

1. Giới thiệu về ion Halogenua (X^-) và Tính khử

a. Ion Halogenua là gì?

Halogen (F, Cl, Br, I) là những nguyên tố phi kim điển hình, có 7 electron ở lớp ngoài cùng. Trong các phản ứng hóa học, nguyên tử halogen có xu hướng nhận thêm 1 electron để đạt được cấu hình electron bền vững của khí hiếm gần nhất.

Công thức tạo thành ion: $X + 1e \rightarrow X^-$

Khi nhận 1 electron, nguyên tử halogen (X) trở thành ion âm mang điện tích 1-, gọi là ion halogenua (X^-). Ví dụ: F^- (ion florua), Cl^- (ion clorua), Br^- (ion bromua), I^- (ion iotua).

b. Tính khử của ion Halogenua

Tính khử là khả năng nhường electron của một chất. Ion halogenua (X^-) có khả năng nhường đi electron mà nó đã nhận để trở lại thành nguyên tử hoặc phân tử halogen (X_2).

Quá trình thể hiện tính khử: $2X^- \rightarrow X_2 + 2e$

Khả năng nhường electron này mạnh hay yếu phụ thuộc vào độ bền của lớp vỏ electron của ion. Ion nào càng dễ nhường electron thì tính khử càng mạnh.

2. Quy luật biến đổi tính khử của các ion Halogenua

a. Quy luật chung

Trong nhóm VIIA, đi từ trên xuống dưới (từ F đến I), tính khử của các ion halogenua tăng dần.

Thứ tự tính khử: F^- Cl^- Br^- I^-

- **F^- (ion florua):** Có tính khử yếu nhất, gần như không thể hiện tính khử trong các phản ứng hóa học thông thường.
- **Cl^- (ion clorua):** Có tính khử yếu, chỉ bị oxi hóa bởi các chất oxi hóa rất mạnh.
- **Br^- (ion bromua):** Có tính khử mạnh hơn Cl^- , có thể bị oxi hóa bởi các chất oxi hóa mạnh.
- **I^- (ion iotua):** Có tính khử mạnh nhất trong dãy, có thể bị oxi hóa bởi nhiều chất oxi hóa, kể cả những chất có tính oxi hóa trung bình.

b. Giải thích quy luật

Quy luật này được giải thích dựa trên hai yếu tố chính là bán kính ion và độ âm điện của nguyên tố halogen tương ứng.

1. **Bán kính ion:** Đi từ F^- đến I^- , bán kính ion tăng dần. Khi bán kính ion càng lớn, khoảng cách từ hạt nhân đến electron lớp ngoài cùng càng xa. Lực hút của hạt nhân lên electron này càng yếu, do đó ion càng dễ nhường electron, tức là tính khử càng mạnh.

2. **Độ âm điện:** Đi từ F đến I, độ âm điện giảm dần. Flo có độ âm điện lớn nhất, nên ion F⁻ giữ electron rất chặt và rất khó bị oxi hóa. Iot có độ âm điện nhỏ hơn, nên ion I⁻ giữ electron kém bền hơn và dễ nhường electron hơn.

Ion Halogenua	Bán kính ion (pm)	Độ âm điện (Pauling)	Tính khử
F ⁻	133	3.98	Rất yếu
Cl ⁻	181	3.16	Yếu
Br ⁻	196	2.96	Trung bình
I ⁻	220	2.66	Mạnh

3. Phản ứng hóa học chứng minh tính khử

Cách tốt nhất để so sánh tính khử của các ion halogenua là cho chúng tác dụng với cùng một chất oxi hóa mạnh, điển hình là H₂SO₄ đặc, nóng.

a. Ion Florua (F⁻)

Ion F⁻ có tính khử rất yếu. Ngay cả khi tác dụng với H₂SO₄ đặc, nóng, phản ứng cũng chỉ dừng lại ở phản ứng trao đổi, không phải phản ứng oxi hóa-khử.

- **Công thức:** $\text{CaF}_2(\text{rắn}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{đặc}) \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}(\text{khí})$
- **Giải thích:** Phản ứng này dùng để điều chế hidro florua (HF) trong công nghiệp. Số oxi hóa của F⁻ (-1) không thay đổi, chứng tỏ F⁻ không bị oxi hóa.

b. Ion Clorua (Cl^-)

Ion Cl^- có tính khử yếu. Tương tự F^- , Cl^- không bị H_2SO_4 đặc oxi hóa. Tuy nhiên, Cl^- có thể bị oxi hóa bởi các chất oxi hóa mạnh hơn như MnO_2 , KMnO_4 .

- **Phản ứng với H_2SO_4 đặc:**

Công thức: $\text{NaCl}(\text{rắn}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{đặc}) \xrightarrow{(t^\circ 250^\circ\text{C})} \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}(\text{khí})$

Giải thích: Đây là phản ứng trao đổi để điều chế khí hiđro clorua (HCl) trong phòng thí nghiệm. Số oxi hóa của Cl^- (-1) không thay đổi. Điều này chứng tỏ tính khử của Cl^- rất yếu, yếu hơn Br^- và I^- .

- **Phản ứng với MnO_2 (Mangan đioxit):**

Công thức: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{đặc}) \xrightarrow{(t^\circ)} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Giải thích: Trong phản ứng này, Cl^- đã bị oxi hóa thành Cl_2 . Số oxi hóa của clo tăng từ -1 lên 0.

Quá trình oxi hóa: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$

- **Phản ứng với KMnO_4 (Kali pemanganat):**

Công thức: $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}(\text{đặc}) \rightarrow 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

Giải thích: KMnO_4 là chất oxi hóa rất mạnh, dễ dàng oxi hóa Cl^- trong HCl đặc thành khí Cl_2 .

c. Ion Bromua (Br^-)

Ion Br^- có tính khử mạnh hơn Cl^- . Nó có thể khử được H_2SO_4 đặc xuống S^{+4} (trong SO_2).

- **Phản ứng với H_2SO_4 đặc:**

Công thức: $2\text{NaBr}(\text{rắn}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{đặc}) \xrightarrow{(t^\circ)} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{SO}_2 +$

2H₂O

Giải thích: Ion Br⁻ đã nhường electron để khử S⁺⁶ trong H₂SO₄ thành S⁺⁴ trong SO₂.

Quá trình oxi hóa: **2Br⁻ → Br₂ + 2e**

Quá trình khử: **S⁺⁶ + 2e → S⁺⁴**

- **Phản ứng với nước Clo:**

Công thức: **Cl₂ + 2NaBr → 2NaCl + Br₂**

Giải thích: Vì clo có tính oxi hóa mạnh hơn brom nên Cl₂ có thể oxi hóa ion Br⁻ thành Br₂. Phản ứng này chứng minh tính khử của Br⁻ mạnh hơn Cl⁻ (hay tính oxi hóa của Cl₂ mạnh hơn Br₂).

d. Ion Iotua (I⁻)

Ion I⁻ có tính khử mạnh nhất. Nó có thể khử H₂SO₄ đặc xuống các mức oxi hóa thấp hơn của lưu huỳnh như S⁰ (lưu huỳnh) hoặc S⁻² (trong H₂S).

- **Phản ứng với H₂SO₄ đặc:**

Công thức: **8NaI(rắn) + 5H₂SO₄(đặc) → 4Na₂SO₄ + 4I₂ + H₂S + 4H₂O**

Giải thích: Ion I⁻ có tính khử rất mạnh, đã khử S⁺⁶ trong H₂SO₄ xuống mức thấp nhất là S⁻² trong H₂S.

Quá trình oxi hóa: **2I⁻ → I₂ + 2e**

Quá trình khử: **S⁺⁶ + 8e → S⁻²**

- **Phản ứng với muối Sắt(III):**

Công thức: **2FeCl₃ + 2KI → 2FeCl₂ + 2KCl + I₂**

Giải thích: Ion I⁻ có tính khử đủ mạnh để khử ion Fe³⁺ (màu vàng nâu) thành ion Fe²⁺ (không màu trong dung dịch loãng), trong khi Cl⁻ và Br⁻ không thể.

Hiện tượng quan sát được là dung dịch chuyển từ màu vàng nâu sang không màu và xuất hiện kết tủa đen tím của I_2 (nếu dùng hồ tinh bột sẽ hóa xanh).

4. Bảng tổng kết và so sánh

Bảng sau tóm tắt phản ứng của các muối halogenua dạng rắn với axit H_2SO_4 đặc, nóng, cho thấy rõ sự khác biệt về tính khử.

Ion Halogenua	Phương trình phản ứng với H_2SO_4 đặc	Sản phẩm khử của S^{+6}	Kết luận về tính khử
F^- , Cl^-	$NaX(r) + H_2SO_4(đ) \rightarrow NaHSO_4 + HX(k)$	Không có (phản ứng trao đổi)	Rất yếu / Yếu
Br^-	$2NaBr(r) + 2H_2SO_4(đ) \rightarrow Na_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + 2H_2O$	$SO_2 (S^{+4})$	Trung bình (mạnh hơn Cl^-)
I^-	$8NaI(r) + 5H_2SO_4(đ) \rightarrow 4Na_2SO_4 + 4I_2 + H_2S + 4H_2O$	$H_2S (S^{-2})$	Mạnh nhất

5. Kết luận

Tính khử của các ion halogenua là một tính chất hóa học quan trọng, biến đổi một cách có quy luật trong nhóm VIIA. Quy luật này được thể hiện rõ qua các phản ứng hóa học với những chất oxi hóa có độ mạnh khác nhau. Nắm vững kiến thức này giúp học sinh giải thích được nhiều hiện tượng hóa học và giải các bài tập liên quan đến halogen một cách hiệu quả.

- **Quy luật chính:** Tính khử tăng dần theo chiều F^- Cl^- Br^- I^- .
- **Nguyên nhân:** Do sự tăng dần của bán kính ion và giảm dần độ âm điện từ F đến I.
- **Bằng chứng thực nghiệm:** Phản ứng với H_2SO_4 đặc và khả năng của halogen mạnh hơn đẩy halogen yếu hơn ra khỏi muối.