

Лекция № 13. Водородные соединения галогенов

§ 1. Строение молекул галогеноводородов.

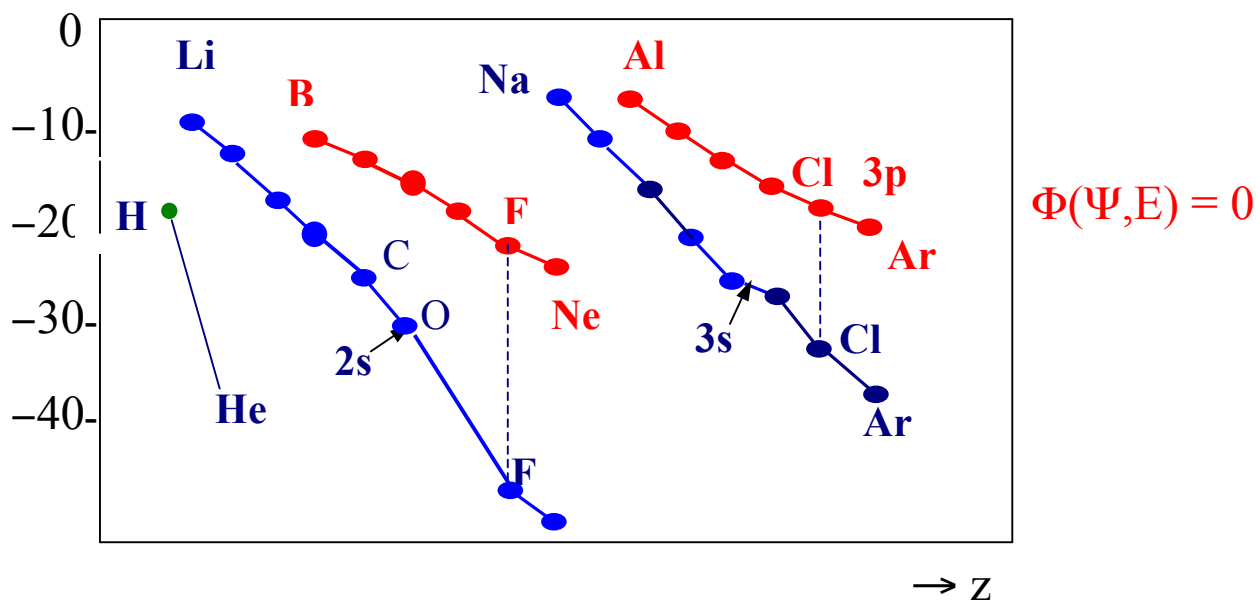
(a) Атомная орбиталь – функция ($\psi_{\text{ат}}$), описывающая распределение электронной плотности в атоме (центр один).

(b) Молекулярная орбиталь (МО) – функция ($\psi_{\text{мол}}$), описывающая распределение электронной плотности в молекуле (в поле нескольких ядер).

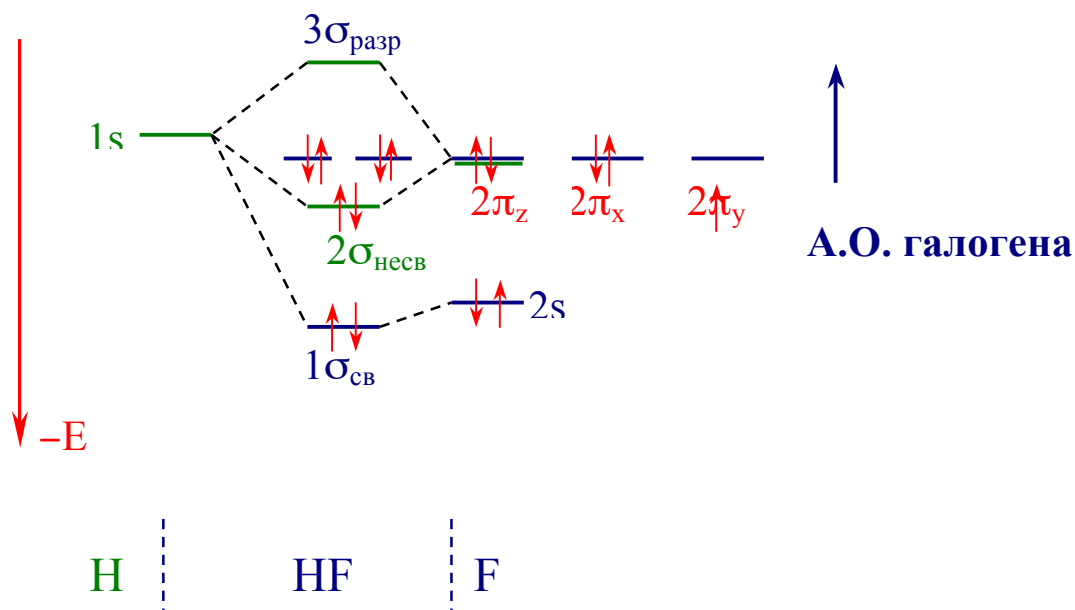
$$(c) \psi_{\text{мол}} = c_1\psi_{\text{ат}, 1} \pm c_2\psi_{\text{ат}, 2}$$

(d) Условия комбинирования: близкая симметрия АО + различие энергии АО не должно быть большим (c_1 и $c_2 \neq 0$).

(e) Изменение энергии АО в атомах элементов I – III периода.



МО ЛКАО (HF)



$$\Psi(1\sigma^{c6}) = c_1\varphi(H1s) + c_2\varphi(F2s) + c_3\varphi(F2p_z)$$

$$c_2 \gg c_1 \text{ и } c_3$$

$$\Psi(2\sigma^{hec6}) = c_1'\varphi(H1s) + c_2'\varphi(F2s) + c_3'\varphi(F2p_z)$$

$$\text{но } c_2' \ll c_1' \text{ и } c_3'$$

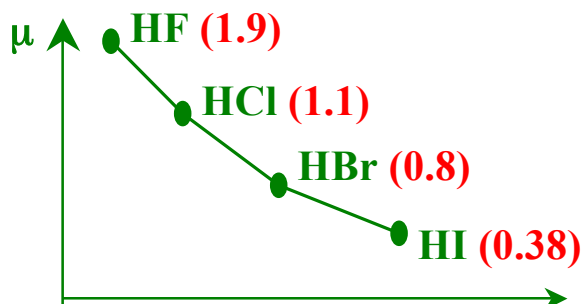
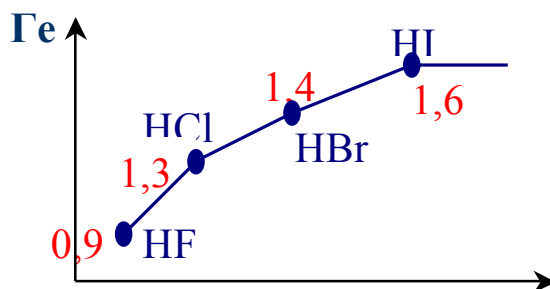
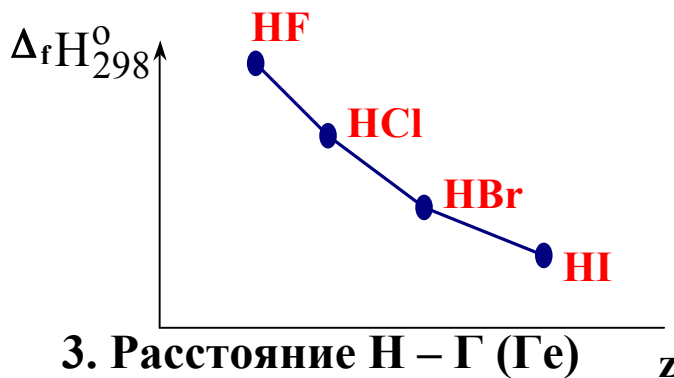
$$\Psi(2\sigma^{pazp}) = c_1''\varphi(H1s) + c_2''\varphi(F2s) + c_3''\varphi(F2p_z)$$

$$\left(1\sigma_{св}\right)^2 \left(2\sigma_{нecв}\right)^2 \left(1\pi_{нecв}\right)^4$$

§ 2. Свойства НГ (цвет + полярность)

1. Порядок связи = $\frac{2-0}{2} = 1$; молекулы линейные
(2с; 2ē) –

2. По ряду HF – HCl – HBr – HI АО галогена смещаются вверх, энергия $1\sigma_{\text{св}}$ орбитали увеличивается. Поэтому прочность связи Н – Г уменьшается.

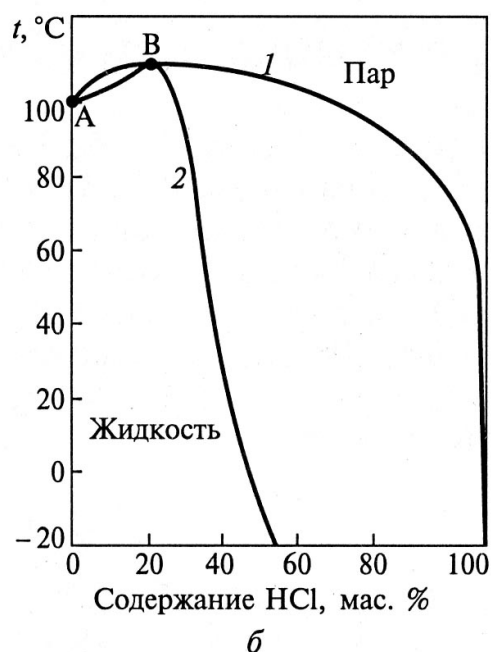


4. Дипольный момент: $\mu = q \times l$; $\oplus \longleftrightarrow \ominus$
 l

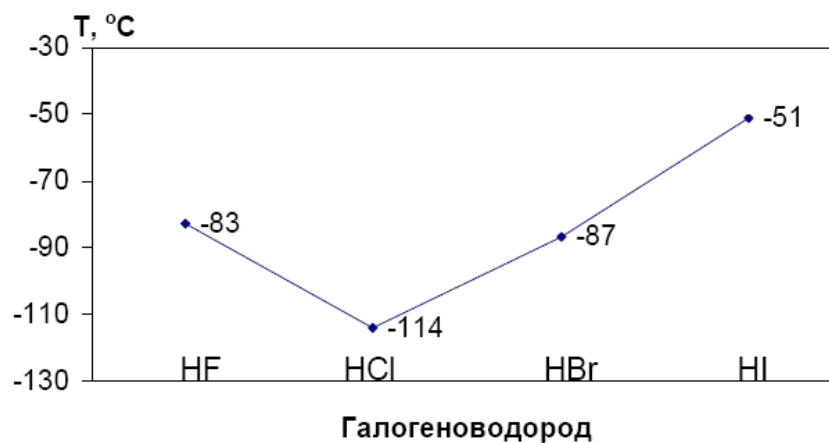
Уменьшение μ говорит об уменьшении полярности молекул НГ.

5. Растворимость в воде: г/100 г воды

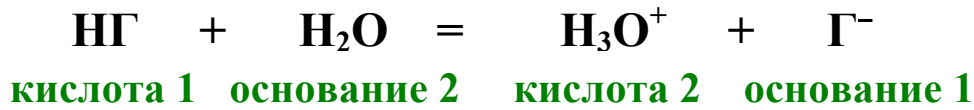
HF	HCl	HBr	HI
∞	67(?)	193	26 (-10°C)



6. Температура плавления, кипения.



7. Кислотные свойства

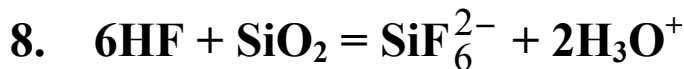


Рост силы кислот $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$

Кислотные свойства HF

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

	HF	HCl	HBr	HI
$\text{p}K_a = -\lg K_a$	3.2	-9.0	-11.2	-12.4



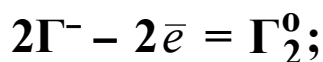
$$K_{25^\circ\text{C}} \cong 4 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{F}^-][\text{HF}]} \quad \text{F}^- + \text{HF} = \text{HF}_2^-$$

Растворение стекла в водном растворе HF.

Где хранить? – (а) Посуда из полиэтилена.

(б) Стальные контейнеры.

9. Восстановительные свойства.



$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = -0.53\text{В}; \quad E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = -1.06\text{В}; \quad E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = -1.36\text{В}$$

$$\Delta G = -nE^0F$$

Уменьшаются в ряду

