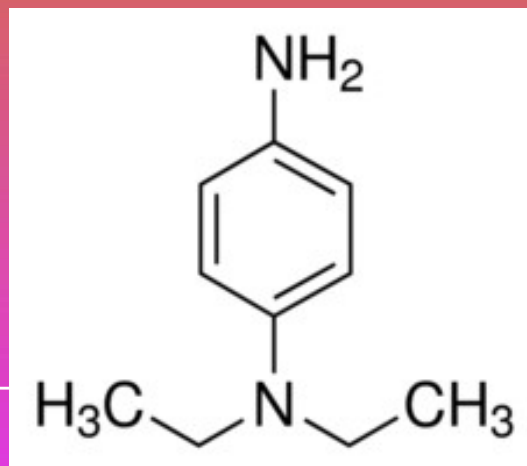
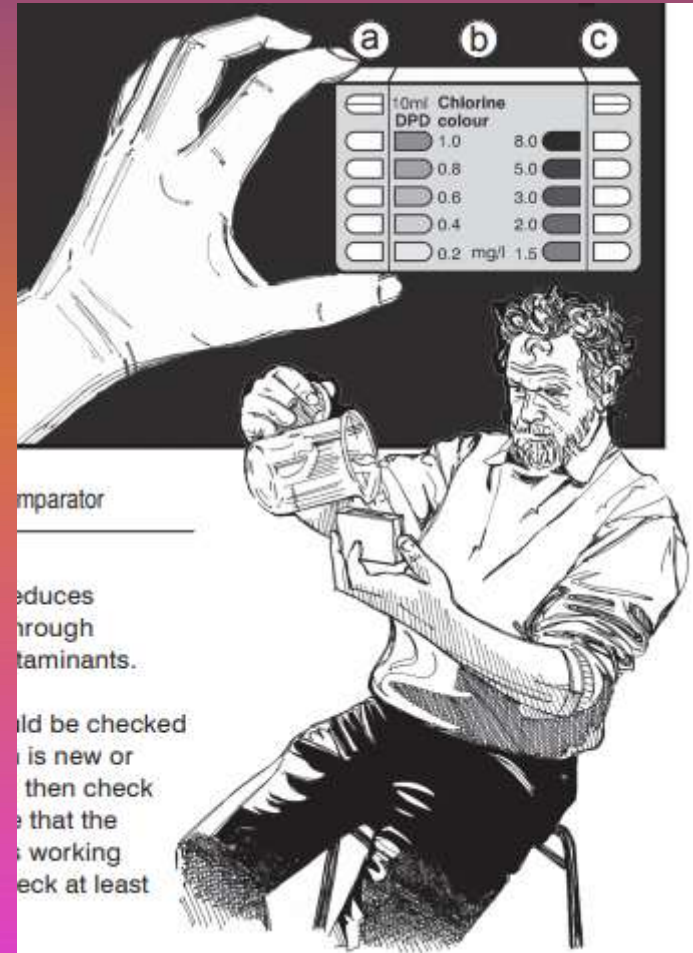
1. Препараты **свободного** (в молекулярном состоянии) **галогена – йода**;

!!! известь хлорная (действующее вещество – кальция хлорид-гипохлорит), **хлорамин** (действие основано на выделении молекулярного галогена – **хлора**) **!!!**



2. **Кислота хлороводородная** и лекарственные средства, являющиеся **солями галогеноводородных кислот**

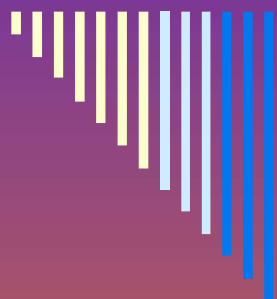
Хлорирование воды



comparator

reduces through
contaminants.

should be checked
if it is new or
then check
to ensure that the
device is working
check at least



Элементы VIIIA группы

${}^2\text{He}$

$1s^2$

${}^{10}\text{Ne}$

${}^{18}\text{Ar}$

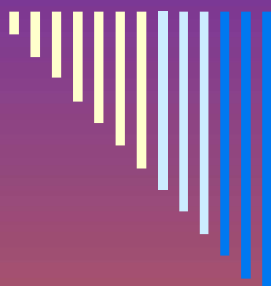
${}^{36}\text{Kr}$

${}^{54}\text{Xe}$

${}^{86}\text{Rn}$


ns^2np^6

Возможны степени окисления **+2**, **+4**, **+6** и
максимально **+8**, кроме **He** и **Ne**



Хе, Kr, Rn реагируют со фтором и проявляют степени окисления от **+2** до **+8**



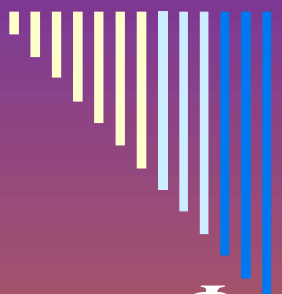


По отношению к воде, фториды ксенона проявляют акцепторную активность:

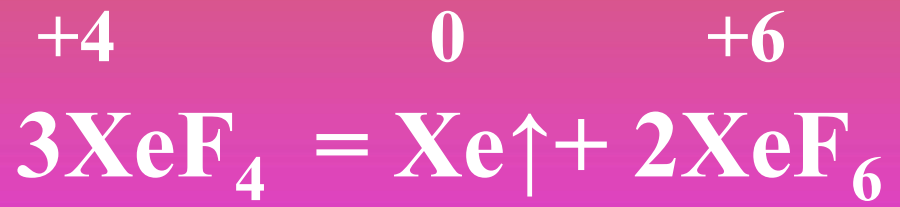
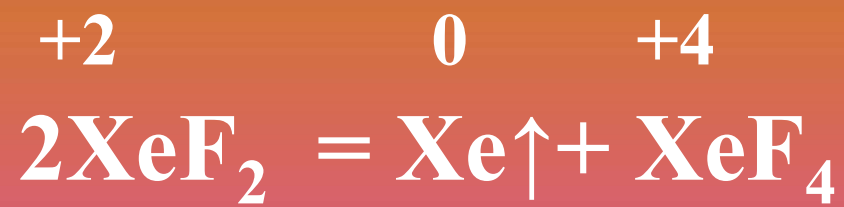


Оксофторид

ксенона

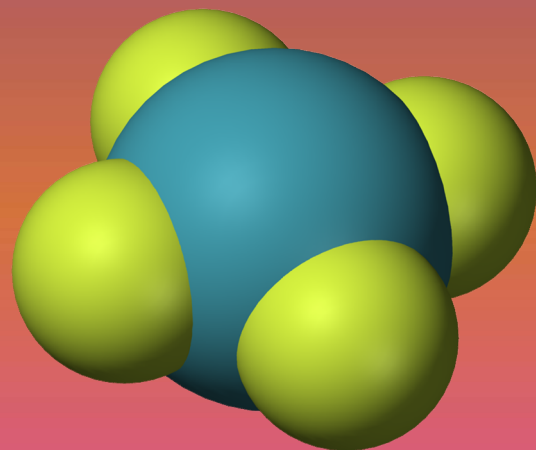


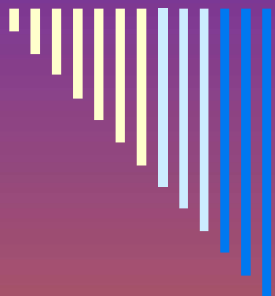
Фториды ксенона склонны к диспропорционированию, что приводит к переходу от низших фторидов к высшим :





окислитель





ОКИСЛИТЕЛЬ

ВОССТАНОВИТЕЛЬ




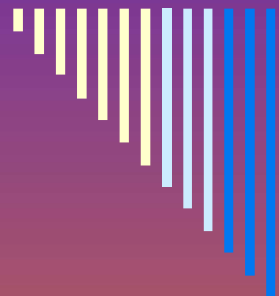
ОКИСЛИТЕЛЬ



ВОССТАНОВИТЕЛЬ

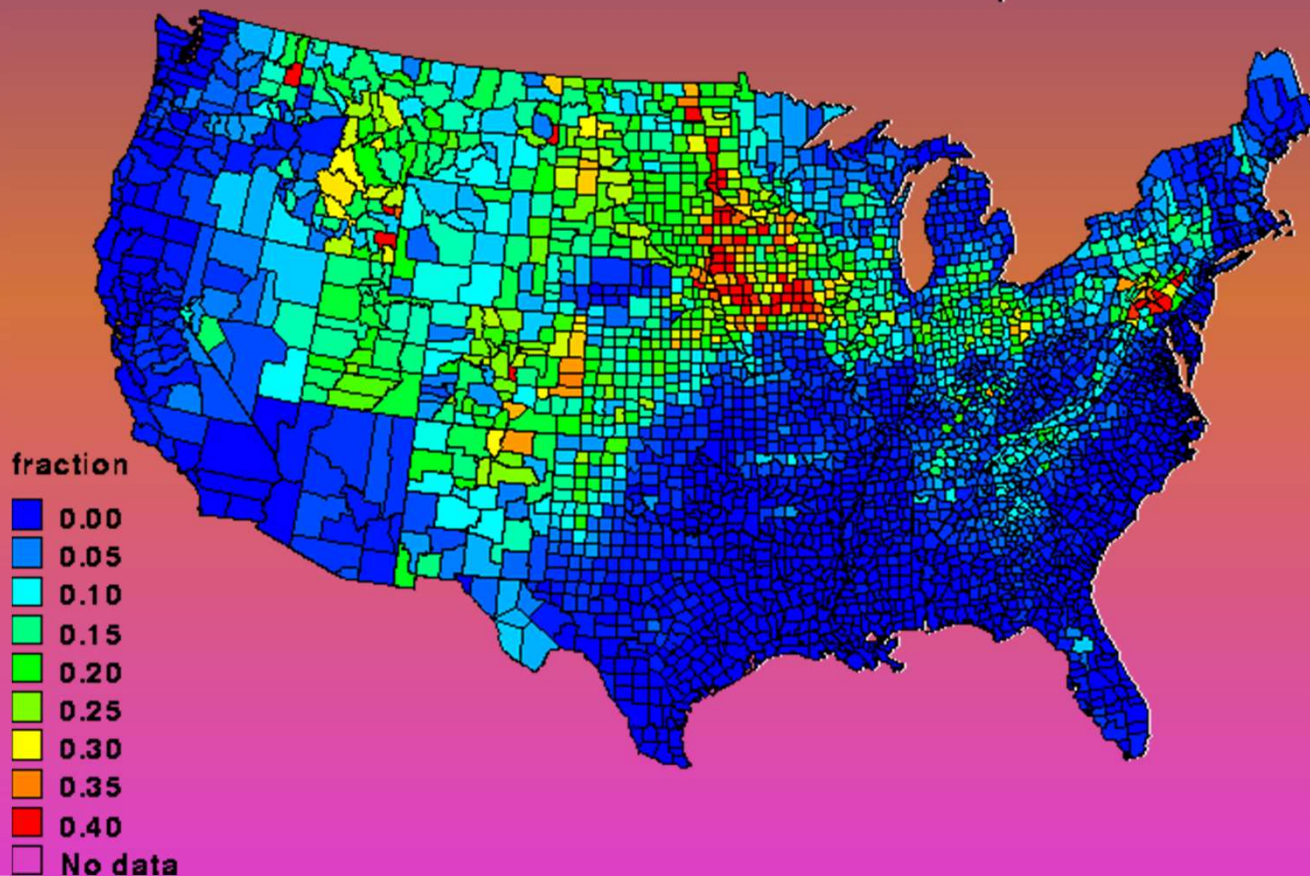
КСЕНАТ НАТРИЯ

- 
-
- **Радон** находит применение в лучевой терапии в качестве источника α -частиц
 - **Ксенон** служит контрастным веществом при энцефалографии
 - **Ксенон** и остальные благородные газы могут служить основными действующими веществами в газовых смесях для наркоза
-

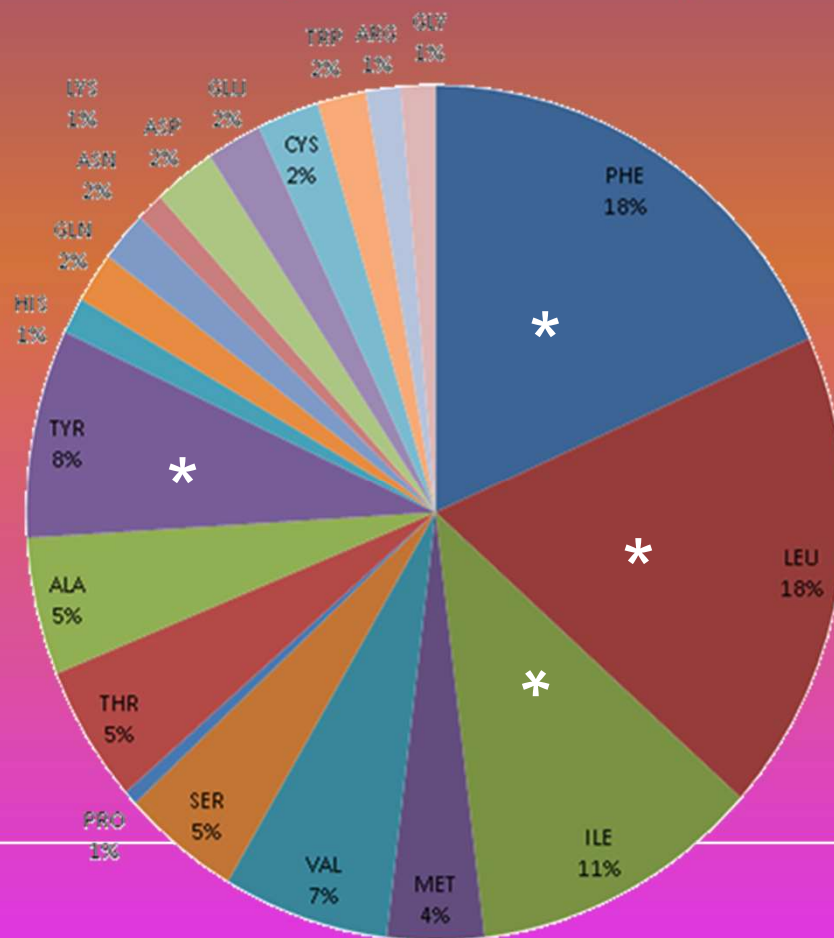


Радон может накапливаться в зданиях

Predicted fraction of homes over 4 pCi/L



Ксенон связывается с белками, в том числе, с NMDA-рецепторами





Спасибо за внимание!

