Chương 5: NHÓM HALOGEN

A. TÓM TẮT LÝ THUYẾT

I. Vị trí trong bảng HTTH các nguyên tố.

- + Gồm có các nguyên tố $_9F$ $_{17}Cl$ $_{35}Br$ $_{53}I$ $_{85}At$. Phân tử dạng X_2 như F_2 khí màu lục nhạt, Cl_2 khí màu vàng lục, Br_2 lỏng màu nâu đỏ, I_2 tinh thể tím.
 - + Dễ nhận thêm một electron để đạt cấu hình bền vững của khí hiếm : $X + 1e \rightarrow X^- (X : F, Cl, Br, I)$
- + F có độ âm điện lớn nhất , chỉ có số oxi hoá -1. Các halogen còn lại ngoài số oxi hoá -1 còn có số oxi hoá dương như +1 , +3 , +5 , +7
 - + Tính tan của muối bạc AgF AgCl↓ AgBr↓ AgI↓ tan nhiều trắng vàng lục vàng đậm

II. CLO

- + Trong tự nhiên Clo có 2 đồng vị $^{35}_{17}$ Cl (75%) và $^{37}_{17}$ Cl (25%) $\Rightarrow \overline{M}_{Cl}$ =35,5
- + Là chất khí, màu vàng, mùi xốc, độc và nặng hơn không khí.
- + Cl₂ có một liên kết cộng hóa trị, dễ dàng tham gia phản ứng, là một chất oxi hóa mạnh.
- + Tham gia các phản ứng Clo là chất oxyhoá, tuy nhiên clo cũng có khả năng đóng vai trò là chất khử.

1. Tính chất hoá học

a. Tác dụng với kim loại: (đa số kim loại và có t⁰ để khơi màu phản ứng) tạo muối clorua (có hoá trị cao nhất)

$$2Na + Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2NaCl$$

$$2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2FeCl_3$$

$$Cu + Cl_2 \xrightarrow{t^0} CuCl_2$$

b. Tác dụng với phim kim (cần có nhiệt độ hoặc có ánh sáng)

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{as} 2HCl$$

$$Cl_2 + 2S \Rightarrow S_2Cl_2$$

$$2P + 3Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2PCl_3$$

Cl₂ không tác dụng trực tiếp với O₂.

c. Tác dụng với một só hợp chất có tính khử:

$$H_2S + Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2HCl + S$$

 $3Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow N_2 + 6HCl$
 $Cl_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl$

- d. Cl_2 còn tham gia phản ứng với vai trò vừa là chất ôxihóa, vừa là chất khử.
 - + $\emph{Tác dụng với nước}$: Khi hoà tan vào nước , một phần Clo tác dụng (Thuận nghịch)

$$Cl_{2}^{0} + H_{2}O \Longrightarrow HCl + HClO$$
 (Axit hipocloro)

Axit hipoclorơ có tính oxy hoá mạnh, nó phá hửy các màu vì thế nước clo hay clo ẩm có tính tẩy màu do.

+ Tác dụng với dung dịch bazơ

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$
 (nuớc javel)
 $2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + H_2O$
 $3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{t^0} KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$

e. Tác dụng với muối

$$\begin{aligned} \text{Cl}_2 + 2\text{NaBr} &\rightarrow 2\text{NaCl} + \text{Br}_2 \\ \text{Cl}_2 + 2\text{FeCl}_2 &\rightarrow 2\text{FeCl}_3 \end{aligned} \qquad \begin{aligned} 3\text{Cl}_2 + 6\text{FeSO}_4 &\rightarrow 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{FeCl}_3 \\ \text{Cl}_2 + 2\text{KI} &\rightarrow 2\text{KCl} + \text{I}_2 \end{aligned}$$

f.Phản ứng thế, phản ứng cộng, phản ứng phân huỷ với một số hợp chất hữu cơ

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{aikt} CH_3Cl + HCl$$
 $CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CH_2Cl$
 $C_2H_2 + Cl_2 \rightarrow 2C + 2HCl$

- **2.Điều chế:** Nguyên tắc là khử các hợp chất Cl⁻ tao Cl⁰
 - a. Trong phòng thí nghiệm: Cho HCl đậm đặc tác dụng với các chất ôxi hóa mạnh

$$2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 \uparrow + 8H_2O$$

$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{t^0} MnCl_2 + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$

$$KClO_3 + 6HCl \rightarrow KCl + 3H_2O + 3Cl_2$$

b. Trong công nghiệp: dùng phương pháp điện phân

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{dpdd/mnx}} H_2 \uparrow + 2NaOH + Cl_2 \uparrow$$

$$2NaCl \xrightarrow{\text{dpnc}} 2Na + Cl_2 \uparrow \text{ (bổ sung thêm kiến thức về điện phân)}$$

(nếu quá trình điện phân không có màng ngăn thí sản phẩm thu được là dung dịch nước javel)

Ngoài ra còn có thể từ HCl và O₂ có xúc tác là CuCl₂ ở 400°C.

$$4HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl2} 2Cl_2 + 2H_2O$$

- III. AXIT CLOHIDRIC (HCl): Dung dịch axit HCl có đầy đủ tính chất hoá học của một axit mạnh
 - 1. Hoá tính
- a. TÁC DỤNG CHẤT CHỈ THỊ dung dịch HCl làm quì tím hoá đỏ (nhận biết axit)

$$HC1 \longrightarrow H^+ + C1^-$$

b. TÁC DỤNG KIM LOẠI (đứng trước H trong dãy Bêkêtôp) tạo muối (với hóa trị thấp của kim loại) và giải phóng khí hidrô

Fe + 2HCl
$$\xrightarrow{t^0}$$
 FeCl₂ + H₂ \uparrow

$$2Al + 6HCl \xrightarrow{t^0} 2AlCl_3 + 3H_2 \uparrow$$

c. TÁC DUNG OXIT BAZO, BAZO tạo muối và nước

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

$$\text{CuO} + 2\text{HCl} \xrightarrow{t^0} \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

$$Fe_2O_3 + 6HCl \xrightarrow{t^0} 2FeCl_3 + 3H_2O$$

d. TÁC DUNG MUỐI (theo điều kiên phản ứng trao đổi)

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

$$AgNO_3 + HC1 \longrightarrow AgC1 \downarrow + HNO_3$$

(dùng để nhân biết gốc clorua)

Ngoài tính chất đặc trưng là axit, dung dịch axit HCl đặc còn thể hiện vai trò chất khử khi tác dụng chất oxi hoá mạnh như KMn O_4 , Mn O_2

$$4HCl + MnO_2 \xrightarrow{t^0} MnCl_2 + Cl_2^0 \uparrow + 2H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 3Cl_2 + 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O$$

Hỗn hợp 3 thể tích HCl và 1 thể tích HNO $_3$ đặc được gọi là hỗn hợp nước cường toan (cường thuỷ) có khả năng hoà tan được Au (vàng)

$$3HCl + HNO_3 \rightarrow 2Cl + NOCl + 2H_2O$$

$$NOC1 \rightleftharpoons NO + C1$$

$$Au + 3Cl \rightarrow AuCl_3$$

2.Điều chế

a.**PHUONG PHÁP SUNFAT** cho NaCl tinh thể vào dung dịch H₂SO₄ đậm đặc

$$2NaCl_{tt} + H_2SO_4 \xrightarrow{t^0 \ge 400'} Na_2SO_4 + 2HCl \uparrow$$

$$NaCl_{tt} + H_2SO_4 \xrightarrow{t^0 \le 250^{\circ}} NaHSO_4 + HCl \uparrow$$

b.PHUONG PHÁP TỔNG HỌP đốt hỗn hợp khí hidro và khí clo

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{as} 2HCl$$
 hidro clorua.

IV. MUÓI CLORUA

Chứa ion âm clorua (Cl⁻) và các ion dương kim loại, NH ⁺₄ như NaCl , ZnCl₂ CuCl₂ AlCl₃

+ NaCl dùng để ăn, sản xuất Cl₂, NaOH, axit HCl + BaCl₂ chất độc

+ KCl phân kali + CaCl₂ chất chống ẩm

+ ZnCl₂ tẩy gỉ khi hàn, chống mục gổ + AlCl₃ chất xúc tác

V. HỢP CHẤT CHỨA ÔXI CỦA CLO

Trong các hợp chất chứa ôxi của clo, clo có soh dương, được điều chế gián tiếp.

Cl₂O Clo (I) oxit

HClO Axit hipocloro

HClO₂ Axit cloro

HClO₃ Axit cloric

HClO₄ Axit pecloric

Cl₂O₇ Clo(VII) oxit

NaClO Natri hipoclorit

NaClO₂ Natri clorit

KClO₃ kali clorat

KClO₄ kali peclorat

Tất cả hợp chất chứa oxi của clo điều là chất ôxi hóa mạnh.

 $1.NU\acute{o}C$ ZAVEN là hỗn hợp gồm NaCl, NaClO và H_2O có tính ôxi hóa mạnh, có tính tẩy màu, được điều chế bằng cách dẫn khí Clo vào dung dịch NaOH (KOH)

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

 $NaClO + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + HClO$ (có tính tẩy màu)

$$(Cl_2 + 2KOH \rightarrow KCl + KClO + H_2O)$$

 $2.KALI\ CLORAT$ công thức phân tử $KClO_3$ là chất ôxihóa mạnh thường dùng điều chế O_2 trong phòng thí nghiệm

 $2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2t^0} 2KCl + O_2 \uparrow$

 $KClO_3$ được điều chế khi dẫn khí clo vào dung dịch kiềm đặc đã được đun nóng đến 100^{0} c

$$3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{100^{0}} 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

3.CLORUA VÔI công thức phân tử CaOCl₂ là chất ôxi hóa mạnh, được điều chế bằng cách dẫn clo vào dung dịch Ca(OH)₂ đặc: Cl₂ + Ca(OH)₂ \rightarrow CaOCl₂ + H₂O

 $N\acute{e}u\ Ca(OH)_2\ loãng:\ 2Ca(OH)_2\ + 2Cl_2 \rightarrow CaCl_2 + Ca(OCl)_2\ + 2H_2O$

4.AXIT HIPOCLORO: HCIO

Là một axit yếu, yếu hơn cả axit cacbonic. Nhưng nó có tính oxyhoá rất mạnh.

 $CO_2 + H_2O + NaClO \rightarrow NaHCO_3 + HClO$

 $HClO \rightarrow HCl + O$

 $4HClO + PbS \rightarrow 4HCl + PbSO_4$

5.AXIT CLORO: HClO₂

Là một axit yếu nhưng mạnh hơn hipocloro và có tính oxyhoá mạnh được điều chế theo phương trình.

 $Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HClO_2$

6.AXIT CLORIC: HClO₃

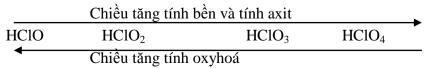
- Là một axit mạnh tương tự như axit HCl, HNO₃ và có tính oxyhoá.
- Muối clorat có tính oxyhoá, không bị thuỷ phân.

7.AXIT PECLORIC: HClO₄

- Axit pecloric là axit mạnh nhất trong tất cat các axit. Nó có tính oxyhoá , dễ bị nhiệt phân $2HClO_4$

$$\xrightarrow{\quad t^0\quad} H_2O + Cl_2O_7$$

Tổng kết về các axit chứa oxy của clo



VI. FLO là chất oxihóa mạnh, tham gia phản ứng với hầu hết các đơn chất và hợp chất tạo florua với số oxyhoá -1.(kể cả vàng)

1. Hoá tính

a.TÁC DỤNG KIM LOẠI & PHI KIM

$$Ca + F_2 \rightarrow CaF_2$$

$$2Ag + F_2 \rightarrow 2AgF$$

$$3F_2 + 2Au \rightarrow 2AuCl_3$$

$$3F_2 + S \rightarrow SF_6$$

b. TÁC DỤNG VỚI HIDRO phản ứng xảy ra mạnh hơn các halogen khác , hỗn hợp H_2 , F_2 nổ mạnh trong bóng tối. $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$

Khí HF tan vào nước tạo dung dịch HF. Dung dịch HF là axit yếu, đặc biệt là hòa tan được SiO_2

 $4HF + SiO_2 \xrightarrow{t^0} 2H_2O + SiF_4$ (sự ăn mòn thủy tinh được ứng dụng trong kĩ thuật khắc trên kính như vẽ tranh khắc chữ).

c.TÁC DỤNG NƯỚC khí flo qua nước sẽ làm bốc cháy nước (do giải phóng O₂).

$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$$

Phản ứng này giải thích vì sao F_2 không đẩy Cl_2 , Br_2 , I_2 ra khỏi dung dịch muối hoặc axit trong khi flo có tính oxihóa manh hơn .

2.Điều chế HF bằng phương pháp sunfat

$$CaF_{2(tt)} + H_2SO_4(dd) \xrightarrow{t^0} CaSO_4 + 2HF \uparrow$$

Họp chất với oxi : OF₂

 $2F_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaF + H_2O + OF_2$; OF_2 là chất có tính độc và tính oxyhoá mạnh

VII. BRÔM VÀ IÔT là các chất ôxihóa yếu hơn clo.

1.TÁC DỤNG VỚI KIM LOẠI tạo muối tương ứng

$$2Na + Br_2 \xrightarrow{t^0} 2NaBr$$

$$2Na + I_2 \xrightarrow{t^0} 2NaI$$

$$2Al + 3Br_2 \xrightarrow{t^0} 2AlBr_3$$

$$2Al + 3I_2 \xrightarrow{t^0} 2AlI_3$$

2.TÁC DỤNG VỚI HIDRO

$$H_2 + Br_2 \xrightarrow{\text{dun n\'ong}} 2HBr \uparrow$$

$$H_2 + I_2 \qquad \Longrightarrow \qquad 2 \; HI \; \text{phản ứng xảy ra thuận nghịch.}$$

Độ hoạt động giảm dần từ $\mathrm{Cl} \to \mathrm{Br} \to \mathrm{I}$

Các khí HBr, HI tan vào nước tạo dung dịch axit

$$HBr \xrightarrow{+H_2O} ddaxit HBr$$
 $HI \xrightarrow{+H_2O} dd axit HI.$

Về độ mạnh axit thì lại tăng dần từ HCl < HBr < HI

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2HBrO_3 + 10HCl$$

Các axit HBr , HI có tính khử mạnh có thể khử được axit H_2SO_4 đặc

$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + H_2O$$

$$8HI + H_2SO_4 \rightarrow 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$

$$2HI + 2FeCl_3 \rightarrow FeCl_2 + I_2 + 2HCl$$

VIII. NHẬN BIẾT dùng Ag⁺ (AgNO₃) để nhận biết các gốc halogenua.

$$Ag^{+} + Cl^{-} \longrightarrow AgCl \downarrow (trắng)$$
 (2AgCl $\xrightarrow{a\dot{u}}$ 2Ag \downarrow + $Cl_{2}\uparrow$)

$$Ag^+ + Br^- \longrightarrow AgBr \downarrow (vàng nhạt)$$
 $Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI \downarrow (vàng đậm)$

 $I_2 + h\hat{o} tinh b\hat{o}t \rightarrow xanh lam$