

CHUYÊN ĐỀ 7: NGUYÊN TỐ NHÓM VIIA - HALOGEN

Phần I: HỆ THỐNG LÝ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. NHÓM HALOGEN TRONG BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ

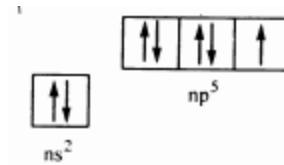
Nhóm VIIA trong bảng tuần hoàn gồm: Fluorine (F: ô số 9, chu kỳ 2), chlorine (Cl: ô số 17, chu kỳ 3), bromine (Br: ô số 35, chu kỳ 4), iodine (I: ô số 53, chu kỳ 5), astatine (At: ô số 85, chu kỳ 6), tenessine (Ts: ô số 117, chu kỳ 7).

At và Ts không gặp trong tự nhiên, nó là nguyên tố phóng xạ.

Như vậy, nhóm halogen được nghiên cứu ở đây bao gồm fluorine, chlorine, bromine và iodine

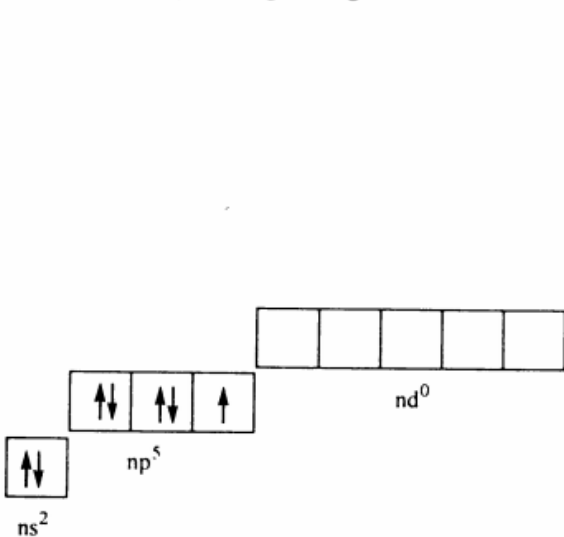
II. CẤU HÌNH ELECTRON VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ TRONG NHÓM HALOGEN

Cấu hình electron lớp ngoài cùng của các nguyên tử các halogen là ns^2np^5 (n là số thứ tự của lớp ngoài cùng).

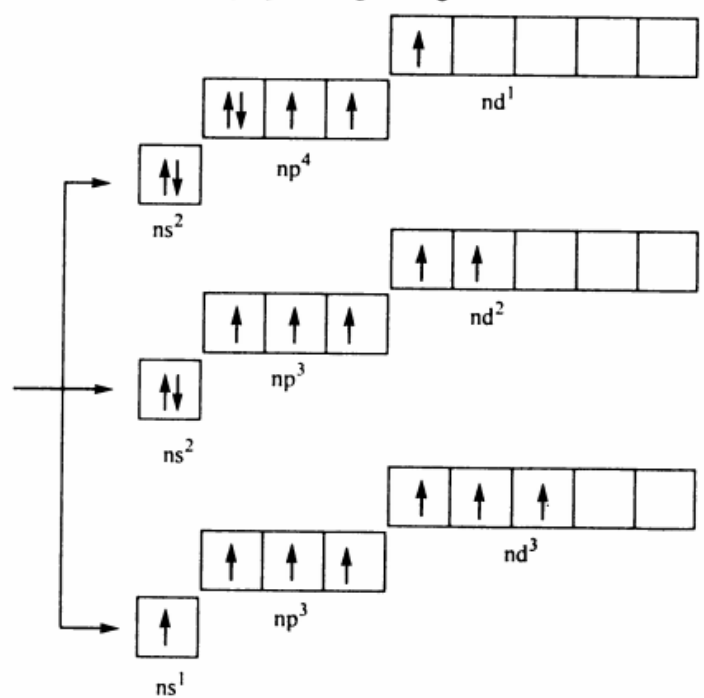


- Từ fluorine đến iodine, số lớp electron tăng dần và electron lớp ngoài cùng càng xa hạt nhân hơn.
- Ở trạng thái cơ bản, các nguyên tử halogen đều có một electron độc thân.
- Lớp electron ngoài cùng của nguyên tử fluorine là lớp thứ hai nên không có phân lớp d. Nguyên tử chlorine, bromine và iodine có phân lớp d còn trống, khi được kích thích 1, 2 hoặc 3 electron có thể chuyển đến những obitan còn trống :

Electron lớp ngoài cùng ở trạng thái cơ bản

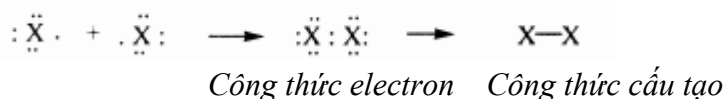


Electron lớp ngoài cùng ở trạng thái kích thích



Như vậy, ở trạng thái kích thích, nguyên tử chlorine, bromine hoặc iodine có thể có 3, 5 hoặc 7 electron độc thân. Điều này giải thích khả năng tồn tại các trạng thái oxygen hoá của chlorine, bromine, iodine.

Đơn chất halogen không phải là những nguyên tử riêng rẽ mà là những phân tử: Hai nguyên tử halogen X kết hợp với nhau bằng liên kết cộng hoá trị tạo thành phân tử X_2 .



Năng lượng liên kết X-X của phân tử X_2 , không lớn (từ 151 đến 243 kJ/mol) nên các phân tử halogen tương đối dễ tách thành hai nguyên tử.

III. KHÁI QUÁT VỀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC HALOGEN

1. Tính chất vật lí

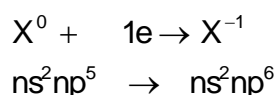
- Ở điều kiện thường: Fluorine là chất khí, màu lục nhạt; chlorine là chất khí, màu vàng lục; bromine là chất

lỏng, màu nâu đỏ; iodine là chất rắn, màu đen tím.

- Fluorine không tan trong nước vì nó phân huỷ nước rất mạnh. Các halogen khác tan tương đối ít trong nước và tan nhiều trong một số dung môi hữu cơ.

2. Tính chất hoá học

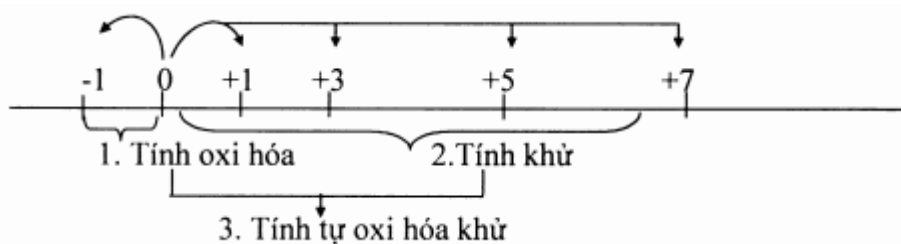
- Nhóm halogen với 7 electron ở lớp ngoài cùng và độ âm điện lớn, nguyên tử halogen X dễ dàng lấy một electron tạo ra X^- có cấu hình khí trơ bền vững.



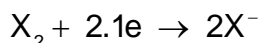
- Halogen là những phi kim điển hình, chúng là những chất oxi hoá mạnh. Khả năng oxi hoá giảm dần từ fluorine đến iodine.

- Trong các hợp chất, fluorine luôn có số oxi hoá -1, các halogen khác ngoài số oxygen hoá -1 còn có các số oxi hoá +1, +3, +5, +7.

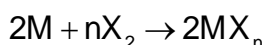
- Ở dạng đơn chất, các halogen tồn tại dưới dạng phân tử X_2 . Nó vừa thể hiện tính oxi hóa vừa thể hiện tính khử.



2.1. Tính oxi hóa mạnh

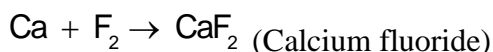


a) Tác dụng với kim loại \rightarrow muối halide

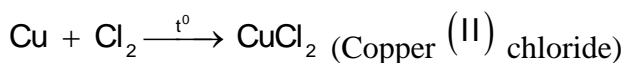
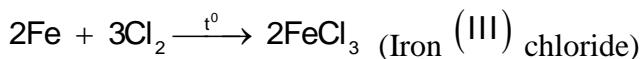


(n: là hóa trị cao nhất của kim loại M)

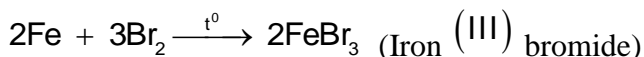
- F_2 : Oxi hóa được tất cả các kim loại.



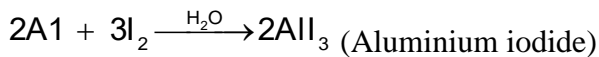
- Cl_2 : Oxi hóa được hầu hết các kim loại, phản ứng cần đun nóng.



- Br_2 : Oxi hóa được nhiều kim loại, phản ứng cần đun nóng.

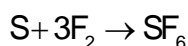
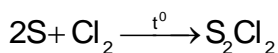
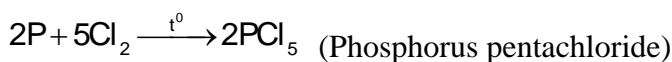
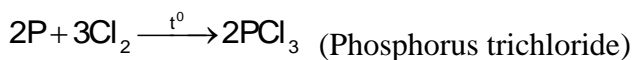


- I_2 : Oxi hóa được nhiều kim loại, phản ứng chỉ xảy ra khi đun nóng hoặc khi có mặt của chất xúc tác.

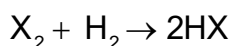


b) Tác dụng với phi kim

Các halogen tác dụng được với hầu hết các phi kim trừ N_2 , O_2 , C (kim cương).

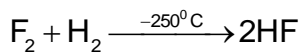


c) Tác dụng với hydrogen → khí hydrogen halide.

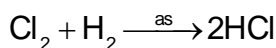


Khả năng phản ứng giảm dần từ $\text{F}_2 \rightarrow \text{I}_2$

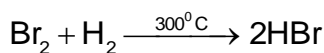
- F_2 : Phản ứng ngay trong bóng tối, ở $t^0 = -252^\circ\text{C}$, gây nổ mạnh.



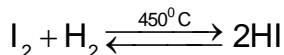
- Cl_2 : Phản ứng cần chiếu sáng, nổ mạnh.



- Br_2 : Cần nhiệt độ cao.

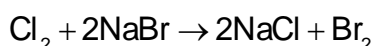
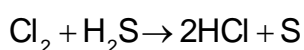
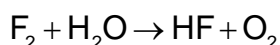
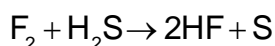


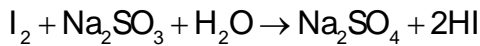
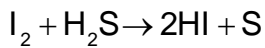
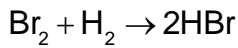
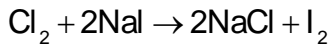
- I_2 : Cần nhiệt độ cao, phản ứng không hoàn.



Chú ý: Khí HX tan trong nước tạo ra dung dịch acid HX , đều là các dung dịch acid mạnh (trừ HF).

d) Tác dụng với hợp chất có tính khử

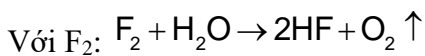
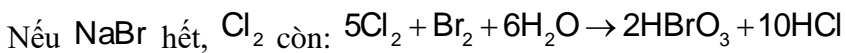
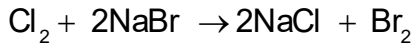




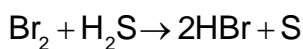
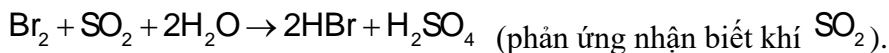
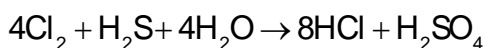
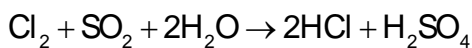
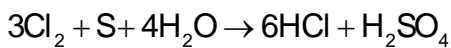
Chú ý:

- Halogen có tính oxi hóa mạnh hơn đẩy được halogen có tính oxi hóa yếu hơn ra khỏi dung dịch muối (trừ F_2).

Thí dụ:



- Nước chlorine, bromine có tính oxi hóa rất mạnh



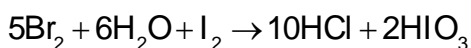
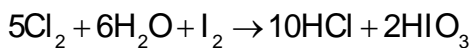
2.2. Tính khử

Theo dãy: $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ tính khử tăng dần.

- Cl_2 : Khử được F_2 : $\text{Cl}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{ClF}$

- Br_2 : Khử được Cl_2 : $5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 \rightarrow 10\text{HCl} + 2\text{HBrO}_3$

- I_2 : Khử được Cl_2 , Br_2 .



2.3. Tính tự oxi hóa - khử.

a) Với H_2O .

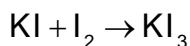
- Cl_2 : Phản ứng không hoàn toàn ở nhiệt độ thường



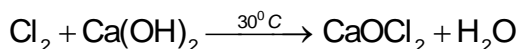
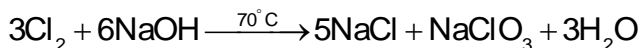
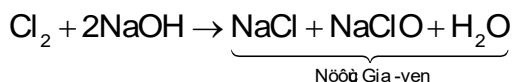
- Br_2 : Phản ứng ở nhiệt độ thường, chậm hơn chlorine.



- I_2 : Hầu như không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch iodide kim loại kiềm:



b) Với dung dịch base

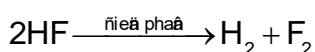


Chú ý: Nước Javel, CaOCl_2 đều là chất oxi hóa mạnh, tác nhân oxi hóa là Cl^{+1} . Chúng có tính tẩy màu và sát trùng.

IV. ĐIỀU CHẾ

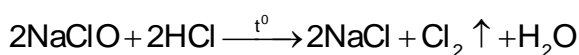
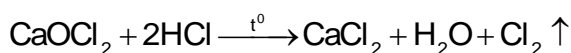
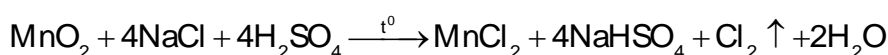
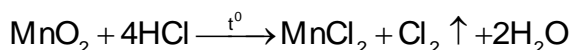
1. Điều chế F_2

Vì F_2 có tính oxi hóa mạnh nhất, nên muốn chuyển F^- thành F_2 phải điện phân hỗn hợp $\text{KF} + \text{HF}$ (không có mặt H_2O).

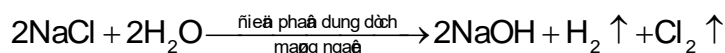


2. Điều chế Cl_2

a) Trong phòng thí nghiệm: Cho acid HCl đặc (hay hỗn hợp $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ đặc), tác dụng với các chất oxi hóa mạnh như MnO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 , KClO_3 , CaOCl_2 , NaClO ,



b) Trong công nghiệp: Điện phân dung dịch NaCl , có màng ngăn.



Nếu không có màng ngăn thì khí chlorine thoát ra sẽ phản ứng với NaOH tạo ra nước Javel.



3. Điều chế Br_2, I_2

a) Trong phòng thí nghiệm: Dùng chất oxi hóa mạnh như MnO_2 oxi hóa ion I^- , Br^- trong môi trường acid H_2SO_4 .