

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**В.М. ІЩЕНКО
Т.П. КОЛОТУША
О.І. КРОНІКОВСЬКИЙ
О.П. ПЕРЕПЕЛИЦЯ
О.М. ПОЛУМБРИК
І.Г. РЯБОКІНЬ
Л.І. ТИЛТІНА
В.В. ФОМЕНКО**

**ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
для студентів всіх спеціальностей денної та заочної форм навчання**

СХВАЛЕНО
На засіданні кафедри загальної і
неорганічної хімії
Протокол № 12
від 26.05.2009 р.

Київ НУХТ 2009

В.М. Іщенко, Т.П. Колотуша, О.І. Кроніковський, О.П. Перепелиця, О.М. Полумбрик, І.Г. Рябокінь, Л.І. Тилтіна, В.В. Фоменко. Загальна хімія. Неорганічна хімія: Конспект лекцій для студ. всіх спец. ден. та заоч. форм навч. – К.: НУХТ, 2009 – 307с.

Рецензент **Т.Я. Харітон**, канд. хім. наук

В.М. Іщенко, канд. хім. наук,
Т.П. Колотуша, канд. хім. наук,
О.І. Кроніковський, канд. хім. наук,
О.П. Перепелиця, д-р. хім. наук,
О.М. Полумбрик, д-р. хім. наук,
І.Г. Рябокінь, канд. хім. наук,
Л.І. Тилтіна, канд. хім. наук,
В.В. Фоменко, канд. хім. наук,

ЗМІСТ

Передмова	6
Лекція 1. Атомно-молекулярне вчення	7
1.1. Основні положення атомно-молекулярного вчення.	7
1.2. Основні поняття атомно-молекулярного вчення.	8
1.3. Хімічні формули і рівняння.	10
1.4. Фізичні величини, що використовуються в хімії.	11
1.5. Фундаментальні закони і закони стехіометрії.	13
1.6. Завдання для самоперевірки.	19
Лекція 2. Найважливіші класи неорганічних сполук	21
2.1. Оксиди	21
2.2. Основи	24
2.3. Амфотерні гідроксиди	26
2.4. Кислоти	28
2.5. Солі	31
2.6. Завдання для самоперевірки	33
Лекція 3. Будова атома і періодичний закон	34
3.1 Періодичний закон і періодична система хімічних елементів Д.І.Менделєєва	34
3.2 Ядерна модель будови атома	37
3.3 Сучасна модель стану електрона в атомі	39
3.4 Електронні формули атомів	43
3.5 Періодичний закон і періодична система елементів у світлі вчення про будову атома	46
3.6 Завдання для самоперевірки	48
Лекція 4. Хімічний зв'язок	51
4.1. Електронегативність атомів	51
4.2. Йонний зв'язок	52
4.3. Ковалентний зв'язок	53
4.4. Властивості ковалентного зв'язку	55
4.5. Металічний зв'язок	58
4.6. Водневий зв'язок	59
4.7. Метод молекулярних орбіталей	60
4.8. Завдання для самоперевірки	62
Лекція 5 . Елементи хімічної термодинаміки	63
5.1. Основні терміни та поняття	63
5.2. Енергетика хімічних реакцій	64
5.3. Внутрішня енергія. Ентальпія	66
5.4. Термохімічні рівняння	68
5.5. Теплоти утворення хімічних сполук	69
5.6. Закони термохімії	70
5.7. Напрямок перебігу хімічних процесів. Енергія та вільна енергія Гіббса	73
5.8. Завдання для самоперевірки	77
Лекція 6. Елементи хімічної кінетики та рівноваги	79

6.1. Основні терміни та поняття швидкості хімічної реакції	79
6.2. Фактори, що впливають на швидкість реакції	81
6.3. Хімічна рівновага	84
6.4. Вплив зовнішніх факторів на хімічну рівновагу.	87
Принципи Ле-Шетельє	
6.5 Завдання для самоперевірки	87
Лекція 7. Властивості розчинів	89
7.1. Загальні уявлення про розчини.	89
7.2.Способи виразу концентрації розчинів.	91
7.3.Фізико-хімічні аспекти утворення розчинів.	93
7.4.Особливості фізичних властивостей ідеальних розчинів нелетючих неелектролітів.	95
7.5.Розчини електролітів	99
7.6.Позірний ступінь дисоціації. Іонна сила розчинів електролітів.Активність іонів у розчинах електролітів.	103
7.7.Особливості розчинів слабких електролітів.Закон розведення Освальда.	105
7.8.Іонний добуток води .Водневий показник.	107
7.9.Іонні реакції. Гідроліз солей.Ступінь та константа гідролізу.	110
7.10.Добуток розчинності малорозчинних солей.Вплив однойменного іона.Сольовий ефект.	116
7.11. Завдання для самоперевірки	120
Лекція 8. Окисно-відновні реакції	121
8.1. Теорія окисно-відновних реакцій	121
8.2. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій	125
8.3. Типи окисно-відновних реакцій	129
8.4. Найбільш відомі окисники та відновники	136
8.5. Завдання для самоперевірки	147
Лекція 9. Основи електрохімії	150
9.1. Гальванічні елементи	150
9.2. Стандартні електродні потенціали металів. Ряд напруг	153
9.3. Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елементу	154
9.4. Електроліз	156
9.5. Електрохімічні джерела струму	164
9.6. Завдання для самоперевірки	169
Лекція 10. Координаційні сполуки	170
10.1 Поняття координаційних сполук.	170
10.2 Склад координаційних сполук.	172
10.3 Номенклатура координаційних сполук.	177
10.4 Класифікація координаційних сполук.	179
10.5 Синтез координаційних сполук.	181
10.6 Стійкість координаційних сполук.	182
10.7 Природа хімічного зв'язку в координаційних сполуках.	184
10.8 Ізомерія координаційних сполук.	197

10.9 Практичне застосування координаційних сполук.	200
10.10. Завдання для самоперевірки	202
Лекція №11. Загальні властивості неметалів	203
11.1. Загальні характеристики неметалів.	203
11.2. Неметалічний стан.	204
11.3. Поширення у природі і добування неметалів.	205
11.4. Фізичні властивості неметалів.	211
11.5. Хімічні властивості неметалів.	215
11.6 Завдання для самоперевірки.	221
Лекція 12. Властивості елементів VII A підгрупи	223
12.1 Загальна характеристика підгрупи.	223
12.2 Властивості Флуору та його сполук.	224
12.3 Хлор, Бром, Йод: прості речовини і сполуки.	227
Добування і властивості.	
12.4. Завдання для самоперевірки	232
Лекція 13. Властивості елементів VI A підгрупи	234
13.1. Загальна характеристика підгрупи.	234
13.2 Властивості Оксигену та його сполук.	236
13.3Властивості Сульфуру, Селену, Телуру, та їх сполук	238
13.4. Завдання для самоперевірки	251
Лекція № 14. Властивості елементів v групи	253
14.1. Загальна характеристика групи	253
14.2. Нітроген	253
14.3. Фосфор	263
14.4. Елементи підгрупи Арсену	268
Лекція 15. Властивості елементів IV A підгрупи	273
15.1 Загальна характеристика підгрупи	273
15.2 Властивості Карбону та його сполук	274
15.3 Властивості Силіцію та його сполук	279
15.4 Елементи підгрупи Германію	283
15.5 Завдання для самоперевірки	285
Лекція 16. Загальні властивості металів.	287
16.1 Загальна характеристика металів.	287
16.2 Метали у природі та їх добування.	289
16.3 Будова металів.	293
16.4 Фізичні властивості металів.	300
16.5 Хімічні властивості металів.	301
16.6 Метали та сплави в техніці.	304

Передмова

Хімія – фундаментальна природнича наука, яка є однією з профільюючих дисциплін у вищому навчальному закладі технологічного профілю. у НУХТі студенти денної та заочної форм навчання всіх технологічних факультетів вивчають дисципліну „Неорганічна хімія”, а студенти механічного факультету, енергетичного та АКС – дисципліну „Загальна хімія”. Відповідно до діючих робочих програм великий внесок у вивчення хімічних дисциплін відводиться на самостійну роботу студентів. Для допомоги студентам в організації самостійної роботи, а також для покращення підготовки з хімії колектив кафедри загальної і неорганічної хімії підготував даний конспект лекцій. Конспект має певну структуру. Кожна лекція містить план. Найважливіші означення, закони, висновки виділені жирним шрифтом, нові терміни, правила, виділені курсивом. Після кожної лекції наводяться запитання для самоперевірки. Лекції 1, 2, 3, 12, 15 написала доц. В.М. Іщенко; 5, 6 – доц. Колотуша Т.П.; 10, 16 – доц. Кроніковський О.І.; 11 – проф. Перепелиця О.П.; 9, 14 – проф. Полумбрик О.М.; 8 – доц. Рябокінь І.Г.; 4 – доц. Тилтіна Л.І.; 7, 13- доц. Фоменко В.В.

Лекція 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ

План

- 1.1. Основні положення атомно-молекулярного вчення.
- 1.2. Основні поняття атомно-молекулярного вчення.
- 1.3. Хімічні формули і рівняння.
- 1.4. Фізичні величини, що використовуються в хімії.
- 1.5. Фундаментальні закони і закони стехіометрії.
- 1.6. Завдання для самоперевірки.

1.1. Основні положення атомно-молекулярного вчення

Хімія як наукова дисципліна існує з 17 століття, пройшовши два основних етапи становлення: доісторичний (4ст. до н.е. - 3ст н.е.) та хімічного ремесла або алхімічний (3-16 ст н.е.). Символізують початок третього етапу хімії (наукової хімії) застосування кількісних методів дослідження хімічних речовин та реакцій. Одержані результати створили базу для розробки атомно-молекулярного вчення (роботи Дж.Дальтона, Ж.Гей-Люссака, А.Авогадро, Ж.Пруст, С.Канніццаро та ін.).

Наприкінці XIX-початку XX ст. атомно-молекулярне вчення одержало наукове обґрунтування – було експериментально доведено, що атоми і молекули існують об'єктивно й мають складну будову. Атомно-молекулярне вчення є одним із найголовніших у природничих науках.

Основні положення атомно-молекулярного вчення наступні.

1. Речовини мають дискретну будову. Вони складаються із частинок (структурних елементів речовини) – молекул, атомів або йонів.
2. Частинки речовини (молекули, атоми, або іони) неперервно, безладно рухаються.
3. Між складовими частками речовини діють сили взаємного притягання та відштовхування.
4. Між складовими частинками речовини є відстані.
5. Молекули складаються з атомів.
6. Молекули зберігаються під час фізичних процесів і руйнування під час хімічних.

7. Атоми зберігаються під час хімічних реакцій – при цьому відбувається їх перегрупування, що призводить до утворення нових речовин.

8. Різноманітність речовин обумовлена різними сполученнями атомів.

1.2. Основні поняття атомно-молекулярного вчення

Основними поняттями атомно-молекулярного вчення є “молекула”, “атом”, “хімічний елемент”, “проста та складна речовина”.

Молекула (лат. moles – маса) – це здатна до самостійного існування частинка речовини, що зберігає властивості цієї речовини.

Як реальні частинки молекули мають розміри та масу. Розміри молекул становлять 10^{-10} - 10^{-7} м. Маса молекул теж дуже малі. Так, маса молекули води дорівнює $2,895 \cdot 10^{-26}$ кг. Усі молекули однієї речовини мають однаковий склад, розміри, масу, властивості і відрізняються за цими показниками від молекул інших речовин. Між молекулами в речовині є відстані: у газах 10^{-8} - 10^{-7} м, у рідких та твердих речовинах – 10^{-10} м. Із молекул складаються речовини із ковалентними зв'язками.

Атом (гр. atomos – неподільний) – це хімічно неподільна електронейтральна частинка речовини, що складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів.

Основними характеристиками атома є його маса, розмір, склад, заряд ядра та будова електронних оболонок. Маса атомів змінюється від $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг для Гідрогену до $4,32 \cdot 10^{-25}$ для Курчатовію, а радіуси атомів становлять біля 10^{-10} м. Ядро атомів складається з протонів і нейтронів, радіус ядра становить 10^{-14} - 10^{-15} м. Кількісними характеристиками атома є заряд ядра (чисельно рівний порядковому номеру елемента) та відносна атомна маса, які вказані в періодичній системі хімічних елементів.

Атоми зберігаються під час хімічних реакцій, а руйнуються тільки в процесі ядерних реакцій. Під час хімічних реакцій може змінюватись будова електронної оболонки атомів (утворюються *йони*, змінюються *ступені окиснення* атомів). **Ступінь окиснення** – це умовний заряд атома в речовині, а **йон** – це заряджений атом або група атомів.

Хімічний елемент – це вид атомів з однаковим зарядом ядра.

Кожний елемент має свою назву та хімічний символ. Хімічний елемент є складовою частиною речовини. На даний час відомо 112 хімічних елементів. Сучасні українські назви хімічних елементів походять від латинських назв, є власними назвами і тому пишуться з великої літери.

Речовина, утворена атомами одного типу, тобто одними хімічними елементами називається простою, а речовина, утворена різними елементами – складною.

Прості речовини прийнято поділяти на два типи – метали і неметали. Відповідно елементи, від яких походять прості речовини метали називаються металічними елементами, а ті від яких походять неметали неметалічними елементами.

Атоми входять до складу молекул. Існують також речовини атомної будови (алмаз, благородні гази)

Так, кисень O_2 , озон O_3 , залізо Fe, мідь Cu – прості речовини, а вода H_2O , амоніак NH_3 , сульфатна кислота H_2SO_4 – складні.

Налічується біля 500 простих речовин, що при наявності 112 хімічних елементів пояснюється явищем алотропії.

Алотропія – це явище існування хімічного елемента у вигляді двох або кількох простих речовин, відмінних за властивостями. Такі речовини називаються *алотропними формами або модифікаціями*.

Можна навести такі приклади алотропних модифікацій:

Елемент	Алотропні модифікації
Оксиген (O)	Кисень O_2 , озон O_3
Фосфор (P)	Червоний, білий, чорний фосфор
Карбон (C)	Алмаз, графіт, карбін, букибол
Сульфур (S)	Пластична, ромбічна, моноклінна сірка

Відмінності у властивостях алотропних модифікацій обумовлені різним числом атомів у молекулі або різною структурою кристалів.

1.3. Хімічні символи, формули і рівняння

Як прості так і складні речовини зображають за допомогою хімічних формул. *Хімічна формула* – це умовний запис речовини, її якісного та кількісного складу за допомогою символів, елементів та індексів. Те, що зображено хімічною формулою називають формульною одиницею.

Формули простих речовин металів, а також тих неметалів, що складаються з атомів записують символом відповідного елемента (Na, C, Al, He).

Неметали, що мають молекулярну будову, варто запам'ятати. Їх формули вказують на склад молекул. Це водень H_2 , галогени (фтор F_2 , хлор Cl_2 , бром Br_2 , йод I_2 , астат At_2), кисень O_2 , озон O_3 , сірка S_8 , азот N_2 , фосфор (білий) P_4 .

Щоб скласти формулу складної речовини треба знати *валентність* хімічних елементів, які утворюють цю речовину.

Валентність елемента – це здатність його атома сполучатись з такими самими або іншими атомами.

Характерним для атома Гідрогену є сполучення лише з одним таким самим чи іншим атомом. Тому за одиницю валентності прийнята валентність атомів Гідрогену: в усіх сполуках він одновалентний. Атом Оксигену здатний приєднувати два атоми Гідрогену з утворенням молекули H_2O . Валентність Оксигену дорівнює II – він двовалентний. Значення валентності елемента позначають римською цифрою над символом елемента або після назви елемента у круглих дужках.

Значення валентностей Гідрогену, Оксигену, Флуору та деяких інших елементів – постійні, але для більшості елементів валентність є змінною.

За допомогою хімічних формул записують хімічне рівняння.

Щоб скласти формулу сполуки, утвореної двома елементами, треба знайти найменше спільне кратне для значень валентностей елементів. Поділивши це число на значення валентності кожного елемента, дістають кількість його атомів, або відповідні індекси у формулі сполуки.

Хімічне рівняння – це умовний запис, або інтерпретація хімічного перетворення за допомогою хімічних формул, що узгоджуються із законом збереження маси речовини.

Коефіцієнти перед формулами речовин у рівняннях реакцій називають *стехіометричними коефіцієнтами*.

Стехіометрія – розділ хімії в якому розглядають масові та об'ємні відношення між речовинами, що реагують.

1.4. Фізичні величини, що використовуються в хімії.

У хімії використовуються такі фізичні величини: маса, об'єм, кількість речовини, густина, відносна атомна маса, відносна молекулярна маса, молярна маса, молярна маса еквівалента, молярний об'єм, відносна густина газів, тиск, температура, час, концентрація, швидкість хімічної реакції, електричний заряд, тощо.

З 1961 року у більшості країн світу діє Міжнародна система одиниць фізичних величин СІ (система інтернаціональна). Наведемо співвідношення одиниць основних фізичних величин з одиницями СІ:

$1 \text{ г} = 10^{-3} \text{ кг}$	$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 101325 \text{ Па} = 101,3 \text{ кПа}$
$1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$	$1 \text{ мм рт.ст.} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ атм.} = 133,322 \text{ Па}$
$1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л} = 1000 \text{ мл} = 10^{-3} \text{ м}^3$	$1 \text{ моль/м}^3 = 10^{-3} \text{ моль/л}$
$1000 \text{ кг/м}^3 = 1 \text{ кг/л} = 1 \text{ г/мл} = 1 \text{ г/см}^3$	$1 \text{ е} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
$1 \text{ Па} = 1 \cdot \text{Н} \cdot \text{м}^{-2} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$	$1 \text{ еВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$
$1 \text{ Дж} = 1 \cdot \text{Н} \cdot \text{м} = 1 \text{ Па} \cdot \text{м}^3 = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$	$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$

Відносна атомною маса (A_r) хімічного елементу – це відношення маси атома елемента до $\frac{1}{12}$ маси атома Карбону (береться ізотоп ^{12}C).

Одна дванадцята маси атома Карбону ^{12}C – це сучасна позасистемна одиниця вимірювання атомних та молекулярних мас, яку називають *атомною одиницею маси* (а.о.м.): $1 \text{ а.о.м.} = 19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг} : 12 = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, де $19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ – абсолютна маса Карбону ^{12}C . Тому при розрахунку відносних атомних мас хімічних елементів виходять із співвідношення: $A_r = m_a : 1 \text{ а.о.м.}$, де m_a – маса атома хімічного елемента.

У періодичній системі наведено уточнені значення, атомних мас елементів з урахуванням масових часток їх ізотопів у природі.

Відносна молекулярна маса (M_r) – це фізична величина, що визначається відношенням маси молекули до $1/12$ маси атома ізотопу Карбону ^{12}C . Якщо сполука

має іонну будову, то використання терміну „відносна молекулярна маса” для неї буде неправильним, оскільки сполука не містить молекул. У такому разі вживають інший термін – *відносна формульна маса* (позначення M_r зберігаються).

Відносна молекулярна чи формульна маса розраховується за хімічною формулою. Вона дорівнює сумі відносних атомних мас усіх атомів, що входять до складу.

Наприклад, $M_r(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 3A_r(\text{Ca}) + 2[A_r(\text{P}) + 4A_r(\text{O})] = 3 \cdot 40 + 2(31 + 4 \cdot 16) = 310$.

Однією з найважливіших фізичних речовин у хімії є кількість речовини. *Кількість речовини* (ν) – це фізична величина, що визначається числом частинок – структурних елементів речовини: молекул, атомів, іонів, іонних з’єднань. Одиницею її вимірювання є моль.

Моль – це кількість речовини, що містить стільки частинок – структурних елементів речовини (молекул, атомів, іонів), скільки атомів є в ізотопі Карбону ^{12}C масою 0,012 кг.

Знайдемо число атомів (N) Карбону, які є в 0,012 кг ізотопу Карбону ^{12}C :

$$N = m(^{12}\text{C}) : 12 \text{ а.о.м.} = 0,012 : (12 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}) = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ атомів.}$$

Число, яке ми одержали, називається **сталю Авогадро**:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Стала Авогадро вказує число частинок – структурних елементів у речовині, кількість якої становить 1 моль, тому має розмірність моль^{-1} .

Кількість речовини пов’язана з іншими величинами так:

$$\nu = \frac{m}{M}; \quad \nu = \frac{N}{N_A}; \quad \nu = \frac{V}{V_m},$$

де m – маса речовини; M – молярна маса речовини; N – число частинок; N_A – стала Авогадро; V – об’єм речовини; V_m – молярний об’єм.

Молярна маса – це фізична величина, що визначається відношенням маси речовини до кількості речовини, яка їй відповідає.

Тобто : $M = m/\nu$, де m – маса речовини; ν – кількість речовини, що їй відповідає. Одиницею вимірювань в СІ є кг/моль, в інших системах – г/моль.

Чисельно молярна маса дорівнює масі 1 моль речовини (у грамах) або відносній атомній, молекулярній чи формульній масі.

Молярний об'єм – це фізична величина, що визначається відношенням об'єму речовини до відповідної кількості речовини.

Тобто: $V_m = V/\nu$, де V – об'єм речовини; ν – кількість речовини. Одиниці вимірювання в СІ: м³/моль, в інших системах л/моль.

Середнє значення об'єму 1 моль газу за 0°C і тиску 760 мм. рт. ст., тобто за нормальних умов, становить 22,4 л.

1.5. Фундаментальні закони і закони стехіометрії.

Хімія як природнича наука опирається на сукупність законів природи, які мають велике пізнавальне та творче значення. Проте не всі закони в однаковій мірі всебічно охоплюють причинно-наслідкові зв'язки явищ та фактів, які вони описують. Одні з них, є більш часткові, мають обмежену область дії, інші є загальними для всього природознавства і в зв'язку з цим дістали назву фундаментальних – це закони збереження маси-енергії, збереження заряду, періодичний закон.

Досить важливими є для хімії закони стехіометрії, які встановлюють кількісні співвідношення елементів в хімічних сполуках та речовин в хімічних реакціях. Ці закони були відкриті в XVIII-XX ст. і стали базою та складовою частиною атомно-молекулярного вчення.

Закон збереження маси речовин під час хімічних реакцій. Закон вперше сформулював і підтвердив експериментально М.Ломоносов у 1748 р. Але оскільки його праці були опубліковані лише на початку 20 ст., автором закону вважають французького вченого А.Лавуазьє.

Сучасне формулювання закону: ***загальна маса речовин, які вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, які утворюються внаслідок реакції.***

Якщо хімічну реакцію в загальному вигляді виразити схемою $A + B = C + D$, закон збереження маси можна записати в такій формі:

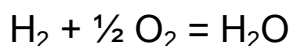
$$m(A + B) = m(C + D).$$

Закон збереження маси є частиною фундаментального закону збереження маси-енергії. Взаємозв'язок маси і енергії виражається рівнянням, запропонованим у 1905 р. А.Ейнштейном:

$$E = mc^2,$$

де E і m – еквівалентні значення енергії і маси, c – швидкість світла в вакуумі, яка дорівнює $2,997925 \cdot 10^8$ м/с. Це означає, що будь-який хімічний процес не здійснюється із зміною маси речовини.

Наприклад, при згоранні водню в кисні з утворенням водяної пари за рівнянням:



виділяється і розсіюється в навколишнє середовище 241835 Дж енергії. З цією енергією розсіюється і маса:

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{241835}{8,99 \cdot 10^{16} \frac{\text{м}^2}{\text{с}^2}} = 2,69 \cdot 10^{-12} \text{ кг}.$$

Але оскільки сучасні аналітичні терези можуть зафіксувати зміну маси на $1 \cdot 10^{-12}$ кг, можна вважати, що закон збереження маси виконується під час хімічних реакцій.

Закон збереження маси є основою для кількісних розрахунків за хімічними рівняннями.

Закон еквівалентів. Відкритий німецьким фізиком І.Ріхтером (1792-94), закон еквівалентів описує кількісні співвідношення між речовинами, що взаємодіють. Його формулюють так: маси (m) реагуючих речовин пропорційні їх еквівалентам (E), тобто

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

Еквівалентом елементу називають таку його кількість, яка сполучається з одним моль атомів Гідрогену або заміщує таку саму кількість атомів Гідрогену в хімічних реакціях.

Маса одного еквівалента елементу називається *молярною масою еквівалента*. Наприклад, у сполуках HF, H₂S, NH₃ еквіваленти Флуору, Сульфуру та Нітрогену дорівнюють 1; 1/2; 1/3 моль, а молярні маси еквівалентів відповідно дорівнюють:

$$E_m(\text{F}) = 19 \text{ г/моль}; \quad E_m(\text{S}) = 1/2 \cdot 32 = 16 \text{ г/моль};$$

$$E_m(\text{N}) = 1/3 \cdot 14 = 4,67 \text{ г/моль}.$$

Як видно із даних прикладів, молярна маса еквівалента елемента в сполуці дорівнює:

$$E_m = \frac{M}{n},$$

де M – молярна маса елементу; n – валентність. За даною формулою можна знаходити молярну масу еквівалента груп атомів, наприклад, кислотного залишку, тоді n – валентність груп атомів.

Для газоподібних речовин зручно користуватися значенням *еквівалентного об'єму*.

Так, $E_m(H) = 1$ г/моль, а $E_{Vo}(H_2) = 11,2$ л/моль (н.у.); $E_m(O) = 8$ г/моль, а $E_{Vo}(O_2) = 5,6$ л/моль (н.у.).

Якщо еквівалент елемента визначають за воднем, то закон еквівалентів можна представити так:

$$\frac{m_{\text{ел.}}}{V_o(H_2)} = \frac{E_{\text{ел.}}}{11,2}$$

($V_o(H_2)$ - об'єм водню за н.у.)

Молярну масу еквівалента простих речовин розраховують за допомогою різних методів – вагових, об'ємних (для газів), електрохімічних (для окисно-відновних реакцій).

Еквівалентом складної речовини називають таку її кількість, яка взаємодіє без залишку з одним еквівалентом Гідрогену або з одним еквівалентом будь-якої іншої речовини.

Молярну масу еквіваленту складної речовини можна знайти як суму молярних мас еквівалентів:

$E_m(\text{оксиду}) = E_m(\text{ел.}) + 8$, де $E_m(\text{ел.})$ – молярна маса еквівалента елемента;
 $E_m(O) = 8$ г/моль;

$E_m(\text{основи}) = E_m(\text{Me}) + 17$, де $E_m(\text{Me})$ – молярна маса еквівалента металу;
 $E_m(OH) = 17$ г/моль;

$E_m(\text{кислоти}) = 1 + E_m(\text{к.з.})$, де $E_m(\text{к.з.})$ – молярна маса еквівалента кислотного залишку; $E_m(H) = 1$ г/моль;

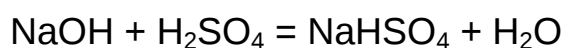
$E_m(\text{солі}) = E_m(\text{Me}) + E_m(\text{к.з.})$.

В реакціях йонного обміну молярна маса еквівалента речовини може бути знайдена за співвідношенням:

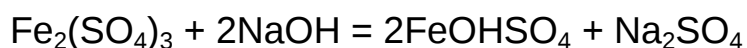
$$E_m = \frac{M}{n},$$

де M – молярна маса речовини, n – сума зарядів функціональних груп, які заміщуються в процесі реакції.

Наведемо приклади:



$E_m(\text{NaOH}) = 40/1$ г/моль; $E_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/1$ г/моль (заміщується один катіон H^+)



$$E_m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}}{2} = 400:2 = 200 \text{ г/моль}$$

Закон сталості складу хімічних сполук відкритий в результаті багаторічної (1801-1808) наукової дискусії французьких хіміків Ж.Пруста і К.Бертоле, формулюється таким чином: **кожна хімічна сполука, яким би способом вона не була одержана має один і той же постійний хімічний склад.**

Розвиток хімії в наступні роки показав, що поряд з хімічними сполуками сталого складу існують сполуки змінного складу. За пропозицією акад. М.Курнакова сполуки змінного складу назвали бертолідами, а постійного – дальтонідами. Прикладами сполук змінного складу можуть бути оксиди та карбіди титану $\text{TiO}_{1,9-2,0}$; TiC_{1-y} , карбіди цирконію ZrC_{1-x} .

Закон дає можливість описати склад речовини певними хімічними формулами та робити розрахунки за ними.

Закон кратних відношень сформульовано у 1803 р. Дж. Дальтоном: **якщо два елементи утворюють між собою кілька хімічних сполук, то масові кількості одного із елементів, що припадають в цих сполуках на одну і ту ж масову частку іншого елементу відносяться між собою як прості цілі числа.** Так, наприклад, в оксидах Карбону CO і CO_2 на одну масову частку Карбону припадають різні кількості Оксигену і відношення їх між собою дорівнює 1:2.

Якщо в хімічних реакціях приймають участь гази то, як встановив Ж.Гей-Люссак (1808), вступає в силу **закон об'ємних відношень: об'єми газів, що**

вступають в реакцію, відносяться між собою, а також до об'ємів одержаних газоподібних продуктів, як прості цілі числа.

Так, у реакції горіння етану $2\text{C}_6\text{H}_6 + 7\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ співвідношення об'ємів газів таке: $V(\text{C}_6\text{H}_6) : V(\text{CO}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 7 : 4 : 6$. Цей закон дає змогу робити розрахунки об'ємів газів за хімічними рівняннями.

А.Авогадро пояснив закон об'ємних відношень тим, що гази складаються не з атомів, а з молекул, а молекули, простих газів з двох атомів, наприклад H_2 , N_2 , Cl_2 .

У 1811 році Авогадро сформулював закон, який носить його ім'я: **в однакових об'ємах різних газів, взятих за однакових умов міститься однакова кількість молекул.**

Із закону Авогадро випливає:

1. Один моль різних газів при температурі 273,16 К і тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па займає об'єм, що дорівнює $0,0224 \text{ м}^3$, в якому міститься $6,02 \cdot 10^{23}$ структурних одиниць (молекул, атомів). Дані умови (P_0 і T_0) називаються нормальними (н.у.).

2. Відношення маси певного об'єму одного газу до маси такого ж об'єму іншого газу (взятих за однакових умов) називається густиною першого газу за другим (відносною густиною).

Відносна густина дорівнює відношенню відносних молекулярних або молярних мас газів:

$$D = \frac{M_r(\text{газу})}{2}; \quad D_{\text{пов.}} = \frac{M_r(\text{газу})}{29}; \quad D_{\text{O}_2} = \frac{M_r(\text{газу})}{32}$$

Для однієї і тієї ж кількості газу існує співвідношення між такими його параметрами як тиск (P), об'єм (V) і температура (T):

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n V_n}{T_n} \quad (\text{об'єднаний газовий закон}).$$

Один моль газу зв'язаний наступним співвідношенням з об'ємом, тиском і температурою:

$$PV = RT \quad (1)$$

де R – універсальна газова стала, яка дорівнює:

$$R = \frac{V_m \cdot P_0}{T_0}.$$

Як відмічалось $P_0 = 101325 \text{ Па}$, $T_0 = 273 \text{ К}$; за цих умов молярний об'єм $V_m = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$. Знайдемо значення R :

$$R = \frac{22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot 101325 \text{ Па}}{\text{моль} \cdot 273 \text{ К}} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

($\text{Па} = \text{Н}/\text{м}^2$; $\text{м}^3 \cdot \text{Н}/\text{м}^2 = \text{Н} \cdot \text{м} = \text{Дж}$).

Якщо об'єм газу виміряний в літрах, а тиск виміряний в мм рт.ст., то $R = 62,4 \text{ л мм рт.ст.}/\text{моль К}$, а якщо тиск виміряний в атмосферах, то $R = 0,082 \text{ л атм}/\text{моль К}$.

Для ν моль газу рівняння (1) приймає вигляд:

$$PV = \nu RT = \frac{m}{M} RT \quad (2)$$

яке називають рівнянням Клапейрона-Менделєєва. Рівняння (2) називають також *рівнянням стану ідеального газу*.

За рівнянням Клапейрона-Менделєєва та за відносною густиною одного газу за іншим знаходять молярні маси газоподібних речовин. Для речовин, які важко одержати в газоподібному стані, значення M і M_r визначають методами, зв'язаними з властивостями розбавлених розчинів.

Закон питомих теплоємностей, запропонований французькими вченими Дюлонгом і Пті (1819). За цим законом: **добуток питомої теплоємності (c) простої речовини у твердому стані на атомну масу (A) цього елемента є величиною приблизно постійною:**

$$A \cdot c \approx 26 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг},$$

Питома теплоємність визначається кількістю теплоти, яка необхідна для нагрівання 1 моль простої речовини на 1°C .

Цей закон дозволив визначити атомні маси елементів, які пізніше уточнювались.

Закони стехіометрії необхідні для розуміння та кількісного опису хімічних і фазових перетворень речовин, у прикладній хімії вони складають основу балансу виробничих процесів.

1.6 Завдання для самоперевірки

1 Яку валентність проявляють елементи в сполуках: KCl , CaH_2 , HF , CH_4 , Al_2S_3 , MgS , Ba_3S_2 ?

1. Складіть формули оксидів (над елементами вказана їх валентність):

I II II III IV IV VI
 CsO , CuO , FeO , FeO , CrO , MnO , MnO .

2. Розрахуйте відносні молекулярні (формульні) маси для: а) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$; б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; в) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

3. Розрахуйте молярні маси (г/моль) для: а) бензену C_6H_6 ; б) калій перманганату KMnO_4 ; пентагідрату купрум(II) сульфату $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4. Де міститься більше атомів: у 5 г заліза чи в 3 л гелію (н.у.)?

5. Де міститься більше атомів Гідрогену: в 90 г води чи в метані масою 80 г?

6. Яке число атомів Нітрогену міститься: а) в 17 моль аміаку; б) в 17 г аміаку; в) в 17 л аміаку?

7. Чи однакове чисто молекул: а) в 0,5 г азоту і 0,5 г метану; в 0,5 л азоту і 0,5 л метану?

8. Яку кількість речовини становить азот масою 14 г? Яку масу мають $8 \cdot 10^{22}$ його молекул?

9. Розрахуйте масу в грамах Оксигену в 2 моль нітратної кислоти.

10. Розрахуйте молярну масу речовини, якщо відомо, що 0,5 моль цієї речовини мають масу 17 г. Визначте масу в грамах однієї молекули речовини.

11. Визначте масові частки Оксигену в оксидах феруму: FeO , Fe_2O_3 і Fe_3O_4 (% , з точністю до десятих).

12. Визначте вміст води (%) в залізному купоросі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

13. Визначте формулу сполуки, яка за даними хімічного аналізу містить 49,55% Мангану і 50,45% Оксигену.

14. Зразок газу при 0°C займає об'єм 22,4 л. Який об'єм він займатиме: а) при 25°C ; б) 50°C ; в) 100°C (тиск газу залишається сталим)?

15. Водяна пара при 100°C і тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па займає об'єм 200 см^3 . Приведіть її об'єм до н.у.

16. Визначте молярну масу газу, якщо його зразок масою 0,750 г при 20 °С і $0,989 \cdot 10^5$ Па займає об'єм 4,62 л. Назвіть газ.
17. Який тиск утворюють $5 \cdot 10^{13}$ молекул ідеального газу в об'ємі 1 мл при 0 °С?
18. Невідомий метал масою 18 г замістив 1,5 г Гідрогену з кислоти. Розрахуйте значення молярної маси еквівалентів металу.
19. При прожарюванні 1 г оксиду невідомого металу в струмені водню виділилась така кількість води, яку можна одержати при повному окисненні 280 мл водню (н.у.). Визначте молярні маси еквівалентів металу та його оксиду.
20. Для розчинення 320 г невідомого металу потрібно використати 300 мл розчину сульфатної кислоти з масовою часткою кислоти 90% та густиною $1,815 \text{ г/см}^3$. Визначте молярну масу еквівалентів металу та об'єм газу, який утворився під час реакції.
21. При взаємодії ортофосфорної кислоти з розчином натрій гідроксиду одержали натрій дигідрогенфосфат. Визначте молярну масу еквівалентів ортофосфорної кислоти.

Лекція 2. Найважливіші класи неорганічних сполук

План

- 2.1. Оксиди
- 2.2. Основи
- 2.3. Амфотерні гідроксиди
- 2.4. Кислоти
- 2.5. Солі
- 2.6. Завдання для самоперевірки

2.1. Оксиди

Оксидами називаються складні речовини, до яких входять два елементи, одним з яких є Оксиген зі ступенем окиснення – 2.

Майже всі хімічні елементи утворюють оксиди; поки що не добуто оксиди благородних газів – гелію, неону, аргону.

В оксидах атоми Оксигену сполучаються з атомами інших елементів і не зв'язані між собою. Тому до оксидів не відносять пероксид гідрогену H_2O_2 (графічна формула $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$) та пероксиди металів.

Назви оксидів. Згідно з міжнародною номенклатурою назви оксидів утворюються з назви елемента з вказуванням його валентності та додаванням слова оксид. Наприклад, H_2O – гідроген оксид (вода), N_2O_3 – нітроген (III) оксид, FeO – ферум (II) оксид .

Класифікація оксидів. Усі оксиди поділяються на **солетворні** та **несолетворні**. Солетворні оксиди можуть реагувати або з кислотами, або з основами (деякі — і з тими, і з тими), утворюючи солі. Несолетвірні оксиди в такі реакції за звичайних умов не вступають. До несолетворних оксидів належать N_2O , NO , CO .

Солетворних оксидів надзвичайно багато. За властивостями їх поділяють на основні, кислотні та амфотерні.

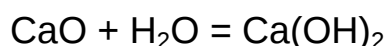
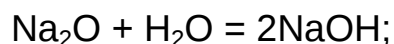
Основні оксиди. Основними називаються такі оксиди, яким відповідають основи. Основні оксиди утворюють тільки метали: лужні (Li , Na , K , Rb , Cs , Fr), лужноземельні (Ca , Sr , Ba , Ra), магні, лантан, бісмут та інші металічні елементи у

невисоких ступенях окиснення (+1, +2). Приклади основних оксидів: Na_2O , MgO , CaO , La_2O_3 , Bi_2O_3 , Cu_2O , Ag_2O , MnO , FeO тощо.

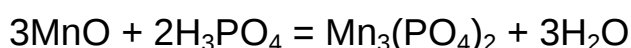
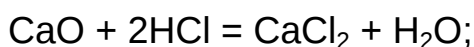
Тип хімічного зв'язку у цих сполуках переважно йонний. Усі основні оксиди за звичайних умов – тверді речовини.

Розглянемо хімічні властивості основних оксидів.

1. Оксиди лужних і лужноземельних металів взаємодіють з водою. Це реакції сполучення, а їх продуктами є розчинні у воді основи (луги):

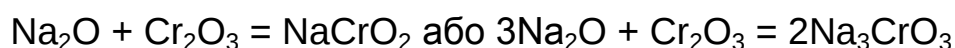
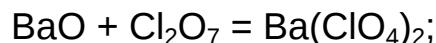
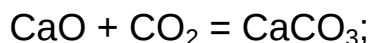


2. Основні оксиди взаємодіють з кислотами з утворенням солі і води:

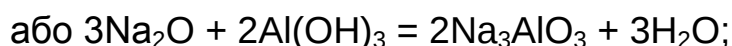
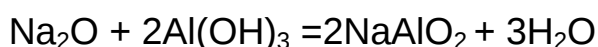


Основний оксид + кислота = сіль + вода

3. Основні оксиди взаємодіють з кислотними і амфотерними оксидами з утворенням солей:



4. Оксиди лужних і лужноземельних металів під час сплавлення взаємодіють з амфотерними гідроксидами з утворенням солі і води:



Кислотні оксиди. Кислотними називають оксиди, яким відповідають кислоти. Тому кислотні оксиди ще називають *ангідридами* кислот. До них належать оксиди неметалічних елементів, а також металічних елементів в вищих ступенях окиснення: Cl_2O , Cl_2O_7 , SO_2 , SO_3 , P_2O_3 , P_2O_5 , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 , CO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , CrO_3 , Mn_2O_7 .

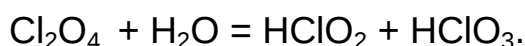
Типом хімічного зв'язку є ковалентний полярний. Різні кислотні оксиди за звичайних умов мають неоднаковий агрегатний стан. Є тверді речовини (P_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7), рідини (N_2O_3 , SO_3) і газоподібні (CO_2 , SO_2).

Найбільш характерні хімічні властивості кислотних оксидів такі:

1. Більшість кислотних оксидів взаємодіють з водою з утворенням кислот:



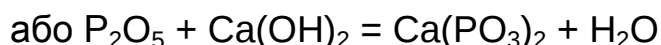
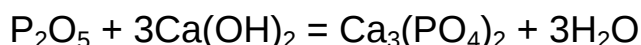
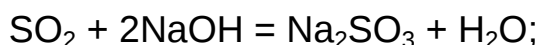
Деякі кислотні оксиди (так звані змішані) утворюють з водою дві кислоти:



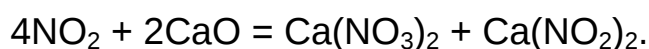
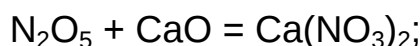
Деякі кислотні оксиди не взаємодіють з водою, наприклад SiO_2 .

Оксидам B_2O_3 , P_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , SiO_2 відповідають орто- і мета кислоти: HBO_2 і H_3BO_3 ; HPO_2 і H_3PO_3 ; HPO_3 і H_3PO_4 ; H_2SiO_3 і H_4SiO_4 ; HAsO_2 і H_3AsO_3 .

2. Кислотні оксиди взаємодіють з лугами. Продуктами реакції є сіль і вода:



3. Кислотні оксиди взаємодіють з основними і амфотерними оксидами з утворенням солей:



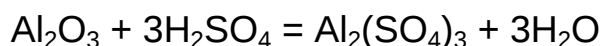
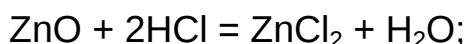
Амфотерні оксиди. Амфотерними називаються оксиди, які залежно від умов виявляють властивості основних і кислотних оксидів.

До амфотерних належать оксиди деяких металічних елементів головних підгруп (BeO , Al_2O_3), а також оксиди багатьох металічних елементів побічних підгруп (CuO , ZnO , SnO , PbO , MnO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3).

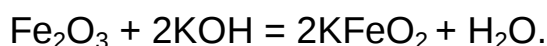
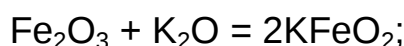
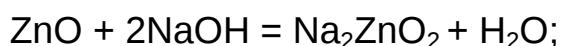
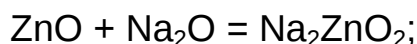
Тип хімічного зв'язку – йонно-ковалентний. Всі амфотерні оксиди є твердими речовинами. Вони мають такі хімічні властивості:

1. Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють. Їх гідроксиди одержують непрямым способом.

2. Амфотерні оксиди, як і основи, взаємодіють з кислотами з утворенням солей, проявляючи в цих реакціях основні властивості:

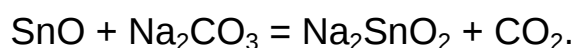
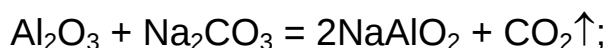


3. Амфотерні оксиди, як і кислоти, взаємодіють з основними оксидами та лугами. Ці реакції відбуваються при сплавленні:



В цих реакціях амфотерні оксиди проявляють кислотні властивості.

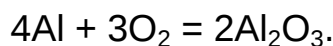
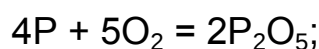
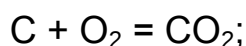
4. Амфотерні оксиди під час сплавлення з деякими солями лужних металів (наприклад, содою) утворюють солі:



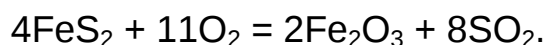
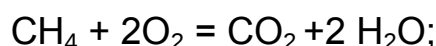
Амфотерні оксиди Al_2O_3 і Cr_2O_3 , проявляючи кислотні властивості, можуть утворювати орто- і мета солі.

Одержання оксидів. Способи одержання оксидів різноманітні, але основними з них є три.

1. Безпосереднє сполучення речовини з киснем (за різних умов). Наприклад:



2. Горіння складних речовин:



3. Розкладання під час нагрівання оксигеновмісних сполук: гідроксидів кислот, карбонатів, нітратів тощо. Наприклад:





2.2 Основи

Основами називаються гідрати основних оксидів. Загальна формула основ $\text{M}(\text{OH})_n$; індекс n відповідає валентності металічного елемента M .

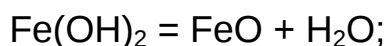
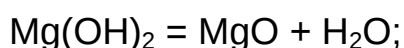
Назви основ. Згідно з міжнародною номенклатурою назви основ складаються із назви металічного елемента і слова **гідроксид**. Наприклад, NaOH – натрій гідроксид, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – кальцій гідроксид. Якщо елемент утворює кілька основ, то в назві зазначається ступінь його окиснення римською цифрою в дужках: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – ферум (II)гідроксид, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – ферум (III) гідроксид.

Крім цих назв, для деяких найважливіших основ застосовуються й інші, переважно традиційні назви. Наприклад, NaOH називають їдким натром, KOH – їдким калі, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гашеним вапном.

Кислотність основи. Число гідроксогруп, зв'язаних з атомом металу, визначає кислотність основи. Наприклад, NaOH , KOH , LiOH – однокислотні основи; $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – двокислотні; $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$ – трикислотні; $\text{Th}(\text{OH})_4$ – чотирикислотна основа. Багатокислотні основи (дві і більше гідроксогруп) можуть утворювати основні солі.

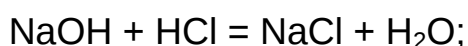
Властивості основ. Основи є твердими речовинами. За розчинністю у воді вони поділяються на дві групи: розчинні (луги) і нерозчинні. Лугами є гідроксиди лужних і лужноземельних металів. Луги, як сильні електроліти, у водних розчинах практично повністю дисоціюють і змінюють забарвлення індикаторів.

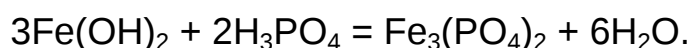
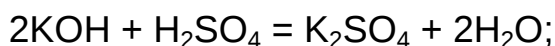
Луги NaOH і KOH дуже стійкі до нагрівання. Наприклад, NaOH кипить за температури 1400°C без розкладання. Проте, більшість основ під час нагрівання розкладаються. Наприклад,



Найважливіші хімічні властивості основ зумовлені їх відношенням до кислот, кислотних оксидів, кислих, основних і середніх солей.

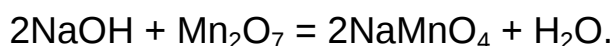
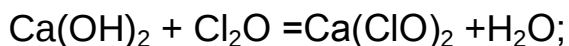
1. Під час взаємодії основ з кислотами в еквівалентних кількостях утворюється середня сіль і вода:



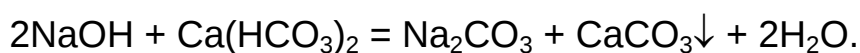
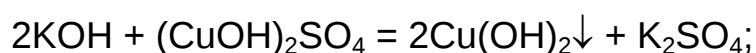
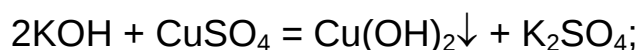


Взаємодія основ з кислотами називається *реакцією нейтралізації*. Будь-яка реакція нейтралізації зводиться до взаємодії іонів OH^- і H^+ з утворенням малодисоційованого електроліту – води.

2. Луги взаємодіють з кислотними оксидами:



3. Луги взаємодіють з розчинами різних солей:



Перші дві реакції є реакціями обміну, остання – реакція нейтралізації.

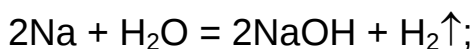
Зазначимо, що реакція обміну відбувається, якщо:

1) хоча б один з її продуктів є газом чи леткою сполукою;

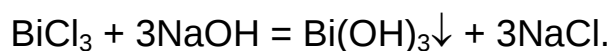
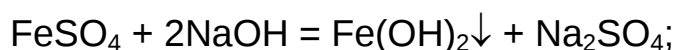
2) хоча б один з продуктів реакції є малорозчинною у воді сполукою, тобто осаджується з розчину;

3) хоча б один з продуктів реакції, що здійснюється у водному розчині, є більш слабким електролітом, ніж реагенти.

Одержання основ. Луги одержують під час взаємодії металів або їх оксидів з водою:



Малорозчинні у воді основи одержують непрямим способом, а саме: дією лугів на водні розчини відповідних солей:



2.3 Амфотерні гідроксиди

Амфотерними називають гідроксиди, які виявляють основні і кислотні властивості залежно від умов реакції. До амфотерних належать гідроксиди деяких

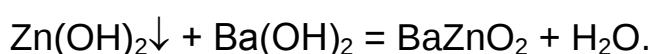
металічних елементів головних підгруп (берилію, алюмінію), а також багатьох металів побічних підгруп: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Амфотерні гідроксиди мають таку саму номенклатуру, що і основи. Це тверді речовини, малорозчинні у воді.

Хімічні властивості. Під дією кислот амфотерні гідроксиди проявляють основні властивості; при еквівалентних співвідношеннях утворюються середні солі:



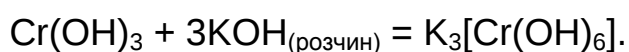
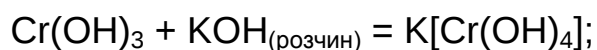
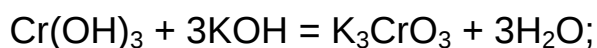
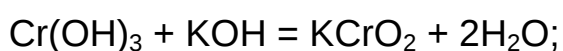
Під дією сильних основ – лугів, амфотерні гідроксиди виявляють кислотні властивості:



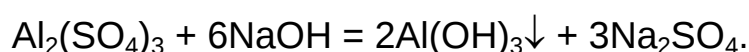
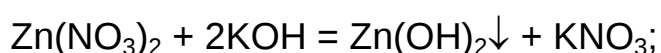
Склад продуктів реакції амфотерних гідроксидів з лугами залежить від умов проведення реакції. Так, наведена реакція відбувається при нагріванні (сплавлянні) суміші твердих речовин. Під час взаємодії $\text{Zn}(\text{OH})_2$ з водним розчином $\text{Ba}(\text{OH})_2$ утворюється координаційна сполука гідроксоцинкат, що містить у кислотному залишку гідроксильні групи замість атомів Оксигену. Формула цієї солі складається так: якщо замінити кожний атом Оксигену (двовалентного) в залишку ZnO_2^{2-} на дві гідроксильні групи (одновалентні), то дістанемо $\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_4]$:



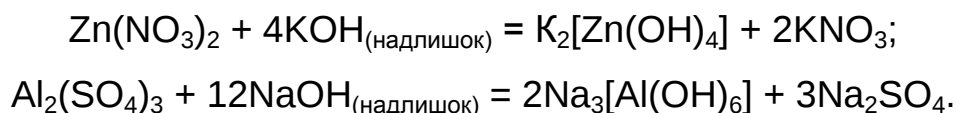
Залежно від умов проведення реакції між гідроксидом хрому (III) і лугом можна одержати чотири різні продукти:



Одержання. Амфотерні гідроксиди одержують, як і нерозчинні у воді основи, під час взаємодії солей з лугами. Щоб запобігти розчиненню гідроксидів у надлишку лугів, необхідно дотримуватися молярних співвідношень. Наведемо приклади:



В надлишку розчину лугу одержані амфотерні гідроксиди розчиняються з утворенням розчинних гідроксокомплексів:



2.4 Кислоти

Кислотами називають сполуки, до складу яких входять атоми Гідрогену, здатні заміщуватися на атоми металів.

Кислоти класифікують за різними ознаками (наявність Оксигену в складі, основністю, силою кислоти, окисними властивостями). За наявністю Оксигену розрізняють оксигеновмісні та безоксигенові кислоти.

Назви кислот. Назви оксигеновмісних кислот утворюються від назви неметалічного елемента із зазначенням у дужках ступеня окиснення і слова “кислота”:

HClO^{+1} – Хлоратна (I) кислота

HClO_2^{+3} – Хлоратна (III) кислота

HClO_3^{+5} – Хлоратна (V) кислота

HClO_4^{+7} – Хлоратна (VII) кислота

$\text{H}_2\text{CO}_3^{+4}$ – Карбонатна кислота

HBO_2^{+3} – Метаборатна кислота (гідрогенборатна кислота)

$\text{H}_3\text{BO}_3^{+3}$ – Ортоборатна кислота (тригідрогенборатна кислота)

$\text{H}_{2n}(\text{SiO}_3)_n$ – Поліметасилікатна кислота

HNO_2^{+3} – Нітритна кислота (нітратна (III) кислота)

HNO_3^{+5} – Нітратна кислота (нітратна (V) кислота)

$\text{H}_2\text{SO}_3^{+4}$ – Сульфітна кислота (сульфатна (IV) кислота)

$\text{H}_2\text{SO}_4^{+6}$ – Сульфатна кислота (сульфатна (VI) кислота)

$\text{H}_3\text{AsO}_4^{+5}$ – Арсенатна кислота (тригідрогенарсенатна (V) кислота)

HMnO_4^{+7} – Манганатна(VII) кислота

HPO_3^{+5} – Метафосфатна кислота (гідрогенфосфатна кислота)

$\text{H}_3\text{PO}_4^{+5}$ – Ортофосфатна кислота (тригідрогенфосфатна (V) кислота)

$\text{H}_4\text{SiO}_4^{+4}$ – Ортосилікатна кислота (тетрогідрогенсилікатна кислота)

Назви безоксигенових кислот утворюються від назви неметалічного елемента з закінченням –о і слова “воднева”: HCl – хлороводнева, H_2S – сірководнева тощо. Для деяких кислот використовують традиційні назви: HCl - соляна, HF - плавикова, H_2CO_3 – вугільна кислота тощо.

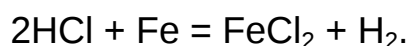
Основність кислот. Число атомів Гідрогену кислоти, здатних заміщуватися на атоми металу з утворенням солі, визначає основність кислоти. Так HCl , HNO_3 – одноосновні кислоти, H_2S , H_2SO_4 –двохосновні, H_3PO_4 - трьохосновна кислота. Багатоосновні кислоти можуть утворювати кислі солі.

Кислотні залишки. Негативні йони, які утворюються в результаті відривання від молекули кислоти одного або кількох атомів Гідрогену, називаються кислотними залишками (аніонами).

Одноосновні кислоти утворюють тільки однозарядні кислотні залишки (Cl^- , F^- , NO_3^-), а багатоосновні – декілька. Так, відщепленням катіонів H^+ від молекули H_2SO_4 дістанемо залишки HSO_4^- і SO_4^{2-} ; ортофосфатна кислота H_3PO_4 утворює три кислотні залишки: PO_4^{3-} і два кислих кислотних залишки HPO_4^{2-} і H_2PO_4^- .

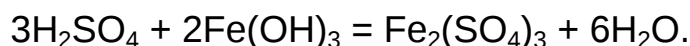
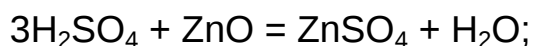
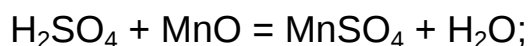
Властивості кислот. Кислоти можуть бути твердими (H_3BO_3 , H_2SiO_3 , H_3PO_4) або рідкими (H_2SO_4 , HNO_3). Багато кислот добре розчиняються у воді. Кислотами є також водні розчини газоподібних гідрогенних сполук деяких неметалів (HCl , HBr , HI , H_2S). Розчинні у воді кислоти змінюють забарвлення індикаторів. Розглянемо загальні властивості кислот.

1. Кислоти взаємодіють з металами. Наприклад,



При цьому атоми металів окиснюються, а катіони Гідрогену відновлюються. Метали, що розміщуються в ряду стандартних електродних потенціалів праворуч від водню, з кислот його не витісняють. Не виділяється водень і при взаємодії металів з нітратною і концентрованою сульфатною кислотами.

2. Кислоти взаємодіють з основними і амфотерними оксидами, основами і амфотерними гідроксидами:

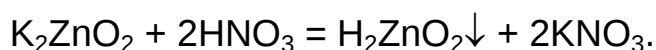
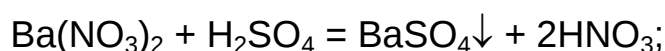
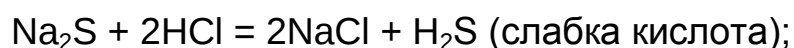


В цих реакціях можуть утворюватися і інші солі (кислі чи основні), про що буде згадано пізніше.

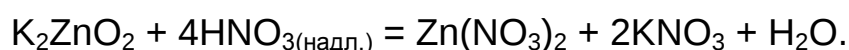
3. Кислоти взаємодіють з солями.

Ці реакції можуть відбуватися як у водному розчині, так і без води. Реакція між сіллю і кислотою можлива, якщо: 1) *кислота-продукт слабкіша за кислоту-реагент або є нестійкою*; 2) *сіль-продукт менш розчинна у воді сполука, ніж сіль-реагент*. Якщо на сіль у твердому стані подіяти кислотою, то реакція відбуватиметься за умови, що кислота-продукт є леткою сполукою або розкладається.

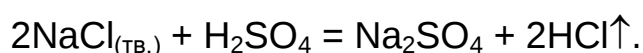
Приклади реакцій:



Якщо в останньому випадку взяти надлишок HNO_3 , то одержаний осад амфотерного гідроксиду розчинятиметься – відбувається реакція нейтралізації:

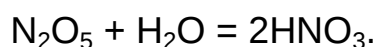


Реакція між натрій хлоридом і сульфатною кислотою можлива тільки тоді, коли сіль перебуває в твердому стані:

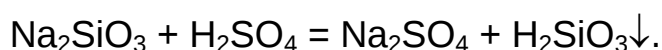


У водному розчині газ гідрогенхлорид не виділятиметься, бо має високу розчинність у воді.

Одержання кислот. Більшість оксигенвмісних кислот одержують під час взаємодії оксидів неметалічних елементів з водою. Наприклад,



Якщо такі оксиди не взаємодіють з водою, то відповідні їм кислоти одержують непрямим способом, а саме: дією на сіль іншої кислоти:



Безоксигенові кислоти одержують розчиненням у воді водневих сполук неметалічних елементів (HF, HCl, HBr, HI, H₂S).

2.5 Солі

Солі – це продукти заміщення Гідрогену кислоти на метал або продукти обміну гідроксогрупи гідроксидів металів на кислотні залишки кислот.

Залежно від складу розрізняють такі типи солей: *середні, кислі, основні, подвійні і комплексні*.

Середні солі є продуктом повного заміщення Гідрогену кислоти на метал або повного обміну гідроксогруп основи на кислотні залишки.

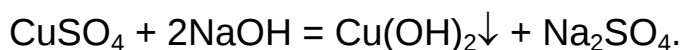
Наведемо приклади: NaCl, K₂S, Na₂CO₃, Ca(NO₃)₂, Al₂(SO₄)₃ тощо.

Назви солей. Вони складаються з двох слів: назви катіона в називному відмінку і назви аніона . Число аніонів і катіонів, як правило, не зазначається. Але якщо один і той самий металічний елемент виявляє різні ступені окиснення, то його валентність зазначають у дужках римською цифрою. Наприклад, NaCl –натрій хлорид , Ca(NO₃)₂ – кальцій нітрат, FeSO₄ – ферум(II) сульфат, Fe₂(SO₄)₃ – ферум (III) сульфат .

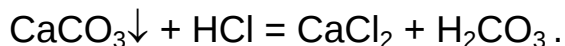
Властивості середніх солей. Майже всі солі — тверді кристалічні речовини. Вони мають різний колір і неоднакову розчинність у воді.

Для середніх солей характерні перш за все реакції обміну.

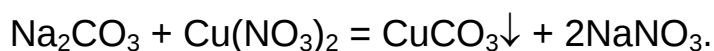
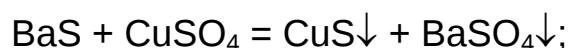
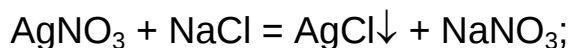
1. Взаємодія з лугами:



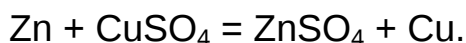
2. Взаємодія з кислотами:



3. Реакція між двома солями:



Солі взаємодіють з металами, якщо метал в ряду стандартних електродних потенціалів стоїть перед металом, що утворює сіль. Наприклад,



Кислі солі. Кислі солі – це продукти неповного обміну атомів Гідрогену, який можливий для двохосновних (H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_2S тощо), трьохосновних (H_3PO_4) кислот, але неможливий для одноосновних (HCl , HNO_3), тому одноосновні кислоти не утворюють кислих солей.

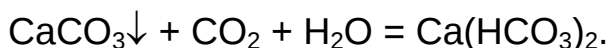
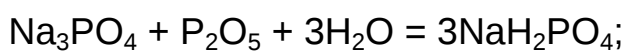
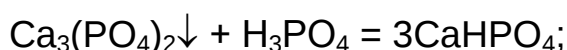
Приклади кислих солей: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , KHS , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Назви кислих солей утворюються додаванням до назви аніона слова “гідроген” і в разі потреби перед ним — відповідний числівник. Наприклад, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ –алюміній дигідрогенфосфат ; $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ – алюміній гідрогенфосфат .

Одержання кислих солей. Кисла сіль може утворюватися під час взаємодії надлишку кислоти з основою (амфотерним гідроксидом):



Також кислу сіль можна одержати під час взаємодії середньої солі багатоосновної кислоти з цією ж кислотою чи її ангідридом (за наявності води):



Властивості кислих солей. Кислі солі можуть вступати в реакції обміну та нейтралізації:



Більшість кислих солей добре розчиняються в воді.

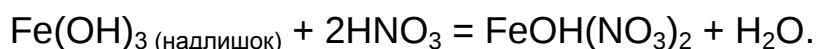
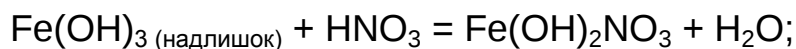
Основні солі. Основні солі є продуктом неповного обміну гідроксогруп основи (амфотерного гідроксиду) на кислотні залишки.

Основних солей не утворюють однокислотні гідроксиди: NaOH , KOH тощо.

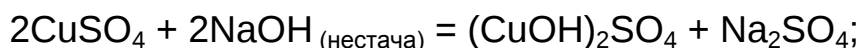
Приклади основних солей: MgOHCl , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, FeOHCl_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

Назви основних солей утворюють, додаючи до назви аніона відповідної середньої солі слово “гідроксо-“ і в разі потреби відповідний числівник. Наприклад, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ – ферум(III) дигідроксосульфат , FeOHSO_4 – ферум(III) гідроксосульфат.

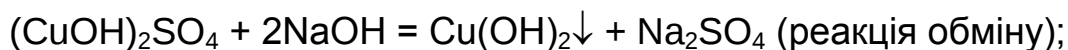
Одержання основних солей. Основні солі утворюються під час взаємодії надлишку основи (амфотерного гідроксиду) з кислотою. Наприклад,



Основні солі можна одержати також взаємодією середньої солі з меншою кількістю лугу (реакція неповного обміну) та під час реакції між основою і середньою сіллю:



Властивості основних солей. Для основних солей, як і для кислих, характерні реакції обміну та нейтралізації:



Майже всі основні солі малорозчинні у воді.

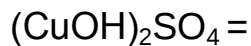
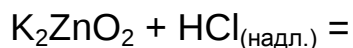
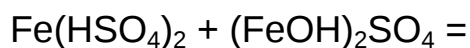
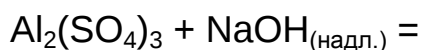
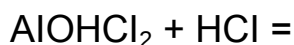
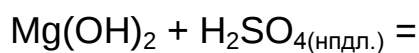
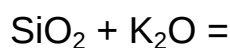
2.6 Завдання для самоперевірки

1. Які сполуки називаються оксидами? Назвіть загальну формулу оксидів.
2. Серед наведених оксидів назвіть йонні речовини: P_2O_3 , Cl_2O_7 , K_2O , BaO , SO_3 . Напишіть формули йонів, які входять до складу названих сполук.
3. Вкажіть основні та кислотні оксиди серед таких сполук: K_2O , N_2O_3 , FeO , As_2O_5 , MoO_3 . Складіть хімічні формули гідроксидів (основ, кислот), що відповідають цим оксидам.
4. Напишіть формули оксидів, похідними є гідроксиди: HIO_3 , La(OH)_3 , HClO , H_3BO_3 , H_2SeO_3 , Mg(OH)_2 , HReO_4 .
5. Які сполуки називаються основами? Що таке луги?
6. Дайте означення кислоти. Що таке кислотний залишок?
7. За якими ознаками класифікують кислоти?
8. Які сполуки називаються амфотерними? Назвіть кілька амфотерних оксидів і гідроксидів.

9. Сіль якого типу можна добути реакцією між простими речовинами? Назвіть усі неметалічні елементи, що утворюють такі солі, і наведіть кілька рівнянь відповідних реакцій.

10. Як із натрій сульфату добути натрій хлорид? Як здійснити протилежне перетворення? Напишіть рівняння відповідних реакцій, вкажіть умови, за яких вони відбуваються.

11. Закінчити рівняння реакцій:



Лекція 3. Будова атома і періодичний закон

План

3.1 Періодичний закон і періодична система хімічних елементів Д.І.Менделєєва.

3.2 Ядерна модель будови атома.

3.3 Сучасна модель стану електрона в атомі.

3.4 Електронні формули атомів.

3.5 Періодичний закон і періодична система елементів у світлі вчення про будову атома.

3.6 Завдання для самоперевірки.

3.1. Періодичний закон і періодична система хімічних елементів

Д. І. Менделєєв

Після відкриття основних законів та створення атомно-молекулярного вчення хімія почала швидко розвиватися. Наприкінці XVIII ст. було відомо близько 30 хімічних елементів, а в середині XIX ст. - вже більше 60. Виникла необхідність їх систематизувати. Спроби класифікації елементів робили багато вчених. Але повністю розв'язати цю проблему вдалося лише російському вченому Д. І. Менделєєву. В основу класифікації хімічних елементів він поклав зростання їх атомних мас, допустивши, що не всі атомні маси визначені правильно і що хімічні властивості елементів періодично повторюються. У 1869 р. вчений сформулював періодичний закон.

Властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук хімічних елементів перебувають у періодичній залежності від значення атомних мас елементів.

Відповідно до цього закону і була складена періодична система елементів, яка об'єктивно відображає періодичний закон. Періодична система елементів є графічним (табличним) зображенням періодичного закону.

При складанні таблиці елементів, на відміну від попередників, Д. І. Менделєєв допустив:

що значення атомних мас правильно визначені не для всіх елементів (він виправив атомні маси близько 15 елементів);

що є ще невідкриті (невідомі) елементи, давши їм назви (екабор, екасиліцій, екаалюміній), тобто аналоги цих елементів; для яких він залишив пусті клітинки; його геніальне передбачення незабаром підтвердилося;

Д. І. Менделєєв передбачив наявність великих періодів.

Наприкінці XIX ст. періодична система набула загального визнання. Вона увійшла у всі підручники з хімії як класифікація елементів і стала **основним законом хімії**. Подальші відкриття будови атома та явища ізотопії показали, що головною кількісною характеристикою елемента є не атомна маса, а заряд ядра (або порядковий номер елемента).

На сьогодні відомо кілька сот варіантів графічного зображення періодичної системи. Найчастіше використовують дві форми таблиць - скорочену і розгорнуту. В нашій країні найпоширеніший варіант скороченої форми періодичної системи, як більш компактний. За цим варіантом періодична система складається з **періодів, рядів і груп**. По горизонталі вона має сім періодів, з них перший, другий, третій називаються малими, 4, 5, 6, 7 - великими.

В першому періоді розташовано два елементи, в другому і третьому - по вісім; в 4 і 5 - по вісімнадцять, у шостому - 32, а в сьомому (незавершеному) - 21 елемент. Кожний період, за винятком першого, розпочинається лужним металом і закінчується інертним газом (сьомий період - незавершений).

Усі елементи періодичної системи пронумеровано в тому порядку, в якому вони йдуть один за одним. Нумери елементів називаються **порядковими**. В системі 10 рядів (позначені арабськими цифрами). Кожний малий період складається з одного ряду, кожний великий - з двох рядів. Верхній ряд великого періоду парний, нижній - непарний.

У шостому періоді після Лантану розташовано 14 елементів з порядковими номерами 58-71, подібних до нього - лантанодів. У сьомому періоді після Актинію також розташовано 14 елементів (90–103), подібних до Актинію, - актиноідів. Місце цих елементів в системі позначено в клітинках Лантану та Актинію, а самі елементи розміщені окремо внизу таблиці.

У періодичній системі по вертикалі розміщено 8 груп. Кожна група складається з двох підгруп: головної і побічної. Головну підгрупу (А) утворюють елементи малих і великих періодів, а побічну (Б) - тільки елементи великих періодів. Так, Гідроген, Літій, Натрій, Калій, Рубідій, Цезій і Францій складають головну підгрупу першої групи (1А), а Купрум, Аргентум, Аурум - побічну підгрупу першої групи (1Б).

Елементи кожної підгрупи - **хімічні аналоги**. Властивості елементів головної та побічної підгруп однієї групи різняться. Так, усі елементи побічних підгруп - метали, а більшість елементів головних підгруп IV–VIII груп - неметали. Водночас усі елементи однієї групи виявляють подібні властивості у вищих ступенях окиснення.

У періодах хімічні властивості змінюються від металічних (елементи початку періодів) через проміжні між металічними та неметалічними до неметалічних (елементи кінця періодів). У великих періодах така зміна відбувається повільніше. У головних підгрупах із збільшенням атомних мас зростають металічні властивості. Ці явища пояснюються виходячи із електронної теорії будови атомів.

3.2. Ядерна модель будови атома

Наприкінці XIX та на початку XX століть були зроблені відкриття, які стали основою сучасної теорії будови атома. Це насамперед відкриття рентгенівського випромінювання (К. Рентген - 1895 р.), радіоактивності (А. Беккерель - 1896 рік), відкриття електрона (Дж. Томпсон - 1897 р.) та визначення заряду електрона (Р. Маллікен - 1899 р.) і відкриття у 1909 р. англійським вченим Е. Резерфордом ядра атома. Ці досліді показали, що атом подільний, складається з позитивно зарядженого ядра і електронів, які мають негативний заряд. Заряд електрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) прийнято вважати за одиницю елементарного заряду (табл. 3.1).

Однією з перших реальних моделей будови атома стала модель Резерфорда. Її суть можна звести до наступних положень.

1. Центральну частину атома займає позитивно заряджене ядро.
2. Весь позитивний заряд і майже вся маса атома зосереджується в його ядрі.
3. Навколо ядра рухаються (обертаються) електрони. Їх число дорівнює позитивному заряду ядра.

Ядерна модель атома збереглася і в сучасних уявленнях. Подальші дослідження показали, що позитивний заряд ядра атома чисельно дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі Д. І. Менделєєва.

Число позитивних зарядів ядра кожного атома, а також число електронів, які обертаються в полі ядра, дорівнюють порядковому номеру елемента.

Найпростішою є схема будови атома Гідрогену (порядковий номер = 1). Його ядро має один позитивний заряд і в полі ядра обертається 1 електрон.

Ядро атома Гідрогену — елементарна частинка, яку називають **протоном**.

Порядковий номер атома Хлору дорівнює 17, отже, його позитивний заряд дорівнює 17 і в полі ядра обертається 17 електронів. Аналогічно можна уявити будову атомів інших елементів.

Склад атомних ядер.

На даний час в ядрі відкрито велику кількість елементарних частинок. Найважливішими з них є протони (символ p) і нейтрони (символ n). Властивості електрона і частинок, які входять до складу ядра, наведено в табл. 2.1.

Таблиця 3.1. Характеристики частинок, з яких складається атом

Частинка	Заряд		Маса	
	Кл	умовних одиниць	г	а. о. м.
Електрон	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,10 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,673 \cdot 10^{-24}$	1,00728
Нейтрон	0	0	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00866

В природі існують атоми одного і того самого елемента з різною масою. Такі атоми називаються **ізотопами (нуклідами)**. Ядра цих атомів містять однакову кількість протонів (мають однаковий заряд), але різну кількість нейтронів.

Ізотопи - це різновидності атомів одного і того самого елемента, що мають різні атомні маси. Кожний ізотоп характеризується двома величинами: масовим числом (позначають зверху і ліворуч від хімічного символу) і порядковим номером (проставляється внизу і ліворуч від хімічного символу). Масове число A - це загальне число протонів (Z) і нейтронів (N) у ядрі

$$A = Z + N$$

Масове число досить часто називають *нуклонним* числом. Наприклад, ізоотп Калію з нуклонним числом 40 записується так: - $^{40}_{19}\text{K}$. Знайдемо число нейтронів в його ядрі:

$$N = A - Z = 40 - 19 = 21.$$

Більшість хімічних елементів мають природні ізотопи. Так, Оксиген має ізотопи з масовими числами 16, 17, 18: ^{17}O , ^{16}O , ^{18}O .

Атомна маса елемента дорівнює середньому значенню мас усіх його природних ізоотпів з урахуванням їх поширеності.

Атомні маси елементів, які зазначені в періодичній таблиці елементів Д. І. Менделєєва, - це середні масові числа природних сумішей ізоотпів. Це одна з причин, чому вони відрізняються від цілих значень.

3.3. Сучасна модель стану електрона в атомі

Під час хімічних реакцій ядро атома не змінюється. Змін зазнають електронні оболонки атомів, будовою яких пояснюється багато властивостей хімічних елементів. Тому дуже важливе значення має визначення структури електронних оболонок та стану електронів в атомі.

Сучасна теорія електронної будови атома ґрунтується на важливому розділі фізики - **квантовій механіці**, яка описує властивості мікроскопічних об'єктів. Основні рівняння квантової механіки – рівняння Планка, де Бройля, рівняння Шредінгера, принцип невизначеності Гейзенберга.

Згідно з уявленнями квантової механіки електрон як мікрочастинка має двоїсту природу - властивості частинки і хвилі. Таку природу - корпускулярно-хвильовий дуалізм - мають і інші мікрочастинки, рух та взаємодію яких вивчає квантова механіка.

Як частинка електрон має певну масу і заряд; як хвиля він характеризується здатністю до дифракції, інтерференції тощо.

Електрон в атомі не має траєкторії руху. Квантова механіка розглядає **ймовірність** перебування електрона в просторі навколо ядра. Відповідно до принципу невизначеності Гейзенберга не можна з однаковою точністю визначити положення електрона в атомі та його імпульс. Електрон, який швидко рухається,

може перебувати в будь-якій точці простору, що оточує ядро, і різні положення його розглядаються як **електронна хмара з певною густиною негативного заряду**.

На зміну траєкторіям (орбітам), які були в моделі Резерфорда, квантова механіка пропонує інший опис руху електрона - за допомогою **орбіталей**.

Простір навколо ядра, в якому перебування електрона найбільш імовірним, називається орбіталлю.

В ньому міститься близько 90% електронної хмари. Це означає, що близько 90% часу електрон перебуває в цій частині простору. Орбіталі знаходяться на певних відстанях від ядра, мають певну форму та орієнтацію в просторі. Для їх характеристики використовують набір квантових чисел: **головного (n), побічного (l) та магнітного (m_l)**. Слід зазначити, що поняття “орбіталь”, “квантові числа”, “енергетичні рівні”, “підрівні” є математичними поняттями квантової механіки. Інтерпретація їх фізичної суті є умовною і спрощеною.

Головне квантове число характеризує енергію орбіталі, яка перш за все залежить від відстані орбіталі від ядра. Воно має цілочисельні значення від 1 до нескінченності (n=1,2,3...). Орбіталі, що мають однакові значення n, утворюють енергетичний рівень.

Число енергетичних рівнів в атомі, заповнених електронами, чисельно дорівнює номеру періода, в якому перебуває елемент: в атомах елементів першого періоду 1 енергетичний рівень, II періоду - 2, III періоду - 3 і т.д. Максимальне число електронів на енергетичному рівні дорівнює подвоєному квадрату номера рівня, тобто
$$N = 2n^2,$$

де N - число електронів; n - номер рівня, або головне квантове число.

Отже, на першому енергетичному рівні може перебувати не більше 2 електронів, на другому — не більше 8, на третьому — не більше 18, на четвертому — не більше 32 і т.д.

Побічне орбітальне квантове число l визначає форму орбіталі. Воно може мати цілочисельні значення від 0 до n-1. Наводимо позначення орбіталей залежно від значення квантового числа l:

Значення l	0	1	2	3	4
Позначення орбіталі	s	p	d	f	g

S-Орбіталь ($l = 0$) має сферичну симетрію, тобто форму кулі, p-орбіталь ($l = 1$) має форму гантелі, d-орбіталь ($l = 2$) — чотирьохпелюсткова розетка. Ще складніші форми, ніж d-орбіталі, мають f- і g- орбіталі. Форму та орієнтацію орбіталей показано на рис. 2.1.

Ці зображення не є фізичними картинами орбіталей. Вони являють собою графіки математичних функцій і дають інформацію про імовірність розподілу електронної густини. Схематично орбіталь (квантову комірку) позначають чотирикутником □.

Орбітальне квантове число визначає також кількість **енергетичних підрівнів**.

Покажемо це:

$n = 1; l = 0$ один підрівень 1s;

$n = 2; l = 0,1$ два підрівні 2s, 2p;

$n = 3; l = 0,1,2$ три підрівні 3s, 3p, 3d;

$n = 4; l = 0,1,2,3$ чотири підрівні 4s, 4p, 4d, 4f.

Як бачимо, число підрівнів на енергетичному рівні дорівнює значенню n . Кажуть, що енергетичний рівень розщеплюється на n енергетичних підрівнів.

Магнітне квантове число (m_l) визначає орієнтацію орбіталі в просторі.

Воно може набувати цілочисельних значень від $-l$ до $+l$. Число можливих значень m_l для орбіталі дорівнює $2l + 1$.

Знайдемо число значень магнітного квантового числа m_l для орбіталей:

s-орбіталь: $l = 0, m = 0$; одна орієнтація щодо трьох осей координат (рис. 2.1, а);

s-орбіталь на підрівні одна ;

p-орбіталь: $l = 1, m = -1, 0, +1$; три орієнтації (рис. 2.1, б);

p-орбіталей на підрівні три;

d-орбіталь: $l = 2, m = -2, -1, 0, +1, +2$; п'ять орієнтацій (рис. 2.1, в);

d-орбіталей на підрівні п'ять.

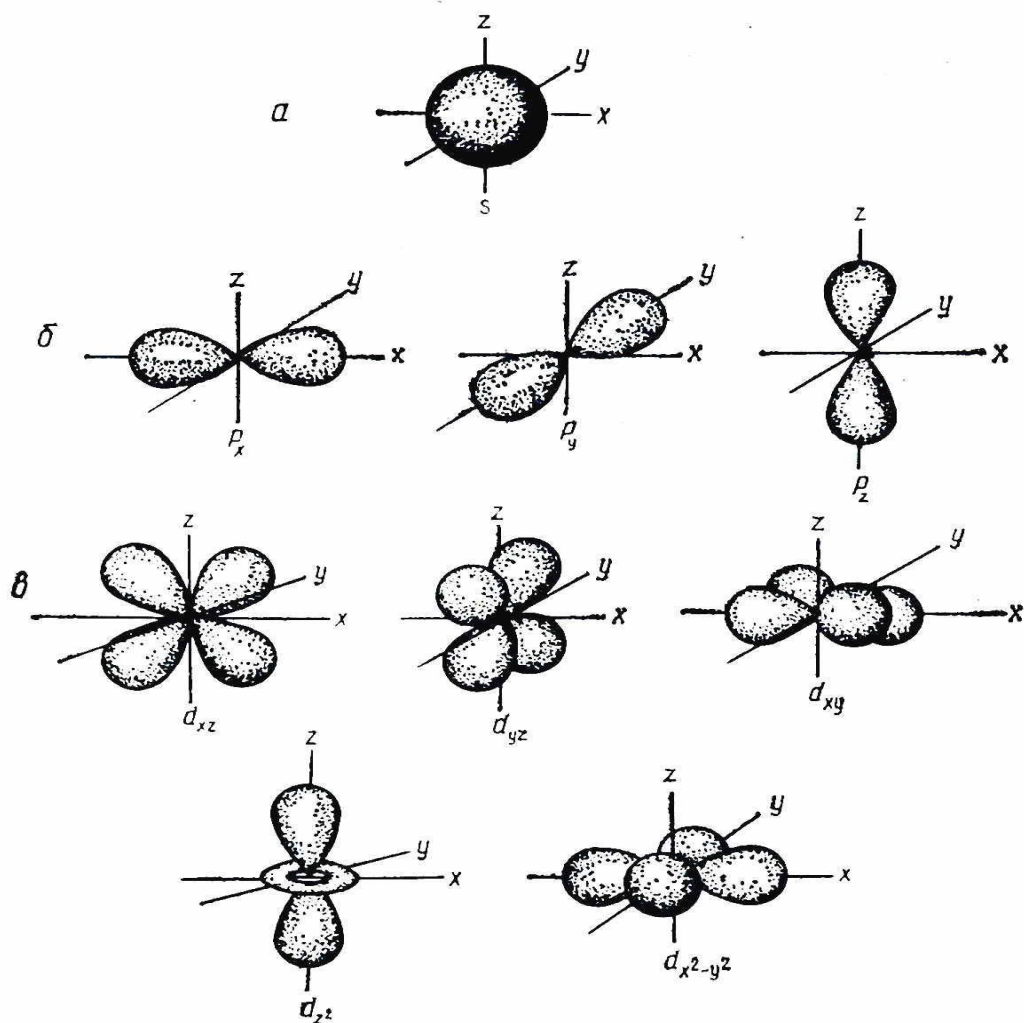


Рис. 2.1. Форма та орієнтація орбіталей: а - s-орбіталей; б - p-орбіталей; в - d-орбіталей

Отже, кожний енергетичний рівень містить певний набір енергетичних підрівнів, кожний енергетичний підрівень має певні орбіталі. Орбіталі можуть бути вакантними або заповненими електронами. На будь-якій орбіталі електрон характеризує чотири квантові числа: головне, побічне, магнітне і **спінове квантове число** електрона, або спін m_s . Спін електрона характеризує його обертання навколо своєї осі, тобто власний магнітний момент електрона. Спін може мати лише два значення $+1/2$ і $-1/2$. Графічне позначення значень спіну: $\uparrow$ або $\downarrow$. Розподіл електронів в атомі зображають у вигляді електронних формул атомів. Розглянемо, як їх складати та яку інформацію вони дають.

3.4. Електронні формули атомів

Електронні формули атомів - це умовне зображення розподілу електронів по орбіталях на енергетичних рівнях та підрівнях. Для складання електронних формул слід використовувати три правила.

Перше правило — **принцип Паулі. В атомі не може бути двох електронів, що мають однакові значення всіх чотирьох квантових чисел, тобто на кожній орбіталі може перебувати не більше двох електронів.** Якщо на орбіталі перебуває один електрон, то він називається неспареним, якщо два - то це **спарені** електрони. За принципом Паулі можна розрахувати максимальне число електронів на орбіталі, підрівні, рівні. Оскільки на одній орбіталі може бути одночасно максимум два електрона, то максимальна кількість електронів на різних рівнях становитиме:

на s-підрівні - 2;

на p-підрівні (трьох p-орбіталях) - 6;

на d-підрівні (п'ятьох орбіталях) - 10 і т.д.

Максимальне число електронів на підрівні позначається верхнім індексом: s^2 ; p^6 ; d^{10} ; f^{14} .

Друге правило - принцип найменшої енергії (правило Клечковського). Електрони заповнюють енергетичні підрівні за зростанням енергії, яка характеризується сумою $(n + l)$. При цьому, якщо сума $n + l$ для різних підрівнів однакова, заповнюється підрівень з меншим значенням n . Користуючись цим правилом, можна одержати ряд послідовності заповнення електронами орбіталей атомів елементів періодичної системи:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p.$$

Третє правило - **правило Хунда**. Сумарне спінове число електронів неповністю заповненого підрівня має бути максимальним. Звідси впливають такі висновки:

1. Під час заповнення підрівня електрони займають різні орбіталі;

2. Спіни неспарених електронів, що перебувають на різних орбіталях, паралельні; наприклад, якщо на p-підрівні знаходяться три електрони, то вони мають розміститися на трьох різних орбіталях.

Користуючись цими правилами, запишемо електронні формули атомів хімічних елементів у відповідності з їх положенням у періодичній системі. У першому періоді містяться два хімічних елемента: Гідроген і Гелій. Їх електронні формули: ${}_1\text{H} - 1s^1$; ${}_2\text{He} - 1s^2$. Пояснимо запис. Велика цифра показує номер енергетичного рівня, який співпадає з номером періода, літера s — означає форму орбіталі або енергетичний підрівень. Маленька цифра над літерою праворуч - показує число електронів. Так, у Гідрогену 1 неспарений електрон перебуває на s-орбіталі; у Гелію - 2 спарених електрони. Електронна оболонка Гелію завершена і дуже стійка. Це інертний (благородний) газ.

У елементів другого періоду заповнюється другий енергетичний рівень, причому спочатку - орбіталі s-підрівня, а потім - три орбіталі p-підрівня: ${}_3\text{Li} - 1s^2 2s^1$; ${}_4\text{Be} - 1s^2 2s^2$; ${}_5\text{B} - 1s^2 2s^2 2p^1$; ${}_6\text{C} - 1s^2 2s^2 2p^2$; ${}_7\text{N} - 1s^2 2s^2 2p^3$; ${}_8\text{O} - 1s^2 2s^2 2p^4$; ${}_9\text{F} - 1s^2 2s^2 2p^5$; ${}_{10}\text{Ne} - 1s^2 2s^2 2p^6$.

У Неону заповнення p-орбіталей відбувається повністю; він – інертний газ.

Третій період починається з Натрію ($Z = 11$), електронна конфігурація якого ${}_{11}\text{Na} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Електронну формулу можна також зобразити більш компактно (скорочено). В ній та частина, яка відповідає заповненню електронним рівнем інертного газу, позначається його символом в квадратних дужках і поряд зображаються інші електрони, що називаються зовнішніми, або **валентними**.

Число валентних електронів дорівнює номеру групи. Запишемо для Натрію та інших елементів III періоду їх скорочені електронні формули:

${}_{11}\text{Na} - [\text{Ne}]3s^1$; ${}_{12}\text{Mg} - [\text{Ne}]3s^2$; ${}_{13}\text{Al} - [\text{Ne}]3s^2 3p^1$; ${}_{14}\text{Si} - [\text{Ne}]3s^2 3p^2$; ${}_{15}\text{P} - [\text{Ne}]3s^2 3p^3$; ${}_{16}\text{S} - [\text{Ne}]3s^2 3p^4$; ${}_{17}\text{Cl} - [\text{Ne}]3s^2 3p^5$; ${}_{18}\text{Ar} - [\text{Ne}]3s^2 3p^6$.

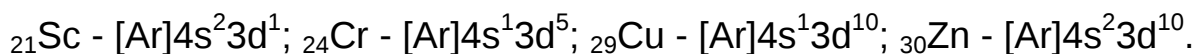
В атомів елементів I–III періодів, які ми розглянули, заповнюються s- або p-підрівні зовнішнього рівня. Відповідно вони належать до s- або p-елементів.

У атома першого елемента IV періоду Калію починає заповнюватися 4s-орбіталь, у Кальцію - 4s-орбіталь заповнена повністю:

${}_{19}\text{K} - [\text{Ar}]4s^1$; ${}_{20}\text{Ca} - [\text{Ar}]4s^2$.

З елемента Скандію ($Z = 21$) починається заповнення 3d-підрівня. П'ять орбіталей 3d-підрівня можуть бути заповнені 10 електронами, що має місце в атомів елементів від Скандію до Цинку ($Z = 30$). Таких елементів 10 і вони

утворюють **декаду**. У двох елементів IV періоду Хрому і Купруму відбувається так зване **проскакування** електрона з 4s- на 3d = підрівень. Це зв'язано з тим, що для атома енергетично більш вигідно мати повністю або наполовину заповнений d-підрівень. Тоді на зовнішньому 4s-підрівні атомів цих елементів знаходиться не два, а один електрон, другий “проскочив” на d-підрівень. Запишемо електронні формули атомів деяких елементів цієї декади:



В елементів декад валентними є електрони зовнішніх і передостанніх підрівнів (наприклад, 4s і 3d в елементів IV періоду).

В атомах наступних після Цинку елементів іде заповнення 4p-підрівня. Таким же чином можна зобразити електронні формули атомів хімічних елементів інших періодів.

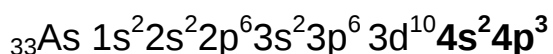
Ми вже говорили, що залежно від того, який підрівень заповнюється останнім, розрізняють s-, p-, d-, та f-елементи.

До s-елементів належать перші два елементи кожного періоду (IA і IIA підгрупи); останні шість елементів кожного періоду (крім 1-го і 7-го) — це p-елементи (IIIA–VIIIA підгрупи). У вільному стані s-елементи є металами, крім Гідрогену і Гелію. Серед p-елементів є неметалічні і металічні елементи. Окрему групу p-елементів утворюють інертні гази (VIII A підгрупа).

Елементи вставних декад, у яких заповнюється електронами d-підрівень, належать до d-елементів. Це всі елементи побічних підгруп, за властивостями належать до металів.

У f-елементів заповнюється електронами f-підрівень. Це - лантаноїди ($Z = 58..71$) та актиноїди ($Z = 90..103$).

За електронною формулою атома хімічного елемента можна визначити, в якому періоді і в якій групі розміщується цей елемент, до яких елементів він належить, а також передбачити можливі ступені окиснення, про що мова йтиме далі. Покажемо це на прикладі. Запишемо електронну формулу для елемента з $Z = 33$ (Арсен), виділивши зовнішні електрони:



Як видно з формули, зовнішнім є четвертий рівень ($n = 4$). На ньому перебуває 5 електронів: $4s^2 4p^3$ (сума верхніх індексів $2 + 3 = 5$). Цей елемент міститься в четвертому періоді, головній підгрупі п'ятої групи (VA), це p -елемент.

3.5. Періодичний закон і періодична система елементів у світлі вчення про будову атома

Аналізуючи електронні конфігурації атомів, можна побачити ті самі періодичні закономірності, які Д. І. Менделєєв встановив, вивчаючи хімічні властивості елементів.

Властивості хімічних елементів, як правило, обумовлюються електронами зовнішнього енергетичного рівня. А оскільки електронні конфігурації зовнішнього енергетичного рівня в атомів хімічних елементів періодично повторюються, то періодично повторюються і хімічні властивості. Число ж електронів в електронній оболонці атома та її будову визначає заряд ядра. Тому саме заряд ядра визначає всі властивості елемента та його положення в періодичній системі. Сучасне формулювання періодичного закону таке.

Властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук елементів перебувають у періодичній залежності від значення заряду ядер їх атомів (або порядкового номера елемента в періодичній системі).

Структуру періодичної системи можна також пояснити електронною будовою атомів.

У періодичній таблиці сім періодів - саме стільки енергетичних рівнів заповнюється в атомів відомих хімічних елементів. Перший період складається з атомів, у яких електрони заповнюють перший рівень, у другому періоді - другий, і т. д. Кожний новий період починається тоді, коли починає заповнюватися новий енергетичний рівень. Число елементів у кожному періоді визначається максимально можливим числом електронів на енергетичних підрівнях, які заповнюються електронами в цьому періоді. Наприклад, в елементів IV періоду заповнюються підрівні $4s 3d 4p$, максимальне число електронів на них: $2 + 10 + 6 = 18$; у цьому періоді 18 елементів.

Як уже відзначалося, зовнішні електронні оболонки подібні в атомів багатьох елементів (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr); (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra); (F, Cl, Br, I, At); (He, Ne, Ar,

Kr, Xe) тощо. Вони утворюють групи елементів з подібними властивостями (аналоги) і знаходяться в певній головній підгрупі періодичної таблиці: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra в IIA групі, F, Cl, Br, I, At – VIIA і т.д. В елементів головних підгруп заповнюються *s*- або *p*-підрівні зовнішнього рівня. Максимальне число електронів на цих підрівнях дорівнює 8 ($2 + 6$), тому існує 8 головних підгруп у періодичній системі.

В елементів побічних підгруп (їх ще називають **перехідними** елементами) заповнюються *d*- або *f*-підрівні. Оскільки кожен *d*-підрівень може містити 10 електронів, число *d*-елементів в кожному періоді дорівнює 10 (декада). Деякі з цих елементів об'єднані в **тріади** (Fe, Co, Ni), (Ru, Rh, Pd), (Os, Ir, Pt), тому число побічних підгруп в скороченій формі таблиці теж дорівнює 8.

Число лантаноїдів і актиноїдів, які винесено в нижні ряди таблиці, дорівнює максимальному числу електронів на *f*-підрівні, тобто 14.

З електронною будовою атома пов'язані такі його характеристики, як **радіус, енергія йонізації, спорідненість до електрона, електронегативність, ступінь окиснення**, тощо.

Енергія іонізації – це енергія, необхідна для відривання найслабкіше зв'язаного електрона від атома.

Енергія, що виділяється в результаті приєднання до атома одного електрона, називається **спорідненістю до електрона**.

Розглянемо, як змінюються ці характеристики, а також хімічні властивості елементів в періодах і групах. У періоді від лужного металу до інертного газу радіус атома зменшується. Це означає, що притягання електронів зовнішнього рівня до ядра збільшується, тому зростають неметалічні властивості. В кожному періоді найбільш активним неметалом є елемент VIIA підгрупи — галоген, а найбільш активним металом — лужний елемент IA підгрупи. Енергії іонізації та спорідненості до електрона в періоді зростають.

У групі згори вниз зростає число заповнених енергетичних рівнів, тому зростає і радіус атома. Сила притягання зовнішніх електронів до ядра зменшується, і в кожній групі зростають металічні властивості елементів. Так, в підгрупі галогенів найбільш активним неметалом є елемент з найменшим числом енергетичних

підрівнів – Флуор. Галогени великих періодів – Йод і Астат – проявляють деякі металічні властивості. Енергії йонізації і спорідненості до електрона в головних підгрупах згори вниз зменшуються.

Характеристика електронегативності та ступеня окиснення атома буде дана в наступних лекціях.

Виходячи з місця елемента в періодичній системі, можна описати його властивості.

Зробимо це для елемента з порядковим номером 25. Цей елемент – Манган (Mn). Він розміщується в четвертому періоді, в побічній підгрупі VII групи (VIIБ). Електронна формула Mn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ або скорочено $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$. Отже, Mn – d-елемент. Атом може легко віддавати два електрони з 4-го рівня, проявляючи ступінь окиснення +2. При цьому елемент утворює оксид MnO і гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$, який є типовою основою. Газоподібних водневих сполук Mn не утворює, через те що знаходиться в побічній підгрупі. Атом Мангану може також віддавати електрони з 3d-підрівня передостаннього енергетичного рівня і теоретично може проявляти ступені окиснення від +2 до +7. Максимальна кількість можливих зв'язків, - сім. Найчастіше у Mn реалізуються ступені окиснення +2, +4, +6, +7. Манган в ступені окиснення +4 утворює амфотерний оксид MnO_2 . Оксид, що відповідає вищому ступеню окиснення – Mn_2O_7 . Цей оксид має кислотні властивості і йому відповідає кислота Hmno_4 .

3.6 Завдання для самопідготовки.

1. Опишіть модель атома, яку запропонував Резерфорд і вкажіть, чому ця модель суперечила уявленням класичної фізики.
2. Як в рівнянні де Бройля пов'язані між собою маса частинки та довжина хвилі, яка їй відповідає?
3. Який набір квантових чисел потрібний для описання стану електрону в атомі?
4. В чому полягає суть принципу невизначеності Гейзенберга?
5. В чому полягає відмінність понять „електронна орбіталь” та „електронна орбіта”? Яке з цих понять використовують у квантовій механіці і чому?

6. Що мається на увазі під поняттям „електронна хмара”? Як пов’язане це поняття з поняттям „атомна орбіталь”?
7. Сформулюйте принцип Паулі, Наведіть приклади та поясніть його значення для створення теоретичної моделі електронної будови атома.
8. Сформулюйте перше правило Гунда. Яка його роль при визначенні електронної конфігурації атомів?
9. Які елементи називаються s-, p-, d- та f-елементами?
10. Які елементи називаються перехідними і чому?
11. В якого елемента вперше починає заповнюватись d-, а в якого – f-підрівень?
12. Укажіть можливі та неможливі електронні конфігурації: $1s^2$, $3p^6$, $3d^5$, $4g^2$, $4f^{16}$, $3d^{11}$, $2p^3$. Відповідь аргументуйте.
13. Напишіть електронні формули елементів з порядковими номерами 19, 30, 37 та 55. В яких періодах розташовані ці елементи?
14. Чому в атома Хрому на зовнішньому 4s-рівні знаходиться лише один електрон, а в атомів сусідніх з ним елементів – Ванадію та Мангану – по два електрони?
15. Напишіть електронні конфігурації атомів Хрому, Молібдену та Вольфраму. Поясніть, чому лише атом Вольфраму має на зовнішньому електронному шарі два електрони.
16. Назвіть елементи, в яких закінчується заповнення 3d-, 4d- та 5d-орбіталей. Напишіть електронні формули цих елементів.
17. Сформулюйте основні принципи заповнення електронних рівнів багатоелектронних атомів.
18. В чому полягає відмінність електронної будови в нормальному та збудженому станах? Покажіть це на прикладі атома Карбону, Сульфуру та Броду.
19. За яким принципом елементи поєднують у періоди та групи? Яка підгрупа називається головною, а яка – побічною?
20. В чому виявляється подібність елементів, що розташовані в періодичній таблиці по вертикалі, горизонталі та діагоналі? Чим пояснюється така подібність?

21. Поступово чи періодично змінюється зі зростанням порядкового номера елемента: а) загальна кількість електронів в атомі; б) кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні?
22. Яка причина того, що відносна атомна маса Телуру більша, ніж Йоду, хоча в атомі Телуру міститься на 1 протон і 1 електрон менше?
23. Не складаючи електронних формул, укажіть (якщо це можливо) кількість електронів на останньому енергетичному рівні в атомах Ti, Cl, Pb, Fe, As, Kr.
24. Як змінюються радіуси атомів, спорідненість до електрону, енергія йонізації у періодах та групах?
25. Що таке ізотопи, нукліди? Які існують способи їх позначення? Відповідь проілюструйте прикладами.
26. Скільки протонів, нейтронів і електронів має кожний з таких нуклідів: ^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{40}K , ^{40}Ca , ^{192}Pt ?
27. Елемент Бор має два природні ізотопи. Відомо, 80,43% атомів елемента припадають на нуклід ^{11}B . Використавши точне значення відносної атомної маси елемента, наведене в періодичній системі, визначте другий нуклід Бору.

Лекція 4. Хімічний зв'язок

План

- 4.1. Електронегативність атомів.
- 4.2. Йонний зв'язок.
- 4.3. Ковалентний зв'язок.
- 4.4. Властивості ковалентного зв'язку.
- 4.5. Металічний зв'язок.
- 4.6. Водневий зв'язок.
- 4.7. Метод молекулярних орбіталей.
- 4.8. Завдання для самоперевірки.

4.1. Електронегативність атомів

Тільки деякі елементи зустрічаються в природі у вигляді окремих (вільних) атомів: He, Ne, Ar, Xe, Kr. Атоми всіх інших елементів взаємодіють між собою або з атомами інших елементів, утворюючи прості (H_2 , O_2 , N_2 , P_4 , S_8) або складні (H_2O , $NaOH$, H_2SO_4 , $KMnO_4$) речовини, тобто між атомами виникає *хімічний зв'язок*.

В. Коссель і Г. Льюїс, виходячи з того, що зовнішня електронна оболонка благородних газів, за винятком Гелію, складається з восьми електронів, обґрунтували хімічну стабільність благородних газів саме такою електронною конфігурацією їх зовнішнього електронного шару. Вони припустили, що атоми інших елементів прагнуть набути восьмиелектронної конфігурації зовнішнього електронного шару, втрачаючи або приєднуючи електрони під час утворення сполук у ході хімічної реакції (*правило октету*). Атоми декількох легких елементів здатні утворювати сполуки, набуваючи конфігурації Гелію з двома електронами на зовнішньому шарі.

Утворення стійкої конфігурації може відбуватися багатьма способами, тому розрізняють декілька *типів хімічного зв'язку*. Це *йонний*, *ковалентний* (*полярний і неполярний*), *металічний* та *водневий* зв'язки.

Для пояснення, чому виникає той чи інший тип зв'язку, слід користуватися таким поняттям, як *електронегативність*.

Електронегативність — це здатність атомів у сполучі притягувати до себе електронну пару хімічного зв'язку. Електронегативність позначається χ (кси). Це величина умовна, безрозмірна. Її можна розглядати як півсуму величини енергії йонізації атома і його спорідненості до електрона. Існують різні системи визначення електронегативностей атомів. За системою Л. Полінга електронегативність Флуору максимальна і дорівнює 4. По відношенню до неї вираховували електронегативності інших атомів, наприклад:

	F	O	Cl	N	Br	S	C	P	H	Si	Al	Mg	Ca	Na	K
χ	4,0	3,4	3,1	3	2,9	2,	2,5	2,2	2,2	1,9	1,6	1,3	1,0	0,9	0,8

Тип хімічного зв'язку залежить від того, наскільки велика різниця значень електронегативностей атомів елементів, що утворюють сполуку. При різниці електронегативностей $\Delta\chi > 2$ зв'язок між атомами вважається йонним; якщо $\Delta\chi = 0,4\text{--}2,0$ — *полярний* ковалентний зв'язок з частковим йонним характером; при різниці $\Delta\chi < 0,4$ зв'язок вважається ковалентним *неполярним*.

4.2. Йонний зв'язок

При взаємодії двох атомів з різними електронегативностями один з них віддає, а другий приймає електрони; при цьому перший атом перетворюється в позитивний йон, а другий — в негативний. Взаємна електростатична взаємодія цих йонів приводить до утворення стійкої сполуки.

Хімічний зв'язок між йонами, спричинений електростатичним притяганням, називається електровалентним, або йонним, зв'язком.

Він реалізується в сполуках типових металів (Na, Ca, Mg, Ba) з типовими неметалами (O, S, галогени). Проте, слід розуміти, що навіть в оксидах, сульфідах металів йонний зв'язок повністю, не реалізується.

Йони можна уявити як заряджені кульки, силові поля яких рівномірно розподіляються у всіх напрямках у просторі. Тому йонний зв'язок характеризується *ненаправленістю*. Зрозуміло, що взаємодія двох протилежно заряджених йонів (наприклад, Na^+ і Cl^-) не може привести до взаємної компенсації їх полів. Через це

вони здатні притягувати йони протилежного знаку і в інших напрямках: йонний зв'язок характеризується *ненасичуваністю*.

У звичайних умовах йонні сполуки являють собою кристалічні сполуки з високими температурами плавлення і кипіння. Для йонних сполук поняття простих двохатомних молекул типу NaCl або CsF втрачає зміст. Кожний кристал натрій хлориду складається з величезної кількості йонів $(\text{Na}^+ \text{Cl}^-)_n$ і являє собою *йонний асоціат*. Молекули NaCl можуть існувати тільки в газовій фазі в умовах високих температур.

4.3. Ковалентний зв'язок

Механізм утворення ковалентного зв'язку розглянемо на прикладі утворення молекули водню: $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$; $Q = 436 \text{ кДж/моль}$.

Під час зближення атомів до певної відстані відбувається часткове перекривання їх електронних хмар (рис. 3.1).

В результаті цього між центрами обох ядер виникає молекулярна двохелектронна хмара, що має максимальну електронну густину в просторі між ядрами; збільшення ж густини негативного заряду сприяє швидкому зростанню сил притягання між ядрами і молекулярною хмарою.

Отже, ковалентний зв'язок утворюється в результаті перекривання електронних хмар атомів, що супроводжується виділенням енергії. Якщо в атомів Гідрогену, що зблизилися до стикання, відстань між ядрами становить 0,106 нм (нанометрів), то після перекривання електронних хмар (утворення молекули H_2) ця відстань становить 0,074 нм. Звичайно, найбільше перекривання електронних хмар здійснюється вздовж лінії, що сполучає ядра двох атомів. Хімічний зв'язок тим міцніший, чим більше перекривання електронних хмар. В результаті виникнення хімічного зв'язку між атомами Гідрогену кожен з них досягає електронної конфігурації атома благородного газу гелію.

Хімічний зв'язок, що здійснюється електронними парами, називають ковалентним. Це двохелектронний і двоцентровий (утримує двоє ядер) зв'язок.

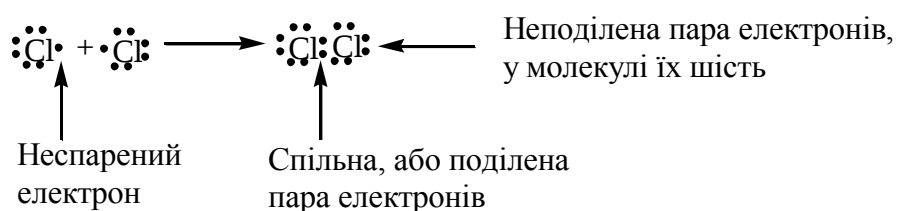
Розрізняють два види ковалентного зв'язку.

Неполярний ковалентний зв'язок — виникає між атомами з однаковою електронегативністю (H_2 , F_2 , N_2 , O_2).

Полярний ковалентний зв'язок — виникає між атомами з різною електронегативністю; спільна електронна пара зміщується до більш електронегативного атома (HCl , H_2O , NH_3 , H_2CO_3 , CH_3OH). Це найбільш поширений тип хімічного зв'язку.

Атоми, між якими виникають ковалентні зв'язки, характеризуються утворенням певного числа зв'язків. Це число називається *валентністю*. В межах електронної теорії ковалентного зв'язку **валентність атома визначається числом його неспарених електронів в основному або збудженому стані, які беруть участь в утворенні спільних електронних пар з електронами інших атомів.**

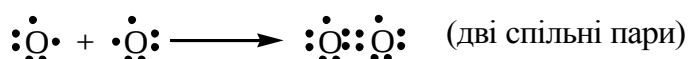
Розглянемо утворення зв'язку в молекулі Хлору. Атом Хлору має сім валентних електронів: $3s^2 3p^5$. Шість електронів будуть спарені (три неподілені пари) та один неспарений. Хлор в основному стані одновалентний. При узагальненні двох неспарених електронів атомів Хлору утворюється спільна електронна пара:



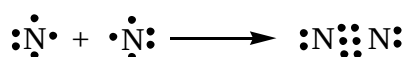
Якщо між атомами виник один ковалентний зв'язок (одна спільна електронна пара), він називається *одинарним*; якщо більше, то кратним: *подвійним* (дві спільні електронні пари), *потрійним* (три спільні електронні пари).

Одинарний зв'язок зображується однією рисою (штрихом), подвійний — двома, потрійний — трьома. Риска між двома атомами означає, що в них пара електронів узагальнена, внаслідок чого й утворився хімічний зв'язок.

В молекулі O_2 зв'язок подвійний:



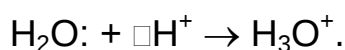
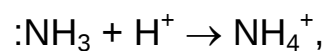
В молекулі азоту атоми мають три спільні пари:



Кратність зв'язку обумовлена утворенням σ - і π -зв'язків. Якщо орбіталі перекриваються по лінії, що з'єднує центри двох атомів, тобто по осі зв'язку, такий ковалентний зв'язок називають σ - зв'язком. Одинарний зв'язок — це завжди σ - зв'язок. Так, у молекулах H_2O , Cl_2 , H_2 , CH_4 , NH_3 , атоми зв'язані σ -зв'язком.

Утворення π -зв'язку відбувається за рахунок перекривання електронних хмар в двох областях, які є симетричними відносно площини, що проходить через σ - зв'язок. При утворенні π - зв'язку орбіталі перекриваються менше, ніж при утворенні σ -зв'язку. Тому π - зв'язок слабкіший, ніж σ -зв'язок. Подвійний зв'язок складається з одного σ - і одного π - зв'язку ($\text{H}_2\text{C} \overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}} \text{CH}_2$), потрійний — з одного σ - і двох π - зв'язків (N_2).

Ковалентний зв'язок виникає не тільки за рахунок перекривання одноелектронних хмар — це *обмінний* механізм утворення ковалентного зв'язку. Можливий також інший механізм його утворення — *донорно-акцепторний*. За цим способом один з атомів (*донор*) надає неподілену електронну пару, а другий атом (*акцептор*) представляє вакантну атомну орбіталь. Так утворюються, наприклад, йон амонію (NH_4^+), гідроксонію (H_3O^+) тощо:



Всі чотири зв'язки N-H в катіоні амонію рівноцінні (мають однакову довжину і енергію), хоча три з них утворилися за обмінним механізмом, а четвертий — за донорно-акцепторним.

4.4. Властивості ковалентного зв'язку

Всі типи хімічного зв'язку характеризуються такими величинами: енергія зв'язку і довжина зв'язку. Крім того, ковалентний зв'язок має ще такі властивості, як насичуваність і напрямленість у просторі.

Довжина зв'язку — це між'ядерна відстань. Хімічний зв'язок тим міцніший, чим менша його довжина. Однак мірою міцності зв'язку є його енергія.

Енергія зв'язку визначається кількістю енергії, яка необхідна для того, щоб розірвати зв'язок. Вона вимірюється в кілоджоулях, віднесених до 1 моль речовини. Так, згідно з дослідними даними, довжини зв'язку молекул H_2 , Cl_2 і N_2 відповідно становлять 0,074, 0,198 і 0,109 нм, а енергія зв'язку відповідно дорівнює 436, 242 і

946 кДж/моль. Зі збільшенням кратності зв'язку енергія зв'язку збільшується, а його довжина зменшується.

Насичуваність ковалентного зв'язку — це здатність атома утворювати певну (обмежену) кількість ковалентних зв'язків, що обумовлено їх валентними можливостями. Це залежить від таких факторів: кількості валентних атомних орбіталей; кількості неспарених електронів; розмірів атома.

Так, елементи II періоду B, C, N можуть утворювати максимум чотири ковалентних зв'язки (BF_4^- , CH_4 , NH_4^+) тому що в них є чотири валентні орбіталі, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

Атоми III періоду Al, Si, P, S, Cl можуть утворювати більше (теоретично дев'ять зв'язків: $3s$, три $-3p$, і п'ять $-3d$). Практично вони найчастіше утворюють шість ковалентних зв'язків. (AlF_6^{3-} , SiF_6^{2-} , PF_6^- , SF_6). Слід враховувати і просторовий фактор (розміри атомів).

Напрявленість ковалентного зв'язку зумовлює просторову структуру молекул, тобто їх геометрію (форму). Розглянемо це на прикладі утворення молекул HCl, H_2O і NH_3 .

Відомо, що ковалентний зв'язок виникає в напрямку максимального перекривання електронних орбіталей атомів. Під час утворення молекул HCl відбувається перекривання s -орбіталі атома Гідрогену з p -орбіталлю атома Хлору. Молекули такого типу мають гантелеподібну форму.

На зовнішньому рівні атома Оксигену є два неспарених електрони. Орбіталі їх взаємно перпендикулярні, тобто розміщені одна відносно одної під кутом 90° . Під час утворення молекули води орбіталі кожного p -електрона атома Оксигену перекривається з орбіталлю s -електрона атома Гідрогену вздовж лінії осей координат.

Хімічні зв'язки в цьому випадку повинні бути направлені під кутом 90° . Експериментально знайдено, що кут між зв'язками в молекулі води H—O—H дорівнює $104,5^\circ$.

Отже, атом Оксигену з двома неспареними (валентними) p -електронами утворює з атомом Гідрогену молекулу води, яка має кутову форму. Очевидно,

молекули такої самої форми повинні утворювати з Гідрогеном аналоги Оксигену — Сульфур, Селен, Телур.

В утворенні молекули NH_3 беруть участь три неспарених p -електрони атома Нітрогену, електронні орбіталі яких також взаємно перпендикулярні, і s -електрони трьох атомів Гідрогену. Зв'язки розміщуються вздовж трьох осей p -орбіталей.

Молекула має форму правильної піраміди: в кутах трикутника розміщені атоми Гідрогену, у вершині піраміди — атом Нітрогену. Кут між зв'язками H—N—H дорівнює $107,3^\circ$. Молекули такої самої форми (але з іншою величиною кута) утворюють з Гідрогеном аналоги Нітрогену — Фосфор, Арсен, Стилбій.

Досить часто хімічний зв'язок утворюється електронами, що належать різним орбіталям. Здавалося б, що й зв'язки у молекулі в цьому випадку повинні бути нерівноцінні. Однак досвід показує, що вони рівноцінні. Це явище пояснюється уявленням про *гібридизацію* атомних орбіталей. Розглянемо це на прикладі утворення молекули BF_3 . Утворення цієї молекули можна уявити як взаємодію атома Бору у збудженому стані ($1s^2 2s^1 2p^2$) і трьох атомів Флуору ($1s^2 2s^2 2p^5$). В атомі Бору три неспарені електрони знаходяться на $2s$ і $2p$ -валентних орбіталях, в атомі Флуору один неспарений електрон перебувають на p -орбіталі. Отже, при утворенні трьох хімічних зв'язків B—F повинні перекриватися $2s$ і $2p$ -орбіталі Бору з $2p$ -орбіталями Флуору. Хоча $2s$ і $2p$ -орбіталі Бору мають різну енергію і напрямленість і повинні давати різні за енергією зв'язки, проте як показали дослідження, всі три зв'язки абсолютно рівноцінні, тобто мають однакову енергію і довжину.

Цей факт вперше пояснив американський хімік Л. Полінг. Маючи відносно близьке значення енергії, $2s$ - і $2p$ -електрони можуть взаємодіяти між собою при утворенні хімічних зв'язків, при цьому виникають нові рівноцінні електронні хмари.

Гібридизацією називають процес вирівнювання орбіталей за формою та енергією.

При sp -гібридизації гібридизуються (взаємодіють) s - і p -орбіталі з утворенням двох sp -гібридних орбіталей, які мають певну форму (характерний розподіл

електронної густини) і напрям у просторі (валентний кут = 180°). Молекула має лінійну будову, наприклад: BeF_2 , BeCl_2 , C_2H_2 .

При sp^2 -гібридизації гібридизуються одна s - і дві p -орбіталі, утворюючи три sp^2 -гібридні атомні орбіталі, які будуть розташовані в одній площині під кутом 120° . Молекула має форму рівностороннього трикутника; приклади молекул: BF_3 , SO_3 , C_2H_4 .

При sp^3 -гібридизації взаємодіють одна s - і три p -орбіталі, утворюючи чотири sp^3 -гібридні атомні орбіталі, які в просторі розташовуються в напрямку вершин правильного тетраєдра (валентний кут $109,5^\circ$). Прикладами можуть бути молекули та іони типу CH_4 , NH_4^+ , SO_4^{2-} . *Гібридизацією орбіталей пояснюється також той факт, що валентні кути зв'язків у молекулах води й аміаку більше 90° і наближаються до тетраєдра.*

4.5. Металічний зв'язок

Висока теплова і електрична провідність металів приводить до висновку, що валентні електрони атомів металів здатні відносно вільно рухатися всередині кристалічної решітки металу.

Зв'язок, який утворюється внаслідок взаємодії відносно вільних електронів з йонами металів, що розміщуються в вузлах кристалічної решітки, називають металічним зв'язком. Цей тип зв'язку характерний для простих речовин – металів (К, Na, Cu, Fe, Au тощо).

Металічний зв'язок характерний для металів у твердому і рідкому станах. Це властивість агрегатів атомів, розміщених в безпосередній близькості один від одного. Однак у пароподібному стані атоми металів сполучені між собою ковалентними зв'язками. Пара металів складається з окремих молекул. Міцність зв'язку в кристалі більша, ніж у молекулі металу, а тому процес утворення металічного кристалу відбувається з виділенням енергії.

Металічний зв'язок дещо подібний до ковалентного, оскільки і в його основі лежить узагальнення валентних електронів. Однак електрони, які здійснюють ковалентний зв'язок, належать лише двом сусіднім атомам і міцно з ними зв'язані. Електрони ж, які здійснюють металічний зв'язок, вільно переміщуються по всьому

кристалу і належать усім його атомам. Металічний зв'язок відрізняється від ковалентного і за міцністю. Його енергія в 3–4 рази менша за енергію ковалентного зв'язку.

4.6. Водневий зв'язок

Зв'язок, що утворюється між атомами Гідрогену однієї молекули і атомом електронегативного елемента (F, Cl, N) іншої молекули, називають водневим. Він реалізується в таких речовинах, як H_2O , HF , NH_3 , спиртах $\text{R} - \text{OH}$, кислотах ($\text{R} - \text{COOH}$) і т.д. Водневий зв'язок позначається крапками між атомами:



Цей зв'язок значно слабкіший за інші типи зв'язку. Наявність водневого зв'язку приводить до асоціації (агрегування) молекул, що в свою чергу проявляється в аномальних властивостях (висока температура кипіння, велика в'язкість) таких речовин як, вода, аміак, спирти, кислоти тощо. Щоб зрозуміти це, слід проаналізувати фізико-хімічні дані ряду речовин:

	NH_3	PH_3	H_2	H_2	HF	HC	HJ	$\text{CH}_3\text{O-CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	HCOOCH_3	CH_3COOH
M_r	17	34	18	34	20	36,	280	46	46	60	60
$t^\circ\text{C}$	-33	-88	100	-61	19	-85	-35	-24	78,8	54,3	118

Чим більша молекулярна маса, тим вищою повинна бути температура кипіння. Але NH_3 , H_2O , HF , етанол, оцтова кислота мають аномально високі температури кипіння порівняно з їх аналогами. Причиною цього є міжмолекулярний водневий зв'язок, який приводить до утворення асоціатів $(\text{H}_2\text{O})_n$, H_2F_2 , та ін.

Водневі зв'язки відіграють надзвичайно важливу роль у процесах, що відбуваються у живих організмах. Завдяки цим зв'язкам молекули нуклеїнових кислот (ДНК, РНК) і білків утворюють просторові спіралі, за допомогою яких передається генетична інформація.

4.7. Метод молекулярних орбіталей.

В кінці XIX століття Томпсон відкрив частинку H_2^+ - молекулярний йон водню. У частинці відстань між ядрами складала $1,06 \cdot 10^{-8}$ см, а енергія зв'язку – 277 кДж/моль. Оскільки йон H_2^+ має лише один електрон, то зв'язок між атомами Н утворюється за рахунок одного електрона, що заперечує положення метода валентних зв'язків (МВЗ), відповідно якому зв'язок може утворюватися лише парою електронів.

За методом валентних зв'язків стійкими можуть бути молекули, які мають парну кількість електронів, наприклад $\text{H}_2 - 2e$; $\text{N}_2 - 14e$, $\text{Cl}_2 - 34e$. В той же час відомо багато міцних молекул з непарною кількістю електронів, наприклад: $\text{O}_2 - 23e$, $\text{NO} - 15e$, а також вільні радикали: $\text{CH}_3 - 15e$; $\text{NH}_2 - 9e$. МВЗ не зміг також пояснити парамагнетизм молекули кисню. В зв'язку з цим виникла необхідність у новій теорії вивчення хімічного зв'язку і будови молекул – методу молекулярних орбіталей (МО).

Відповідно МО молекула розглядається як єдине ціле, Вона складається з багатоцентрового ядра і електронів всіх атомів, що входять в молекулу. Якщо атом має атомні орбіталі (АО), то молекула – молекулярні орбіталі МО. Для розрахунків молекулярних орбіталей одержав поширення метод лінійних комбінацій атомних орбіталей. При цьому N кількості атомних орбіталей одержують N кількість молекулярних орбіталей, але не всі молекулярні орбіталі рівноцінні за енергією.

Припустимо, що хімічний зв'язок утворюється між двома електронами, які належать атомам А і В. Стан електрона в атомі А описується хвильовою функцією ψ_A , а в атомі В – функцією ψ_B . При зближенні атомів на відстань, яка дорівнює довжині зв'язку між ядрами, обидва електрони будуть в полі з двох ядер. Замість первинних атомних орбіталей виникає молекулярна орбіталь.

Повну хвильову функцію ψ представляють у вигляді суми вкладів від кожної атомної орбіталі окремо. Ця операція називається лінійною комбінацією атомних орбіталей (ЛКАО) і виражається рівнянням:

$$\psi_1 = C_1\psi_A + C_2\psi_B.$$

Де C_1 і C_2 коефіцієнти, при яких можливе визначення відношення вкладів ψ_A і ψ_B в молекулярну орбіталь.

Якщо атоми А і В ідентичні (наприклад H_2 , O_2), то ψ_A і ψ_B вносять рівні вклади в молекулярну орбіталь. Квадрат хвильової функції ψ^2 – характеризує густину електронної хмари і вірогідність знаходження електрона в просторі навколо ядра.

При складанні ψ_A і ψ_B значення функції ψ_1 в просторі між ядрами зростає, а при відніманні навпаки – значення ψ_2 зменшується. Це говорить про те, що при утворенні функції ψ_1 густина електронної хмари зростає. В цьому випадку виникає хімічний зв'язок. Таку молекулярну орбіталь назвали зв'язуючою.

При утворенні M_xO ψ_2 густина електронної хмари в міжядерному просторі і зменшується зосереджується в основному за ядрами, електронні хмари наче відштовхуються від одної і хімічний зв'язок не виникає. Молекулярну орбіталь ψ_2 називають розпушуючою.

Утворення зв'язуючих орбіталей супроводжується виділенням енергії, тому електрони, які заповнюють зв'язуючі орбіталі, мають меншу енергію. Утворення розпушуючих орбіталей потребує більших затрат енергії, тому електрони на розпушуючих орбіталях мають більш високу енергію, ніж у вихідному атомі. Таким чином один енергетичний рівень при утворенні молекули розщеплюється на два: з меншим і більшим запасом енергії. Заповнення МО електронами відбувається за тими ж правилами, що і атомні орбіталі: принципом Паулі, правилами Клечковського і правилом Гунда. Це означає, що в першу чергу заповнюються молекулярні орбіталі зв'язуючі і на кожній з них знаходиться тільки два електрони з протилежно напрямленими спінами. Число зв'язуючих і розпушуючих електронів залежить від їх кількості на атомних орбіталях вихідних атомів.

Стійкість молекули визначається енергетичним балансом всіх зв'язуючих і розпушуючих електронів. Кожна молекулярна орбіталь теж характеризується набором квантових чисел. Особливо важливе значення має магнітне квантове число, яке вказує на ротацію МО в просторі по відношенню до лінії, яка з'єднує ядра атомів в молекулі.

В методі молекулярних орбіталей використовують поняття „кратність зв’язку”, яка вказує максимальну кількість зв’язків для атомів, які утворюють молекулу:

$$\text{Кр. зв'язку} = (\text{Кількість } e^- \cdot \text{МО}_{\text{зв'яз.}} - \text{Кількість } e^- \cdot \text{МО}_{\text{розп.}}) : 2.$$

Наявність неспарених електронів на МО вказує на магнітні властивості молекули. Такі молекули називають парамагнітними, наприклад: O_2 ; діамагнітні молекули не мають неспарених електронів: F_2 , N_2 , CO_2 .

4.8. Завдання для самоперевірки.

1. Які типи хімічного зв’язку існують?
2. Як визначається енергія хімічного зв’язку?
3. Поняття довжини хімічного зв’язку.
4. Як утворюється ковалентний зв’язок?
5. Властивості ковалентного зв’язку.
6. В чому суть метода валентних зв’язків?
7. Які типи гібридизації вам відомі?
8. Які електрони беруть участь у утворенні σ і π зв’язків?
9. В чому суть методу молекулярних орбіталей?
10. Які молекулярні орбіталі називають розпушуючими і зв’язуючими?
11. Що таке кратність хімічного зв’язку?

План лекції

- 5.1. Основні терміни та поняття.
- 5.2. Енергетика хімічних реакцій.
- 5.3. Внутрішня енергія. Ентальпія.
- 5.4. Термохімічні рівняння.
- 5.5. Теплоти утворення хімічних сполук.
- 5.6. Закони термохімії.
- 5.7. Напрямок перебігу хімічних процесів. Енергія та вільна енергія Гіббса.
- 5.8. Завдання для самоперевірки.

5.1. Основні терміни та поняття

Хімічне перетворення, хімічна реакція є головним предметом хімії. Вивчення різноманітних властивостей елементів та молекул дає для хімії по суті допоміжний матеріал, що полегшує вирішення основного завдання, завдання раціонального управління хімічними перетвореннями. Останнє необхідно також і для оптимізації технологічних процесів. Для того, щоб вирішити цю вельми складну задачу, необхідно відповісти на питання: чи принципово можливий хімічний процес за даних умов, в якому напрямку він буде розвиватись та як швидко він буде протікати. На ці питання відповідають такі розділи хімії як хімічна термодинаміка та хімічна кінетика.

Хімічна термодинаміка — це математична модель реальних систем, що дозволяє вирішити питання про принципову можливість та напрям протікання різноманітних хімічних перетворень. Всі процеси в природі ідуть тоді, коли вони енергетично вигідні. Тому в центрі термодинаміки — вивчення різних форм енергії та їх взаємні перетворення.

Хімічна кінетика вивчає швидкість хімічних реакцій, її залежність від різних факторів та механізми хімічних перетворень.

У цих розділах хімії використовуються такі необхідні терміни та поняття.

Фаза — це речовина або сукупність речовин, відокремлених від навколишнього середовища реальною або удаваною поверхнею поділу.

Наприклад, рідка вода (обмежена зверху своєю поверхнею) має одну фазу — рідку. А у воді, обмеженій зверху однією поверхнею, з кригою, що в ній плаває, є дві фази — рідка і тверда.

Одна або більше фаз, які знаходяться за даних відомих умов (P , T , V , m та ін.) утворюють *систему*.

Так рідка вода є однофазною системою, якщо розглянути її лише як обмеженою своєю поверхнею. Якщо розглянути рідку воду разом з водяною парою на її поверхні, то це буде двофазна система.

Компонент — це та частина системи, яку можна виділити в хімічно індивідуальному стані. Наприклад, з системи NaCl-KCl можна виділити дві індивідуальні речовини: натрій хлорид і калій хлорид. Отже це двокомпонентна система.

В хімії під системою часто розуміють хімічну реакцію (як сукупність речовин, що реагують, та продуктів реакції), яка протікає в певному просторі.

Якщо між частинками системи не існує реальних границь поділу, то система є однорідною і називається *гомогенною*. Для *гетерогенних систем* характерним є існування поверхні поділу. Частина гетерогенної системи, що має фізичні границі поділу, називається фазою. Гомогенні системи є однофазними. Приклади таких систем: розчин солі у воді; повітря (суміш газів). Гетерогенні системи містять 2 або більше різних фаз. Приклади: лід у воді; олія у воді. Якщо об'єм та енергія системи постійні, то її називають ізолюваною. Стан системи визначають сукупністю таких параметрів, як об'єм, тиск, температура, концентрація, маса тощо.

5.2. Енергетика хімічних реакцій

Світ являє собою матерію, яка існує в нескінченному різноманітті форм, що безперервно перетворюються одна в одну. Основною невід'ємною властивістю матерії є рух. Енергія є характеристикою цього руху, як з кількісною, так і з якісного боку, тобто його мірою. Поняття про енергію як про здатність виконувати певну роботу виникло в механіці ще в XVIII ст. Було встановлено, що взаємодія між тілами проявляється в обміні рухом, тобто енергією. В залежності від виду руху матерії енергія приймає різні форми. Під час хімічних реакцій відбувається перебудова електронних структур атомів, іонів і молекул, яка призводить до

виділення або поглинання теплоти, світла, електричного струму та інших форм енергії. Так, згорання багатьох речовин (вуглецю, сірки, заліза тощо) відбувається з виділенням теплоти і світла, розкладання більшості оксидів і солей (HgO , MnO_2 , CaCO_3) — з поглинанням теплоти. Під час роботи гальванічного елемента енергія хімічної реакції перетворюється в електричну і, навпаки, під час електролізу за рахунок електричного струму можна здійснити реакцію розкладання, наприклад, води на кисень і водень. У деяких реакціях хімічна енергія перетворюється в механічну, наприклад під час вибуху артилерійського снаряда. При інших хімічних перетвореннях відбувається одночасне виділення енергії в різних формах.

Отже, всі хімічні реакції супроводжуються перетворенням хімічної енергії в інші форми енергії.

Найважливіші для хімії форми обміну енергії — тепло (теплова енергія) та робота.

Тепло — це невпорядкована форма передачі енергії. Це кількісна міра невпорядкованого хаотичного руху часток, які утворили дану систему (молекул, атомів, електронів тощо). При цьому в процесі самодовільного обміну енергією частина енергії тіла з вищою температурою передається у формі тепла до тіл з нижчою температурою.

Робота, навпаки, є впорядкованою формою передачі енергії. Це кількісна міра впорядкованого руху або переміщення часток в деякому напруженому силовому полі. Наприклад, робота (A) розширення системи від об'єму V_1 до об'єму V_2 під дією постійного тиску p дорівнює:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V.$$

Перетворення однієї форми енергії в іншу завжди відбувається в строго еквівалентних співвідношеннях. Це доведено всім багатовіковим досвідом людства і відомо як перший закон термодинаміки (закон збереження енергії). Згідно з цим законом, кількість тепла (Q), надана системі, витрачається на зміну внутрішньої енергії системи (ΔU) та виконання системою роботи (A) проти зовнішніх сил (зовнішній тиск, електричне поле тощо):

$$Q = \Delta U + A.$$

Оскільки між різними видами енергії існує певна еквівалентність, для кількісного зіставлення енергетичних ефектів їх перераховують на теплові одиниці (джоулі) і складають. Сумарну кількість енергії, що виділяється або поглинається при проходженні хімічного перетворення, називають тепловим ефектом реакції. Тепловий ефект реакції відносять до певного числа молів реагуючих речовин або продуктів реакції, а саме до кількості, зазначеної в рівнянні реакції, за певних відомих умов.

Енергетичні ефекти реакцій вивчає розділ хімічної термодинаміки, що має назву *термохімія*.

У термохімії розрізняють два типи хімічних реакцій: екзотермічні та ендотермічні. Реакції, що супроводжуються виділенням енергії (тепла), називаються екзотермічними. А реакції, що супроводжуються поглинанням тепла — ендотермічними. В екзотермічних реакціях система втрачає тепло, тому для них $Q < 0$. Навпаки, в ендотермічних реакціях система поглинає тепло, отже для цих реакцій $Q > 0$.

Хімічні реакції можуть відбуватися при сталому тиску, наприклад у відкритій колбі, або при сталому об'ємі (у закритій колбі або автоклаві). Відповідно процеси, які відбуваються при сталому тиску, називають ізобарними, а ті, які відбуваються при сталому об'ємі, — ізохорними. Для ізобарного процесу тепловий ефект позначається як Q_p (при $p = \text{const}$), а для ізохорного як Q_v ($V = \text{const}$).

Досі хімічні перетворення характеризувались такими параметрами як температура, тиск, об'єм, маса. В термодинаміці стан системи і енергетичні зміни, що в ній відбуваються, характеризуються так званими термодинамічними функціями або функціями стану системи. Це внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S та вільна енергія G . Відмінність цих параметрів від попередніх в тому, що вони залежать тільки від початкового та кінцевого стану системи і не залежить від шляху переходу. Розглянемо детальніше ці термодинамічні функції.

5.3. Внутрішня енергія. Ентальпія.

Розглянемо реакцію сполучення кисню і сірки. Виділення тепла під час цієї реакції свідчить про те, що ці прості речовини містять певний запас енергії у прихованому вигляді. Це так звана внутрішня енергія (U). Вона вивільняється під

час хімічних реакцій і її звільнення відбувається з перетворенням в інші форми. Так внутрішня енергія сірки та кисню при утворенні сіркового газу виділяється у вигляді тепла і світла. Але це не означає, що у SO_2 зовсім немає енергії, бо сірковий газ у свою чергу взаємодіє з різними речовинами і при цьому виділяється тепло (наприклад, при утворенні H_2SO_3 із SO_2 і H_2O). Отже, не можна вичерпати всю внутрішню енергію і практично не можна встановити, скільки її є. Можна говорити лише про її зміну (ΔU).

Таким чином **внутрішня енергія** — це повна енергія системи за винятком потенціальної енергії, що зумовлює положення системи в просторі, а також кінетичної енергії руху системи як цілого. Внутрішня енергія складається з енергії руху молекул, енергії міжмолекулярного зв'язку, енергії руху атомів у молекулах тощо.

Різні системи по-різному здатні обмінюватись енергією.

Під час ізохорного процесу, коли система не виконує зовнішньої роботи, пов'язаною із зміною об'єму, вся теплота, що виділяється або поглинається, призводить до зміни внутрішньої енергії.

$Q_v = \Delta U + p\Delta V$, оскільки $\Delta V=0$, то $A=p\Delta V=0$, тому

$$Q_v = \Delta U$$

Під час ізобарного процесу, крім зміни внутрішньої енергії ΔU в системі за рахунок зміни об'єму, виконується певна робота, яка дорівнює добутку $p\Delta V$. Отже для ізобарного процесу тепловий ефект реакції дорівнює:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V,$$

звідки

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Суму $U + pV$, що стоїть в дужках позначають буквою H і називають ентальпією (від грецького ентальпіо – нагріватись).

Тоді матимемо:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

В екзотермічних реакціях система втрачає тепло, тому значення ΔH повинно бути від'ємним, тобто ентальпія зменшується.

В ендотермічних реакціях система поглинає тепло, тому величина ΔH повинна бути додатня, тобто ентальпія зменшується.

Отже, при ізохорному процесі тепловий ефект реакції дорівнює зміні внутрішньої енергії, а при ізобарному – зміні ентальпії системи ΔH .

Іншими словами під час ізохорного процесу теплова енергія виділяється або поглинається виключно за рахунок зміни внутрішньої енергії, а при ізобарному процесі не тільки за рахунок зміни внутрішньої енергії, а також і за рахунок роботи по зміні об'єму системи. Це є відображенням одного з основних принципів термодинаміки, а саме першого закону термодинаміки.

Оскільки легше досліджувати процеси при сталому тиску і переважна більшість хімічних реакцій відбувається саме у таких умовах, то найбільш типовим для лабораторних та промислових умов є ізобарний процес. тому надалі йдеться саме про нього і для характеристики енергетичних ефектів застосовується зміна ентальпії ΔH .

Таким чином, між внутрішньою енергією та ентальпією є зв'язок:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Якщо в реакції приймають участь тільки тверді тіла та рідини, то зміна об'єму невелика і добуток $p\Delta V$ дуже малий порівняно з величиною теплового ефекту.

Якщо ж в реакції приймають участь гази, число молів ν яких при її протіканні змінюється на $\Delta \nu$, то з рівняння

$$pV = \nu RT \text{ витікає, що}$$

$$A = p\Delta V = \Delta \nu RT.$$

Звідси для газових реакцій

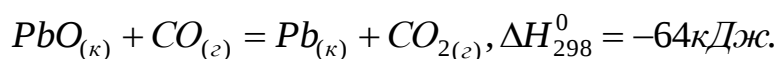
$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT.$$

5.4. Термохімічні рівняння

Тепловий ефект залежить не тільки від природи речовин, що вступають в реакцію, а також від умов протікання реакції. Тому теплові ефекти різних процесів порівнюють за однакових умов. Ці умови ($p = 101,3 \text{ кПа}$, $T = 298 \text{ К}$) називають

стандартними, а тепловий ефект процесу, виміряний за цих умов називають стандартним тепловим ефектом і позначають як ΔH_{298}^0 . Знак “мінус” перед зміною ентальпії означає виділення теплоти, а знак “плюс” — поглинання теплоти системою. Рівняння хімічних реакцій, в яких одночасно з хімічними символами зазначений також тепловий ефект реакції, називаються термохімічними. Оскільки ентальпія залежить від стану речовин, то в термохімічних рівняннях позначають також їх стан: г – газ, р – рідина, т – тверде тіло, к – кристал тощо.

Термохімічні рівняння складаються так само, як і звичайні хімічні рівняння, проте числами перед сполуками позначають не кількість молекул, а кількість молів речовини. тобто ΔH_{298}^0 відносять до певної кількості речовин. Тепловий ефект ΔH_{298}^0 пишуть у рівнянні окремо, після коми. наприклад, рівняння



свідчить про те, що при утворенні одного молю Pb (кристалічного) і CO₂ (газоподібного) виділилось 64 кДж енергії, тобто реакція екзотермічна.

Термохімічні рівняння подібно до алгебраїчних можна додавати й віднімати. множити або ділити члени рівняння на одне і те саме число. При перенесенні окремих членів з однієї частини рівняння у другу змінюються знаки, що стоять біля цих членів. Термохімічні рівняння полегшують різні розрахунки.

5.5. Теплоти утворення хімічних сполук

Дуже важливою термодинамічною характеристикою речовин є її стандартна теплота утворення (стандартне теплоутворення або стандартна ентальпія утворення).

Тепловий ефект реакції утворення одного моля будь-якої сполуки з простих речовин називають теплотою (ентальпією) утворення. Теплоти утворення простих речовин вважають такими, що дорівнюють нулю. Якщо речовина існує в кількох алотропних видозмінах, то за нуль приймають теплоту утворення модифікації, стійкої за стандартних умов (графіт, білий фосфор, ромбічна сірка тощо). Для інших модифікацій простих речовин теплоти утворення простих речовин відрізняються від нуля і мають назву теплот поліморфних перетворень. Теплоти утворення сполук,

виміряні за стандартних умов, називають стандартними і позначають $\Delta H_{\text{утв.298}}^0$.

Стандартні теплоти утворення деяких речовин наведені в таблиці.

Таблиця

Стандартні теплоти утворення ($\Delta H_{\text{утв.298}}^0$) деяких речовин

Речовина	$\Delta H_{\text{утв.298}}^0$, кДж/моль	Речовина	$\Delta H_{\text{утв.298}}^0$, кДж/моль
Al _(к)	0	Cl _{2(г)}	0
Al ₂ O _{3(к)}	-1675,0	Cr _(к)	0
Al ₂ (SO ₄) ₃	-3435,0	Cr ₂ O _{3(к)}	-1440,6
C _(графіт)	0	CuO _(к)	-162,0
CCl _{4(ж)}	-135,4	FeO _(к)	-264,8
CH _{4(г)}	-74,9	Fe ₂ O _{3(к)}	-822,2
C ₂ H _{2(г)}	226,8	Fe ₃ O _{4(к)}	-1117,1
C ₂ H _{4(г)}	52,3	H _{2(г)}	0
C ₂ H _{6(г)}	89,7	HBr _(г)	-36,0
C ₆ H _{6(ж)}	82,9	HCl _(г)	-92,0
CO _(г)	-110,5	HF _(г)	-268,0
CO _{2(г)}	-393,6	HJ _(г)	+25,9
CaCO _{3(к)}	-1207,0	H ₂ O _(г)	-241,8
CaO _(к)	-635,7	H ₂ O _(р)	-285,8
		H ₂ O _(к)	-291,8

5.6. Закони термохімії

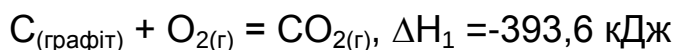
Розрахунки теплових ефектів хімічних процесів або ентальпій утворення проводять на основі законів термохімії. Їх два.

Перший був сформульований в 1784 р. А. Лавуаз'є і П. Лапласом. За цим законом кількість тепла, яке поглинається при розкладі будь-якої речовини на її складові елементи, дорівнює кількості тепла, що виділяється при утворенні цієї ж речовини з тих же елементів.

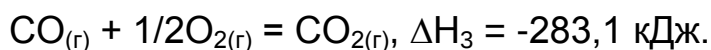
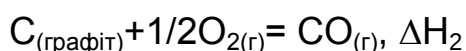
Другий закон термохімії сформульований в 1840 р. Г. Гессом і носить його ім'я: тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового і кінцевого станів реагуючих речовин та продуктів реакції але не залежить від її проміжних стадій. Закон Гесса є частковим виразом закону збереження енергії стосовно до хімічних реакцій.

Цей закон можна пояснити так: коли система один раз переходить з початкового стану в кінцевий безпосередньо, а вдруге — через деякий ряд проміжних стадій, то тепловий ефект безпосереднього перетворення дорівнює сумі теплових ефектів окремих проміжних реакцій.

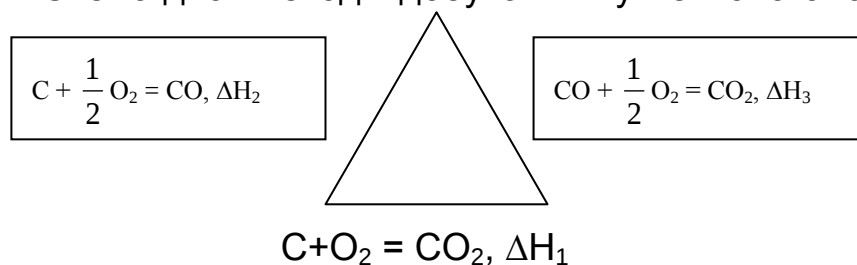
Розглянемо закон Гесса на конкретному прикладі. так добування оксиду вуглецю (IV) здійснюється двома різними способами: при безпосередній взаємодії простих речовин за рівнянням:



або через проміжну стадію утворення CO і дальшого його згоряння за рівнянням:



Мал. Схема двох методів добування вуглекислого газу



Відповідно до закону Гесса, тепловий ефект утворення CO₂ з простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO₂ через проміжну стадію CO:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

У розглянутій схемі можна експериментально визначити теплові ефекти ΔH₁ і ΔH₃, а тепловий ефект ΔH₂ виміряти неможливо, оскільки згоряння графіту до CO здійснюється дуже важко. Тому величину ΔH₂ можна розрахувати:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,6 \text{ кДж} - (-283,1 \text{ кДж}) = -110,5 \text{ кДж.}$$

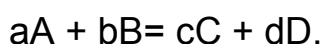
Закон Гесса використовується для обчислення теплових ефектів реакцій, значення яких експериментально визначити неможливо. Із закону Гесса випливає висновок, що тепловий ефект оберненої реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції з протилежним знаком:

$$\Delta H_{\text{пр.}} = -\Delta H_{\text{обер.}}$$

Інший важливий наслідок із закону Гесса дозволяє, знаючи стандартні теплоти утворення речовин, що приймають участь в хімічній реакції, розрахувати тепловий ефект будь-якої хімічної реакції. Відповідно до нього, тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот утворення продуктів реакції мінус сума теплот утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реакції:

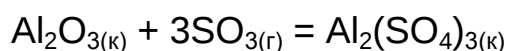
$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum n_{\text{прод.}} \Delta H_{\text{утвор.прод.}} - \sum n_{\text{вих.реч.}} \Delta H_{\text{утвор.вих.реч.}}$$

або для реакції



$$\Delta H_{\text{х.р.}} = (d\Delta H_{\text{утвор. D}} + c\Delta H_{\text{утвор. C}}) - (a\Delta H_{\text{утвор. A}} + b\Delta H_{\text{утвор. B}}).$$

Знайдемо $\Delta H_{\text{х.р.}}$ для взаємодії:



якщо стандартні ентальпії утворення реагуючих речовин такі:

$$\Delta H_{\text{утв. 298}}^0(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(\text{к})} = -1675.0 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{\text{утв. 298}}^0(\text{SO}_3)_{(\text{г})} = -395.8 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{\text{утв. 298}}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)_{(\text{к})} = -3435.0 \text{ кДж / моль}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х.р.}} &= \Delta H_{\text{утв. 298}}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)_{(\text{к})} - [\Delta H_{\text{утв. 298}}^0(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(\text{к})} + 3\Delta H_{\text{утв. 298}}^0(\text{SO}_3)_{(\text{г})}] = \\ &= -3435,0 - [-1675,0 - 3(-395,8)] = -572,6 \text{ кДж / моль.} \end{aligned}$$

Наступний наслідок із закону Гесса: тепловий ефект реакції горіння дорівнює сумі

$$\Delta H_{\text{гор.}}^0 = \sum \Delta H_{\text{сгор. 298}}^0 \text{прод.} - \sum \Delta H_{\text{сгор. 298}}^0 \text{вих. реч.}$$

Під теплотою згорання розуміють тепловий ефект згорання 1 моль речовини до $\text{CO}_{2(\text{г})}$ та $\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}$; для інших елементів вказуються продукти окиснення. Чим вища якість палива, тим більше його тепло згорання. Теплота згорання, виміряна за

стандартних умов називається стандартною теплотою згоряння або ентальпією $\Delta H_{\text{сгор}}^0$ ці значення наводяться в спеціальних довідниках.

5.7. Напрямок перебігу хімічних процесів. Ентропія та вільна енергія Гіббса.

Багато хімічних реакцій протікають самодовільно, тобто без будь-якого зовнішнього впливу (без надання енергії зовні). Але існують реакції, що без зовнішньої енергетичної дії не протікають. Наприклад, щоб розкласти вапняк CaCO_3 потрібно постійно його нагрівати. Такі реакції називаються не самодовільними або вимушеними. Для будь-якої системи перехід з одного стану в інший в одному напрямку буде самодовільним, а в протилежному вимушеним. Питання про те, в якому напрямку процес буде протікати самодовільно є одним з ключових в хімії, особливо в її прикладних галузях.

Як відомо, кожна система намагається перейти в стан з найменшим запасом енергії. Тому самодовільний перебіг будь-якого процесу має супроводжуватись зменшенням внутрішньої енергії і ентальпії системи. Отже, від'ємне значення ентальпії деякою мірою вказує на ймовірність перебігу хімічної реакції. Проте для дійсної оцінки можливості перебігу хімічного процесу цього недостатньо.

З механіки відомо, що всі фізичні тіла прагнуть до мінімуму потенційної енергії. Хімічна реакція немислима без зміни взаємного розташування частинок, тобто без зміни їх потенційної енергії. Отже для хімічних процесів також повинна існувати енергетична характеристика, яка відображає прагнення системи до мінімуму потенційної енергії. В хімічній термодинаміці це так звана **вільна енергія**.

Для того, щоб з'ясувати природу цієї енергії розглянемо другий закон термодинаміки. З нього випливає, що будь-яку форму енергії (механічну, електричну тощо) можна повністю перетворити в теплову, але теплову енергію повністю перетворити в інші види енергії неможливо. Таким чином, теплову енергію можна подати і вигляді двох складових:

$$H = E_{\text{(вільна)}} + E_{\text{(зв'язана)}}$$

Якщо процес протікає в ізобарно-ізотермічних умовах ($p = \text{const}$ і $t = \text{const}$), то вільну енергію називають **вільною енергією Гіббса (G)**.

Тоді $H = G + E_{\text{(зв'язана)}}$, або

$$G = H - E_{\text{(зв'язана)}}$$

Зв'язана енергія, тобто енергія, що не перетворюється в інший вид енергії, буде залежати від температури та нової функції стану системи, яка характеризує сутність впорядкованості матерії. Ця функція отримала назву ентропії (S) і є кількісною мірою неупорядкованої системи.

У природі всі процеси відбуваються так, що при цьому система переходить з більш упорядкованого в менш упорядкований стан. Наприклад, якщо з'єднати наповнену газом посудину з вакуумною посудиною, то через певний час газ рівномірно заповнить обидві посудини. При цьому система з більш упорядкованим станом переходить у менш упорядкований. Зворотній перехід системи, тобто в упорядкований стан, менш імовірний. Отже, для оцінки можливості перебігу процесу певне значення матиме фактор імовірності.

Ентропія пов'язана з термодинамічною імовірністю реалізації даного стану системи рівнянням:

$$S = k \ln W,$$

де k – константа Больцмана, W – термодинамічна імовірність, або число можливих мікростанів, які можуть реалізуватись для даного макростану системи.

Ентропію S відносять до певної кількості речовини так само, як і ентальпію.

Перехід системи з більш впорядкованого в менш упорядкований стан супроводиться збільшенням ентропії. Чим більша ентропія, тим більш впорядкована система. Рівноважний стан характеризується максимальною неупорядкованістю і найбільшим значенням ентропії.

Зрозуміло, що ентропія зростає при перетворенні твердих речовин у рідину, рідини в газ, а також при розчиненні речовин. У всіх цих випадках спостерігається зменшення порядку в розташуванні часток системи. Навпаки, при конденсації, кристалізації ентропія речовин зменшується. Для даного агрегатного стану системи ентропія тим більше, чим більше часток містить система.

Оскільки при абсолютному нулі упорядкованість в кристалічних речовинах є максимальною ($W=1$), а ентропія досягає мінімального значення ($S=0$), то можна знайти абсолютне значення ентропії різних речовин за будь-яких умов. Ці значення

наведені в таблиці термодинамічних констант, вони відносяться до 1 моль речовини за стандартних умов. Із співвідношення Больцмана бачимо, що розмірність ентропії Дж(моль.к) і для стандартних умов вона позначається як S^0_{298} . Проте при перетвореннях різного типу важливо знати не абсолютне значення ентропії, а її зміну ΔS , яка і характеризуватиме можливість перебігу процесу. Додатне значення ΔS вказує на самодовільний перебіг процесу в системі, а від'ємне ΔS — на те, що процес може відбуватися лише при затраті певної кількості енергії.

Для хімічної реакції за стандартних умов

$$\Delta S^0_{298} = \sum n_{\text{прод}} \cdot S^0_{\text{утв.прод}} - \sum n_{\text{вихреч.}} \cdot S^0_{\text{утв.вихреч.}}$$

де $S^0_{\text{утв.прод}}$ і $S^0_{\text{утв.вихреч.}}$ — стандартні ентропії утворення продуктів реакції і вихідних речовин, а $n_{\text{прод.}}$ і $n_{\text{вихреч.}}$ — відповідно кількості молів реагуючих речовин, які беруть участь в реакціях.

З розглянутого видно, що на перебіг хімічного процесу можуть впливати два фактори: ентальпійний і ентропійний. Самодовільному перебігу процесу сприяє зменшення ентальпії системи, тобто від'ємне значення ΔH . Для хімічних перетворень це, як правило, означає утворення більш складних частинок, з менш складних. З іншого боку самодовільний перебіг процесу характеризується збільшенням ентропії, або додатнім значенням ΔS . Це свідчить про тенденцію частинок до подрібнення. Як видно, ентропійний і ентальпійний фактор діють в протилежних напрямках. Функція яка їх зв'язує, це вільна енергія Гіббса (G).

З урахуванням введеної функції S, рівняння

$$G = H - E_{\text{(зв'язана)}}$$

набуває вигляду:

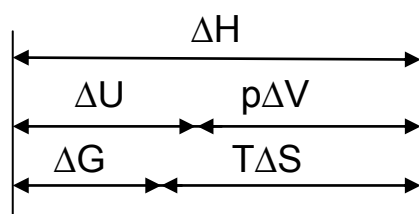
$$G = H - TS$$

або для зміни їх функцій:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Останній математичний вираз є відображенням одночасно I і II законів термодинаміки.

Співвідношення термодинамічних функцій показано на схемі:



Вільна енергія G є частиною загального запасу енергії в системі, яка може бути перетворено в корисну роботу за даних умов. Зміна енергії Гіббса системи ΔG відповідає зміні її працездатності. Коли система виконує якусь корисну роботу A_k при сталому тиску P і температурі T , то ця робота чисельно дорівнює зменшенню функції G :

$$A_k = -\Delta G$$

Абсолютне значення енергії Гіббса G визначити неможливо. Важливо знати не абсолютне значення, а зміну енергії Гіббса ΔG при тих чи інших хімічних перетвореннях.

З наведеної вище схеми видно, що в міру зростання ентропії (S) збільшується доля зв'язаної енергії (TS) і зменшується доля вільної енергії (G), тобто система втрачає здатність здійснювати корисну роботу.

Згідно другого закону термодинаміки (однієї з еквівалентних формулюровок), самодовільно можуть протікати тільки ті процеси, за рахунок яких можна здійснити корисну роботу.

Отже, критерієм напрямку самодовільного протікання процесу є знак ΔG .

Умовою принципової можливості перебігу реакції є від'ємне значення ΔG , тобто $\Delta G < 0$.

Якщо величина ΔG додатня, тобто $\Delta G > 0$, то самодовільний (без надання зовні енергії) перебіг процесу неможливий.

В ході самодовільного процесу енергія Гіббса зменшується до певної величини, приймаючи мінімально можливе значення для даної системи значення $G_{\min}$. Подальше зменшення енергії Гіббса при незмінних умовах неможливе і

система переходить в стан хімічної рівноваги. Отже, в стані хімічної рівноваги $\Delta G=0$.

Розрахунок ΔG для хімічних реакцій можна виконати двома способами.

1. Якщо відомі ΔH і ΔS , то ΔG знаходять згідно з наведеним вище співвідношенням

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

2. Величину ΔG можна знайти, якщо користуватись значеннями вільної енергії утворення $\Delta G_{\text{утв.}}$ реагуючих речовин та продуктів реакції:

$\Delta G_{\text{утв}}$ — це зміна енергії ΔG , яка виділяється чи поглинається при утворенні 1 моль речовини з простих речовин. Вона визначена для багатьох речовин за стандартних умов і позначається як $\Delta G_{\text{утв}298}^0$ або $\Delta G_{\text{реч}}^0$. Значення цих величин наводяться в таблицях термодинамічних констант поряд з $\Delta H_{\text{утв}298}^0$ і ΔS_{298}^0 . Як і для $\Delta H_{\text{утв}298}^0$, $\Delta G_{\text{утв}298}^0$ приймають за нуль при утворенні простих речовин.

Оскільки ΔG , як і ΔH не залежить від способу проведення процесу а залежить лише від початкових і кінцевих продуктів реакції, $\Delta G_{\text{х.р}}^0$ можна знайти із співвідношення:

$$\Delta G_{\text{х.р}}^0 = \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta G_{\text{утв.прод}298}^0 - \sum n_{\text{вих.реч}} \cdot \Delta G_{\text{утв.вих.реч}298}^0$$

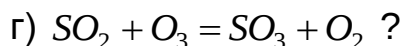
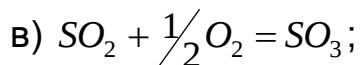
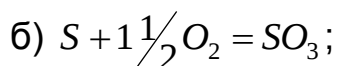
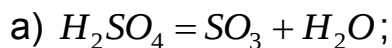
де $n_{\text{прод}}$ і $n_{\text{вих.реч}}$ — кількість молів реагуючих речовин (продуктів і вихідних речовин) $\Delta G_{\text{утв.прод}298}^0$, $\Delta G_{\text{утв.вих.реч}298}^0$ їх вільні енергії утворення.

Таким чином, для визначення можливості протікання хімічного процесу за даних умов потрібно визначити знак ΔG . Для цього або розраховують $\Delta G_{\text{х.р}}^0$, знаючи $\Delta G_{\text{утв}298}^0$ речовин, що приймають участь в процесі, або попередньо визначають тепловий ефект хімічної реакції $\Delta H_{\text{х.р}}^0$ і розраховують зміну ентропії $\Delta S_{\text{х.р}}^0$ для даної хімічної реакції.

5.8.Завдання для самоперевірки

1. Що таке тепловий ефект хімічної реакції? Які реакції згідно з тепловими ефектами можуть бути?
2. Що таке внутрішня енергія та ентальпія? Який між ними зв'язок?

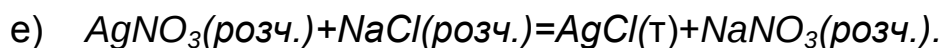
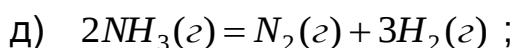
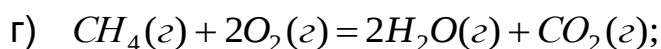
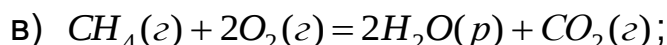
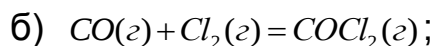
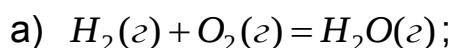
3. Дайте означення теплоти утворення хімічної сполуки. Тепловий ефект якої з наведених нижче реакцій відповідає теплоті утворення сульфур (VI) оксиду:



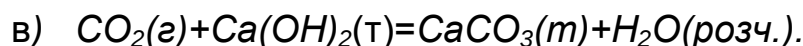
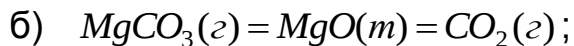
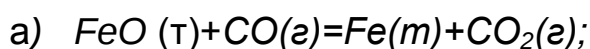
4. Обчисліть стандартну ентальпію утворення фосфіну, виходячи з такого термохімічного рівняння:



5. Не виконуючи обчислень, визначте (де можливо) знак ΔS для таких перетворень:



6. Користуючись таблицею стандартних ентропій, визначте ΔS^0 для реакцій:



7. Що таке енергія Гіббса ? Який існує зв'язок цієї величини з ентальпією та ентропією ? Визначте можливість самодовільного перебігу реакцій за таких умов: а) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$; б) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$; г) $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$.

8. Чи може ферум (III) оксид реагувати з водою за стандартних умов ? Відповідь підтвердіть розрахунками.

ЛЕКЦІЯ 6. «ЕЛЕМЕНТИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ ТА РІВНОВАГИ»

План лекції

- 6.1. Основні терміни та поняття швидкості хімічної реакції.
- 6.2. Фактори, що впливають на швидкість реакції.
- 6.3. Хімічна рівновага.
- 6.4. Вплив зовнішніх факторів на хімічну рівновагу. Принципи Ле-Шетельє.
- 6.5. Завдання для самоперевірки.

6.1. Основні терміни та поняття швидкості хімічної реакції.

Хімічні реакції відбуваються з різною швидкістю. Одні проходять повільно, протягом місяців, років, наприклад корозія заліза або бродіння виноградного соку, в результаті якого утворюється вино. Інші завершуються через декілька тижнів, як спиртове бродіння глюкози. Треті закінчуються дуже швидко, наприклад осадження нерозчинних солей, реакція нейтралізації. Четверті відбуваються миттєво – вибух.

Швидкість хімічної реакції залежить від багатьох причин. Розділ хімії, який вивчає ці причини, а також механізми хімічних перетворень, називається **хімічною кінетикою**.

Під **механізмом реакції** розуміють послідовність і характер стадій хімічної реакції. Всі хімічні реакції являють собою сукупність **елементарних актів**. Під **елементарними актами** хімічної реакції розуміють одиничний акт взаємодії або перетворення часток, в результаті якої утворюються нові частинки продуктів реакції. В елементарному акті приймають участь одна або дві частини і дуже рідко три. В залежності від цього розрізняють мономолекулярні, бімолекулярні і тримолекулярні реакції.

Дуже важливе середовище, в якому протікає хімічна реакція. Якщо вона протікає в гомологічній системі, то така реакція називається **гомогенною**. А якщо реакція протікає в гетерогенній системі, то це **гетерогенна** реакція. Гомогенна реакція відбувається по всьому об'єму системи, а гетерогенна лише на поверхні поділу фаз, оскільки реагенти знаходяться в різних фазах.

Основним поняттям в хімічній кінетиці є поняття **швидкості** хімічної реакції. Розглянемо його. Для того, щоб пройшла хімічна реакція необхідна зіткнення реагуючих часток для того, щоб це зіткнення призвело до утворення нових часток – продуктів реакції. Тільки тоді зіткнення буде ефективним і призведе до **елементарного акту** хімічної реакції. Отже число ефективних зіткнень (елементарних актів хімічної реакції) в одиниці об'єму і в одиниці часу називаються **швидкістю хімічної реакції**. На практиці число зіткнень не рахують. Їхнє число пропорційне кількості часток. Остання величина пропорційна кількості молів речовини, а кількість молів в одиницю об'єму є молярною концентрацією C .

Тому на практиці швидкість хімічної реакції визначають через зміну концентрацій.

Для **гомогенних** процесів, що відбуваються без зміни об'єму, **швидкість хімічної реакції** визначають як зміну концентрацій реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу T .

$$v_{\text{гом. р.}} = \pm \Delta C / \Delta \tau, \text{ де}$$

ΔC – зміна молекулярної концентрації;

$\Delta \tau$ – проміжок часу

Оскільки швидкість хімічних реакцій величина завжди додатна, то при її визначенні за зміною концентрацій реагуючих речовин величина $\Delta C < 0$ і відношення $\Delta C / \Delta T$ у формулі треба брати зі знаком «мінус». Якщо швидкість реакції визначають за зміною концентрації одного з продуктів реакції, то величина $\Delta C > 0$ і відношення $\Delta C / \Delta T$ треба брати зі знаком «плюс». Швидкість хімічних реакцій, як правило, вимірюють у молях на кубічний сантиметр за хвилину.

Для гетерогенних реакцій:

$$\dot{v}_{\text{гетер. р.}} = \pm \Delta v / S \cdot \Delta \tau, \text{ де}$$

Δv – зміна кількості речовини;

S – площа поверхні поділу фаз, на якій відбувається реакція;

$\Delta \tau$ – проміжок часу.

6.2. Фактори, що впливають на швидкість реакції.

Основним фактором, що впливає на швидкість реакції, є **природа реагуючих речовин**. Саме вона визначає специфіку взаємодії. Реакції між сполуками з іонним або полярним ковалентним зв'язком протікають швидко, а реакції зі сполуками з неполярним ковалентним зв'язком повільно.

Також на швидкість реакцій впливають і **умови**, за яких вона протікає. Серед цих умов найважливішими є:

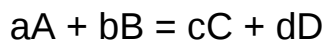
- а) вплив концентрацій реагуючих речовин;
- б) вплив температури за якої протікає реакція;
- в) наявність каталізатора.

Розберемо впливи цих умов більш детально.

Вплив концентрацій реагуючих речовин можна пояснити виходячи з уявлення, що хімічна взаємодія є результатом зіткнення часток. Збільшення числа часток в заданому об'ємі призводить до більш частих зіткнень, а отже і до збільшення швидкості хімічної реакції. Кількісно залежність між швидкістю реакції і молярними концентраціями реагуючих речовин описується основним законом хімічної кінетики – законом «діючих мас» сформульованим М.М. Бекетовим в 1865р. і К. Гульдбергом та П. Вааге в 1867р.

Швидкість хімічної реакції при постійній температурі прямо пропорційна добуткові концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Для гіпотетичної реакції



згідно з законом «діючих мас» кінетичне рівняння (залежність швидкості реакції від концентрації) запишеться так:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \text{ де}$$

k – константа швидкості реакції;

C_A – молярна концентрація речовини А;

C_B – молярна концентрація речовини В;

a і b – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції;

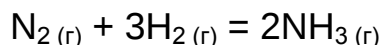
Надалі молярні концентрації ми будемо позначати так:

$$C_A = [A], C_B = [B]$$

k – константа швидкості реакції, чисельно дорівнює швидкості реакції, коли концентрації реагуючих речовин (або їх добуток) дорівнюють одиниці. Фактично значення k відображає вплив природи реагуючих речовин. Якщо речовини реагують добре одна з одною, то значення k – велике і швидкість також буде велика, а якщо речовини реагують між собою погано, то значення k буде мале і швидкість реакції теж незначна. Крім природи реагуючих речовин k залежить від температури.

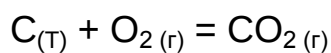
Приклади кінетичних рівнянь

Для **гомогенної** реакції:



$$v = k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3$$

Для **гетерогенних** реакцій у вираз кінетичного рівняння концентрації твердих речовин не входять, оскільки вони практично не змінюються. Тому **для гетерогенної** реакції



$$v = k*[O_2]$$

Швидкість гетерогенної реакції залежить не тільки від розглянутих раніше факторів, але і від величини **площі поверхні** поділу фаз, на якій вона протікає. Будь яке збільшення поверхні призведе і до збільшення швидкості реакції. Наприклад, розчинення металів в кислотах протікає набагато швидше, якщо брати метали у вигляді порошків.

Вплив температури на швидкість реакції.

Експериментально встановлено, що при підвищенні температури на кожні 10 градусів швидкість хімічних реакції збільшується в 2-4 рази (**правило Вант-Гоффа**).

$$v_2 = v_1 * \gamma^{\Delta t/10}, \text{ де}$$

v_2 – швидкість при температурі t_2 ;

v_1 – швидкість при температурі t_1 ;

$$\Delta t = t_2 - t_1;$$

γ – температурний коефіцієнт, визначений експериментально і змінюється в межах 2-4.

Більш точно вплив температури відображає рівняння Аррентіуса:

$$K = A * e^{-E_{акт}/RT}, \text{ де}$$

k – константа швидкості реакції;

A – деяка стала величина, що залежить від числа зіткнень;

R – універсальна газова стала;

T – температура в градусах;

E_a – енергія активації (Дж/моль);

Енергія активації – це деяка надлишкова енергія (в порівнянні із середньою), що необхідна для вступу молекул в реакцію. Вона зумовлена **енергетичним бар'єром**, що виникає при зіткненні реагуючих часток. Адже зовнішні оболонки молекул – це електронні оболонки, які при зіткненні відштовхуються. Отже реагуючим часткам треба мати деяку надлишкову енергію, щоб подолати сили відштовхування між електронними оболонками. Тільки тоді відбувається перерозподіл електронів і утворюються нові частки – продукти реакції.

Вплив каталізатора.

Одне з найбільш дієвих впливів на швидкість реакції – це використання каталізаторів.

Каталізаторами називаються речовини, що впливають на швидкість реакції, але самі не витрачаються в результаті її проходження. У більшості випадків **каталізатором** називають речовину, що **прискорює** реакцію. Речовини, що **уповільнюють** реакцію називаються **інгібіторами**. Явище зміни швидкості реакції під впливом каталізаторів називають **каталізом**. Розрізняють **гомогенні** та **гетерогенні** каталізатори. **Гомогенні** каталізатори перебувають в одній фазі з реагентами, а **гетерогенні** в різних. Механізм дії каталізаторів складний, але суть його в **утворенні проміжних сполук** реагентів з каталізатором, що призводить до зменшення енергії активації.

Схема каталітичного процесу:

Реагенти+ Каталізатор → Проміжна сполука → Продукти +Каталізатор

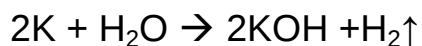
Каталізатори біохімічних процесів мають білкову природу і називаються **ферментами**. Це самі активні і ефективні каталізатори.

6.3. Хімічна рівновага.

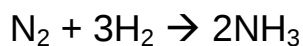
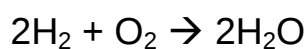
В хімічній практиці багато реакцій можуть відбуватися в прямому і зворотному напрямках (є **оборотними**) на відміну від менш чисельних процесів, що протікають

тільки в одному напрямку (є **незворотними**). Під час незворотних реакцій вихідні речовини (реагенти) повністю перетворюються в продукти реакцій, а під час оборотних реакцій лише частково.

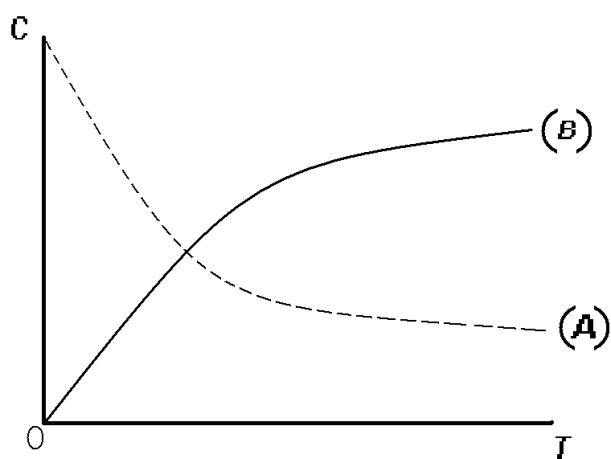
Приклади **незворотних** реакцій:



Приклади **оборотних** реакцій:



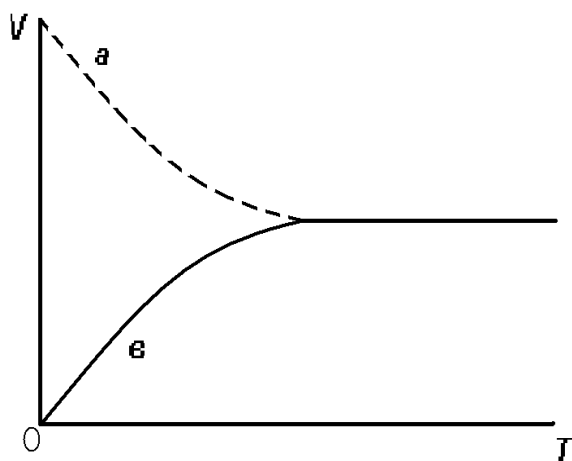
Розглянемо процеси, що протікають під час оборотних реакцій. Реакцію, що проходить зліва направо, називають **прямою**, а справа наліво – **зворотною**. Швидкість реакції не є величиною сталою. Оскільки вона залежить від концентрацій, а вони під час реакції змінюються, то і швидкість змінюється. Концентрації вихідних речовин (реагентів) і продуктів реакції з часом змінюється по різному (мал. 6.1), а отже і швидкості прямої реакції і зворотної теж змінюються по різному (мал. 6.2). Швидкість прямої реакції з часом падає а зворотної зростає. Ї настає момент, коли вони зрівняються. Цей момент називається **станом хімічної рівноваги**.



A - для реагентів;

B – для продуктів реакцій;

Малюнок 6.1



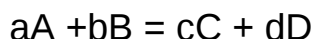
а – для V прямої реакції;
в – для V зворотної реакції;

Малюнок 6.2

Хімічну рівновагу можна визначити як такий стан системи реагуючих речовин, у якому швидкості прямої і зворотної реакцій дорівнюють одна одній.

У стані рівноваги пряма і зворотна реакції не припиняються. Тому така рівновага називається **динамічною**. Концентрації реагуючих речовин в стані хімічної рівноваги називають **рівноважними**.

Кількісною характеристикою стану рівноваги є **константа рівноваги** (K_p). В загальному випадку для реакції



$$v_{\text{пр.}} = k_1[A]^a[B]^b, \quad v_{\text{зв.}} = k_2[C]^c[D]^d$$

в стані хімічної рівноваги

$$v_{\text{пр.}} = v_{\text{зв.}}$$

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

$$k_1/k_2 = [C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b$$

K_p – константа хімічної рівноваги характеризує ступінь перетворення реагентів у продукти реакції. Вона не залежить від концентрацій речовин, а залежить тільки від *природи реагуючих речовин і температури*.

6.4. Вплив зовнішніх факторів на хімічну рівновагу. Принципи Ле-Шетельє.

Стан рівноваги може зберігатися як завгодно довго, якщо не змінюються зовнішні умови.

На стан рівноваги впливають такі фактори:

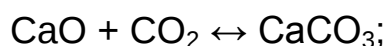
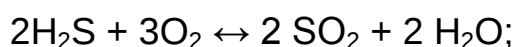
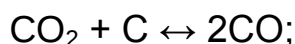
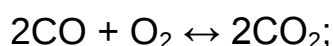
- а) зміна концентрації;
- б) зміна температури;
- в) зміна тиску (для реакцій в газовому стані);

Вплив цих факторів виражається **принципом Ле-Шетельє**:

Якщо на систему, що перебуває в стані динамічної рівноваги, чинити якусь дію (змінювати концентрацію, температуру, тиск), то рівновага в системі зміщується в напрямку послаблення зовнішньої дії.

6.5 Завдання для самоперевірки.

1. Визначте поняття «швидкість хімічної реакції». Чому можна говорити про швидкість хімічної реакції тільки в даний момент часу?
2. Зазначте, які з наведених систем є гомогенними:



- Напишіть для них вираз швидкості реакції і вкажіть, від яких факторів залежить швидкість хімічної реакції в гомогенних і гетерогенних системах.
3. Визначте, як зміниться швидкість прямої і зворотної реакцій у системі $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$, якщо зменшити в два рази об'єм газової системи.
4. Через деякий час після початку реакції $3\text{F} + \text{B} \rightarrow 2\text{C} + \text{D}$ концентрації речовин становили: $[\text{A}]=0,03$ моль/л; $[\text{B}]=0,01$ моль/л; $[\text{C}]=0,008$ моль/л. Визначте вихідні концентрації речовин А і В.
5. У скільки разів підвищиться швидкість реакції, якщо температура її збільшилася з 20°C до 120°C ? Температурний коефіцієнт реакції дорівнює двом.
6. У чому суть принципу Ле-Шетельє? Як залежить хімічна рівновага від тиску, температури і концентрації реагуючих речовин? Визначте, в якому напрямку зміститься рівновага таких реакцій:
- | | |
|---|----------------------------|
| $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | $\Delta H^0 = -41,82$ кДж |
| $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ | $\Delta H^0 = +56,88$ кДж |
| $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | $\Delta H^0 = -490,95$ кДж |
| $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ | $\Delta H^0 = +117,10$ кДж |
- а) при підвищенні температури;
- б) при підвищенні тиску.

Лекція 7. Властивості розчинів

План

- 7.1. Загальні уявлення про розчини.
- 7.2. Способи виразу концентрації розчинів.
- 7.3. Фізико-хімічні аспекти утворення розчинів.
- 7.4. Особливості фізичних властивостей ідеальних розчинів нелетючих неелектролітів.
- 7.5. Розчини електролітів
- 7.6. Позірний ступінь дисоціації. Іонна сила розчинів електролітів. Активність іонів у розчинах електролітів.
- 7.7. Особливості розчинів слабких електролітів. Закон розведення Освальда.
- 7.8. Іонний добуток води. Водневий показник.
- 7.9. Іонні реакції. Гідроліз солей. Ступінь та константа гідролізу.
- 7.10. Добуток розчинності малорозчинних солей. Вплив однойменного іона. Сольовий ефект.
- 7.11. Завдання для самоперевірки

7.1 Загальні уявлення про розчини.

Розчини мають велике значення під час реалізації переважної більшості як хімічних так і технологічних процесів в усіх галузях господарства. Надзвичайне значення розчинів у технологічних процесах харчової промисловості. Переробка зерна, цукрових буряків, молока, м'яса, олійних культур відбувається у розчинах. Тому стає зрозумілим наскільки важливо знати, що являє собою розчин, та які моделі дозволяють описувати властивості розчинів та прогнозувати їх.

Дослідження розчинів проводилося з прадавніх часів разом із дослідженнями речовин, але сучасна теорія розчинів почала розвиватися після формування атомно-молекулярного вчення. Велику роль у становленні теорії розчинів відігравали зокрема, такі вчені, як Генрі, Рауль, А. Вант-Гофф, В. Оствальд, С.

Ареніус, Д. Менделєєв, І. Ван-дер-Ваальс, Дж.Н. Льюїс, С. Мільнер, П. Дебай, Є. Хюккель, Л.Онзагер, С. Серенсен, Т. Лаурі, І.Н. Бренстед, Н. Б'єрум.

Розчином називається однорідна система, яка складається з декількох речовин, що утворюють одну фазу, властивості цієї фази у всьому її об'ємі однакові. У складі розчину розрізняють розчинник та розчинену речовину. Як правило розчинником називають ту частину розчину, кількість якої у розчині є переважною. Але в деяких випадках це правило не виконується, що пов'язано з традиціями технології певних речовин. Так водні розчини спирту, цукру, сульфатної кислоти і т.і., розчинність яких у воді необмежена, незалежно від концентрації цих речовин звуться розчинами їх у воді: навіть 95 % розчин етанолу, в якому на 95 г етанолу приходить 5 г води називають розчином етанолу.

Розчини за своїм агрегатним станом можуть бути рідкими, твердими, газоподібними. Рідкі розчини можуть утворюватися при розчиненні у рідкому розчиннику газоподібної, твердої або рідкої розчинної речовини, наприклад, соляна кислота – розчин газу у воді, розчин цукру (тверда речовина) у воді (рідина), розчин сульфатної кислоти (рідина) у воді і т.і. тверді розчини – це розчини твердих речовин у твердих речовинах. Це, як правило, сплави металів (наприклад, ювелірне золото низької проби – розчин міді у золоті. Або навпаки, латунь – розчин олова в міді), або сплави солей. Нарешті, прикладом газоподібного розчину є повітря – розчин кисню, CO_2 та інших газів в азоті.

Розчини розрізняються також за розміром частинок розчиненої речовини: 1) істинні розчини – розчинна речовина, подрібнена до розміру молекули, які мають один порядок з розміром молекули розчинника. Характерною ознакою істинного розчину є прозорість, відсутність розсіювання променя світла при проходженні його через розчин, 2) колоїдні розчини – розмір частинок розчиненої речовини у цьому розчині більше ніж на порядок перевищує розмір молекули розчинника. При цьому частинки розчиненої речовини (далі будемо називати її р.р.) складаються з десятків або сотень молекул. Зовні такі розчини можуть бути подібними до істинних: мати прозорість, низьку (подібну до розчинника) в'язкість, але при проходженні через такий розчин променя світла можна спостерігати чітко видний ефект розсіювання (ефект Тіндалля). 3) нарешті, існує ще один тип однорідних нестабільних систем –

грубо дисперсні системи, розмір частинок р.р., в яких у тисячі, десятки тисяч разів перевищують розмір молекул розчинника (далі будемо означати р-к). це надзвичайно важливі технологічні системи: емульсії (р.р. – рідина + р-к. – рідина, наприклад, молоко, майонез, креми), суспензії (р.р. – тверда, р-к. – рідина, наприклад, олійні фарби – тверді оксиди металів в олії і т.і.), аерозолі (р.р. – тверда або рідка р-к. газ, наприклад, так звані смоги – стійкі розчини частинок пилу, сажі у повітрі і т.і.). Властивості грубодисперсних систем та колоїдних розчинів вивчає розділ науки з назвою “Колоїдна хімія”. Ми ж надалі розглядатимемо властивості істинних розчинів.

7.2. Способи виразу концентрації розчинів.

Кількість розчиненої речовини у розчиннику може бути оцінена поняттям, яке зветься концентрація. Історично склалося, що концентрація розчину може бути виражена різними одиницями. Розглянемо їх.

1. Масова частка (ω) – відношення маси р.р. до маси розчину. Може бути виражена в долях одиниці або відсотках. Так розчин, в 100 г якого 5 г р.р., має масову частку р.р. $5 / 100 = 0,05$, або 5 %.

2. Молярна концентрація (молярність) – кількість молей р.р., які приходяться в данному розчині на 1 літр його: $m \text{ (р.р.)} = \frac{\nu \text{ р.р.}}{V \text{ (л) р-ну}}$

3. Молярна концентрація еквівалента (нормальність) – кількість еквівалентів р.р., які приходяться на 1 літр даного розчину: $H \text{ (р.р.)} = \frac{\nu \text{ еквівал. р.р.}}{V \text{ (л) р-ну}}$

Цей спосіб виразу концентрації розчину є чи не найважливішим, особливо в аналітичній хімії. Виходячи з визначення, що є нормальність, можна записати $\nu \text{ екв. р.р.} = H \text{ р.р.} \cdot V \text{ (л) р-ну}$

Тоді зрозуміло, що коли цей розчин буде взаємодіяти з розчином якоїсь іншої речовини, то згідно закону еквівалентів реакція закінчиться, коли до $\nu \text{ екв. р.р. (1)}$ ми додамо $\nu \text{ екв. р.р. (2)}$. Але

$$\nu \text{ екв. р.р. (1)} = H \text{ р.р. (1)} \cdot V_1$$

$$\nu \text{ екв. р.р. (2)} = H \text{ р.р. (2)} \cdot V_2, \text{ тобто}$$

$$H \text{ р.р. (1)} \cdot V_1 = H \text{ р.р. (2)} \cdot V_2$$

Отже, знаючи нормальність та об'єм одного з розчинів та, практично знайшовши об'єм розчину, концентрація якого невідома, що пішов на реакцію з першим розчином, можна знайти нормальність розчину з невідомою концентрацією. Припустимо на нейтралізацію 100 мл 0,5 нормального розчину HCl пішло 20 мл розчину KOH. Тоді можна записати:

$$N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = N_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}},$$

звідси:

$$N_{\text{KOH}} = 100 \cdot 0,5 / 20 = 2,5$$

4. Моляльна концентрація (моляльність) – кількість молей р.р., що приходяться в даному розчині на 1000 г розчинника:

$$\mu = \frac{m \text{ р.р.} \cdot 1000}{M \text{ р.р.} \cdot m \text{ р-ка}},$$

де $m \text{ р.р.}$ – маса р.р., яка приходить на m розчинника в даному розчині, $M \text{ р.р.}$ – молекулярна маса р.р.

5. Мольна частка р.р. – кількість молів р.р., які приходяться в даному розчині на суму молів р.р. і розчинника

$$\eta = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

де n_1 – кількість молів р.р., які припадають на n_2 молів розчинника.

6. Титр – кількість грамів р.р. в 1 мл розчину.

Розчинні речовини можуть обмежено або необмежено (в залежності від їх, природи та природи розчинника) розчинятися в розчиннику. Для речовин, обмежено розчинних у даному розчиннику, існують поняття насичений, ненасичений та пересичений розчин.

Насиченим розчином називається розчин, в якому при даній температурі р.р. в розчині знаходиться в рівновазі з р.р. у своїй концентрованій чистій фазі. Насичений розчин містить максимально можливу при даній температурі кількість р.р. на одиницю розчинника.

Розчинність кожної обмежено розчинної речовини визначається кількістю грамів р.р., які приходяться в насиченому розчині даної речовини при даній температурі на 100 г розчинника. (наприклад, розчинність KCl при 20 °C 34,0

означає, що при даній температурі у 100 г води може розчинитися 34 г KCl). Ця величина називається коефіцієнтом розчинності.

Ненасичений розчин – розчин, концентрація якого менша, ніж концентрація насиченого розчину.

Пересичений розчин – розчин, концентрація р.р. в якому при даній температурі більша, ніж концентрація р.р. в насиченому розчині. Зрозуміло, що це суперечить загально прийнятим уявленням, оскільки більше, ніж у насиченому розчині р.р. не може розчинятися у розчиннику. Але справа в тому, що перенасичений розчин готується при високій температурі, коли розчинність твердих речовин, як правило, зростає, тому в 100 г розчинника, наприклад, при 60 °С розчиниться до насичення більше р.р., ніж при 20 °С, але при охолодженні до 20 °С її надмір не завжди випадає. Утворюється метастабільний розчин, концентрація р.р. в якому може значно перебільшувати концентрацію насиченого при низькій температурі розчину. Такий перенасичений розчин може існувати невизначено довго, але при внесенні до нього центрів кристалізації він викристалізовує весь надмір р.р., переходячи у стан насиченого розчину.

7.3 Фізико-хімічні аспекти процесу утворення розчину

Процес утворення розчину є складним фізико-хімічним процесом, при якому руйнуються зв'язки між частинками р.р. та розчинника та утворюється нова система зв'язків: частинки р.р. – частинки розчинника як ближнього так і далекого порядку, інакше кажучи, утворюються структуровані частинки р.р. оточеної певною кількістю молекул розчинника. Ці “сольватовані” (оточені розчинником) частинки р.р. в свою чергу взаємодіють між собою (дальній порядок взаємодії). Утворюється складна фізико-хімічна система речовин, яку можна назвати хімічною сполукою змінного складу. Таку точку зору особливо відстоював Д.Менделєєв у протиставленні “фізичній” точці зору на утворення розчинів, згідно якої, процес утворення розчину це – процес дифузії частинок р.р. серед молекул розчинника, в результаті якого виникають міжмолекулярні сили взаємодії р.р. та розчинника. Підтвердження того, що взаємодія частинок р.р. з розчинником носить характер утворення сполуки, є факт, що при кристалізації більшості солей з розчинів вони утворюють кристалосольвати чітко визначеного складу. Наприклад, кристалізація водного

розчину CuSO_4 приводить до утворення твердої фази $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, кристалізація водного розчину – Na_2SO_4 дає тверду сіль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ й т.і.

Про характер взаємодії р.р. та розчинника свідчить й здатність багатьох сполук утворювати так звані азеотропні суміші – речовини сталого складу, які киплять при постійній температурі без розкладання. Так сірчана кислота як розведена, так і 100 % при нагріванні поступово втрачає або вагу (розведена), або SO_3 (100 % H_2SO_4) поки не перетвориться у розчин із концентрацією 98,2 % (при $P = 101,3$ кПа), який переганяється до кінця без руйнування. Склад цього розчину відповідає сполуці $10 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (так звані моногідрати). Теж саме спостерігається, наприклад, для розчинів галогеноводнів, які при тиску 101,3 кПа утворюють азеотропні суміші: HF – 35,4 %, що відповідає сполуці $\text{HF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; HCl – 20,2 % – $\text{HCl} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, HBr – 47 % – $\text{HBr} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, HI – 57 % – $\text{HI} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

З точки зору термодинаміки процес розчинення є сумою декількох процесів.

1). Руйнування структури розчинної речовини з розривом міжмолекулярних та міжіонних зв'язків у цій структурі. Зрозуміло, що цей процес потребує витрати енергії (вважаючи, що утворення розчину, як правило, відбувається в стандартних умовах при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$, можна прийняти енергія руйнування структури р.р. $= \Delta H^0$) отже -

ΔH^0 руйнування р.р. > 0 .

2). Руйнування структури розчинника ΔH^0 руйнування розчинника > 0 .

3). Утворення зв'язків р.р. – розчинник ΔH^0 р.р. – розчинник. Як правило ΔH^0 р.р. – розчинник < 0 , але зовсім не обов'язково: утворення сольватованих частинок р.р. може і не приводити до зменшення ентальпії, якщо частинки р.р. та розчинника близькі за своїми фізичними характеристиками.

Отже в залежності від величини балансу вказаних ΔH^0 процес розчинення може бути ендотермічним, наприклад, як у випадку розчинення роданіду амонію NH_4SCN , або тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – при цьому значно більше енергії піде на руйнування кристалічної структури названих сполук, ніж виділяється при утворенні гідратів утворених іонів – при розчиненні таких сполук речовин сильно охолоджують, бо сумарна ентальпія утворення такого розчину $\Delta H^0_{\Sigma} > 0$. Розчинення ж HCl або SO_3 у воді приводить до переважання ΔH^0 р.р. – розчинника

над ΔH^0 руйнування р.р. та розчинника, тому при розчиненні вказаних речовин $\Delta H^0_{\Sigma} < 0$ – відбувається сильне розігрівання утвореного розчину.

Відповідне приготування розчинів потребує певних технологічних прийомів : розчини, для яких $\Delta H^0_{\Sigma} > 0$ треба готувати при підвищеній температурі, а при $\Delta H^0_{\Sigma} < 0$ – при охолодженні.

Характер розчинення р.р. в розчину не може бути прогнозовано на основі якогось загального правила або закономірності, бо він залежить від багатьох факторів, які враховують характер всіх зв'язків у р.р та розчиннику, але існує приблизне емпіричне правило : “подібне розчиняється в подібному” , яке дає можливість прогнозувати характер розчинення. Наприклад, полярні молекули метанолу або етанолу добре розчиняються у воді (ті ж полярні молекули), в той час як неполярні молекули бензолу, толуолу у воді розчиняються дуже погано. Полярні молекули HCl, HBr у воді розчиняється добре, а неполярні Cl₂, O₂, Br₂ – погано, іонні сполуки NaCl, KNO₃ і т.і. у воді розчиняються добре і погано в бензолі, а молекулярні нафталін, фосфор у воді погано, але добре в бензолі й т.і.

7.4. Особливості фізичних властивостей розчинів. Закони Рауля, Вант-Гоффа

Розглядаючи особливості фізичних властивостей розчину необхідно зазначити, що основні параметри, які характеризують індивідуальність та структуру як індивідуальної хімічної речовини, так і розчину – це температури кипіння та топлення, тиск насиченої пари над данною сполукою або розчином. отже власне ці параметри і визначають фізичні властивості розчину. Численні дослідження вказаних властивостей для розчинів малолетких речовин показали, що у порівнянні до аналогічних параметрів (температури кипіння та замерзання, тиск насиченої пари) чистого розчинника відбувається збільшення температури кипіння, зменшення температури замерзання, та зменшення тиску пари над розчином, які прямо пропорційні концентрації р.р. у розчині. В загальному вигляді це можна було б зобразити виразом

$$\Delta t_{\text{кип. р-ну}} = f' (C \text{ р.р.})$$

$$\Delta t_{\text{зам. р-ну}} = f'' (C \text{ р.р.})$$

$$\Delta p_{p-ny} = p_{p-ka} - p_{p-ny} = f''' (C_{p.p.})$$

де $\Delta t_{\text{кип.}}$ - збільшення температури кипіння розчину у порівнянні з $\Delta t_{\text{кип. р-ка}}$.
 $\Delta t_{\text{кип.}} = \Delta t_{\text{кип. р-ну}} - \Delta t_{\text{кип. р-ка}}$

$\Delta t_{\text{зам. р-ну}}$ – зменшення температури замерзання розчину у порівнянні з $t_{\text{зам. р-ка}}$.
 $\Delta t_{\text{зам. р-ну}} = t_{\text{зам. р-ка}} - t_{\text{зам. р-ну}}$

f' , f'' , f''' - функції концентрації р.р. ($C_{p.p.}$), які лінійно залежні від $C_{p.p.}$.

Звичайно, можна було б виразити ці залежності в однакових одиницях концентрацій, але історично так склалося, що французький дослідник Рауль, який уперше представив ці залежності, виразив їх такими рівняннями:

$$\Delta t_{\text{кип. р-ну}} = E \cdot \mu$$

$$\Delta t_{\text{зам. р-ну}} = K \cdot \mu$$

$$\Delta P_{p-ny} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot P_{p-ka},$$

які відомі, як закони Рауля і можуть бути сформульовані наступним чином:

1). Збільшення температури кипіння, або зменшення температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником прямо пропорційно моляльній концентрації розчинної речовини.

2). Відносне зниження тиску пари над розчином порівняно з чистим розчинником прямо пропорційно мольній частці розчинної речовини у цьому розчині.

де E – ебуліоскопічна константа розчинника, K – кріоскопічна константа розчинника, $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ - мольна частка р.р.: n_1 – кількість молей р.р., n_2 – кількість молей розчинника в даному розчині, μ - моляльна концентрація, яка як показано вище

$$\mu = \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}$$

m_1 – маса р.р., M – молярна маса р.р., m_2 – маса розчинника, на яку в даному розчині приходить m_1 р.р.

Фізичний зміст E та K стає зрозумілим, коли взяти $\mu = 1$ – це збільшення температури кипіння та зменшення температури замерзання одномолярного розчину будь-якої речовини в даному розчиннику.

Причина зниження тиску пари над розчином малолеткої речовини у даному розчиннику полягає в тому, що частина молекул розчинника на його поверхні, з якої здійснюється відрив молекул розчинника при випаровуванні замінюється молекулами р.р. Відтак кількість молекул розчинника, які створюють пару над розчином зменшується, отже зменшується і тиск пари

Це явище і призводить до підвищення температури кипіння розчину (треба додати більше енергії, щоб відірвати ту ж кількість молекул, що у чистому розчиннику) або зниження температури замерзання (бо треба відібрати більше енергії, щоб довести тиск пари над розчином до рівноваги з тиском пари над твердою фазою при кристалізації чистого розчинника).

Підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання визначається атмосферним тиском, який існує в момент кипіння (в нашому прикладі він узятий за 101,3 кПа).

Аналогічно для початку замерзання розчину потрібно, щоб тиск пари над ним сягнув тиску пари над льодом. На діаграмі видно, що це досягається температурі нижчої ніж $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, коли замерзає вода. Отже розчин почне замерзати за температури $t_1 = 0 - \Delta t_{\text{замерзання}}$

Явище зниження температури замерзання розчинів широко використовується в техніці. Наприклад, для приготування робочих розчинів для охолодження двигунів, які б не замерзали в умовах північних районів, де температура сягає $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, використовуються суміші етиленгліколю з водою. Для виготовлення робочого тіла термометрів використовують суміші спирту з водою, які замерзають нижче $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для боротьби з ожеледицею на дорогах останні посипають солями, наприклад, NaCl , CaCl_2 , які утворюють із водою розчин, що замерзає при досить низьких температурах, а в межах до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ існує в рідкому стані. Такі ж розсоли використовують як охолоджуючу рідину у великих промислових холодильних установках.

Цікавою особливістю розчинів є явище осмосу. Осмос – це направлена дифузія молекул розчинника у розчин, якщо між ними знаходиться напівпроникнена мембрана (ця мембрана здатна пропускати молекули розчинника і не пропускає молекули розчинної речовини). В результаті осмосу на таку мембрану здійснюється тиск, який врешті-решт врівноважується пружністю мембрани і який можна виміряти.

Цей тиск зветься осмотичним тиском і відіграє особливо велику роль в існуванні біологічних систем, забезпечуючи обмін речовин між внутрішньо- та міжклітинними рідинами.

При дослідженнях залежності осмотичного тиску від параметрів розчину було встановлено, що ця залежність дуже нагадує рівняння, яке описує властивості ідеальних газів

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

де P – осмотичний тиск; V – об'єм розчину; $\frac{m}{M}$ - кількість молів розчинної речовини у об'ємі V розчину; R – газова стала ($R = 8,31 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} / \text{моль} \cdot \text{К}$); T – температура розчину, К.

Враховуючи, що $\frac{m}{M V} = C_M$ – молярна концентрація розчину, можна записати

$$P_{\text{осм.}} = C_M R T$$

Це рівняння носить назву закону Вант-Гоффа для осмотичного тиску.

Слід зазначити, що в рівняння законів Рауля та Вант-Гоффа входить кількість молів розчинної речовини на певну кількість розчину або розчинника, отже вказані фізичні властивості розчинів знаходяться в залежності від молярної маси р.р.

Відтак зрозуміло, що вимірявши якийсь із параметрів розчину відомої концентрації: збільшення температури кипіння, зниження температури замерзання, тиск насиченої пари або осмотичний тиск можна в достатній мірі легко визначити молярну масу р.р. Особливо зручним методом визначення молярної маси важких молекул цукрів, білків й т.і. є метод вимірювання осмотичного тиску, де зміна тиску відбувається в значній мірі при незначній зміні маси молекули.

Однак, треба зазначити, що всі вказані закономірності виконуються для обмеженої групи розчинів: дуже розведених розчинів речовин, які залишаються в розчині у формі молекул або асоціатів молекул. З ростом концентрації зростає ймовірність конденсації молекул, уповільнюється їх рух розчини все більше відхиляються від ідеального стану (у якому молекули р.р. мінімально взаємодіють одна з однією). В такій ситуації для описання властивостей розчинів законами Рауля та Вант-Гоффа концентрації замінюють “ефективними” концентраціями або активностями

$$a_M = f C_M$$

де a_M – активність р.р.; f – коефіцієнт активності; C_M – молярна концентрація р.р.

Для молекулярних речовин, (молекули яких у розчині не розпадаються) коефіцієнти активності знаходять експериментально, будуючи екстраполяційну криву залежності f від концентрації розчину.

7.5 Розчини електролітів

Розчини, розглянуті вище, стосувалися речовин, що при розчиненні залишаються в молекулярному стані. Такі розчини не проводять електричного струму. Але розчини іншої групи речовин проводили електричний струм. При цьому навіть в області “ідеальних розчинів” із дуже низькою концентрацією р.р. для таких розчинів не виконувалися закони Рауля та Вант-Гоффа практичні величини Δt , $\Delta P/p$ та $p_{осм.}$ були більшими, ніж можна було очікувати, беручи моляльні або молярні концентрації розчинів та, підставляючи у відповідні формули для Δt , $\Delta P/p$ та $p_{осм.}$. При цьому було помічено, що така різниця між теоретичними та практичними значеннями вказаних змін зростала зі зменшенням концентрації й досягла максимуму при нескінченному розведенні: так для розчину KCl $\left(\frac{\Delta t_{зам. практ}}{\Delta t_{зам. теорет.}}\right)_{max} \approx 2$ для $CaCl_2$ - ≈ 3 , для $AlCl_3$ - ≈ 4 й т.і.

Для того, щоб можна було описувати властивості розчинів таких речовин за допомогою вище згаданих законів спочатку ввели поняття “ізотонічний коефіцієнт”,

який якраз і вказував різницю між практичними і теоретичними змінами фізичних властивостей

$$i = \left(\frac{\Delta t_{\text{зам. практ.}}}{\Delta t_{\text{зам. теорет.}}} \right) = \left(\frac{\Delta t_{\text{кип. практ.}}}{\Delta t_{\text{кип. теорет.}}} \right) = \frac{P_{\text{осм. практ.}}}{P_{\text{осм. теорет.}}} = \frac{\Delta P_{\text{пари практ.}}}{\Delta P_{\text{пари теорет.}}}$$

таким чином його в достатній мірі легко було визначити. Назва ізотонічний означає з однаковим тиском.

Розчини називають ізотонічними, якщо не зважаючи на характер р.р. у них, вони мають однаковий осмотичний тиск.

З введенням поняття “ізотонічний коефіцієнт” для розчинів речовин, які проводять електричний струм (такі речовини назвали електролітами) закони Рауля та Вант-Гоффа для них мали вигляд

$$\Delta t_{\text{кип.}} = i E \mu$$

$$\Delta t_{\text{зам.}} = i K \mu$$

$$\frac{\Delta P}{P} = i \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$P_{\text{осм.}} = i C_M RT$$

Аналізуючи залежність ізотонічного коефіцієнта від концентрації розчинів електролітів та від складу молекул електролітів, шведський вчений С.Ареніус висунув сміливу на той час ідею: при розчиненні молекули електролітів розпадаються на іони, що призводить до зростання кількості частинок у порівнянні з кількістю молекул і це в свою чергу приводить до збільшення очікуваних згідно теорії фізичних параметрів розчинів ($\Delta t_{\text{кип.}}$, $P_{\text{осм.}}$, $\Delta P_{\text{пари}}$). При цьому максимальне значення ізотонічного коефіцієнта, якраз і відповідало кількості іонів, на які розпадалася молекула електроліту при нескінченному розведенні: NaCl розпадався на Na^+ і Cl^- – заряджені частинки, позитивні з яких були названі катіонами, негативні – аніонами – отже з однієї молекули NaCl утворювалися два іони, що і відповідало максимальному значенню ізотонічного коефіцієнта 2, для AlCl_3 виникали один іон Al^{3+} та три іони Cl^- , відповідно ізотонічний коефіцієнт 4 вказував, що у розчині з’являлось у 4 рази більше частинок ніж молекул AlCl_3 .

Ця ідея С.Ареніуса стала основою теорії електролітичної дисоціації.

Другим положенням теорії електрохімічної дисоціації стало положення, що процес розпаду (дисоціація) молекул електроліту на іони в розчині є рівноважними. Це положення випливало з факту, що ізотонічний коефіцієнт, який вказував на кількість частинок у розчині, зменшувався з ростом концентрації c , отже кількість молекул, що розпадаються на іони, з ростом концентрації зменшується.

З урахуванням двох цих положень процес дисоціації, припустимо, молекули AlCl_3 потрібно описати таким чином:

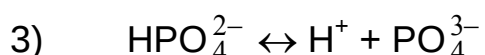
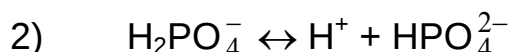
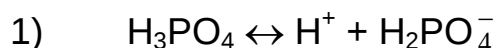


Два зазначених вище положення і лежать в основі теорії електролітичної дисоціації. Крім того, для характеристики процесу дисоціації було введено поняття ступінь дисоціації α , яке характеризувало відношення кількості молекул, що розпадалися на іони (n) до загальної кількості молекул розчинної речовини в даному об'ємі розчину (N).

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

За значенням величини α всі речовини умовно були поділені на дві групи; речовини, у яких $\alpha > 0,3$ (30 %) називали сильними електролітами, а якщо $\alpha < 0,3$ – слабкими (існує, правда, й поняття “електроліти середньої сили”, для яких $0,3 > \alpha > 0,1$, але для практичних потреб воно не дуже потрібне). Ще одним додатком до теорії електролітичної дисоціації було твердження, що процес дисоціації є процесом ступінчастим. Особливо це торкалося розчинів слабких електролітів.

Так, описуючи процес дисоціації ортофосфатної кислоти, треба враховувати існування трьох ступеней дисоціації цієї речовини у розчині



Для розчинів сильних електролітів також треба зважати на можливість ступінчастої дисоціації, але практично вважається, що в розведених розчинах сильних електролітів ступінь дисоціації сягає одиниці.

Треба зазначити, що до сильних електролітів відносяться такі кислоти, як H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HMnO_4 , H_2CrO_4 і деякі менш відомі, основи LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 (які називають лугами) і всі розчинні солі, крім деяких, як, наприклад, Fe(SCN)_3 , $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$, HgCl_2 , ZnCl_2 , ZnI_2 , CdI_2 , Mg(CN)_2 тощо.

Решта кислот, основ, та малорозчинні солі відносять до слабких електролітів; як наприклад, H_2S , H_2CO_3 , HNO_2 , Fe(OH)_2 , Co(OH)_3 , AgCl , BaSO_4 , FeS тощо.

Існує зв'язок між ступенем дисоціації та ізотонічним коефіцієнтом, який можна легко довести. Нехай A – загальна кількість молекул електроліту в даному розчині, кожна з яких розпадається на n іонів. Тоді число молекул, що розпалися на іони при ступені дисоціації α дорівнює αA . при цьому в розчині утвориться $\alpha A n$ іонів і залишиться недисоційованими $(1-\alpha)A$ молекул. Загальна кількість частинок у даному розчині становитиме

$$(1-\alpha)A + \alpha A n$$

Ізотонічний коефіцієнт, який є відношенням реальної кількості частинок розчинної речовини у розчині до числа молекул цієї речовини в даному розчині можна записати, як

$$i = A (1 - \alpha + \alpha n) / A = 1 + (n - 1) \alpha,$$

або

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

Таким чином знайшовши експериментально ізотонічний коефіцієнт, наприклад, із зниження температури замерзання розчину

$$i = \frac{\Delta t_{\text{зам. експер.}}}{\Delta t_{\text{зам. теоретич.}}}$$

можна оцінити ступінь дисоціації електроліту в даному розчині. І навпаки, якщо визначити методом вимірювання електропровідності розчину ступінь дисоціації розчиненої речовини, можна знайти ізотонічний коефіцієнт отже й фізичні параметри цього розчину.

7.6. Позірний ступінь дисоціації. Іонна сила розчинів електролітів.

Активність іонів у розчинах електролітів.

Вимірювання ступеня дисоціації у розчинах сильних електролітів різними методами показало, що навіть при дуже високому розведенні у таких розчинах ступінь дисоціації не досягає 100 %. Наприклад, ступінь дисоціації HCl у 1 молярному розчині становить 79 %, а в 0,001 молярному – 99 %.

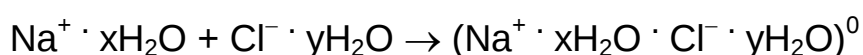
Це зовсім не означає, що молекули у розчинах сильних електролітів не дисоційовані на іони на 100 %, а лише свідчить про складний характер існування іонів у розчинах сильних електролітів.

По-перше кожен іон в розчині оточений молекулами розчинника (сольватований). Відтак утворюється об'ємна заряджена частинка з масою та об'ємом значно більшим, ніж маса й об'єм чистого іона.

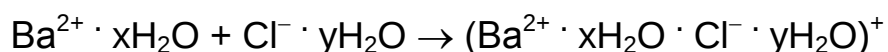
Рух такої частинки в електричному полі буде істотно уповільнений, що позначиться на значенні електропровідності розчину, а отже, і на величині α .

По-друге, такий сольватований іон оточує себе іонами протилежного заряду, навколо нього утворюється іонна атмосфера, яка при наявності зовнішнього електричного поля також гальмує рух іона, що призводить до знижених значень електропровідності. Крім цього іонна атмосфера навколо іона має знак протилежний йому, тому в зовнішньому електричному полі вона рухається в напрямку, протилежному руху самого іона, отже гальмує цей рух.

По-третє, сольватовані іони протилежного знака злипаються за рахунок електростатичного притягання, утворюючи іонні пари або врівноважені за зарядами, як наприклад:



або неуврівноважені за зарядами іонні асоціати, наприклад:



Рух таких іонних пар та іонних асоціатів також значно повільніший, ніж рух чистих іонів, що також приводить до зменшення електропровідності і відповідно до зниження значень α .

Отже, виходячи з таких міркувань, ступінь дисоціації, який вимірюють різними методами, може відрізнятися і не відповідати теоретичному положенню, що у розчинах сильних електролітів молекули на 100 % розкладаються на іони.

Тому виміряний різними методами ступінь дисоціації називають уявним позірним ступенем дисоціації. Викладені вище міркування свідчать про те, що створити ідеальну математичну модель розчину практично неможливо, бо кількість типів взаємодії іонів р.р. та молекул розчинника практично необмежена.

В цій ситуації для описання властивостей розчину електроліту ввели інтегральну функцію, яка враховує концентрацію кожного іона та його заряд, які існують в даному розчині. Така функція має назву іонна сила розчину та вигляд

$$I = 0,5 (C_{A^{n+}} \cdot n^2 + C_{B^{m+}} \cdot m^2 + C_{C^{l+}} \cdot l^2 + \dots C_{M^{k-}} \cdot k^2 + C_{N^{l-}} \cdot l^2 + \dots)$$

де $C_{A^{n+}}$, $C_{B^{m+}}$..., $C_{M^{k-}}$, $C_{N^{l-}}$ – молярні концентрації відповідних іонів

Наприклад, іонна сила 0,1 молярного розчину $AlCl_3$ становить

$$C_{Al^{3+}} = 0,1, \quad C_{Cl^{-}} = 0,1 \cdot 3 = 0,3$$

$$I = 0,5 (0,1 \cdot 3^2 + 0,3 \cdot 1^2) = 0,5 (0,9 + 0,3) = 1,2 \cdot 0,5 = 0,6$$

Оскільки в розчинах сильних електролітів концентрація іонів за рахунок вищевказаних факторів менша за реальну, для характеристики таких розчинів вводять поняття активності іонів

$$a_{A^{m+}} = f_{A^{m+}} \cdot C_{A^{m+}}$$

де $a_{A^{m+}}$ – активність іона A^{m+} ; $f_{A^{m+}}$ – коефіцієнт активності іона A^{m+} ; $C_{A^{m+}}$ – молярна концентрація іона A^{m+} .

Коефіцієнти активності можна визначити або експериментально вимірюючи фізичні властивості розчинів та порівнюючи їх з очікуваними згідно теорії (осмос, тиск пари, електропровідність), або користуючись теоретичними припущеннями, які базуються на тому, що кожен іон оточений іонною атмосферою, яка при віддаленні від відцентрового іона послідовно ослаблюється і врешті решт переходить у чистий розчинник. У цьому випадку робота переносу 1 моля іонів з реального розчину у чистий розчинник визначається формулою

$$A = - RT \ln f_{B^z},$$

або після перетворень для іонів В з зарядом z у даних розчинах

$$\lg f_{B^z} = -0.51 z^2 \sqrt{I}$$

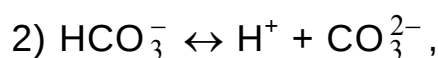
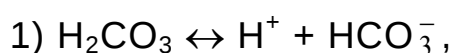
де I – іонна сила розчину. Це рівняння є наближеним і придатне для розчинів з $I \leq 0,01$. Більш точні рівняння для розчинників з великою іонною силою виглядають, як

$$\lg f_{B^z} = -\frac{0,51 z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \text{ або } \lg f_{B^z} = -z^2 \left(\frac{0,51 \sqrt{I}}{1 + 1,15 \sqrt{I}} - 0,2 \right)$$

Таким чином знайшовши коефіцієнт активності можна обчислити активність кожного іону в розчині і описати поведінку електроліту в даному розчині. Значення коефіцієнтів активності в залежності від іонної сили подають також в довідниках фізико-хімічних констант розчинів.

7.7.Особливості розчинів слабких електролітів. Закон розведення Освальда.

Повернемося до властивостей розчинів слабких електролітів. Оскільки ступінь дисоціації таких речовин незначна, рівноваги дисоціації в розчинах цих речовин можуть бути описані константами рівноваги, які в даному випадку носять назву константи дисоціації. Розглянемо це на прикладі розчину карбонатної кислоти H_2CO_3 . В цьому розчині, де дисоціація відбувається у два ступені, існують такі рівноваги:



які можуть бути охарактеризовані двома константами

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}; \quad K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Найбільше значення завжди має K_1 подальші константи мають значення, які менші за попередні на декілька порядків ($K_1(H_2CO_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$).

Для більшості слабких електролітів ці константи дуже малі. Це свідчить про те, що слабкі електроліти у розчині перебувають переважно у

молекулярній формі. Зв'язок між ступінню дисоціації (α) та константою дисоціації можна проілюструвати на прикладі рівноваги у розчині ціановодневої кислоти HCN з концентрацією C (моль/л). В цьому розчині існує рівновага



яка характеризується ступенем дисоціації α та константою

$$K_{(\text{HCN})} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

Знайдемо рівноважні концентрації всіх компонентів вказаної рівноваги.

З рівняння дисоціації видно, що концентрації іонів H^+ і CN^- у розчині однакові, бо з кожної дисоційованої молекули HCN виникає по одному іону H^+ і CN^- . Ці концентрації дорівнюють

$$[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = \alpha C_{(\text{HCN})}$$

Рівноважна концентрація HCN дорівнює

$[\text{HCN}]_{\text{рівн.}} = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$ – різниця між загальною кількістю молекул у розчині та кількістю дисоційованих молекул. Отже

$$K_{(\text{HCN})} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

оскільки в більшості випадків $\alpha \ll 1$ відтак $1 - \alpha \approx 1$, тоді

$$K \approx \alpha^2 C,$$

або

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Цей вираз носить назву закону розведення Освальда: з ростом розведення (із зменшенням концентрації розчину) ступінь дисоціації зростає. В ідеалі при безкінечному розведенні вона наближається до одиниці. Всі вказані залежності справедливі для розведених розчинів слабких електролітів у відсутності у розчині сильних електролітів, які істотно впливають на активність всіх іонів розчину.

7.8. Іонний добуток води. Поняття водневий показник (рН).

Способи вимірювання рН

Досі ми звертали увагу лише на поведінку у розчині розчинної речовини, не звертаючи особливої уваги на поведінку молекул розчинника. Але розчинник також є хімічною речовиною, молекули якої здатні за наявності полярних зв'язків до дисоціації. Тим більше, що досі ми розглядали розведені розчини. В таких розчинах молярна концентрація розчинника значно більша за молярну концентрацію розчинної речовини, отже природа розчинника може істотно впливати на властивості всього розчину. Розглянемо, зокрема, найпоширеніші водні розчини. Ретельні дослідження чистої дистильованої води показали, що вона має незначну електропровідність. Це є свідченням того, що молекули води в незначній мірі іонізовані. Подальші дослідження показали, що це іони H^+ та OH^- . Отже вода є рівноважною сумішшю



і значення константи рівноваги такої системи для температури 25 °С

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,86 \cdot 10^{-16}$$

Беручи до уваги, що $[\text{H}^+][\text{OH}^-] \ll [\text{H}_2\text{O}]$ можна вважати, що $[\text{H}_2\text{O}]$ є величиною постійною $[\text{H}_2\text{O}] \frac{\text{моль}}{\text{л}} = \frac{1000 \text{ г} / 18 \text{ г/моль}}{1 \text{ л}} \approx 55,56 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, відтак

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 55,56 = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

інакше кажучи величина $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ є величиною постійною для води при 25 °С і зветься іонним добутком води. При детальному розгляді розведених розчинів, де молярна концентрація розчинної речовини значно менша за молярну концентрацію розчинника можна прийняти, що іонний добуток води залишається незмінним. Отже прийнято вважати, що у воді та розведених водних розчинах іонний добуток води є величиною постійною – $K_w = 10^{-14}$.

Цей постулат приводить до цікавих висновків: яку б речовину ми не додавали до води необхідність збереження постійного значення K_w дозволяє

нам обчислити концентрації іонів H^+ та OH^- в такому розчині (в межах малих концентрацій), або активності a_{H^+} та a_{OH^-} при збільшенні концентрацій.

Виходячи з цього, водні розчини прийнято характеризувати та контролювати хімічні процеси в них за величиною рН, яка має наступне визначення

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

або для розведених розчинів, де $a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Аналогічно

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

або

$$\lg [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = \lg 10^{-14}$$

значить

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Розглянемо на прикладі, як обчислити рН: а) 0,01 молярного розчину HCl . Оскільки HCl сильний електроліт, для якого $\alpha \approx 1$ за такої концентрації, значить $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, отже рН цього розчину дорівнює $\text{pH} = -\lg 0,01 = 2$.

б) 0,01 молярного розчину KOH . KOH також є сильним електролітом, отже $[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,01$

Таким чином $\text{pOH} = -\lg 0,01 = 2$, а $\text{pH} = 14 - 2 = 12$.

Визначення рН розчинів слабких електролітів будується на таких же принципах, лише з урахуванням факту, що ступінь дисоціації в таких розчинах зв'язана з концентрацією розчину та константою дисоціації законом Освальда

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$$

отже для знаходження концентрації іонів $[\text{H}^+]$ у розчині слабкої кислоти або $[\text{OH}^-]$ у розчині слабкої основи треба знайти добуток αC :

для слабких кислот

$$[\text{H}^+] = \alpha C_{\text{к-ти}} = \sqrt{\frac{K}{C}} \cdot C = \sqrt{K C_{\text{к-ти}}}$$

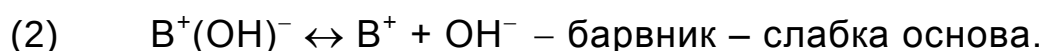
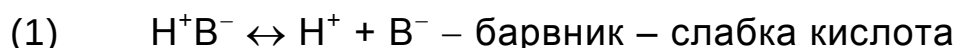
для слабкої основи

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{осн.}}}{C}} \cdot C = \sqrt{K_{\text{осн.}} \cdot C}$$

При чому, оскільки рН для багатоосновних кислот або багатокислотних основ визначається першою ступінню дисоціації, то

$$K_{\text{кисл}} \approx K_{\text{I к-ти}}, \text{ а } K_{\text{осн}} \approx K_{\text{I осн.}}$$

Для визначення рН розчинів користуються двома основними методами: 1) метод вимірювання електропровідності розчинів за допомогою спеціального електрода, де гальванометр градуйований в одиницях рН, 2) метод кислотно-основних індикаторів. В цьому методі використовується здатність деяких барвників змінювати своє забарвлення в певній області рН. Такі барвники являють собою слабкі органічні кислоти або основи, тому їхні розчини можна представити, як рівноважні суміші



Звичайно, в кислому розчині рівновага (1) зсунута за принципом Ле-Шательє вліво, тому забарвлення кислого розчину в рівновазі (1) обумовлене забарвленням молекулярної форми НВ, навпаки рівновага (2) у кислому розчині зсунута вправо і забарвлення обумовлене забарвленням іонної форми барвника B^+ .

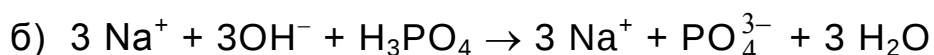
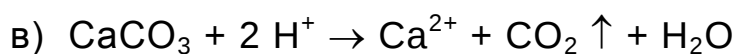
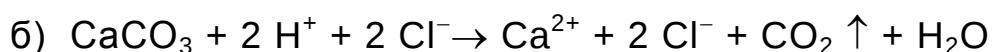
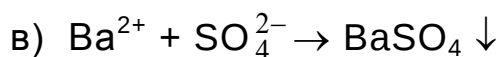
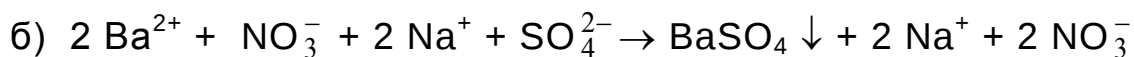
В лужному розчині рівновага (1) зміщена вправо – забарвлення розчину визначається забарвленням іонної форми барвника B^- , а рівновага (2) зміщена вліво – забарвлення розчину обумовлено молекулярною формою барвника ВОН. Кожен барвник має свою область рН, в якій він змінює забарвлення. В наступній таблиці наведені характеристики найпоширеніших барвників

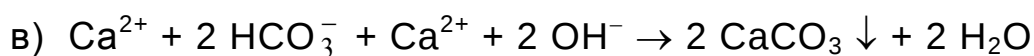
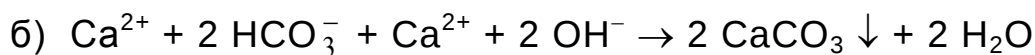
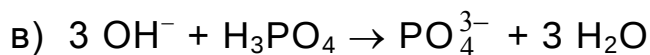
Індикатор	Область переходу, рН	Забарвлення	
		В області меншого рН	В області більшого рН

Метилловий оранжевий	3,1 – 4,4	Червоний	Жовтий
Метилловий червоний	4,2 – 6,3	Червоний	Жовтий
Лакмус	6,0 – 8,0	Червоний	Синій
Фенолфталеїн	8,2 – 10,0	Безбарвний	Малиновий
Алізарин жовтий	10,1 – 12,1	Жовтий	Оранжевий

7.9. Іонні реакції. Гідроліз солей. Ступінь та константа гідролізу

Реакції, які перебігають у розчинах електролітів, обумовлені взаємодією іонів. Тому при написанні рівнянь між іонізованими речовинами враховують форму їх існування в розчині. Існують три форми запису рівнянь реакцій: 1) молекулярна форма – в цій формі всі вихідні речовини та продукти реакцій записують у формі молекул, 2) повна іонна форма – всі вихідні речовини та продукти реакцій які є сильними електролітами записують у формі іонів, а слабкі електроліти та малорозчинні або газоподібні речовини записують у формі молекул, 3) скорочена іонна форма – при такому способі запису записують в правій та лівій частині рівняння тільки ті іони та молекули, які в ході реакції змінюють свою форму існування. Розглянемо це на прикладі написаних реакцій: а) – молекулярне, б) повне іонне, в) скорочене іонне рівняння:





Розчинення солей у розчиннику, зокрема у воді, приводить до іонізації молекул солі. У свою чергу молекули води теж іонізовані, хоч і не в значній мірі. Тому в такому розчині можлива взаємодія між іонами солі та молекулами води. Чи може це приводити до зміни властивості розчину? Якщо розчинити у воді NaCl, то отриманий розчин залишається нейтральним, бо крім іонів Na^+ , Cl^- та рівноважної води $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ у розчині немає інших частинок. рН цього розчину буде такий же, як у самої води $\text{pH} = 7$. Очевидно, що розчиняючи у воді AlCl_3 треба очікувати тієї ж ситуації: існують іони Al^{3+} , Cl^- та молекули води. але досліді показали, що рН такого розчину значно менше 7: розчин виявився сильно кислим. Подібна ситуація зміни рН спостерігалася й у випадку приготування розчинів багатьох солей. Таке явище взаємодії іонів солі з молекулами води, в результаті якого відбувається зміна рН системи й утворюються нові іони або молекули, які проявляють себе як слабкі електроліти, здобуло назву гідролізу.

Розглянемо гідроліз ціаніду калію KCN. Цю реакцію можна записати та трактувати, як реакцію, протилежну реакції нейтралізації

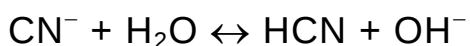


або в іонному вигляді

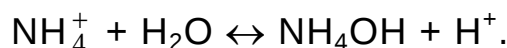
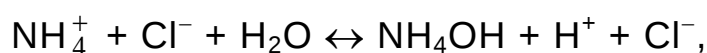
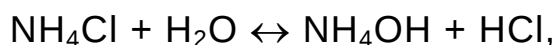


H_2O та HCN – слабкі електроліти, отже очевидно, що в цій рівновазі існують два слабких електроліти H_2O та HCN , тому в цій системі завжди буде надмір іонів OH^- , що характеризує лужний характер розчину KCN.

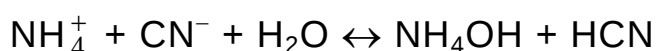
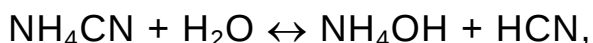
Таким чином характер поведінки розчину KCN визначається наявністю аніону слабкої кислоти у складі молекули солі:



Аналогічно з тих же позицій виглядатиме гідроліз NH_4Cl :



Характер гідролізу визначається наявністю у складі солі іону слабкої основи NH_4^+ , що і приводить до надміру іонів H^+ у рівноважному розчині, до появи кислої реакції у розчині. Отже при наявності у складі молекули солі іону слабкої кислоти або слабкої основи (або обох іонів слабких кислоти та основи) відбувається гідроліз. Характер розчину солі, яка утворюється з іонів слабкої основи та слабкої кислоти, визначається співвідношенням констант дисоціації цих кислот та основи. Наприклад, гідроліз NH_4CN – ціаніду амонію



Обидва електроліти HCN та NH_4OH слабкі, але порівнявши константи дисоціації

$$K_{(\text{HCN})} = 7,9 \cdot 10^{-10}, \quad K_{(\text{NH}_4\text{OH})} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

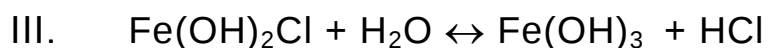
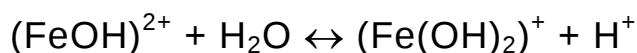
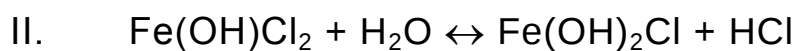
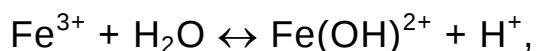
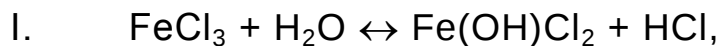
зрозуміло, що NH_4OH дисоційований сильніше ніж HCN , тому в цьому розчині буде слабо лужне середовище $\text{pH} > 7$.

Глибина гідролізу визначається такими факторами, як: 1) природа солі; 2) концентрація розчину; 3) температура розчину; 4) наявність сторонніх (крім іонів солі) іонів у розчині.

Так, порівнюючи гідроліз FeCl_3 та SbCl_3 можна відзначити, що гідроліз SbCl_3 піде глибше, ніж FeCl_3 бо $\text{Sb}(\text{OH})_3$ слабша основа, ніж $\text{Fe}(\text{OH})_3$. З ростом концентрації глибина гідролізу зменшується, що пов'язано зі зменшенням активності іонів. Підвищення температури веде до поглиблення гідролізу, оскільки при цьому збільшується ступінь дисоціації води.

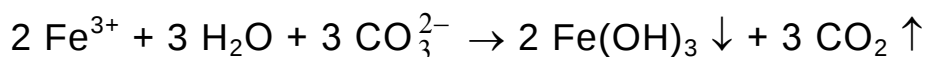
Гідроліз, як і дисоціація кислот та основ є процесом ступінчастим, але внаслідок існування в рівновазі гідролізу у лівій частині рівноваги води як найслабкішого в цих умовах електроліту, переважна більшість реакцій

гідролізу визначається першою ступінню гідролізу. Так, для гідролізу FeCl_3 характерні такі ступені гідролізу:



Визначальною для характеристики цього розчину є перша ступінь гідролізу. Для поглиблення гідролізу треба розводити та кип'ятити цей розчин, переводячи гідроксосолі та Fe(OH)_3 у малорозчинні оксосолі та гідратований Fe_2O_3 . Або додавати іони, які б зв'язували іони H^+ . це можуть бути іони OH^- або іони слабких кислот CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , S^{2-} , CN^- тощо.

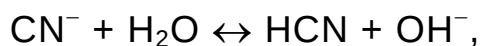
Тоді гідроліз може пройти до кінця, як, наприклад:



Гідроліз, як рівноважний процес, характеризується такими константами як ступінь гідролізу та константа гідролізу. Ступінь гідролізу (h) – це відношення кількості гідролізованих молекул у розчині (n) до загальної кількості молекул розчинної речовини у цьому розчині (N).

$$h = \frac{n}{N}$$

Вираз константи гідролізу визначається рівновагою гідролізу. Розглянемо це на прикладі гідролізу KCN . Скорочене іонне рівняння цього процесу виглядає як:



тоді

$$K_{\text{ривн}} = \frac{[\text{HCN}] [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-] [\text{H}_2\text{O}]}$$

але $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, оскільки $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{CN}^-]$ у межах малоконцентрованих розчинів, тоді

$$K_{\text{рівн}} [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = K_{\text{гідролізу}}$$

звідси

$$K_{\text{гідр}} = \frac{[\text{HCN}] [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

домноживши чисельник та знаменник правої частини цього рівняння на концентрацію $[\text{H}^+]$ у цьому розчині маємо

$$K_{\text{гідр}} = \frac{[\text{HCN}] [\text{OH}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-] [\text{H}^+]}$$

але $[\text{OH}^-] [\text{H}^+]$ не що інше, як K_W - іонний добуток води, а $\frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}$ не

що інше, як величина обернена константі дисоціації синільної кислоти

$\frac{1}{K_{\text{HCN}}}$, тоді

$$K_{\text{гідр}} = \frac{K_W}{K_{\text{HCN}}}.$$

Розмірковуючи подібним чином, можна довести, що при гідролізі солі слабкої однокислотної основи типу NH_4Cl

$$K_{\text{гідр}} = \frac{K_W}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

Для солі слабкої двоосновної кислоти, наприклад, Na_2CO_3 , де рівняння гідролізу має вигляд:



$$K_{\text{гідр}} = \frac{K_W}{K_{\text{II}}(\text{H}_2\text{CO}_3)},$$

а для солі слабкої триосновної кислоти Na_3PO_4 .

$$K_{\text{гідр}} = \frac{K_W}{K_3(\text{H}_3\text{PO}_4)},$$

Для солі, яка утворена слабкою основою та слабкою кислотою – NH_4OH :

$$K_{\text{гідр}} = \frac{K_W}{K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot K_{\text{HCN}}}.$$

Константа гідролізу зв'язана зі ступенем гідролізу співвідношенням, аналогічним закону розведення Освальда.

Нехай концентрація солі слабкої основи $\overset{+}{A} \overset{-}{B}$ у розчині становить C (моль/л), а ступінь гідролізу h . Тоді рівняння гідролізу має вигляд:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[AOH] [H^+]}{[A^+] } \quad (2),$$

знайдемо рівноважні концентрації $[AOH]$, $[H^+]$ та $[\overset{+}{A}]$. З рівняння (1) видно, що $[AOH] = [H^+] = [\overset{+}{A}] h$,

$[\overset{+}{A}] h$ – концентрація гідролізованих молекул. Тоді рівноважна концентрація $[\overset{+}{A}]_{\text{ривн}}$ – це різниця між загальною концентрацією $\overset{+}{A}$ та концентрацією гідролізованих молекул:

$$[\overset{+}{A}]_{\text{ривн}} = [\overset{+}{A}] - [\overset{+}{A}] h$$

відтак вираз константи гідролізу має вигляд:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\overset{+}{A}] h \cdot [\overset{+}{A}] h}{[\overset{+}{A}] - [\overset{+}{A}] h} = \frac{h^2 [\overset{+}{A}]}{1 - h} = \frac{h^2 C}{1 - h}$$

якщо h мала, то

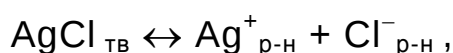
$$K_{\text{гидр}} \approx h^2 C$$

Отже, знайшовши константу гідролізу, та знаючи концентрацію (C) гідролізованої солі, можна (у межах зазначених припущень) визначити рН розчину солі, оскільки, як видно вище:

$$[H^+] = h C = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot C} \quad (\text{для малих значень } h).$$

7.10. Добуток розчинності малорозчинних сполук. Вплив однойменного іона на розчин. Солевий ефект

У розчинах малорозчинних речовин концентрація іонів надзвичайно мала, незважаючи на те, що ці речовини у розчині повністю дисоційовані. Розглянемо систему, в якій іони малорозчинної речовини знаходяться в рівновазі з твердою фазою даної речовини у цьому розчині. В цій ситуації у насиченому розчині встановлюється рівновага (розглянемо на прикладі AgCl):



яка може бути охарактеризована константою рівноваги:

$$K_{\text{рівн}} = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{р-н}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{р-н}}}{[\text{AgCl}]_{\text{тверда}}}$$

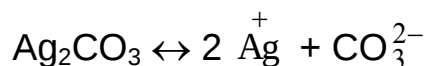
але у порівнянні з добутком $[\text{Ag}^+]_{\text{р-н}} [\text{Cl}^-]_{\text{р-н}}$ величина $[\text{AgCl}]_{\text{тверда}}$ значно більша і залежить від величини поверхні $\text{AgCl}_{\text{тверда}}$ та характеру взаємодії з даним розчинником, отже її можна вважати постійною, тоді добуток

$$K_{\text{рівн}} \cdot [\text{AgCl}]_{\text{тв}}$$

теж можна вважати постійною величиною і таким чином

$$[\text{Ag}^+]_{\text{р-н}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{р-н}} = \text{const}$$

для даної температури в насиченому розчині. Цю константу назвали добутком розчинності (ДР). Отже добуток розчинності – це добуток концентрацій іонів малорозчинної речовини у її насиченому розчині при даній температурі з врахуванням характеру іонізації молекул цієї речовини. Так карбонат срібла (I) дисоціює за схемою



тоді

$$\text{ДР}_{(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Для ортофосфату срібла Ag_3PO_4

$$ДР_{(Ag_3PO_4)} = [Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}]$$

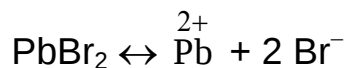
Для ортофосфату барію $Ba_3(PO_4)_2$

$$ДР_{(Ba_3(PO_4)_2)} = [Ba^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

Добуток розчинності є важливою характеристикою малорозчинних речовин і наводиться у таблицях фізико-хімічних характеристик неорганічних сполук. Знаючи ДР можна знайти концентрацію іонів даної речовини у цьому розчині і загальну концентрацію цієї речовини. Розглянемо це на прикладі $PbBr_2$.

$$ДР_{(PbBr_2)} = 9 \cdot 10^{-6}$$

Позначимо розчинність $PbBr_2$ у цих умовах як R (моль/л). Тоді



$[Pb^{2+}] = R$, $[Br^-] = 2 R$ (оскільки як ми вказали вище при малих концентраціях ступінь дисоціації $\alpha \approx 1$).

$$ДР_{(PbBr_2)} = [Pb^{2+}] [Br^-]^2 = R (2 R)^2 = 4 R^3 = 9 \cdot 10^{-6}$$

Звідси

$$R = \sqrt[3]{\frac{9 \cdot 10^{-6}}{4}} \approx 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Отже

$$[Pb^{2+}] = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[Br^-] = 2,64 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

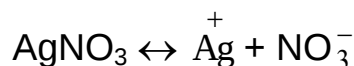
Знаючи величину ДР можна прогнозувати можливість утворення осаду в реальних хімічних системах. Зрозуміло, що осад утворюватиметься в тій ситуації, коли концентрація розчинної речовини більше за концентрацію її у насиченому розчині, а це може бути лише у тому випадку, коли добуток концентрацій іонів у реальному розчині більший за добуток концентрацій у насиченому розчині. Наприклад, в розчині AgI утвориться, якщо

$$[Ag^+]_{\text{реальна}} \cdot [I^-]_{\text{реальна}} > ДР_{(AgI)}$$

Якщо ж добуток реальних концентрацій менший за ДР, то осад не утвориться.

Розглянемо приклад. Чи утвориться осад AgI, якщо до 500 мл 0,001 молярного розчину AgNO₃ додати 0,33 г KI (ДР_(AgI) = 8,3 · 10⁻¹⁷) ?

Оскільки відома концентрація AgNO₃, який дисоціює за схемою



то, вважаючи $\alpha \approx 1$, $[\text{Ag}^+] = 0,001$

Знайдемо концентрацію $[\text{I}^-]$. Вона дорівнює [KI]. Об'єм розчину 0,5 л, кількість молів

$$\nu_{(\text{KI})} = \frac{m}{M} = \frac{0,332}{166 \text{ г/моль}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль,}$$

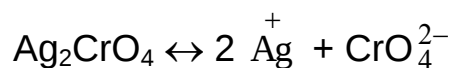
$$[\text{KI}] = [\text{I}^-] = \frac{\nu}{V} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,5} = 4 \cdot 10^{-3}$$

Звідси

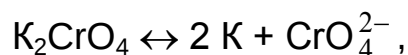
$$[\text{Ag}^+]_{\text{реальна}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{реальна}} = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-9} > \text{ДР}_{(\text{AgI})},$$

отже осад утвориться.

Розглядаючи рівноваги в розчинах малорозчинних речовин, треба зазначити цікавий факт: якщо додати до такого розчину речовину з однойменним іоном, то розчинність малорозчинної речовини внаслідок зсуву рівноваги за принципом Ле-Шательє зменшиться. Наприклад, якщо до насиченого розчину малорозчинного



додати



то за принципом Ле-Шательє це призведе до зміщення рівноваги дисоціації

Ag₂CrO₄ вліво і до зменшення концентрації Ag⁺, а отже, і концентрації Ag₂CrO₄ у розчині. Аналогічна ситуація виникне при додаванні до розчину Ag₂CrO₄ нітрату срібла: введення однойменних іонів Ag⁺ зміщує рівновагу вліво, зменшуючи

концентрацію іонів CrO_4^{2-} , а отже концентрацію Ag_2CrO_4 . Це явище (уведення однойменного іона) широко використовується в аналітичній хімії для зменшення розчинності сполук. але при цьому виникає інша проблема: введення однойменного іону у великій концентрації припускає велику концентрацію сильного електроліту, а це змінює активність всіх іонів розчину, що приводить до збільшення розчинності малорозчинної речовини. Це явище зветься сольовим ефектом і дозволяє розчиняти малорозчинні речовини у концентрованих розчинах сильних електролітів, які не обов'язково мають спільні іони з іонами малорозчинних речовин.

Розглянемо як зміниться розчинність CaCO_3 ($\text{ДР}_{(\text{CaCO}_3)} = 4,8 \cdot 10^{-9}$) у 0,5 молярному розчині NaCl . Іонна сила цього розчину визначається концентрацією NaCl (концентрацією CaCO_3 можна знехтувати, оскільки вона дуже мала):

$$I = 0,5 (0,5 \cdot 1^2 + 0,5 \cdot 1^2) = 0,5 ,$$

тоді обчисливши коефіцієнти активності за формулою

$$-z^2 \cdot \left(\frac{0,51 \sqrt{I}}{1 + 1,5 \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right) = -2^2 \cdot \left(\frac{0,51 \sqrt{0,5}}{1 + 1,5 \sqrt{0,5}} - 0,2 \cdot 0,5 \right) \approx 0,5 ,$$

отже

$$a_{\text{Ba}^{2+}} = a_{\text{CO}_3^{2-}} = f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}]$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = a_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,5 \cdot 7 \cdot 10^{-5} = 3,5 \cdot 10^{-5}$$

Молярна концентрація іонів Ca^{2+} та CO_3^{2-} в цьому розчині визначається розчинністю ($R(\text{CaCO}_3)$) в даному розчині.

тоді

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = a_{\text{CO}_3^{2-}} = f \cdot R = 0,5 R ,$$

а

$$\text{ДР}_{(\text{CaCO}_3)} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = (0,5 R)^2 = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

звідси

$$R = \sqrt{\frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{0,25}} = 1,39 \cdot 10^{-4}$$

Розчинність же CaCO_3 у чистій воді

$$R_{(\text{CaCO}_3)_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{DP_{\text{CaCO}_3}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 0,7 \cdot 10^{-4}$$

отже розчинність CaCO_3 у 0,5 молярному розчині NaCl збільшилася у

$$n = \frac{1,39 \cdot 10^{-4}}{0,7 \cdot 10^{-4}} \approx 2 \text{ рази.}$$

7.11. Завдання для самоперевірки

1. Дати визначення поняттю “розчин”.
 2. Що умовно рахують розчинником?
 3. Дати визначення масовій частці розчинної речовини, молярній, моляльній, нормальній концентраціям, титру розчинів.
 4. Дати визначення поняттю “коефіцієнт розчинності” Як залежить розчинність газів в рідинах від температури і тиску? Як залежить розчинність твердої речовини в рідині від температури?
 5. Дати визначення критичній температурі розчинення.
 6. Дати визначення поняттю “теплота розчинення”.
- Сформулювати і написати математичний вираз законів Вант-Гоффа та Рауля.
7. Дати визначення поняттю “осмос”.
 8. Сформулювати закон Дальтона.
 9. Дати визначення поняттю “електроліт”.
 10. Що називається електролітичною дисоціацією?
 11. Що таке сольватація?
 12. Дати визначення поняттю “ступінь електролітичної дисоціації”.
 13. Що називається ізотонічним коефіцієнтом?
 14. Записати математичну залежність ізотонічного коефіцієнта від ступеня електролітичної дисоціації і навпаки.

Лекція 8. Окисно-відновні реакції.

План

- 8.1. Теорія окисно-відновних реакцій.
- 8.2. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.
- 8.3. Типи окисно-відновних реакцій.
- 8.4. Найбільш відомі окисники та відновники.
- 8.5. Завдання для самоперевірки.

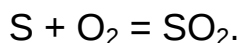
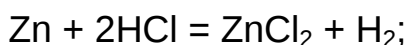
8.1. Теорія окисно-відновних реакцій

Багато хімічних реакцій супроводжуються переносом електронів від одного реагента до іншого, а отже і зміною ступенів окиснення реагуючих елементів. Такі реакції називаються *окисно-відновними (ОВР)*. Під *ступенем окиснення* розуміють умовний заряд, який мав би атом, коли б усі електрони його зв'язків були зміщені до більш електронегативного атома. Залежно від співвідношення величини електронегативностей елементів, атоми можуть мати як *позитивний*, так і *негативний* ступені окиснення.

Процес віддачі електронів атомом (підвищення ступеня окиснення) називається *окисненням*, а процес приєднання електронів (зниження ступеня окиснення) — *відновленням*.

Сполуки (атоми, йони), що віддають електрони, називаються *відновниками*. Сполуки (атоми, йони), що приєднують електрони, називаються *окисниками*. При цьому відновники окиснюються, а окисники — відновлюються.

Частину рівнянь ОВР можна написати, звичайно підбираючи коефіцієнти:



Але в більшості випадків для написання рівнянь ОВР необхідно користуватись спеціальними методами складання рівнянь:



Ступінь окиснення атома в молекулі визначають таким чином:

1. Ступінь окиснення елемента у вільному стані дорівнює 0: O_2 , N_2 , H_2 , S , Fe .

2. Ступінь окиснення Гідрогену в сполуках дорівнює +1, за винятком гідридів активних металів, де він дорівнює –1:



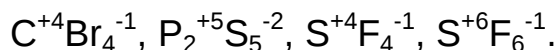
3. Ступінь окиснення Оксигену в сполуках майже завжди дорівнює –2, за винятком пероксидів, де він становить –1, а також сполук OF_2 , O_2F_2 , де він дорівнює відповідно +2 та +1.



4. Ступінь окиснення будь-якого простого (одноатомного) йона дорівнює його заряду:

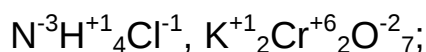


5. В сполуках неметалів, до складу яких не входять Гідроген і Оксиген, неметал з більшою електронегативністю має негативний заряд, а з меншою — позитивний. Ступінь окиснення більш електронегативного неметалу дорівнює його найбільш поширеного йона:



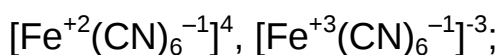
6. В молекулах з ковалентними зв'язками і приблизно однаковою електронегативністю, а також у сполуках нестехіометричного складу (N_4S_4 , As_4S_4) поняття ступінь окиснення втрачає зміст і його можна вважати таким, що дорівнює 0.

7. Молекули будь-якої хімічної сполуки електронеутральні, інакше кажучи алгебраїчна сума ступенів окиснення елементів у молекулі дорівнює 0:



$$-3 + 4 - 1 = 0; +2 + 12 - 14 = 0.$$

8. Алгебраїчна сума ступенів окиснення в комплексному йоні дорівнює заряду йона:



$$+2 - 6 = -4; +3 - 6 = -3.$$

Періодична залежність ступенів окиснення елементів. Валентності, а також і ступені окиснення елементів, обумовлені будовою їх валентних електронних шарів, яка визначає положення елемента в періодичній системі Д. І. Менделєєва. Кожен елемент має характерні ступені окиснення.

1. Неперехідні s- і p- елементи (IA – IIIA) груп періодичної системи утворюють переважно позитивно заряджені йони, ступінь окиснення яких відповідає номеру групи:

ns^1		ns^2		ns^2p^1	
Елемент	Ступінь окиснення	Елемент	Ступінь окиснення	Елемент	Ступінь окиснення
Li	+1	Be	+2	B	+3
Na	+1	Mg	+2	Al	+3
K	+1	Ca	+2	Ga	+3
Rb	+1	Sr	+2	In	+3
Cs	+1	Ba	+2	Tl	+3

2. Елементи (IVA – VIIIA) груп ($ns^2np^{(2-6)}$ –електронів) мають максимальний позитивний ступінь окиснення, що відповідає номеру групи (за винятком Флуору, який завжди має ступінь окиснення –1), і максимальний негативний — (–8 + номер групи). Більшість з цих елементів мають ще проміжні ступені окиснення.

Елемент	Ступінь окиснення	Приклади сполук
F	–1	H ₂ F ₂ , NaF, KHF ₂ , Na ₃ [AlF ₆]
Cl, Br, I	–1 +7 +1 проміжні +3 +5	HCl, CaCl ₂ , Al(OH)Cl ₂ , H[SbCl ₆] ; Cl ₂ O ₇ , HClO ₄ , NaClO ₄ , Ba(ClO ₄) ₂ ; Cl ₂ O, HClO, Ca(ClO) ₂ ; HClO ₂ , NaClO ₂ ; HClO ₃ , KClO ₃ ,

S	–2 +6 +2 проміжні +4	H₂S, NaHS, CaS, Ba(HS)₂; SO₃, H₂SO₄, H₂S₂O₇; SCl₂ ; SO₂, H₂SO₃, NaHSO₃;
Se, Te	–2 +6 +4 проміжні	H₂Se, Na₂Se, CdSe ; H₂SeO₄, TeO₃; SeO₂, TeO₂, H₂SeO₃, Na₂TeO₃
N	–3 +5 –2, –1,+1,+3, +4	NH₃, NH₄OH, (NH₄)₂Cr₂O₇; N₂O₅, HNO₃, Ca(NO₃)₂ ; N₂H₄, NH₂OH, N₂O, NO, N₂O₃, HNO₂, NO₂
P	–3 +5 +1 +3	PH₃, PH₄I ; P₂O₅, H₃PO₄, PCl₅, HPO₃, H₄P₂O₇ ; H₃PO₂, NaH₂PO₂, Ca(H₂PO₂)₂; P₂O₃, H₃PO₃, HPO₂, Na₂HPO₃ (P⁺³)
As, Sb	–3 +5 +3	AsH₃, SbH₃, GaAs As₂O₅, H₃AsO₄, H[Sb(OH)₆], Sb₂O₅ As₂O₃, SbCl₃, HAsO₂, Sb(OH)₃, NaSbO₂
C, Si	–4 +4 +2	CH₄, SiH₄, Al₄C₃, Mg₂Si CO₂, SiO₂, H₂CO₃, H₂SiO₃, Ca(HCO₃)₂, CaSiO₃, CO, SiO, CS, SiS

Ge, Sn, Pb	–4	GeH ₄ , SnH ₄ , PbH ₄ ,
	+4	GeO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ ,
	+2	Na ₂ GeO ₃ , Sn(OH) ₄ ,
		Na ₄ PbO ₄ , GeO, SnO, PbO, SnCl ₂ , Na ₂ SnO ₂ , Na ₂ Pb(OH) ₄

3. Для перехідних металів ступінь окиснення і положення в періодичній системі не так однозначно пов'язані, як для *s*- і *p*-елементів, але певна закономірність також простежується. Максимальний ступінь окиснення для елементів IB та IIIB підгруп може перевищувати номер групи, а для елементів IIB–VIIIB підгруп ступінь окиснення може бути менший за номер групи:

Ступінь окиснення	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB
+1	AgCl	Hg ₂ Cl ₂					
+2	CuSO ₄	HgS	SmSO ₄	TiO	VSO ₄	CrCl ₂	MnO
+3	HAuCl ₄		CeCl ₃	Ti ₂ O ₃	V(OH) ₃	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃
+4			CeO ₂	TiO ₂	VOSO ₄	CrO ₂	MnO ₂
+5					V ₂ O ₅		K ₃ MnO ₄
+6						Na ₂ CrO ₄	K ₂ MnO ₄
+7							KMnO ₄

8.2. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

При складанні ОВР застосовують два методи:

метод обліку зміни ступенів окиснення (електронного балансу);

метод напівреакцій (йонно-електронного балансу).

Обидва методи ґрунтуються на основній умові, що в ОВР загальне число електронів, які віддає відновник, має дорівнювати загальному числу електронів, які приєднує окисник. Це досягається знаходженням найменшого спільного кратного, яке можна поділити на число електронів, що віддає відновник і приєднує окисник і визначити, скільки молекул окисника і відновника беруть участь у реакції.

Як визначити продукти реакції, що повинні утворитись? Для цього потрібно враховувати валентні електронні оболонки окисника і відновника і періодичну залежність ступенів окиснення. З накопиченням досвіду, особливо при вивченні хімії елементів і виконанні лабораторних робіт, можна робити правильні передбачення.

Розглянемо метод електронного балансу на реакціях різного типу. При застосуванні цього методу бажано дотримуватися такої послідовності дій.

1. Встановити, яка сполука є окисником, відновником, а яка виконує роль середовища.

2. Визначити (передбачити), які ступені окиснення матимуть відновник і окисник у даній реакції.

3. Скласти рівняння електронного балансу, знайти найменше спільне кратне і визначити число молекул окисника і відновника (тобто поставити коефіцієнти перед формулами окисник і відновник до і після реакції). При цьому слід враховувати емпіричне правило, що в більшості випадків знайдені коефіцієнти спочатку треба ставити перед продуктами реакції.

4. Поставити коефіцієнти перед формулами катіонів-спостерігачів (ті, що не змінили ступені окиснення), якщо такі є.

5. Поставити коефіцієнти перед формулами аніонів спостерігачів (якщо такі є).

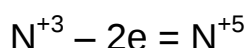
6. Поставити коефіцієнти перед формулами, що містять атоми Гідрогену і за числом атомів Оксигену до і після реакції перевірити баланс.

Така послідовність дій в переважній більшості випадків себе повністю виправдовує. Розглянемо реакцію:

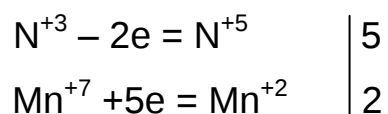


Тут ступінь окиснення змінюється в Нітрогену від +3 до +5, в Мангану – від +7 до +2. Перехід $\text{N}^{+3} \rightarrow \text{N}^{+5}$ відповідає втраті двох електронів, тимчасом як перехід $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ відповідає приєднанню п'яти електронів. N^{+3} – відновник, Mn^{+7} – окисник.

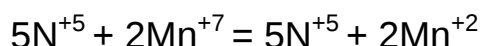
Складемо для Нітрогену і Мангану схеми електронних переходів:



Число електронів, що віддає Нітроген, має дорівнювати числу електронів, що приєднує Манган. Для цього підставляємо до відповідних елементів множники 5 і 2 (виходячи з найменшого спільного кратного).



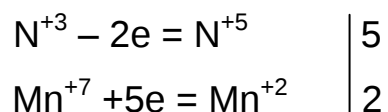
Підсумовуючи ліву і праву частини з урахуванням множників, отримаємо



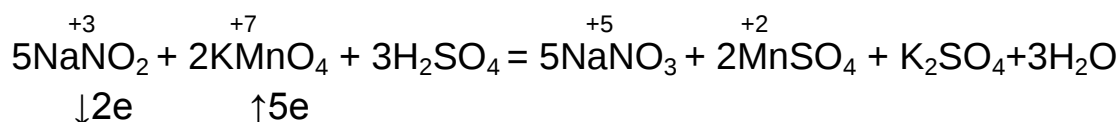
Отримані за електронною схемою коефіцієнти підставляємо в рівняння реакції



Надалі послідовно знаходимо коефіцієнти для атомів елементів, що не беруть участі у процесах окиснення – відновлення (у нашому випадку – для Калію, Сульфіту, Гідрогену). Остаточне рівняння матиме вигляд:



Існує також інший спосіб запису, яким ми будемо переважно користуватися:



Тут стрілка, направлена вниз, означає, що в іон N^{+3} в молекулі NaNO_2 втрачає два електрони, тобто є відновником. Навпаки, стрілка, направлена до молекули KMnO_4 , означає, що іон Mn^{+7} приєднує п'ять електронів, тобто є окисником. Принцип підтирання коефіцієнтів той же, що і в списаній вище електронній схемі.

Після цього, щоб уникнути помилок, потрібно зробити перевірку. Звичайно її проводять, підраховуючи ті атоми в лівій і правій частинах рівняння реакції, яких ще не рахували. В нашому випадку це атоми Оксигену. До речі, перевірку найчастіше роблять саме підраховуючи число атомів Оксигену (за винятком тих випадків, коли Оксиген бере безпосередню участь у процесі окиснення-відновлення).

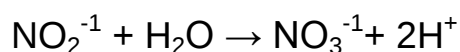
У розглянутій реакції при підрахунку числа атомів Оксигену у лівій та правій частинах рівняння можна не враховувати той Оксиген, що входить до складу сульфат-іонів, оскільки число цих іонів уже зрівняне. Тому беремо до уваги тільки Оксиген у складі молекул нітриту (10) і перманганату (8) – разом 18 у лівій частині, а в правій частині у складі молекул нітрату (15) і води (3) – також 18.

Підбирати коефіцієнти в рівняннях окисно-відновних реакцій можна виходячи не із ступенів окиснення, величин досить умовних, а із реальних зарядів тих йонів, що існують у розчині. З цією метою використовують йонно-електронний метод, або метод напівреакцій, за якими спочатку складають йонні рівняння для процесів окиснення відновника чи відновлення окисника, а потім записують загальне йонне рівняння.

При складанні рівнянь окисно-відновлених реакцій в йонному вигляді слід керуватися загальними правилами складання йонних реакцій. Сильні електроліти записують у вигляді йонів, при цьому в йонне рівняння не включають ті йони, що в результаті реакції не змінюються. Слабкі електроліти, неелектроліти, гази, осадки записують у вигляді молекул.

Для прикладу наведемо реакцію взаємодії нітриту з перманганатом у кислому середовищі (раніше рівняння цієї реакції було складено за допомогою методу електронного балансу).

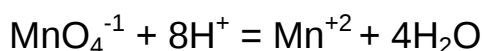
Процес окиснення нітрит-іона в нітрат-іон відбувається за такою схемою:



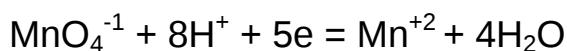
В цій схемі число атомів однакове в лівій і правій частинах. Щоб зрівняти заряди, слід від лівої частини відняти два електрони, тоді замість стрілки можна поставити знак дорівнює (це перша напівреакція):



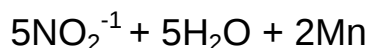
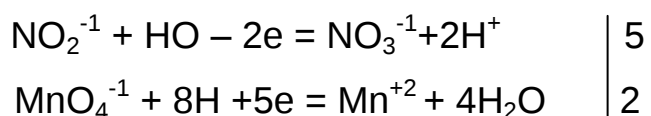
Процес відновлення перманганат-іона MnO_4^{-1} в катіон Mn^{+2} записуємо так:



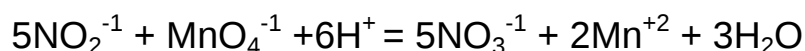
Щоб зрівняти заряди, слід до лівої частини цієї схеми додати п'ять електронів (це друга напівреакція):



Для складання загального іонного рівняння реакції потрібно йонно-електронні рівняння напівреакцій почленно підсумувати, попередньо зрівнявши кількість електронів, що віддаються і приєднуються за допомогою відповідних співмножників:



Після скорочення подібних членів (молекули H_2O , іони H^{+1}) одержимо загальне йонне рівняння в остаточному вигляді:



Після підстановки відповідних катіонів і аніонів перейдемо від йонного рівняння до молекулярного:



Таким чином, складання рівнянь окисно-відновних реакцій за допомогою йонно-електронного методу дає той же результат, що і метод електронного балансу.

Йонно-електронні схеми мають перевагу над електронними, тому що показують роль йонів гідрогену, гідроксильних йонів та води в окисно-відновних реакціях. Крім того, використовуються не гіпотетичні іони, а реально існуючі. Дійсно, у розчині немає йонів N^{+3} , Mn^{+7} , S^{+6} чи Cr^{+6} , зате є йони NO_2^{-1} , MnO_4^{-1} , SO_4^{-2} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$.

Недоліком йонно-електронних схем є неможливість їх застосування до рівнянь окисно-відновних реакцій, що відбуваються поза розчинами.

8.3. Типи окисно-відновних реакцій

Окисно-відновні процеси належать до найбільш поширених хімічних реакцій. Вони надзвичайно різноманітні. В окисно-відновному процесі можуть брати участь атоми одного, двох і більше елементів, атоми окисника і відновника можуть перебувати як у молекулах різних речовин, так і в молекулі однієї і тієї самої

сполуки. Перебіг окисно-відновних реакцій залежить не тільки від природи реагуючих речовин, але й від умов реакцій, а саме: рН середовища, концентрації реагуючих компонентів, температури тощо.

Розглянемо деякі типи окисно-відновних реакцій.

Реакції, в яких змінюється ступінь окиснення атомів одного елемента

До цього типу реакцій передусім належать реакції диспропорціонування.

Деякі ступені окиснення елементів виявляються в тих чи інших випадках нестійкими. Такими непридатними для цього ступеня окиснення умовами можуть бути кисле чи лужне середовище, підвищення температури тощо.

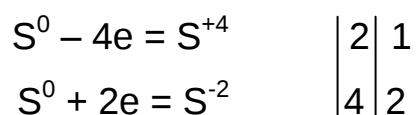
Нестійкий ступінь окиснення перетворюється на два ступені, з яких один відповідає тому, що віддає електрони, а інший – тому, що приєднує їх у порівнянні з первісним ступенем окиснення.

Таким чином, в подібних реакціях одна і та ж речовина є і окисником, і відновником, через що такі реакції і називаються реакціями самоокиснення – самовідновлення, або реакціями диспропорціонування.

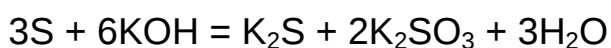
Розглянемо реакцію:



Оскільки сірка в лужному середовищі нестійка, її атоми в цій реакції і віддають, і приєднують електрони. Електронні схеми для реакції мають вигляд:



З електронної схеми підставимо коефіцієнти в рівняння реакції

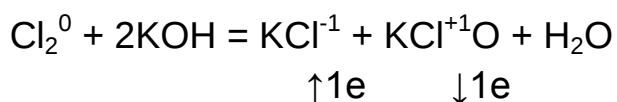


У цій реакції співмножники в електронній схемі (2, 4) скорочуємо в два рази, виходячи з найменшого спільного кратного для електронів, що віддають та приєднують. У деяких реакціях, які ми розглянемо пізніше, для остаточного підбору коефіцієнтів потрібно буде збільшити їх у два рази.

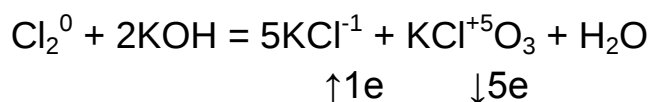
Прикладом реакції диспропорціонування може бути також взаємодія хлору з лугом. До речі, характер цієї взаємодії на холоді і при кип'ятінні ілюструє залежність окисно-відновних реакцій від температури. Щоб швидко розставити коефіцієнти, в

реакціях диспропорціонування зручно писати електрони під продуктами реакції і розставляти коефіцієнти справа наліво.

При низькій температурі:

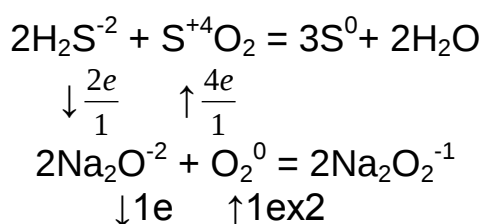


При високій температурі:

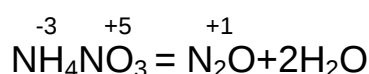
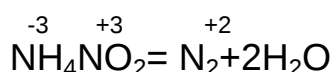


До цього типу реакцій, крім реакцій диспропорціонування, відносять і реакції взаємодії речовин, що містять атоми одного і того самого елемента в різних ступенях окиснення. При цьому утворюється речовина з проміжним ступенем окиснення атомів даного елемента.

Наприклад:



До них слід віднести і внутрішньомолекулярні реакції розкладання речовини, в яких атоми одного і того самого елемента мають різні ступені окиснення:

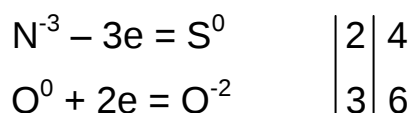
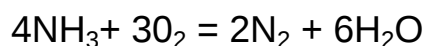


Реакції, в яких змінюється ступінь окиснення атомів двох елементів

Міжмолекулярні реакції. До таких реакцій належать реакції, в яких окисник і відновник перебувають в різних речовинах. Ці реакції можуть відбуватися як в твердій чи газовій фазах, так і в розчині.

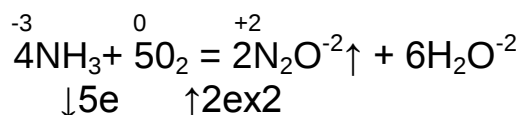
Використання електронних схем є єдино можливим для рівнянь реакцій, що відбуваються в газовій і твердій фазах.

Прикладом реакції в газовому середовищі є окиснення аміаку на повітрі:

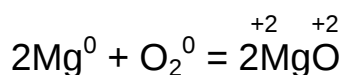


В цьому випадку співмножники подвоюємо, тому що в одній молекулі кисню міститься два атоми.

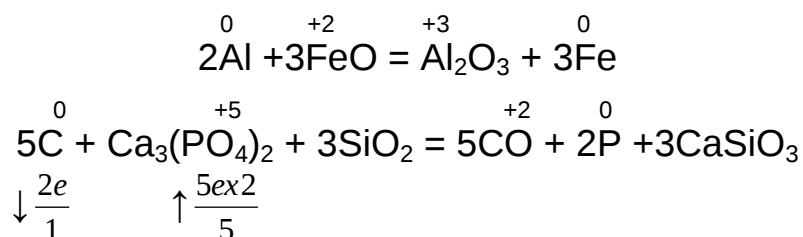
Окиснення аміаку при наявності каталізатора і при іншому способі запису:



Реакція окиснення металів є прикладом взаємодії твердих речовин з газоподібними:



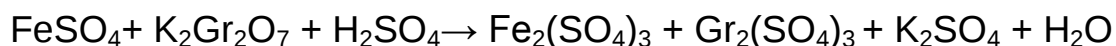
Наведемо приклади окисно-відновних реакцій між твердими речовинами:



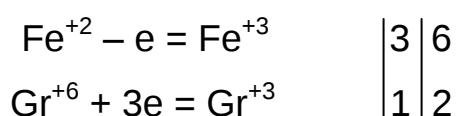
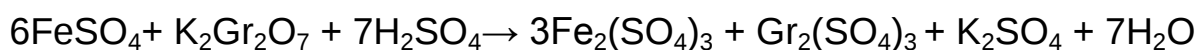
Ці реакції, відбуваються в твердій і газовій фазах. Проте значно більша кількість окисно-відновних реакцій відбувається в розчинах. Тут необхідно виділити два випадки. Перший, коли в окисно-відновну систему для солеутворення вводиться спеціальна речовина (кислота чи луг). Другий – коли молекули окисника або відновника витрачаються не тільки на процес окиснення-відновлення, але й додатково на солеутворення:

1. Реакції, в яких для солеутворення вводиться спеціальна речовина (кислота або луг).

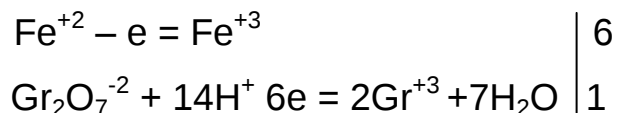
Розглянемо окиснення ферум (II) сульфату калій дихроматом



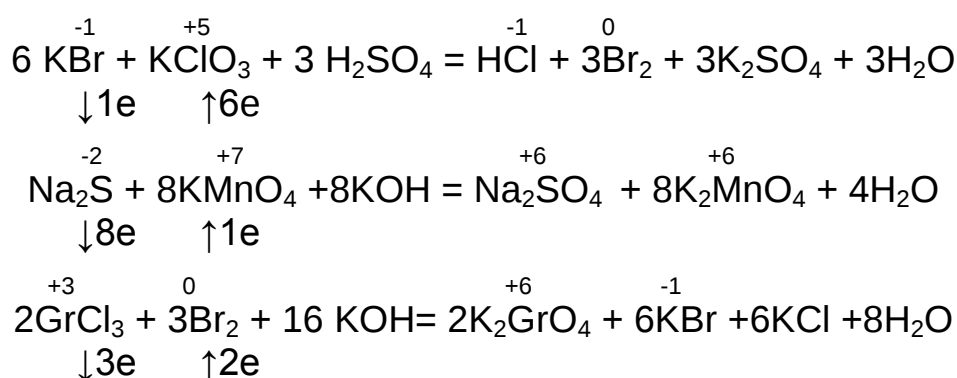
Ступінь окиснення у Феруму змінюється від +2 до +3, у Хрому – від +6 до +3. Сульфатну кислоту введено для солеутворення. Знаходження стехіометричних коефіцієнтів можливе як за допомогою електронних схем:



так і за допомогою йонно-електронних схем:

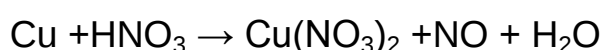


Наведемо ще декілька прикладів реакцій, в яких для солеутворення використовується кислота чи луг:



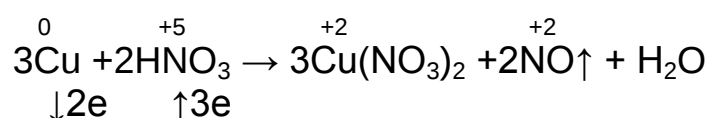
2. Реакції, в яких окисник або відновник є одночасно солетворною речовиною.

Розглянемо реакцію:



В реакції Нітроген нітратної кислоти частково змінює ступінь окиснення (від + 5 до + 2), переходячи в NO, а частково залишається в попередньому стані окиснення, утворюючи сіль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

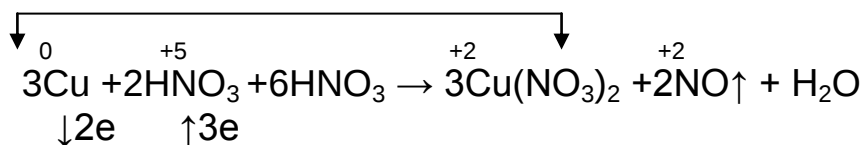
Електронна схема дає можливість врахувати витрату кислоти тільки на окиснення Купруму, але не на солеутворення:



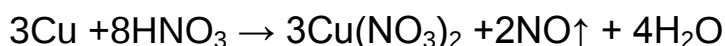
З рівняння реакції видно, що на утворення трьох молекул $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

витрачено ще 6 молекул нітратної кислоти (без зміни ступеня окиснення Нітрогену). Отже, в ліву частину рівняння потрібно додати 6 молекул HNO_3 , і зрівняти кількість атомів Гідрогену.

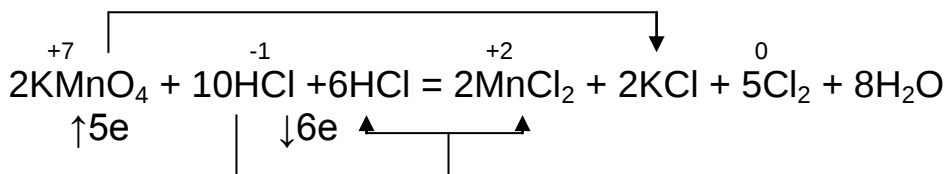
Рівняння реакції матиме вигляд:



Звичайно ставлять сумарні коефіцієнти, тому остаточне рівняння реакції таке:



Як приклад реакції, в якій на солеутворення витрачаються молекули відновника, наведемо взаємодію калій перманганату з хлоридною кислотою:



Остаточне рівняння реакції:



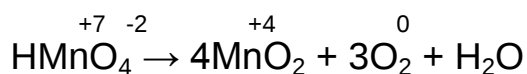
Таким чином, особливість знаходження коефіцієнтів рівнянь окисно-відновних реакцій, в яких окисник чи відновник є одночасно і солетворною речовиною, полягає в тому, що коефіцієнти для цього окисника або відновника беруть не з електронної схеми, а підсумовуючи однакові атоми правої частини рівняння реакції.

Внутрішньомолекулярні реакції. В реакціях внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення і окисник, і відновник міститься в молекулі вихідної складної речовини. В цьому випадку атом з більш позитивним ступенем окиснення окислюватиме інший атом з меншим ступенем окиснення. В результаті реакції вони виділяються у вигляді різних речовин. До внутрішньомолекулярних належать реакції термічного розкладання.

Наприклад, перманганатна кислота розкладається на манган діоксид, кисень і воду:



Тут Манган змінює ступінь окиснення від + 7 до + 4, а Оксиген – від – 2 до 0. В процесі реакції Манган приймає від Оксигену 3 електрони. Коефіцієнт 3 треба поставити перед молекулою кисню. Виділяючись у вигляді молекули, Оксиген віддає Мангану 4 електрони, тому перед манган діоксидом ставимо коефіцієнт 4.

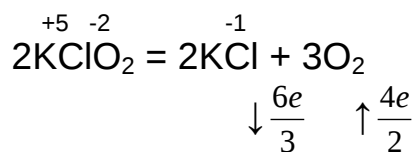


Щоб у правій і лівій частинах рівняння була однакова кількість атомів Мангану, перед манганатною кислотою також потрібно поставити коефіцієнт 4 і, зрівнявши Гідроген, одержимо остаточне рівняння:



Як і у випадку реакцій диспропорціонування, при розстановці коефіцієнтів у рівняннях внутрішньомолекулярних реакцій зручно переходити від правої частини рівняння до лівої.

Наприклад:

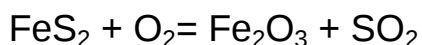


Реакції, в яких змінюється ступінь окиснення атомів трьох елементів

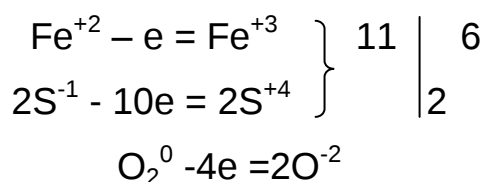
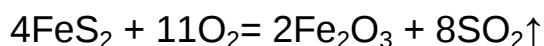
У деяких реакціях в процесах окиснення - відновлення беруть участь атоми трьох елементів. Це можуть бути як міжмолекулярні реакції, що відбуваються в твердій і газовій фазах або в розчині, так і внутрішньомолекулярні реакції розкладання.

У міжмолекулярних реакціях, як правило, одна з речовин містить у своєму складі два відновники або окисники. Для таких реакцій з двома відновниками (або окисниками) кількість відданих (або приєднаних) електронів потрібно розраховувати на всю молекулу.

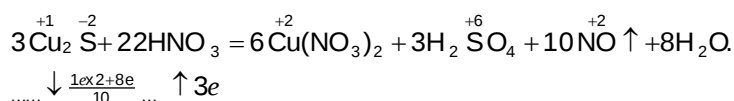
Так у реакції:



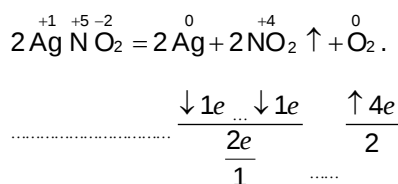
відновником є молекула FeS_2 , причому окиснюється і Ферум (від + 2 до + 3), і Сульфур (від – 1 до – 4). При складанні електронної схеми для даної реакції розрахунок ведемо для всієї молекули FeS_2 :



Можна користуватися й іншим способом запису, наприклад:



Прикладом внутрішньомолекулярної реакції, в якій змінюється ступінь окиснення атомів трьох елементів, може бути реакція розкладання аргентум нітрату:



8.4. Найбільш відомі окисники та відновники

Реакція може бути окисно-відновною лише в тому випадку, коли є наявні і окисник, і відновник. Складаючи рівняння окисно-відновних реакцій, слід чітко уявити, які речовини можуть бути окисником чи відновником, які при цьому утворюються продукти реакції.

Розглянемо деякі найбільш сильні і поширені окисники та відновники.

Окисники. До окисників належать прості і складні речовини, які містять елементи, здатні приєднувати електрони, знижуючи при цьому свій ступінь окиснення. Здатність елементів до приєднання електронів характеризується енергією спорідненості до електрона. Чим більша в елемента енергія спорідненості до електрона, тим легше йому приєднувати електрони, тим сильніші його окисні властивості.

Найбільш поширені окисники можна поділити на три групи:

вільні елементи (неметали);

метали із змінною валентністю у вищому ступені окиснення;

вищі оксигеновмісні кислоти, їх ангідриди і солі.

1. Окисники – вільні елементи (неметали)

Окисниками можуть бути елементарні речовини, нейтральні атоми яких внаслідок приєднання електронів переходять в негативно заряджені йони:

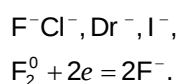


Окисниками в даному випадку є атоми *p*-елементів, що містять, як правило, на зовнішньому електронному шарі від 7 до 4 електронів (s^2p^5 - s^2s^2). Це неметали (галогени, халькогени тощо), для яких характерна велика спорідненість до електрона або велика електронегативність.

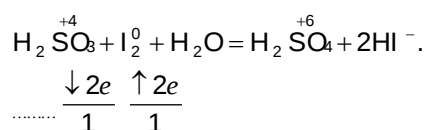
Для неметалів електронегативність, а відповідно, і здатність приєднувати електрони, зменшуються в такій послідовності:



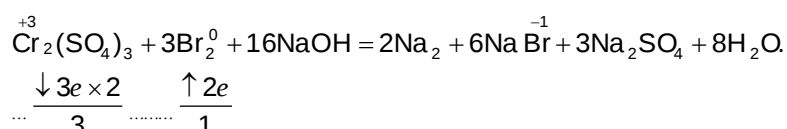
Молекули галогенів F_2, Cl_2, Br_2, I_2 при цьому перетворюються на негативно заряджені йони:



У кислому середовищі продуктами відновлення галогенів є галогенідні кислоти HF, HCl, HBr, HI, наприклад:

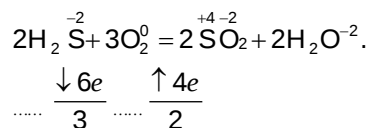


При окисненні в лужному середовищі утворюються солі цих кислот – галогеніди металів:

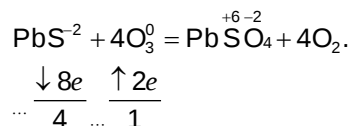


Нейтральні атоми кисню, сірки та їх аналогів переходять до стану відновлення O^{-2}, S^{-2} тощо.

Кисень – сильний окисник, особливо при високих температурах:



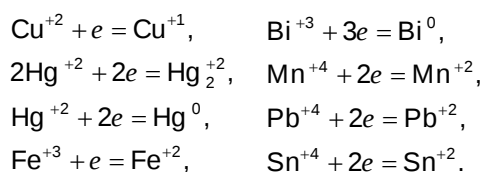
Сильні окисні властивості має алотропічна модифікація Оксигену - озон. В реакціях за його участю утворюється кисень:



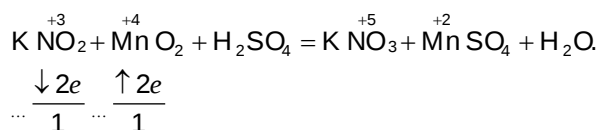
Сірка та її аналоги при підвищеній температурі є окисниками по відношенню до водню та металів. Продукти відновлення сірки — гідрогенсульфід та сульфід металів. При окисненні металів азотом, фосфором, вуглецем, кремнієм утворюються відповідно нітриди, фосфіди, карбіди, силіциди.

2. Окисники – метали із змінною валентністю у вищому ступені окиснення

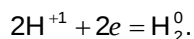
Йони металів з вищим ступенем окиснення, виконуючи функцію окисників, перетворюються на йони металів з нижчим ступенем окиснення. Найчастіше окисниками є такі йони металів:



Окисні властивості діоксидів мангану та плюмбуму (MnO_2 , PbO_2) краще всього виявляються в кислому середовищі:



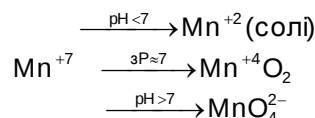
До цієї ж групи окисників належать сполуки, що містять позитивно заряджені іон H^{+1} (вода, кислоти), який при взаємодії з відновником переходить в елементарний Гідроген:



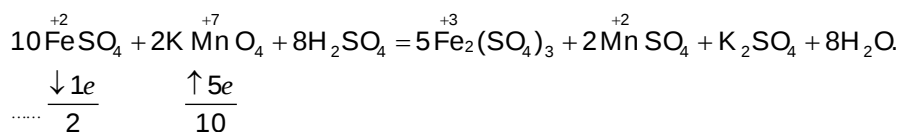
3. Окисники – вищі оксигенвмісні кислоти, їх ангідриди і солі

До складу окисників цієї групи належать атоми елементів у вищому чи одному з більш високих ступенів окиснення, наприклад KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_3

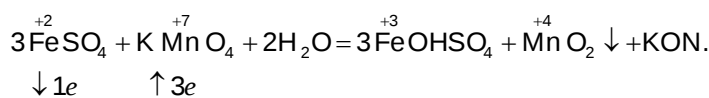
Калій перманганат KMnO_4 . Залежно від реакції середовища Мангану у цій сполуці знижує ступінь окиснення до різних значень:



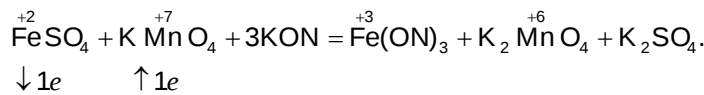
У кислому середовищі перманганат приєднує п'ять електронів, при цьому утворюється катіон Mn^{+2} :



У нейтральному середовищі перманганат приєднує три електрони, при цьому утворюється манган діоксид (MnO_2):

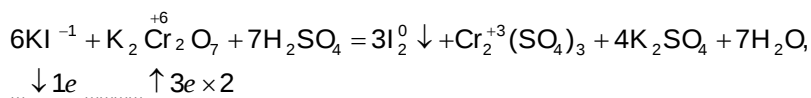


У лужному середовищі перманганат приєднує тільки один електрон, при цьому він відновлюється до манганат-іона - MnO_4^{-2} :

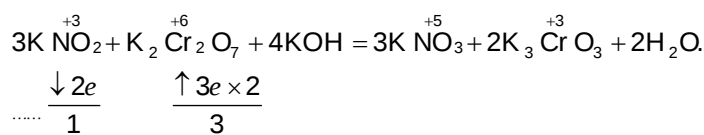


Калію дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ незалежно від реакції середовища відновлюється до Cr^{+3} . Окисник є також хромат K_2CrO_4 та хромовий ангідрид CrO_3 .

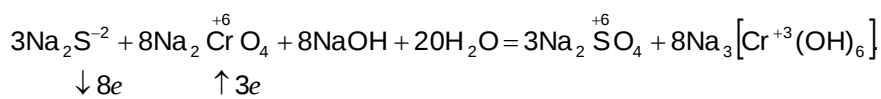
У кислому середовищі утворюються солі Cr^{+3} з аніонами кислот, які створюють кисле середовище:



У лужному середовищі при сплавленні утворюються хроміти KCrO_2 чи K_3CrO_3 , наприклад:

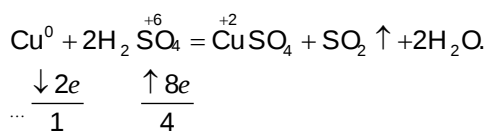


Як відомо, в лужних розчинах Cr^{+3} існує у вигляді аніонів гідроксокомплексів $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{-3}$, тому реакцію одержання хромітів у розчині слід записати в такому вигляді:

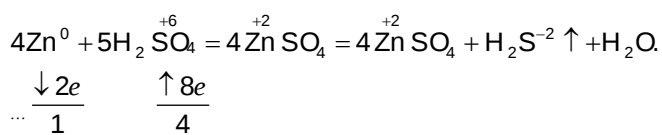


Сульфатна кислота H_2SO_4 . Необхідно пам'ятати, що окисником за рахунок йонів SO_4^{-2} є тільки концентрована сульфатна кислота, розбавлена ж сульфатна кислота є окисником лише за рахунок йонів Гідрогену.

Ступінь відновлення сульфатної кислоти залежить від сили відновника і температури. Як правило, слабкими відновниками сульфатна концентрована кислота відновлюється до SO_2 :

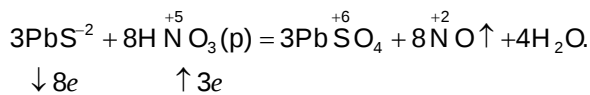
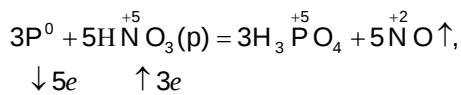
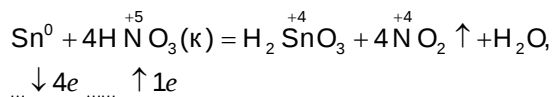
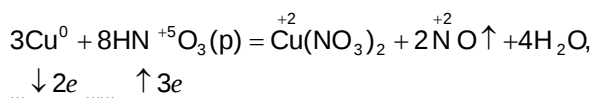
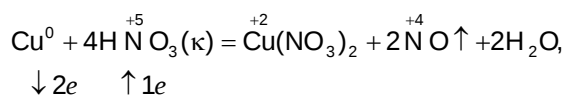


Сильніші відновники відновлюють H_2SO_4 до S^0 чи H_2S :

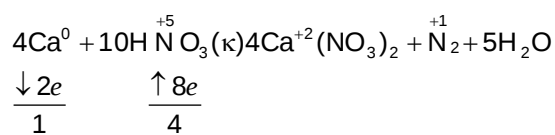


Нітратна кислота HNO_3 є сильним окисником як у концентрованих, та і в розбавлених розчинах. У підкислених розчинах окисні властивості мають також і солі нітратної кислоти. Характер продуктів відновлення HNO_3 залежить від концентрації кислоти, сили відновника, температури. Звичайно утворюються суміші різних продуктів відновлення з переважанням якогось одного з них.

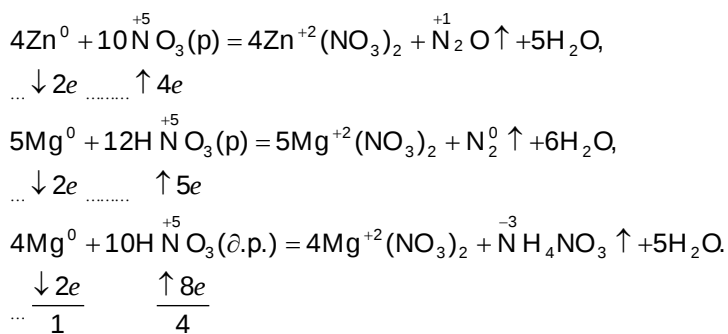
Складні речовини неметали і малоактивні метали відновлюють концентровану нітратну кислоту до NO_2 , розбавлену — до NO . При цьому неметали і метали з деякими ознаками неметалічності нітратна кислота окиснює до вищих оксигенвмісних кислот:



Дуже активні метали (лужні, лужноземельні) здатні відновити концентровану HNO_3 до N_2O :



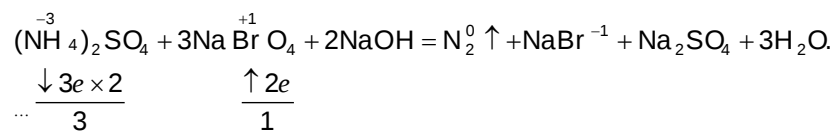
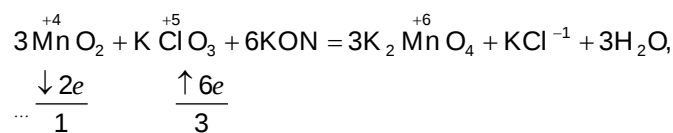
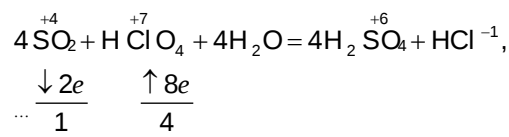
Розбавлена нітратна кислота відновлюється активними металами до N_2O чи N_2 ; дуже розбавлена – до NH_3 (NH_4NO_3)



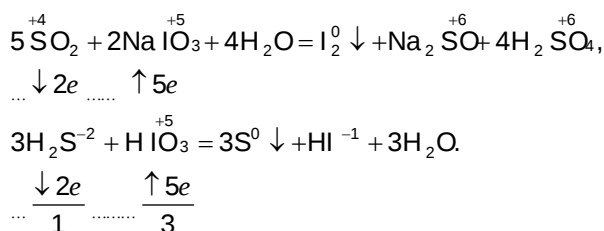
Багато металів не розчиняються (Au, Pt, Pd, Rh) або пасивуються (Al, Fe, Cr, Mn, Ti, Co, Ni) в холодній концентрованій нітратній чи сульфатній кислотах.

Нітрати залежно від відновника і умов проведення реакції можуть відновлюватися до нітритів або навіть до аміаку.

Оксигенвмісні сполуки галогенів. Оксигенвмісні кислоти хлору, бромю та їхні солі звичайно відновлюються до хлорид=і бромід=іонів:



Оксигенвмісні кислоти йоду та їхні солі, як правило, відновлюються до вільного йоду, але при дії сильних відновників можуть утворюватися і йодид-іони.



Відновники. В окисно-відновному процесі відновник віддає електрони, тобто підвищує свій ступінь окиснення. Сильні відновники поділяють на чотири групи:

вільні елементи (метали);

метали із змінною валентністю в нижчому ступені окиснення;

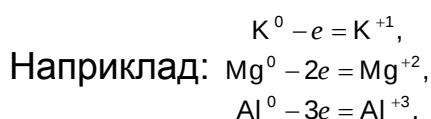
негативно заряджені йони неметалів;

нижчі оксигенвмісні кислоти, їх ангідриди та солі.

1. Відновники – вільні елементи (метали)

До цієї групи відновників належать метали, а також деякі неметали, наприклад: H, C, P, S, атоми яких здатні втрачати електрони і переходити в окиснений стан.

Виконуючи роль відновника, атоми металів переходять в позитивно заряджені йони: $\text{Me}^0 - ne = \text{Me}^{+n}$

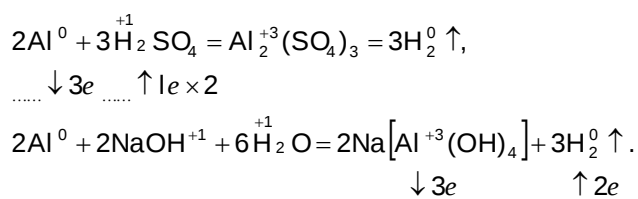


Активність металу як відновника визначається його положенням в ряді напруг:

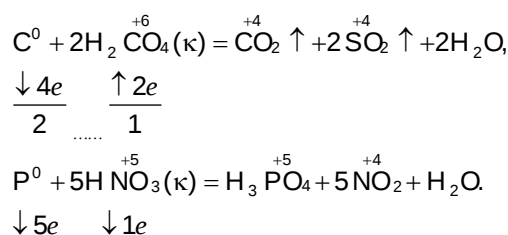
Li, K, Ba, Cf, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

У наведеному ряді активність металів зменшується, тому кожний метал витісняє з розчинів солей метали, що знаходяться з права від нього.

Окиснюючись, метали звичайно утворюють солі з аніонами кислот, які беруть участь у реакції. Метали, сполуки яких виявляють амфотерні властивості (Zn, Al, Cr, Sn, Pb та інші) у кислому середовищі переходять до складу катіона, а у лужному середовищі – до складу аніона, наприклад:



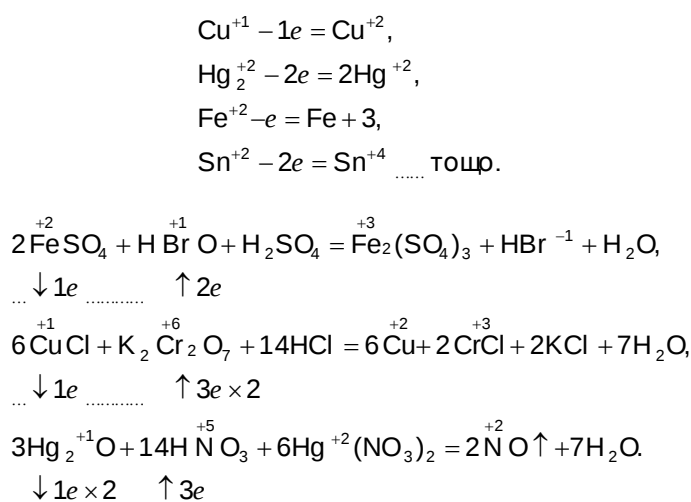
Неметали також ведуть себе як відновники, особливо при високих температурах. При цьому утворюються оксиди або кислоти:



2. Відновники – метали із змінною валентністю в нижчому ступені окиснення

До цієї групи відновників належать йони металів з нижчим ступенем окиснення, здатні при взаємодії з окисником підвищувати ступінь окиснення, втрачаючи електрони. Звичайно використовують солі цих металів, рідше їх оксиди.

Наприклад:

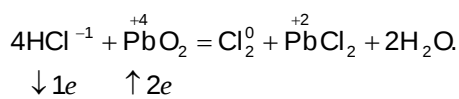


3. Відновники – негативно заряджені йони неметалів

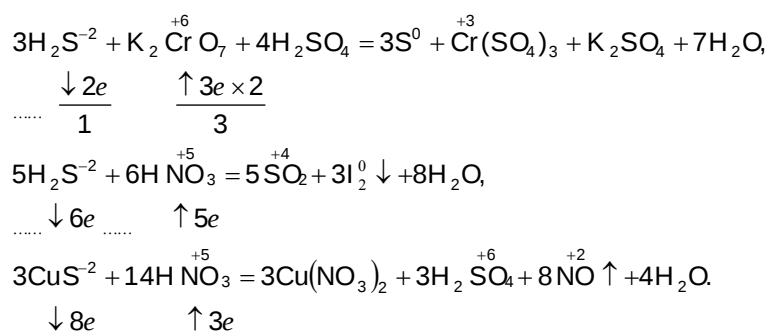
До цієї групи відновників належать безоксигенні кислоти та їхні солі (HCl, H₂S, NaCl, Na₂S), гідриди лужних і лужноземельних металів (NaH, CaH₂), а також леткі

гідриди елементів V групи (NH_3 , PH_3 , AsH_3). Негативно заряджені йони неметалів, що входять до складу цих відновників, здатні втрачати електрони і переходити в нейтральні атоми або ж підлягати подальшому окисненню.

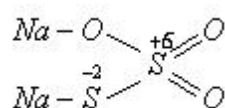
Гідрогенгалогеніди, як правило, окиснюються до вільних галогенів:



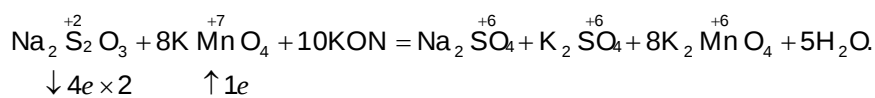
Гідроген сульфід і сульфіді металів – більш сильні відновники, тут можливе окиснення сульфід-іона до S^0 , S^{+4} , S^{+6} , наприклад:



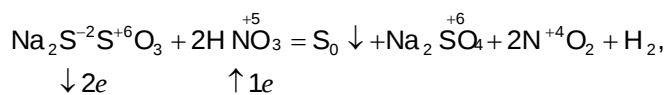
Привертає увагу такий відновник, як натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Його графічна формула



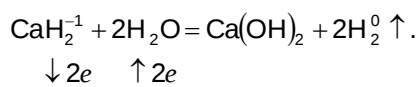
За ступенями окиснення атомів Сульфуру можемо написати $\text{Na}_2\text{S}^{-2}\text{S}^{+6}\text{O}_3$, тобто у цій сполуці один йон Сульфуру має ступінь окиснення + 2, другий - + 6, а в середньому ж ступінь окиснення атомів Сульфуру в натрій тіосульфаті дорівнює + 2. Майже завжди для зрівнювання коефіцієнтів у реакціях за участю натрій тіосульфату можна виходити з ступеня окиснення Сульфуру + 2, наприклад:



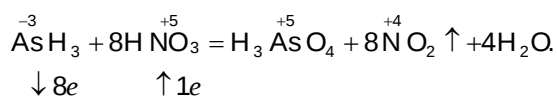
Проте в деяких реакціях, в яких йон S^{-2} окиснюється, наприклад, до вільної сірки S^0 , а інший йон S^{+6} залишається без зміни, необхідно при зрівнюванні коефіцієнтів враховувати будову цієї речовини, наприклад:



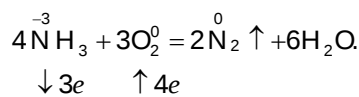
Гідриди лужних і лужноземельних металів – це речовини, в яких ступінь окиснення Гідрогену дорівнює – 1. Йон H^{-1} за своїми властивостями близький до йонів галогенів. Найбільш характерні відновні властивості гідридів виявляються в реакції взаємодії з водою:



Гідриди елементів V групи виявляють відновні властивості за рахунок іонів N^{-3} , P^{-3} , As^{-3} . При взаємодії з сильними окисниками вони, як правило, окиснюються до вищих окисгеновмісних кислот, наприклад:



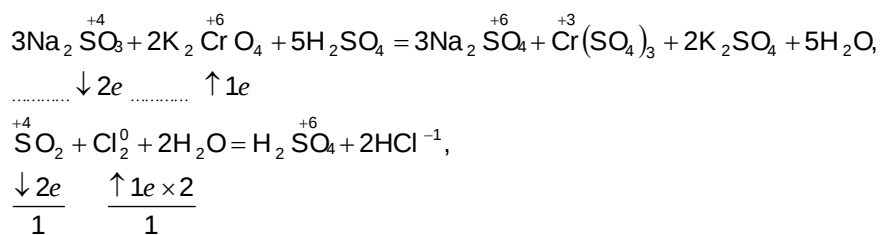
Можливі і проміжні ступені окиснення:



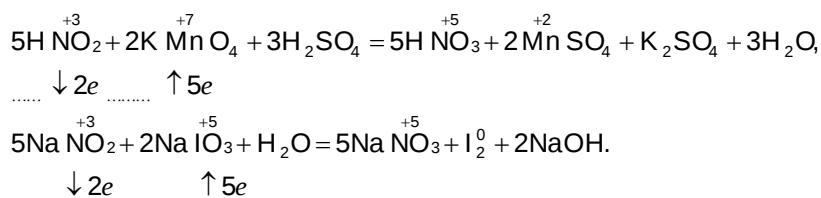
4. Відновники – нижчі окисгеновмісні кислоти, їх ангідриди та солі

Молекули цих відновників містять атоми елемента в одному з нижчих ступенів окиснення. При взаємодії з окисниками ці атоми втрачають електрони і утворюють сполуки, що відповідають максимальному позитивному стану окиснення даного елемента.

Сульфітна кислота H_2SO_3 , сульфур (IV) оксид SO_2 і сульфіти (Na_2SO_3 , K_2SO_3 та ін.) відновні властивості краще всього виявляють у кислому та нейтральному середовищах:



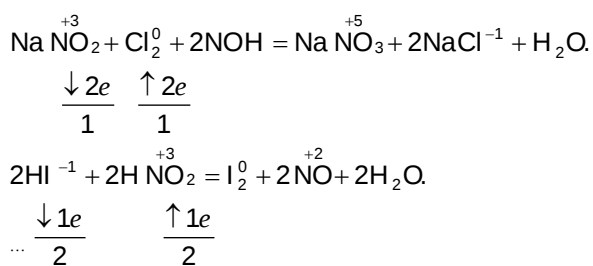
Нітритна кислота HNO_2 і нітрити окиснюються відповідно до нітратної кислоти та нітратів:



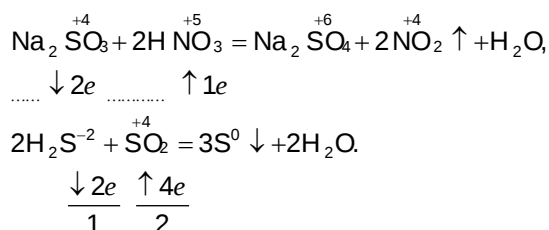
Окисно-відновна двоїстість. Існує група речовин, здатних бути як окисником, так і відновником, тобто двоїстих. Окисно-відновна двоїстість (амфотерність) розповсюджена досить широко і може бути викликана двома причинами.

Найбільш широко розповсюджена окисно-відновна двоїстість у речовин, що містять елементи в проміжному ступені окиснення, наприклад N^{+3} , S^{+4} , O^{-1} , I^0 тощо. Ці речовини залежно від умов окисно-відновної реакції можуть поводити себе двояко: і приймати, і втрачати електрони, тобто бути або окисником, або відновником.

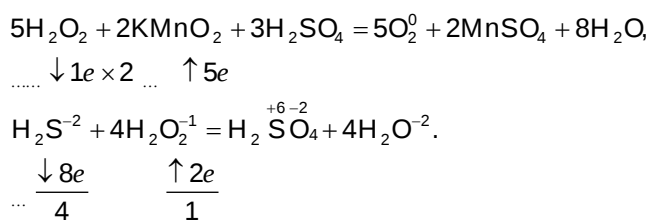
Нітритна кислота HNO_2 і нітрити, виступаючи як відновники, окиснюються при цьому до нітратної кислоти та її солей. Діючи як окисники, вони відновлюються до NO або до більш низьких ступенів окиснення Нітрогену залежно від характеру відновника:



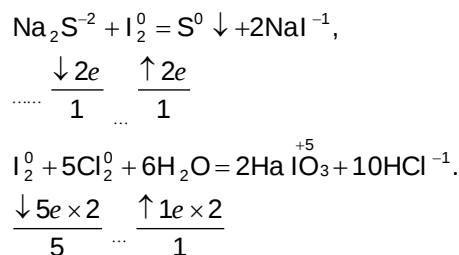
Сульфітна кислота H_2SO_3 , сульфур (IV) оксид SO_2 і сульфіти, діючи як відновники, самі при цьому окиснюються до сульфатної кислоти і сульфатів; виступаючи ж у ролі окисників, вони відновлюються, як правило, до елементарної сірки



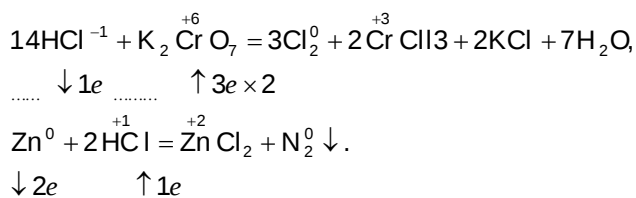
Гідроген пероксид H_2O_2 , пероксиди металів, діючи як відновники, окиснюються до вільного кисню. Виступаючи в ролі окисників, вони відновлюються до йона O^{-2} .



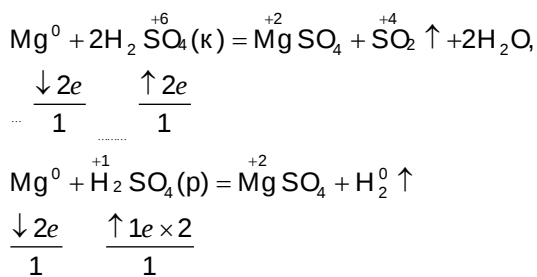
Елементарний йод I_2 є слабким окисником і сам окиснюється більш сильними окисниками, наприклад хлорною водою чи нітратною кислотою:



Другою причиною окисно-відновної двоїстості може бути різна природа окремих складових частин молекул. Так, гідрогенгалогенідні кислоти є відновниками за рахунок негативно заряджених галогенід-іонів, а окисниками за рахунок позитивно заряджених йонів H^{+1} ;



Сульфатна кислота H_2SO_4 є начебто подвійним окисником: у концентрованому стані вона окиснює головним чином за рахунок йонів SO_4^{-2} , а в розбавленому при взаємодії з металами – за рахунок йонів H^{+1} :



8.5. Завдання для самоперевірки.

1. Що таке ступінь окиснення? Чому дорівнює алгебраїчна сума ступенів окиснення Нітрогену в сполуках: NH_4Cl , HNO_3 , NO_2 , N_2H_4 , N_2 , N_2O_3 ?

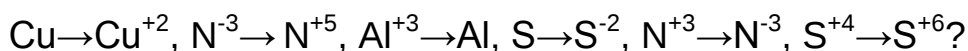
Відповідь: 7.

2. Розрахуйте ступінь окиснення Карбону в кожній з сполук: $HCOOH$, CH_3COOH , $C_6H_{12}O_6$, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

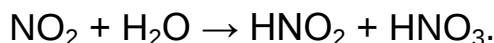
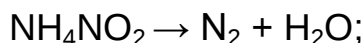
3. Які речовини називаються окисниками, а які відновниками? Які з сполук Na_2S , HCl , KI , HNO_3 , H_2SO_4 , Al , PH_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ виявляють лише окисні або лише відновні властивості? Чому?

4. Які з наведених речовин виявляють лише окисні чи лише відновні властивості або ті та інші властивості: K_2MnO_4 , KMnO_4 , Cr_2O_3 , K_2CrO_4 , K_2S , K_2SO_3 , H_2SO_4 , CO , CH_4 , MnO_2 ? Чому?

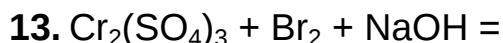
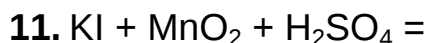
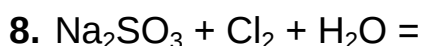
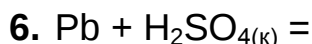
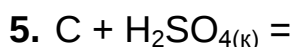
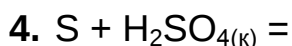
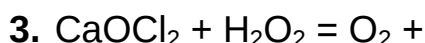
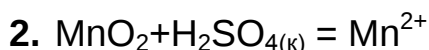
5. Що називають процесом окиснення і процесом відновлення? Визначити, окиснення чи відновлення відбувається під час таких перетворень:



6. Які з наведених реакцій належать до реакцій: міжмолекулярного окиснення-відновлення; внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення; диспропорціонування? Підібрати коефіцієнти до реакцій:



7. Записати продукти реакцій та розставити коефіцієнти в рівняннях, використовуючи метод електронного балансу:



14. $\text{NaCrO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$
15. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
16. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
17. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
18. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Zn} + \text{KOH} =$
19. $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} =$
20. $\text{KMnO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
21. $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} =$
22. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH}$
23. $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{NaOH} =$
24. $\text{KMnO}_4 + \text{Zn} + \text{KOH} =$
25. $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} =$
26. $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{p036.})} =$
27. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_{3(\text{K})} =$
28. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_{3(\text{K})} =$
29. $\text{Mn} + \text{HNO}_{3(\text{p036.})} =$
30. $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

Лекція 9. Основи електрохімії

План

- 9.1. Гальванічні елементи
- 9.2. Стандартні електродні потенціали металів. Ряд напруг
- 9.3. Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елементу
- 9.4. Електроліз
- 9.5. Електрохімічні джерела струму
- 9.6. Завдання для самоперевірки

9.1. Гальванічні елементи.

В гальванічних елементах енергія окисно-відновної реакції перетворюється на електричну. В цих елементах немає безпосереднього контакту між окисником і відновником, а електрони переміщуються по зовнішньому металевому провіднику, що з'єднує окисник і відновник.

У вузлах кристалічної решітки металів розташовані відповідні катіони металів і нейтральні атоми, між якими вільно рухаються електрони. Цей стан динамічної рівноваги можна зобразити рівнянням:



У разі занурювання металевої пластинки (електроду) у воду іони металів з поверхневого шару під дією полярних молекул води відриваються від металу і переходять у розчин. У результаті такого переходу вода стає розчином з позитивним зарядом, а метал набуває негативного заряду за рахунок надлишку електронів. Поступово зростають негативний заряд металевої пластинки і відповідно позитивний заряд розчину. Подальше розчинення металу починає гальмуватися накопиченням катіонів металу у розчині. З часом встановлюється рухома рівновага:



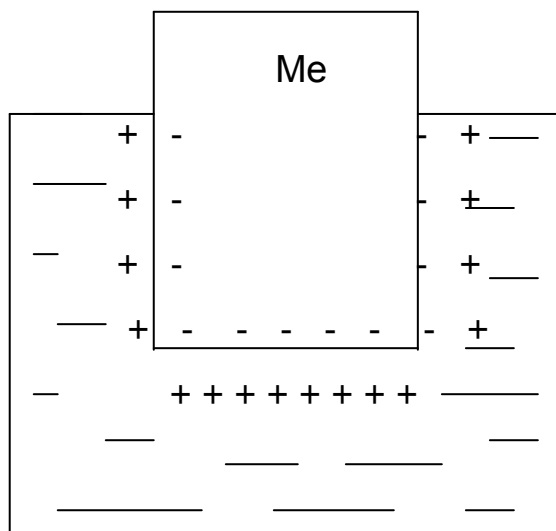


Рис. 1. Виникнення подвійного електричного шару на межі метал – вода.

У випадку активних металів (магній, цинк, залізо) значна кількість іонів переходить у розчин, тобто відбувається процес окиснення. Зі збільшенням концентрації іонів в розчині все більшого значення набуває зворотній процес – відновлення іонів металів.

Електростатичне тяжіння між катіонами в розчині і надлишком електронів на металевій пластинці утворює так званий подвійний електричний шар (рис. 1). Внаслідок цього на межі металу і розчину виникає певна різниця потенціалів.

Різниця потенціалів, що виникає між металом і водним середовищем, називається електродним потенціалом металу.

У разі занурення металу не у воду, а в розчин солі цього металу рівновага процесу зміщується ліворуч .

Для малоактивних металів концентрація іонів у розчині в стані рівноваги буде досить мала. Якщо такий метал занурити в розчин солі з високою концентрацією його іонів, то катіони, що містяться в розчині, будуть виділятися на металі, і, коли встановиться стан рівноваги, метал буде мати позитивний заряд, а розчин – негативний через надлишок аніонів солі:



І в цьому випадку на межі метал – розчин виникає подвійний електричний шар і як наслідок – певна різниця потенціалів.

Потенціал кожного електроду залежить від природи металу, концентрації його іонів в розчині, температури.

Якщо метал занурено в розчин солі металу з концентрацією 1 моль/л при температурі 25°C, то електродний потенціал металу в цьому випадку називається нормальним, або стандартним електродним потенціалом.

Якщо з металу відводити електрони, що накопичуються, метал буде розчинятися далі. Таки умови створюються в гальванічному елементі.

Гальванічний елемент – це система з двох електродів, занурених у розчини їх солей, в якій енергія хімічної реакції (окисно-відновної) перетворюється на електричну.

Класичним прикладом гальванічного елементу є елемент Даніеля, що складається з мідної та цинкової пластин, занурених відповідно у розчин сульфату купруму CuSO_4 і сульфату цинку ZnSO_4 . Розчини солей відокремлені один від одного пористою перегородкою, через яку можуть проходити іони і вода.

Цинк, як більш активний метал, більше іонів посилає в розчин, тому на цинковій пластинці виникає надлишок електронів.

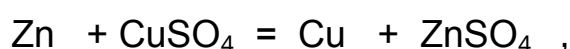


Електрони з цинкової пластинки по зовнішньому провіднику переходять на мідну. На мідній пластинці відбувається відновлення іонів Купрума(II) з розчину:

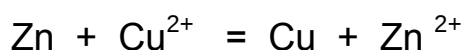


При цьому порушується рівновага на межі обох металів з розчинами їх солей. З цинкової пластинки все нові іони Zn^{2+} переходять в розчин, тобто цинкова пластинка розчиняється. Одночасно на мідній пластинці відбувається відновлення іонів Cu^{2+} з розчину, тобто на мідній пластинці відбувається виділення металевої міді з розчину.

Сумарний окисно-відновний процес, що відбувається у цинк-мідному гальванічному елементі, можна зобразити рівнянням реакції:



або в іонному вигляді:



Гальванічний елемент записують у вигляді схеми:

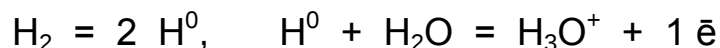
$(-) \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} (+)$,або у ще більш скороченому варіанті:



Ліворуч записують електрод з негативним потенціалом, праворуч – з позитивним потенціалом. Однією вертикальною рисою відокремлюють метали від розчинів їх солей, двома рисками позначають напівпроникну перегородку.

9.2. Стандартні електродні потенціали металів. Ряд напруг.

Виміряти абсолютне значення електродного потенціалу металу неможливо, тому вимірюють його відносне значення, порівнюючи з потенціалом електроду порівняння. В якості цього електроду використовують стандартний водневий електрод. Він уявляє собою платинову пластинку, покриту платиновою черню (мілкоподрібнена платина), яка занурена в 1М розчин сульфатної кислоти і омивається воднем з балону під тиском 1 атм. Умовно можна рахувати, що електрод виготовлений з водню, тому що платина адсорбує водень, який поводить себе, як метал:



Потенціал водневого електроду прийнятий рівним нулю, тобто $E^\circ 2\text{H}^+ | \text{H}_2 = 0$.

Якщо металеву пластинку, занурену в 1М розчин його солі, з'єднати з таким стандартним електродом, то електрорушійна сила одержаного гальванічного елементу і буде стандартним електродним потенціалом даного металу $E^\circ \text{Me}^{n+} | \text{Me}$.

Наведені приклади свідчать про те, що значення стандартних потенціалів металів, які посилають електрони до водневого електроду, мають знак „мінус”, а ті, що приймають електрони від водню – знак „плюс”.

Метали, розміщені в ряд із алгебраїчним зростанням стандартних потенціалів, утворюють ряд стандартних електродних потенціалів („ряд напруг”, електрохімічний ряд), або так званий ряд активності металів:

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, La, Ce, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Використовуючи електрохімічний ряд, на підставі стандартних електродних потенціалів можна дати кількісну характеристику хімічних властивостей металів:

1. Що лівіше в електрохімічному ряді розташований метал (що менше значення стандартного електродного потенціалу), то він активніший, тобто він легше окиснюється і важче відновлюються його іони.

2. Кожний метал цього ряду, що не взаємодіє у звичайних умовах з водою, витискує (відновлює) всі метали, розташовані за ним, з розчинів їх солей.

3. Метали, розміщені в електрохімічному ряді лівіше водню, витискають (відновлюють) його з розведених розчинів кислот, аніони яких не виявляють окисних властивостей, а розміщені правіше водню – його не відновлюють.

4. Що далі розміщені один від одного в електрохімічному ряді два метали, то більшу ЕРС матиме побудований з них біметалічний гальванічний елемент.

5. В гальванічному елементі негативним електродом (анодом) є більш активний метал.

Якщо концентрація розчину солі металу відмінна від 1 моль/л, то потенціал металу обраховується за рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg C, \text{ де}$$

E_{Me} – потенціал металу за даної концентрації;

E°_{Me} – стандартний потенціал металу;

n - заряд іону металу;

C – молярна концентрація розчину солі.

9.3. Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елементу.

Необхідною умовою дії гальванічного елемента є різниця потенціалів між його електродами. Ця різниця має назву електрорушійної сили (ЕРС) гальванічного елементу. У випадку мідно-цинкового гальванічного елементу, в якому метали

перебувають в 1М розчині їх солей, ЕРС дорівнює різниці між стандартними електродними потенціалами цих металів:

$$EPC = \Delta E = E^{\circ} Cu^{2+}/Cu - E^{\circ} Zn^{2+}/Zn = +0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ В}$$

Величина стандартних електродних потенціалів і рівняння Нернста дають можливість розрахувати ЕРС гальванічних елементів за різних концентрацій електролітів.

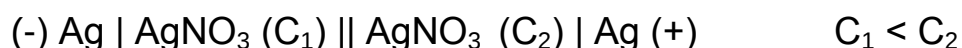
Таблиця 1.

Залежність ЕРС гальванічного елемента від концентрації електроліту

Концентрація електроліту	$E Cu^{2+} Cu$	$E Ag^{+} Ag$	ЕРС
0,1 моль/л	0,308	0,740	0,432
0,01 моль/л	0,279	0,681	0,402
0,001 моль/л	0,250	0,622	0,372
0,0001 моль/л	0,221	0,563	0,342

Різницю потенціалів, необхідну для роботи гальванічного елемента можна одержати, використовуючи один і той самий розчин солі різної концентрації та однакові електроди. В цьому випадку гальванічний елемент має назву **концентраційний гальванічний елемент**, а працює він на принципі зрівнювання концентрацій розчинів.

Прикладом концентраційних гальванічних елементів можуть бути:



Електрод, розміщений у більш розведеному розчині, розчиняється, і його іони переходять в розчин, сам електрод при цьому заряджається негативно. На електроді, зануреному в більш концентрований розчин, осаджуються іони металу з розчину і він заряджається позитивно. Отже, на обох електродах проходять процеси, що ведуть до зрівнювання концентрацій іонів в розчинах.

$$E_{PC} = E_{2 \text{ Me}} - E_{1 \text{ Me}} = \frac{0,0059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

9.4. Електроліз.

а) Електроліз як окисно-відновний процес.

Окисно-відновний процес, що відбувається при проходженні постійного електричного струму через розчин або розплав електроліту, називається електролізом.

Окисно-відновна дія електричного струму набагато сильніша за дію хімічних сполук. Так, жоден елемент-окисник не здатний відняти електрон від іону F^- . Тому довгий час флуор не могли одержати у вільному стані, незважаючи на значне поширення його сполук у природі. Електроліз – єдина можливість одержання флуору у вільному стані.

У процесі електролізу відбувається перетворення електричної енергії в хімічну. Реакції, що проходять під час електролізу, є зворотними щодо реакцій, які проходять під час роботи гальванічного елемента.

Принципова різниця в дії гальванічного елемента і електролізної комірки (електролізера) полягає в тому, що процеси, які в них відбуваються, спрямовані протилежно. Гальванічний елемент – це джерело електричного струму, а електролізер – споживач електричного струму.

У замкнутому гальванічному ланцюзі процеси окиснення і відновлення відбуваються самочинно. В електролізері електрохімічні процеси окиснення і відновлення проходять тільки під дією зовнішнього джерела електричного струму. Слід звернути увагу на те, що в гальванічному елементі негативний електрод є анодом, а позитивний – катодом. В електролізері – навпаки: негативний електрод – катод, а позитивний – анод.

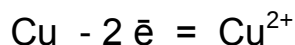
Катод електролізера – це електрод, який підключено до негативного полюсу джерела струму, анод – це електрод, з'єднаний з позитивним полюсом зовнішнього джерела струму.

Анодний процес – електроокисний процес, який полягає у віддачі аноду певної кількості електронів. Реакції, що відбуваються в процесі електролізу на аноді, можна поділити на такі типи:

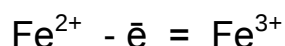
1. Розрядка негативно заряджених іонів (аніонів). Наприклад:



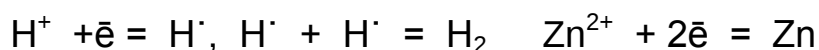
2. Окисне розчинення металів з переходом їх катіонів у розчин. Наприклад:



3. Окиснення позитивно заряджених іонів металів з переходом від нижчих ступенів окиснення до вищих. Наприклад:



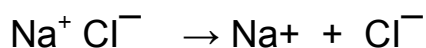
Катодний процес – електровідновний процес, під час якого електрони з катода переходять до позитивно заряджених іонів електроліту. Наприклад:



Механізм перебігу електродних процесів під час електролізу залежить від багатьох факторів, найголовніші з яких – хімічний склад електроліту і його стан (розплав чи розчин), хімічна природа електродів.

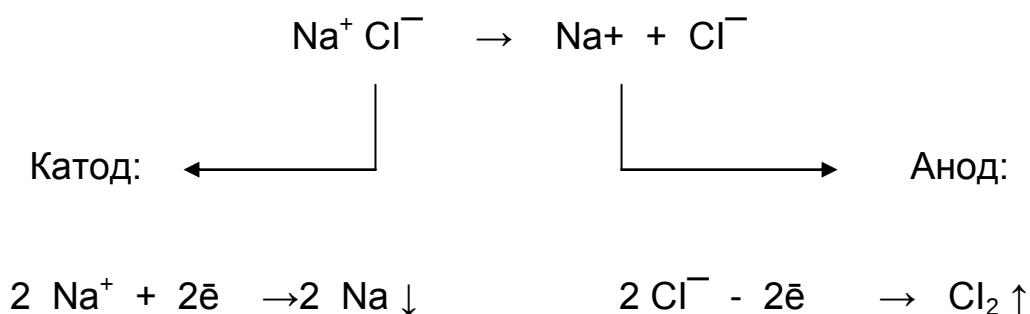
Окрему роль у процесі електролізу відіграє матеріал, з якого виготовлено електроди і в першу чергу – анод. Такі матеріали, як графіт, платина, є інертними, або як їх ще називають, нерозчинними. Під час електролізу вони самі не окиснюються, а на них окиснюються лише компоненти електроліту. Якщо аноди виготовлені з міді, цинку, нікелю, заліза, то у процесі електролізу матеріал аноду може в деяких випадках окиснюватись (електроліз з розчинним анодом).

Електроліз розплавлених електролітів відрізняється від електролізу їх розчинів. Під час електролізу розплавів з інертними електродами, що найбільш поширено на практиці, на катоді відновлюються, а на аноді окиснюються тільки компоненти електроліту (катіони і аніони). Наприклад, при високій температурі хлорид натрію, що в твердому стані має іонну кристалічну решітку, розплавляється і дисоціює на іони:



Якщо занурити в розплав солі платинові чи вугільні електроди, підключені до джерела струму, іони набувають спрямованого руху:

Суть електролізу зручно відображати за допомогою схеми, яка показує дисолціацію електроліта, напрямленість руху іонів, процеси, що відбуваються на електродах, і речовини, що виділяються. Наприклад, електроліз розплаву хлориду натрію можна зобразити схемою:

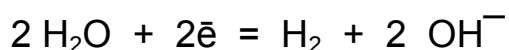


б) Електроліз водних розчинів електролітів.

Під час електролізу водних розчинів електролітів відбуваються більш складні перетворення завдяки тому, що в електродних процесах можуть брати участь молекули води. Внаслідок електрохімічного розкладу води на катоді може утворюватись водень, а на аноді – кисень.

Основні закономірності процесів відновлення катіонів у водному розчині полягають у тому, що чим менша алгебраїчна величина електродного потенціалу, тим більш характерний для них іонний стан, тим важче відновити ці катіони на катоді.

Катодний процес відновлення молекул води



відбувається при потенціалі -0,83 В. Тому всі катодні процеси у водному розчині можна поділити на три категорії.

1. Катіони металів, що мають малу величину стандартного електродного потенціалу $E^\circ < -1,118 \text{ В}$ (від Li^+ до Al^{3+} включно) не відновлюються на катоді, а замість них відновлюються молекули води.
2. Катіони металів, у яких стандартний електродний потенціал більший, ніж у водню $E^\circ > 0$ (від Cu^{2+} до Au^{3+}), у процесі електролізу практично повністю відновлюються на катоді.

3. Катіони металів, що мають стандартний електродний потенціал менший, ніж у водню, але більший, ніж у алюмінію, $-1,118 \text{ В} < E^\circ < 0$ (від Al^{3+} до H) у процесі електролізу на катоді відновлюються одночасно з молекулами води.

4. Якщо водний розчин містить катіони різних металів, то під час електролізу виділення їх на катоді відбувається в порядку зменшення алгебраїчної величини стандартних електродних потенціалів відповідних металів. Наприклад, якщо в розчині присутні катіони Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , спочатку будуть відновлюватись катіони меркурію ($E^\circ = +0,789 \text{ В}$), далі – катіони купруму ($E^\circ = +0,337 \text{ В}$) і останніми – катіони кадмію ($E^\circ = -0,403 \text{ В}$).

Таблиця 2.

Ряд здатності катіонів до розрядження на катоді.

$\text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	$\text{H}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Au}^{3+}$
Продукти електролізу у водному розчині		
Тільки H_2	Метал і H_2	Тільки метал

Неблагородні метали вдається виділити у вільному стані лише під час електролізу розплаву або під час використання ртутного електрода, з яким ці метали утворюють амальгаму.

Різне положення водню в електрохімічному ряді напруг і в ряді здатності катіонів до розрядження можна пояснити за допомогою рівняння Нернста. Стандартний електродний потенціал водневого електрода $E^\circ = 0$ відповідає концентрації іонів Гідрогену 1 моль/л ($\text{pH} = 0$). Для нейтральних водних розчинів $\text{pH} = 7$, тоді концентрація іонів Гідрогену становить 10^{-7} моль/л . Звідси потенціал

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-7} = 0 + 0,059(-7) = -0,414 \text{ В}$$

Тому з водного розчину можуть бути виділені (відновлені) всі метали, значення E° яких більше за $-0,414 \text{ В}$ (Pb , Sn , Ni).

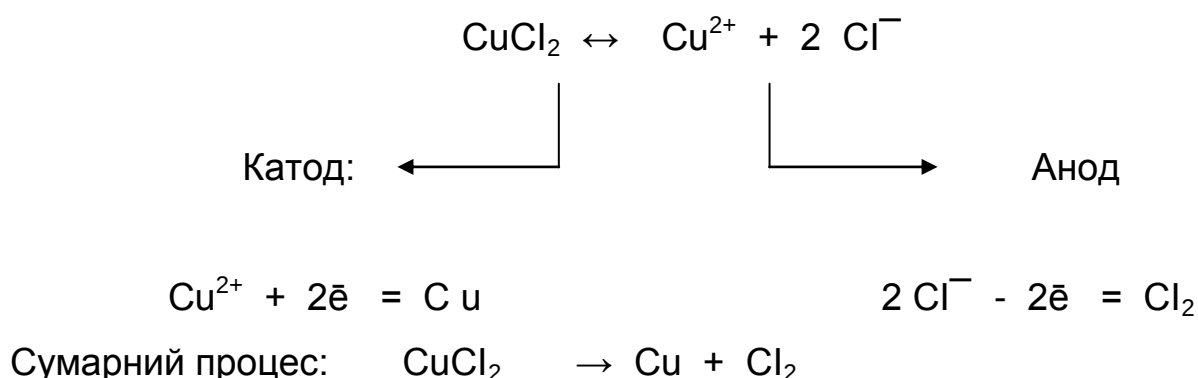
Характер реакцій, що відбуваються на аноді, в першу чергу залежить від матеріалу анода. У разі використання інертних електродів електрони у зовнішній ланцюг надходять за рахунок окиснення аніонів електроліту або молекул води. Досить легко окиснюються аніони кислот, що не містять Оксигену (J^- , Br^- , Cl^- та ін.).

Під час електролізу водних розчинів лугів, окисгеновмісних кислот та їх солей, фторидної кислоти та фторидів на інертному електроді відбувається процес окиснення води із виділенням кисню.

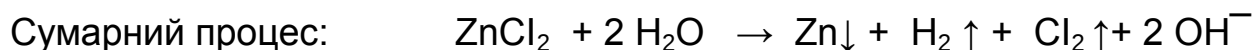
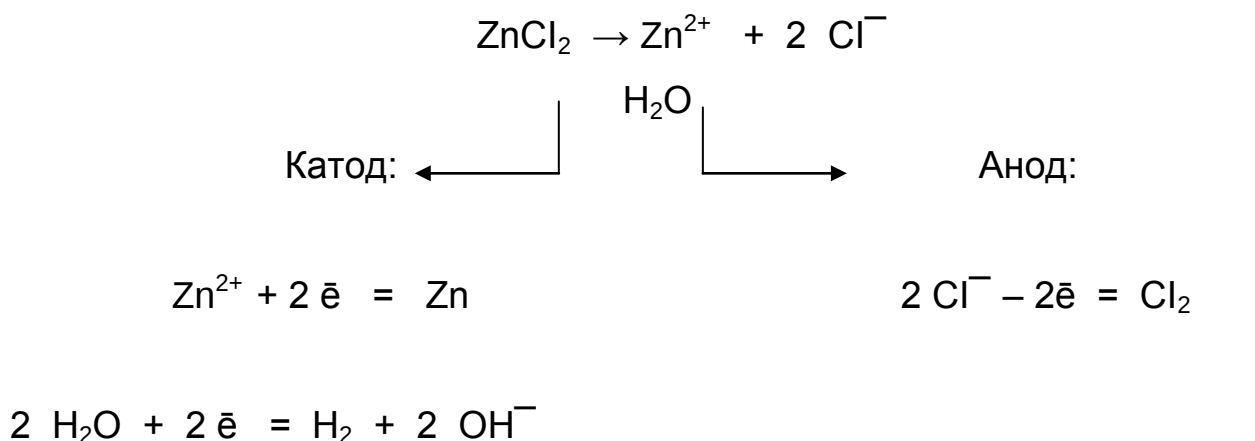
Процеси електролізу водних розчинів за електродними реакціями можна поділити умовно на чотири групи.

Відновлюються катіони розчиненої речовини і окиснюються відповідні аніони.

Приклад 1. Електроліз водного розчину хлориду купрума.

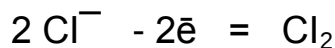
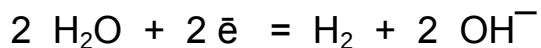
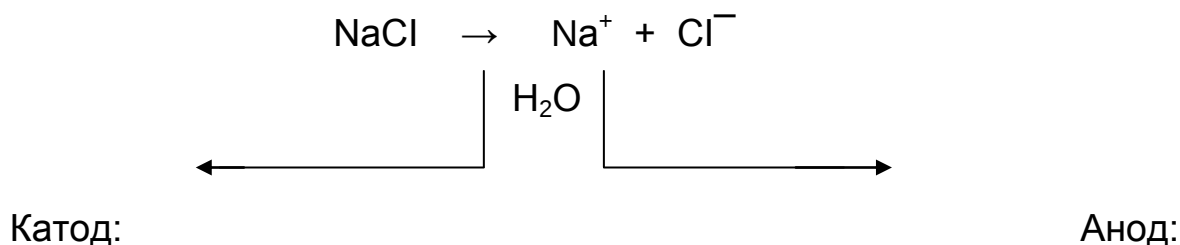


Приклад 2. Електроліз водного розчину хлориду цинку.



Відновлюються молекули води з виділенням водню, окислюються аніони розчиненої речовини.

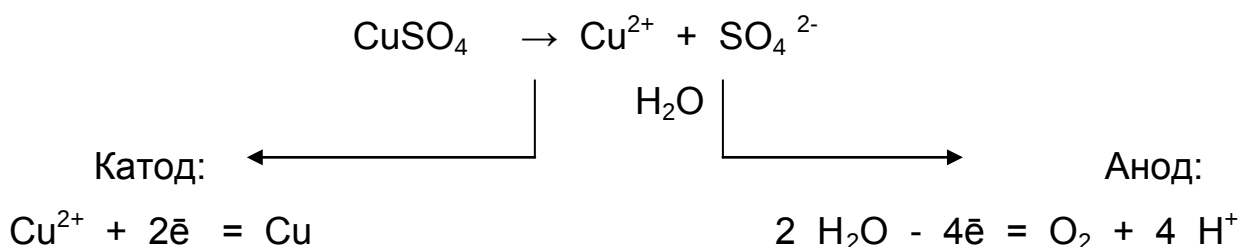
Приклад. Електроліз водного розчину NaCl.



Сумарне рівняння процесу: $2 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow + 2 \text{NaOH}$

Відновлюються катіони розчиненої речовини, окиснюються молекули води з виділенням кисню на аноді.

Приклад. Електроліз розчину сульфату Купрума.

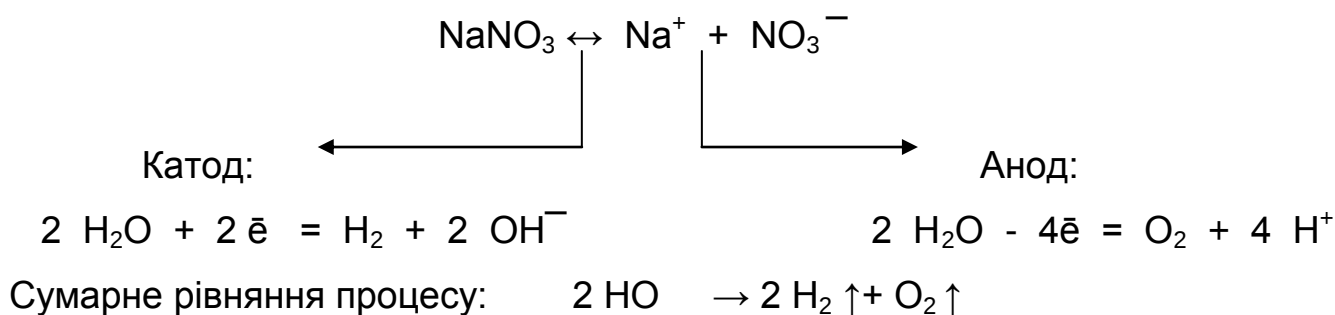


Сумарне рівняння процесу: $\text{CuSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} \downarrow + \text{O}_2 \uparrow + 4 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4$

2

На катоді відновлюються молекули води, а на аноді окиснюються молекули води.

Приклад. Електроліз водного розчину нітрату Натрія.



в) Кількісні характеристики процесів електролізу. Закони Фарадея.

Залежність між кількістю електрики і кількістю утворених при електролізі речовин описуються законами, відкритими у 1833 році англійським фізиком Фарадеєм. Оскільки електричний струм в розчинах переноситься виключно іонами, які під час електролізу рухаються до протилежно заряджених електродів і

розряджаються на них, то чим більше електрики пройде через розчин, тим більше відповідної речовини виділиться на електроді.

I закон Фарадея:

Маса речовини, що виділяється під час електролізу, пропорційна кількості електрики, яка проходить через електролізер, і не залежить від інших факторів.

$$m = k \cdot I \cdot t$$

Якщо $Q = 1$ Кл, то $k = m$, k – електрохімічний еквівалент, Q – кількість електрики.

Електрохімічний еквівалент дорівнює масі речовини, що виділиться при проходженні через електроліт 1 Кл електрики.

II закон Фарадея:

Однакові кількості електрики віділяють на електродах під час електролізу еквівалентні кількості різних речовин.

Встановлено, що для виділення на електроді 1 молярної маси еквівалента будь-якої речовини потрібно 96485 Кл. Електрики. Ця кількість електрики називається **числом Фарадея** і позначається літерою F .

Математичний вираз законів Фарадея має вигляд:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{F}$$

m - маса речовини, що відновлюється або окиснюється; E – хімічний еквівалент; I – сила електричного струму; t - тривалість електролізу; F - стала Фарадея (96485 Кл)

Стала Фарадея – кількість електрики, що дорівнює заряду 1 молю електронів.

Відношення $K = \frac{E}{F}$ називається електрохімічним еквівалентом (г/А· год.)

Якщо продуктами електролізу є газоподібні речовини, для обчислення об'ємів газів, що виділяються на електродах,, рівняння законів Фарадея можна використовувати у вигляді:

$$V = \frac{V_E \cdot I \cdot t}{F}, \quad \text{де } V - \text{об'єм газу, що виділяється; } V_E - \text{еквівалентний об'єм, л/моль;}$$

для кисню $VO_2 = 8 \cdot 22,4/32 = 5,6\text{ л}$; для водню $VH_2 = 1 \cdot 22,4/2 = 11,2\text{ л}$; для азоту $VN_2 = 4,66 \cdot 22,4/28 = 3,73\text{ л}$.

У багатьох випадках під час електролізу виділяється менша кількість речовин від теоретично можливої кількості, розрахованої на основі законів Фарадея.

Вихід за струмом η – це відношення кількості одержаної речовини в даних умовах електролізу до теоретично можливої кількості, обчисленої за законом Фарадея.

$$\eta = \frac{m(V) \cdot 96485}{E \cdot I \cdot t}$$

г) Практичне використання електролізу.

Гальванотехніка – це використання методів електролізу для виділення металів на поверхні металевих та неметалевих матеріалів. Гальванотехніка поділяється на два напрямки, тісно пов'язані між собою – гальваностегія і гальванопластика.

а) **Гальваностегія** – це одержання електрохімічним шляхом тонких металевих покриттів. Гальванічні покриття наносять для захисту металів від корозії, підвищення міцності металевих поверхонь, в декоративних цілях. Покриття виконують електролізом розчинів як з розчиним анодом (нікель, кадмій, цинк, олово, срібло та ін.), так і з нерозчинним (покриття хромом, золотом). Предмети, що підлягають покриттю плівкою металу, в електролізері завжди підключають до катоду.

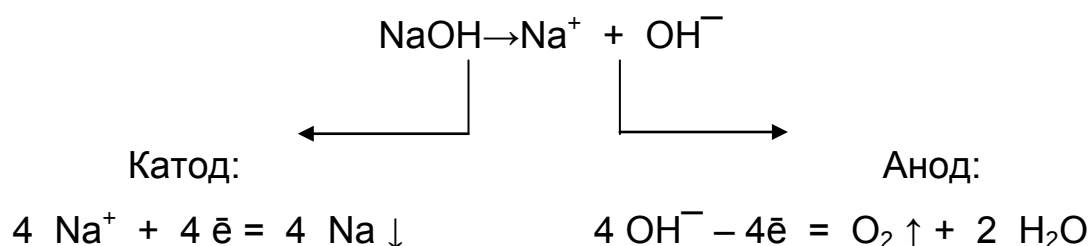
б) **Гальванопластика** полягає в одержанні шляхом електролізу рельєфних зображень достатньої товщини, точних металевих копій з різних предметів. Спочатку предмет, з якого знімають копію, вкривають шаром воску – утворюється матриця, поверхню якої вкривають тонким шаром графіту для того, щоб вона проводила струм. Матрицю занурюють у розчин сульфату Купрума і підключають до катода. Роль анода виконує мідь. За допомогою гальванопластики виготовляють друкарські кліше, радіотехнічні схеми, грампластинки.

Електрометалургія – галузь, що охоплює всю сукупність електрохімічних методів одержання металів, а також їх очищення шляхом електролізу. Електрометалургія поділяється на три окремих напрямки:

а) **Електрогідрометалургія** – електрохімічне одержання металів із водних розчинів їх солей. Для цього природна руда проходить первинне хімічне оброблення, в ході якого метал переводиться у розчин, який підлягає електролізу. Так одержують марганець, цинк, нікель, мідь, індій тощо.

б) **Електроліз розплавів**. Легкі метали (натрій, калій, магній, кальцій, алюміній та ін.) добувають електролізом їх розплавлених сполук.

При одержанні металевого натрію електролітом є розплав гідроксиду Натрію. Процес відбувається за схемою:



Сумарне рівняння процесу: $4 \text{ Na}^+ + 4 \text{ OH}^- \rightarrow 4 \text{ Na} + \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

в) **Електрорафінування металів** – це електрохімічне очищення металів. Виконується з розчинними анодами. Наприклад, в гальванічній ванні зразок неочищеної міді підключають до аноду, а катодом роблять тонку пластинку з чистої міді. В процесі електролізу анод розчиняється, а чиста мідь осаджується на катоді. Так само рафінують срібло, свинець, нікель, залізо, золото та ін.

Електросинтез – це одержання різних хімічних сполук, як неорганічних, так і органічних, електрохімічним шляхом. При цьому ряд речовин одержують відновленням на катоді гальванічної ванни, інші речовини – окисненням на аноді.

9.5.Електрохімічні джерела струму (елементи).

Електрохімічні джерела струму – це пристрої, які дають можливість здійснювати безпосереднє перетворення хімічної енергії в електричну. На основі різних окисно-відновних процесів можна побудувати велику кількість

електрохімічних джерел струму. Але практику задовільняє лише обмежена кількість електрохімічних систем. До них ставляться вимоги:

1. Максимально можлива величина ЕРС, яку можна розрахувати за законами електродної термодинаміки.

2. Велика питома ємність джерел струму, тобто великий запас електрики в розрахунку на одиницю маси та об'єму.

3. Максимально велика питома потужність, або максимально велика кількість енергії, що віддається за одиницю часу одиницею маси або об'єму джерела струму. Найважливішим фактором, що визначає цю величину, є поверхня зіткнення матеріалу електрода з розчином електроліту. Тому дуже часто використовують губчасті або пористі електроди з великими поверхнями.

4. Максимально низький саморозряд. Саморозрядом називають втрату ємності джерелом струму при розімкнутому ланцюгу.

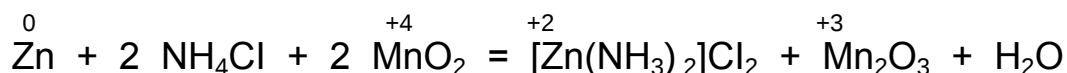
Електрохімічні джерела струму поділяють на три групи – первинні, вторинні (акумулятори) та паливні елементи (електрохімічні генератори).

а) Первинні джерела струму.

Найбільш поширеним прикладом первинних джерел струму з твердим деполяризатором є елемент Лекланше:

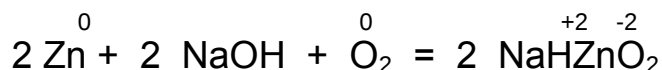


Негативним електродом у такому елементі є цинк, а електролітом – хлорид амонію. Якщо такий електрод підключити в парі до більш позитивного електроду, цинк буде розчинятись. Як катод в елементі Лекланше використовують вугільні електроди з твердим окисником – мангану (IV) оксидом MnO_2 . Сумарний процес, що відбувається в цьому елементі, можна записати схемою:



ЕРС такого елемента дорівнює 1,5 В – 1,8 В.

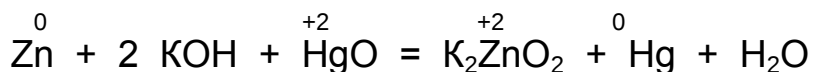
Дуже поширені повітряно-цинкові елементи з ЕРС 1,5 В.



Достатньо висока питома потужність, незначний саморозряд має цинковий-окисно-ртутний елемент, ЕРС = 1,3 В:



Під час роботи цього елемента відбувається реакція:



окисно-ртутні елементи використовують як джерело живлення апаратури космічних кораблів.

Через незворотність електродних процесів первинні джерела струму стають непридатними після використання речовин, що беруть участь у електродних процесах.

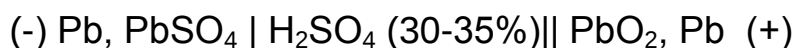
б) Вторинні джерела струму – акумулятори.

Акумулятори – це гальванічні елементи, які на основі зворотніх електрохімічних реакцій здатні багаторазово накопичувати електричну енергію і віддавати її для використання.

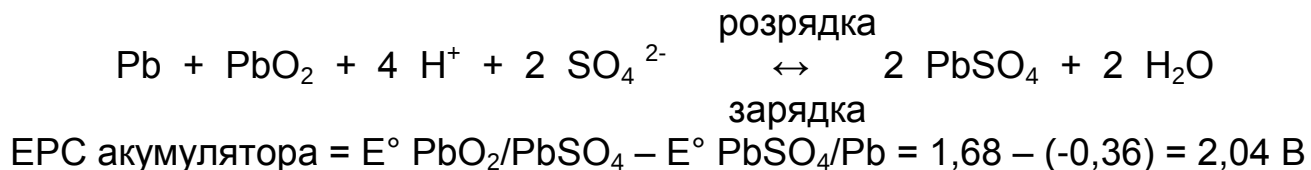
Речовини, що використані в процесі електродних реакцій для вироблення електричної енергії, повинні регенеруватися при пропусканні через розряджений акумулятор електричного струму необхідної напруги від зовнішнього джерела електричної енергії. Напрявлення струму всередині акумулятора під час зарядки буде зворотним тому, що було під час розряду; на негативно зарядженому електроді реакція окиснення змінюється реакцією відновлення, а на позитивно зарядженому – реакція відновлення замінюється реакцією окиснення. Отже, в акумуляторах запас хімічної енергії, витраченої на одержання електричного струму під час розрядки, поновлюється під час його зарядки.

На практиці найбільш поширені кислотні (свинцевий) на лужні (залізо-нікелевий, кадмієво-нікелевий, срібно-цинковий) акумулятори.

Свинцевий акумулятор. У зарядженому стані свинцевий кислотний акумулятор являє собою гальванічну систему:



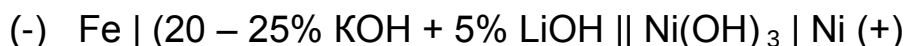
Сумарне рівняння електродних процесів:



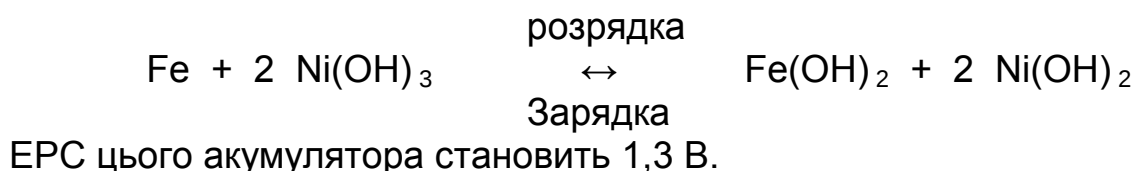
Головним недоліком свинцевого акумулятора є невелика питома ємність (на одиницю маси) і порівняно невеликий строк роботи.

Залізо-нікелевий акумулятор.

Основою залізо-нікелевого акумулятора є гальванічна система:

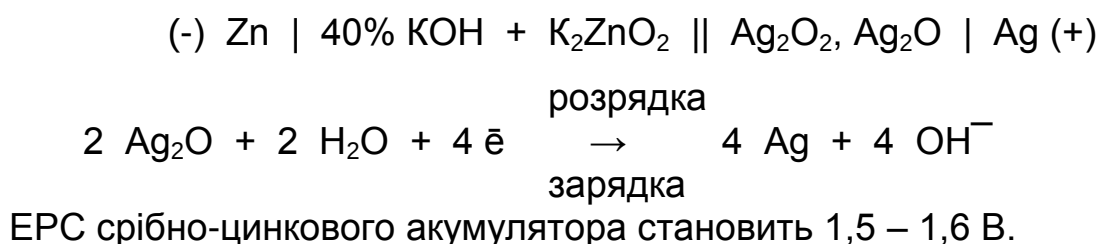


Сумарне рівняння електродних процесів у залізо-нікелевому акумуляторі:



Срібно-цинковий акумулятор.

Особливий інтерес становлять срібно-цинкові акумулятори як джерела струму з високою питомою потужністю і питомою ємністю 60 – 100 Вт·год. В цих акумуляторах використовуються електроди з цинку та оксиду Аргентуму в суміші з пероксидом Аргентуму у водному розчині КОН:



Паливні елементи (електрохімічні генератори).

На сьогоднішній день основним джерелом енергії, в тому числі й електричної, є хімічна енергія різних видів палива, в першу чергу вугілля, нафти, природного газу, Спочатку ця енергія перетворюється на тепло під час згоряння палива, далі – в механічну роботу двигуна і тільки після цього - в електричний струм. На кожному такому проміжному етапі втрачається значна кількість ене

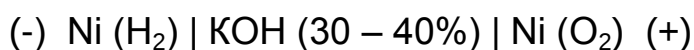
Паливний елемент – це різновидність гальванічного елемента, в якому хімічна енергія окисно-відновної реакції горіння палива перетворюється на електричну за електрохімічним механізмом.

Від звичайних гальванічних елементів паливний елемент відрізняється безперервним режимом роботи, тому що паливо і окисник в елемент подаються поступово у міру їх використання.. Одночасно і також безперервно вилучають продукти реакції.

У паливному елементі відсутня термодинамічно невігідна стадія перетворення теплової енергії у механічну, яка пов'язана із великими втратами корисної енергії. Тому коефіцієнт корисної дії паливного елемента становить 50 – 80%. Паливні елементи мають велику потужність на одиницю маси і об'єму, працюють безшумно, екологічно чисто.

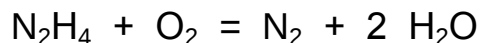
Як окисник в паливних елементах використовують повітря або кисень у зрідженому стані, дуже рідко – хлор, бром. Як паливо найчастіше використовують газоподібні і рідкі речовини – водень, оксид Карбону (II), метан, етан, пропан, бутан, етилен, ацетилен, гідразин, нижчі спирти, формальдегід. Функції електролітів у паливних елементах виконують водні розчини лугів і кислот, розплавлені солі або гідроксиди металів.

На практиці найчастіше зустрічається воднево-кисневий паливний елемент. У герметичний посуд вміщено два пористих металевих (найчастіше нікелевих) електрода, відокремлених шаром розчину гідроксиду Калію або Натрію. У прилад під тиском 10^5 Па підводяться водень і кисень. Проходячи через пори нікелевого електроду в момент контакту з KOH водень окиснюється. На протилежному електроді відбувається відновлення молекул кисню.



Воднево-кисневий паливний елемент працює працює за атмосферного тиску при температурі 50°C – 70°C.

Крім нікелево-водневих, перспективним є застосування у космічній техніці гідразино-кисневих паливних елементів, для яких ЕРС становить 1,56 В:

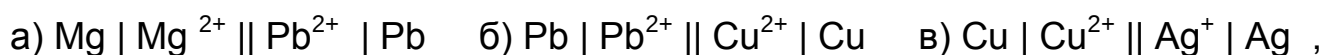


Продуктом реакції, крім азоту, є вода, яка необхідна для життєдіяльності космонавтів.

9.6 Завдання для самоперевірки

1. Скласти схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких мідь була б катодом, а в другому – анодом. Написати рівняння реакцій, що відбуваються при роботі цих елементів і визначити стандартне значення ЕРС.

2. В якому напрямку будуть переміщуватись електрони в зовнішньому ланцюзі в гальванічних елементах:



якщо всі розчини електролітів одномолярні? Який метал буде розчинятись в кожному випадку?

3. Які процеси відбуваються на електродах гальванічного елемента

$\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (\text{C}_1) \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn} (\text{C}_2)$, якщо $\text{C}_1 < \text{C}_2$. В якому напрямку переміщуються електрони по зовнішньому ланцюгу?

4. Скласти рівняння електродних процесів, що відбуваються при електролізі розплавів NaOH, NiCl₂ з вугільними електродами.

5. Скласти схеми електролізу водних розчинів H₂SO₄, CuCl₂, Pb(NO₃)₂ , BaCl₂ з інертними електродами.

6. Скласти схеми електролізу водного розчину ZnCl₂ з а) інертними електродами, б) цинковим анодом.

7. При рафінуванні міді струм силою 25А виділяє за 10 год 275г міді. Розрахуйте вихід міді за струмом.

Лекція 10. Координаційні сполуки.

План

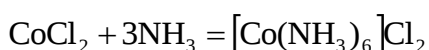
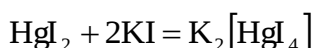
- 10.1 Поняття координаційних сполук.
- 10.2 Склад координаційних сполук.
- 10.3 Номенклатура координаційних сполук.
- 10.4 Класифікація координаційних сполук.
- 10.5 Синтез координаційних сполук.
- 10.6 Стійкість координаційних сполук.
- 10.7 Природа хімічного зв'язку в координаційних сполуках.
- 10.8 Ізомерія координаційних сполук.
- 10.9 Практичне застосування координаційних сполук.
- 10.10. Завдання для самоперевірки.

Координаційні сполуки складають досить великий і важливий клас хімічних сполук. По суті, любий йон в водному розчині координований молекулами води і тому належить до числа комплексів координаційного тиску. Як координаційні можна також розглядати майже всі неорганічні сполуки (кислоти, основи, солі).

10.1. Поняття координаційних сполук.

Окремі хімічні елементи, взаємодіючи між собою, утворюють порівняно прості сполуки, наприклад H_2O , NH_3 , CO_2 , FeCl_2 , AgBr та інші. Речовини такого типу називають простими сполуками.

Прості сполуки за рахунок утворення їх атомами додаткових хімічних зв'язків за донорно-акценторним механізмом, утворюють координаційні комплекси.



Неорганічна молекула, що містить декілька атомів (в тому числі один або декілька атомів металу) називається неорганічним комплексом. Прикладом може служити ферум пентакарбоніл $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Існує багато визначень поняття «комплексна сполука», які базуються на різних ознаках. Однак ні одно із них не охоплює всі класи комплексних сполук.

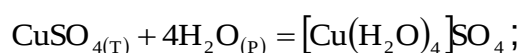
Комплексними сполуками прийнято називати сполуки, в вузлах кристалічної решітки яких знаходяться комплексні йони, стійкі в розчині. Ці сполуки утворюються в розчинах при взаємодії молекул, йонів або молекул з йонами.

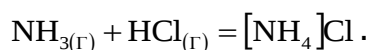
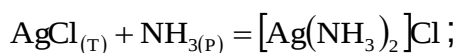
Комплексний йон – це неорганічний комплекс, що має електричний заряд. Він являє собою складний йон, до складу якого входить атом в певному валентному стані, оточений деяким числом йонів або молекул, здатних до самостійного існування. Комплексні йони зберігають індивідуальність в розчині, хоча й можуть частково дисоціювати.

Процес утворення комплексних сполук називається комплексоутворенням. Серед зовнішніх ознак комплексоутворення можна надавати такі: а) зміна кількості вільних йонів; б) послаблення гідролізу; в) зміна забарвлення; г) зміна електролітичної природи; д) зміна розчинності компонентів системи; е) підвищення активності металів.

Для ілюстрації кожної з цих ознак можна навести багато прикладів. Так зменшення кількості вільних йонів можна спостерігати за збільшенням електроопору, коли у розчин суміші солей $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3$ замість останньої ввести калій ціанід. Калій нітрат з кадмій нітратом не утворюють комплексів, тому їх розчин має високу електропровідність. Калій ціанід з кадмій нітратом утворює комплексну сіль $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$. При цьому кількість вільних йонів помітно зменшується: $\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- = [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, отже електроопір розчину зростає.

Реакцій комплексоутворення можуть протікати між речовинами, що знаходяться в будь-якому агрегатному стані, однак найбільш чисельними вони є в розчинах:





10.2. Склад координаційних сполук.

Вивчення комплексних сполук раніше зводилося до спроб пояснити існування та структуру гідратів, подвійних солей та аміакатів металів. Перші теорії, запропоновані Греном (1837 р.), Клаусом (1854 р.), Бломстрандом (1869 р.), Йоргенсенем (1878 р.) заклали основу координаційної теорії комплексних сполук А. Вернера (1866 – 1919 рр.), котрий вважається її основоположником.

Існування координаційних комплексних сполук базується на утворенні координаційного хімічного зв'язку, для якого необхідна наявність акцептора електронної пари та донора електронної пари. Більшість комплексних частинок мають явно виражену “централізовану” структуру, що являє собою центральний атом або йон (акцептор), навколо якого координуються атоми, йони чи молекули (донори електронної пари).

Центральний атом (йон) називається комплексоутворювачем, а частинки, безпосередньо зв'язані з комплексоутворювачем, називаються лігандами (“зв'язаними”). Комплексоутворювач разом з лігандами утворює комплексну частинку чи комплексний йон, який при написанні формули сполуки беруть в квадратні дужки і називають внутрішньою сферою координаційної сполуки. Наприклад, в формулі $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Cu^{2+} – комплексоутворювач, а NH_3 – ліганди, в формулах $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ Al^{3+} – комплексоутворювач, а OH^- – ліганди, в формулі $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ Ni – комплексоутворювач, а CO – ліганди.

Комплексоутворювачами в основному служать катіони металів, хоча їх роль в деяких випадках можуть грати позитивно заряджені йони неметалів або нейтральні атоми. Наприклад, в сполуках $\text{K}_2[\text{Si}^{+4}\text{F}_6]$ і $[\text{Co}^0(\text{CO})_4]$ комплексоутворювачами є відповідно йон Силіцію та атом Кобальту.

В якості лігандів можуть виступати будь-які негативно заряджені йони чи полярні (рідше неполярні) молекули, що мають неподілені електронні пари, придатні для утворення координаційних зв'язків з центральним атомом. Один із способів класифікації лігандів базується на їх здатності утворювати певну кількість

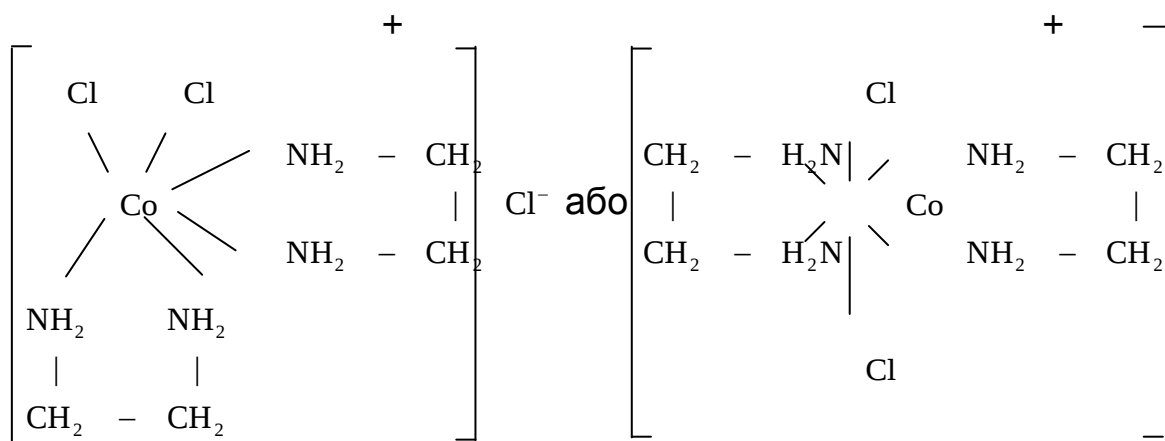
зв'язків з комплексоутворювачем, що називається дентатністю ліганда (табл. 10.2.1)

Таблиця. 10.2.1

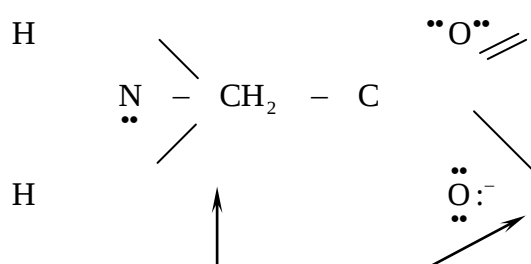
Приклади лігандів.

Ліганди	
Йонні	Молекулярні
Монодентатні	
CN^- - ціано -	H_2O - аква -
OH^- - гідроксо -	NH_3 - амін -
CH_3COO^- - ацетато -	CO - карбоніл -
NO_3^- - нітрато -	CH_3NH_2 - метиламін -
NO_2^- - нітро -	NO - нітрозил -
F^- - флуоро -	
Cl^- - хлоро -	
Br^- - бромо -	
SCN^- - родано -	
H^- - гідридо -	
Бідентатні	
$^-\text{OOC}-\text{COO}^-$ - оксалато -	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$
CO_3^{2-} - карбонато -	- етилендіамін -

Наприклад, в комплексі Кобальту з етилендіаміном, $\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_3$, кожен етилендіамін зв'язаний з центральним йоном слідує таким чином:



Існують ще більш складні ліганди, серед яких зустрічаються тридентатні, тетрадентатні і навіть гексадентатні. В полідентатних лігандах одночасно можуть бути присутні і нейтральні, і йонні координуючі центри, як, наприклад в гліцинат-йоні:



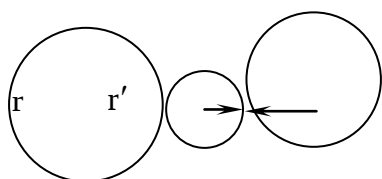
В цьому випадку аніонний Оксиген і нейонний Нітроген мають неподілені електронні пари, за рахунок яких вони координуються до катіону металу. Так, наприклад, відбувається в комплексній сполуці $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2)_3]$.

Кількість лігандів в комплексній частинці визначається координаційним числом (к.ч.) центрального атома. Координаційне число комплексоутворювача – найважливіша характеристика комплексної сполуки, яка обумовлює її склад та структуру. Координаційні числа різних комплексоутворювачів можуть приймати значення від 2 до 10, однак в виключній більшості комплексних сполук к.ч. дорівнює 4 або 6. Для багатьох іонів металів координаційне число в 2 рази більше, ніж ступінь їх окиснення, але, як правило, не перевищує 6. Кожен катіон характеризується певним значенням координаційного числа, яке практично завжди

залишається незмінним: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$. В цих сполуках від комплексу до комплексу відбувається зміна природи лігандів, але координаційне число Кобальту залишається незмінним.

Максимальне значення координаційного числа визначається головним чином зростанням сил відштовхування між лігандами по мірі їх накопичення в координаційній сфері катіону. Коли додавання слідуєчого ліганда приводить до такого збільшення сил відштовхування між лігандами, яке вже не компенсується притягуванням лігандів до катіону, координування закінчується. Таким чином, координаційне число катіону залежить від густини заряду (або полярності) лігандів. Експериментальні дослідження показують, що якщо відношення радіусів катіону і лігандів $r_{\text{катіону}}/r_{\text{ліганда}}$ менше 0,155, максимальне координаційне число не може перевищувати 2 (мал. 10.2)

Мал. 10.2 Структура комплексу з к.ч.= 2



$$r/r' = 0,15$$

Як видно з малюнка, третьому катіону не вдається в цьому випадку достатньо близько підійти до центрального йона, щоб між ними виник хімічний зв'язок. Однак і в тих випадках, коли відношення вказаних радіусів має досить малі значення, більш важливим фактором залишається баланс сил притягування лігандів до комплексоутворювача і сил відштовхування між лігандами. Це ілюструється співставленням комплексів двовалентної та чотиривалентної Платини. Йон Pt^{2+} ($r = 0,93 \text{ \AA}$) як правило утворює комплексні сполуки з координаційним числом чотири, а йон Pt^{4+} ($r = 0,69 \text{ \AA}$) має координаційне число шість. Більш високий заряд йону Pt^{4+}

впливає на координаційне число більш суттєво, ніж обмеження, зумовлені його меншим радіусом.

Слід також звернути увагу на залежність координаційного числа комплексоутворювача від наявної кількості у нього валентних орбіталей. Всі елементи, починаючи з третього періоду періодичної системи Д. І. Менделєєва, мають не менше дев'яти валентних орбіталей – одну s-типу, три p-типу і п'ять d-типу.

Цього більш ніж достатньо для розселення зв'язуючих електронів в комплексах з будь-якою із відомих структур. У елементів другого періоду з порядковими номерами від 3 до 10 всього чотири валентних орбіталі – одна 2s- і три 2p-типу. Ці елементи і їх йони утворюють комплексні сполуки з координаційним числом не більшим чотирьох.

Значення координаційного числа зумовлює і геометричну будову комплексних сполук. Залежність геометрії комплексів від їх координаційного числа представлена в табл. 10.2.2

Таблиця. 10.2. 2

Залежність геометричної будови комплексів від координаційного числа центрального атома .

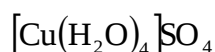
Координаційне число центрального атома.	Формула	Геометрична структура
2	$M(:L)_2$	Лінійна
3	$M(:L)_3$	Плоска трикутна
4	$M(:L)_4$	Тетраедрична або плоско-квадратна
5	$M(:L)_5$	Тригонально- біпірамідальна
6	$M(:L)_6$	Октаедрична

Заряд внутрішньої сфери координаційної сполуки можна визначити як алгебраїчну суму зарядів центрального йону і лігандів: $[\text{Cr}^{+3}(\text{OH})_6]^{-3}$ ($+3 + (-6) = -3$).

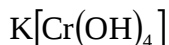
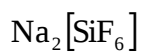
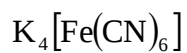
Йони, розміщені поза внутрішньою сферою і зв'язані з нею йоногенно, утворюють зовнішню сферу координаційної сполуки. Так, в сполуці $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ йони Калію знаходяться в зовнішній сфері комплексу. Молекула координаційної сполуки електронейтральна, тому заряд зовнішньої сфери завжди повинен бути рівним за величиною та протилежним за знаком заряду внутрішньої сфери.

За характером електричного заряду внутрішньої сфери розрізняють катіонні, аніонні і нейтральні комплекси.

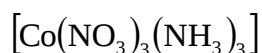
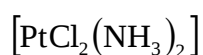
Катіонний комплекс містить комплексний катіон, який утворюється в результаті взаємодії додатньо зарядженого комплексоутворювача з електронейтральними лігандами:



Аніонний комплекс містить комплексний аніон, що складається з позитивно зарядженого комплексоутворювача і негативно заряджених лігандів:



Нейтральні комплекси утворюються при координації навколо атома-комплексоутворювача молекул, а також при одночасній координації навколо позитивного йона-комплексоутворювача негативних йонів і молекул:



10.3. Номенклатура координаційних сполук.

Для створення назв за номенклатурою координаційних сполук відразу потрібно виділити координаційні сфери – комплексні йони або нейтральні комплекси. При написанні формул комплексів символ центрального атома (комплексоутворювача) вказують першим, за ним спочатку йонні, а потім нейтральні ліганди в алфавітному

порядку відповідно. Комплексну частинку обмежують квадратними дужками. За квадратними дужками записують йони зовнішньої координаційної сфери. В назвах комплексних солей (як це робиться і в назвах простих солей) спочатку вказуються катіон у називному відмінку, а потім аніон. Назву комплексів починають з лігандів, які перелічують за алфавітом (українським), потім вказують центральний атом (комплексоутворювач). Щоб вказати число лігандів одного сорту використовують префікси ди-, три-, тетра- і т.д.: $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ – гексагідроксоалюмінат.

Катіонні та нейтральні комплекси не одержують у назвах спеціальних закінчень, назви аніонних мають суфікс -ат, що додається до кореня назви центрального атома. У разі необхідності вказують ступінь окиснення центрального атома або заряд йона.

Назви катіонних та нейтральних лігандів не відрізняються від назв відповідних катіонів та молекул (за деякими винятками). Назви аніонних лігандів утворюють додаванням до назв аніонів закінчення –О (табл. 11.1).

Нижче, наведено приклади назв координаційних сполук, що містять аніонні ліганди. Назви лігандів перелічуються в алфавітному порядку, при чому назва комплексу вважається єдиним цілим: $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – натрій гексоціаноферат (III); $\text{K}[\text{AlH}_4]$ – калій тетрагідрідоалюмінат.

Назви координованих молекул (нейтральні ліганди) використовуються без змін та беруться у дужки. Лише координовані вода, аміак, нітроген(II) оксид та карбон (II) оксид мають свої специфічні традиційні назви: аква, амін, нітрозил, карбоніл (таб. 11.1), які входять до назви комплексу без дужок: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – діамінаргентум (I) хлорид; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ – гексаамінкобальт бромід(III); $[\text{CrOH}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]\text{I}_2$ – діакватриамінгідроксохром (III) йодид.

Для підкреслення способу координації лігандів атоми (групи атомів), через які вона здійснюється вказують після назви лігандів через дефіс за допомогою символів елементів: $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ – калій тетра (тіоціанато -S) меркурат(II); $\text{K}_2[\text{V}(\text{NCS})_6]$ – калій гекса (тіоціанато - N) ванадат (IV).

10.4. Класифікація координаційних сполук.

Координаційні сполуки досить різноманітні за своїми властивостями та будовою молекул. Сполуки з певною сукупністю близьких властивостей об'єднують в окремі групи. Найбільш вдалим вважається поділ комплексних сполук на класи за типом ліганда.

Продукти приєднання.

Сполуки, що утворюються в результаті об'єднання солей металів (комплексоутворювачів) з молекулами органічних та неорганічних речовин, які містять атоми N, O, P та інших донорних елементів, є продукти приєднання. До них, в першу чергу, відносяться такі розповсюджені сполуки, як аміак, гідрати, карбоніли металів і ін.

Аміакати – це координаційні сполуки, в яких лігандами виступають лише молекули аміаку. До найбільш міцних аміакатів відносяться комплекси з к. ч. рівним 2: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$; з к. ч., рівним 4 – $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, де $\text{Me} = \text{Pt}^{2+}$, Pd^{2+} і Au^{3+} та з к. ч., рівним 6 – $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$, де $\text{Me} = \text{Pt}^{4+}$, Cr^{3+} , Co^{3+} та інші.

Гідратами (аквакомплексами) називають координаційні сполуки, в яких лігандами молекули води. Наприклад, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

Подвійні солі – це комплексні сполуки, що є продуктами об'єднання двох солей. Вони характеризуються низькою константою стійкості і в водних розчинах дисоціюють з утворенням йонів вихідних солей:
$$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}_2\text{O}.$$

Карбонілами металів є комплекси, у яких лігандами виступають тільки молекули карбон (II) оксиду. Атом металу в карбонілах проявляє нульовий ступінь окиснення. Наприклад: $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ і т. д.

Комплекси з йонними лігандами.

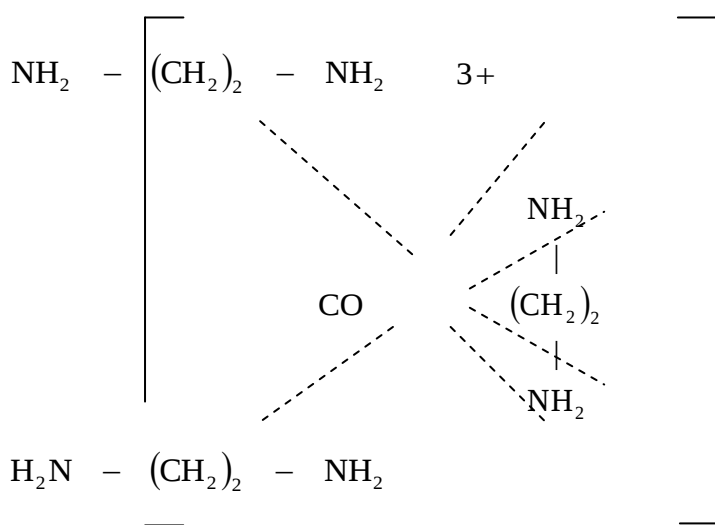
До сполук цього типу, перш за все, слід віднести ацидокомплекси. В ролі лігандів при утворенні ацидокомплексів виступають аніони безоксигенових кислот: Cl^- , Br^- , F^- , J^- , CN^- , SCN^- . Наприклад, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$.

Якщо ж лігандами виступають гідроксид-йони, то утворюються гідроксокомплекси: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.

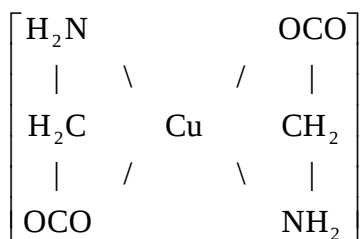
Циклічні комплексні сполуки.

Циклічні комплексні сполуки інакше називають хелатами. Хелати в свою чергу поділяються на прості хелати та внутрішньоконплексні сполуки.

Прості хелати мають заряджену координаційну сферу з полідентатними лігандами. Вони утворюються в тому випадку, коли ліганд містить не менше двох донорних атомів, розміщених в частинці ліганда на відстані один від іншого. Наприклад, етилендіамін $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ містить два донорних атоми Нітрогену. Метал, у якого координаційна емність рівна 6, буде приєднувати три таких молекули, утворюючи три цикли:



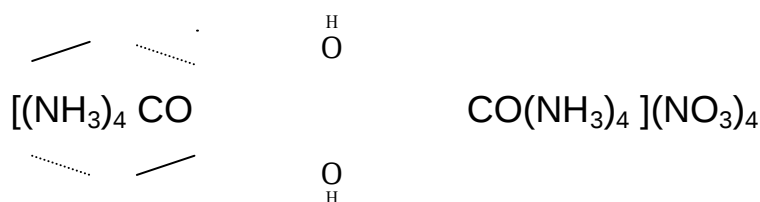
Внутрішньоконплексні сполуки є комплексами нейтральними. Вони містять полідентатні ліганди, з'єднані з центральним йоном ковалентним (іноді йонним чи донорно-акцепторним) зв'язком. Класичним прикладом внутрішньоконплексної сполуки є комплекс купруму з двома аніонами аміноацетатної кислоти ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$):



До внутрішньоконплексних сполук відносяться найважливіші природні сполуки – гемоглобін крові та хлорофіл зелених рослин.

Багатоядерні сполуки.

Багатоядерними координаційними сполуками називають сполуки з кількома центральними атомами, сполученими в одну координаційну сферу лігандними місточками, наприклад :



тетраамін - μ -дигідроксокобальт (III) нітрат.

В назвах місткових з'єднань лігандами, зв'язуючих два комплексоутворювачі, перед кожним різним видом місткової групи ставиться грецька буква μ .

Крім гідроксильної групи в ролі місткових груп можуть виступати : SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ та інші.

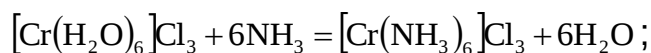
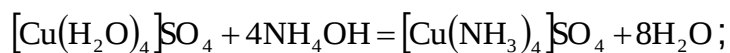
До багатоядерних сполук відносяться також ізо- та гетерополікислоти, наприклад, $\text{H}_6[\text{Mo}_7 \text{O}_{24}]$, $\text{H}_4[\text{SiW}_{12} \text{O}_{38}]$. Формально їх можна вважати продуктами приєднання до молекул кислоти молекул ангідриду тієї ж чи іншої кислоти. Солі цих кислот також належать до багатоядерних координаційних сполук, наприклад, $(\text{NH}_4)_5 [\text{PMo}_5 \text{O}_{20}]$.

Деякі автори рекомендують класифікувати координаційні сполуки за природою чи електронною структурою комплексоутворювачів, величиною координаційного числа, характером координаційного зв'язку і т. д. Але така систематика координаційних сполук лише частково задовольняє вимоги сучасної науки.

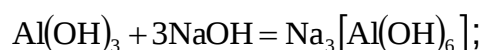
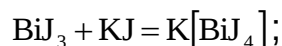
10.5. Синтез координаційних сполук.

Реакції комплексоутворення різноманітні. Вони можуть проходити між речовинами в будь-якому агрегатному стані, але найбільш чисельні в розчинах - водних або неводних. Координаційні сполуки утворюються в результаті хімічних реакцій заміщення, приєднання, окиснення-відновлення, подвійного обміну і ін.

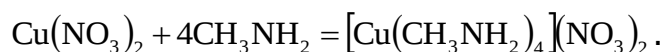
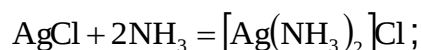
Реакції заміщення. Прикладом реакцій заміщення можуть служити реакції витіснення молекул води із аквакомплексів аміаком в водних розчинах солей металів:



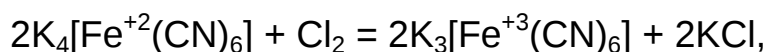
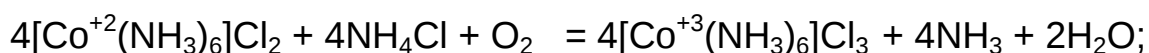
Реакції приєднання. За допомогою реакції приєднання можна отримати координаційні сполуки типу подвійних солей:



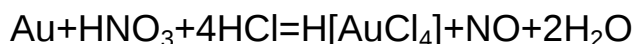
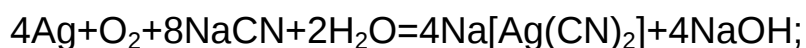
а також аміакати і сполуки типу аміакатів:



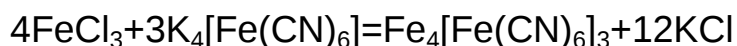
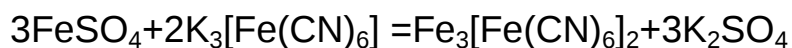
Реакції окиснення – відновлення. Прикладами таких реакцій є реакції окиснення центрального атому, що здатний проявляти змінну валентність, в межах координаційної сполуки, наприклад.



а також реакції окиснення вільних металів в присутності речовин, здатних зв'язувати утворені катіони в комплексні сполуки:



Реакції подвійного обміну. Прикладом реакцій подвійного обміну є реакції якісного визначення іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} в розчині:

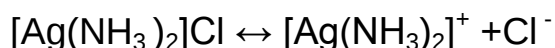


В результаті реакцій утворюються малорозчинні у воді сполуки синього кольору – турнбулева синь та берлінська блакить.

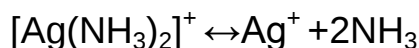
10.6. Стійкість координаційних сполук.

Як правило, при розчиненні координаційних сполук у воді відбуваються досить складні перетворення. Так, координаційні сполуки йонного типу є електролітами і

при розчиненні дисоціюють з утворенням комплексного йону та йонів, що знаходилися в зовнішній координаційній сфері молекули. Цей процес протікає миттєво, наприклад:



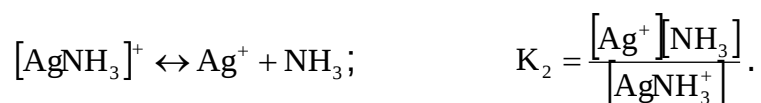
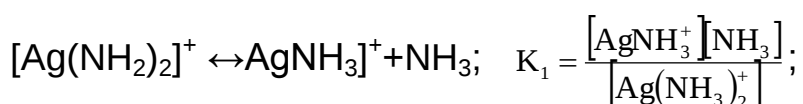
Комплексні катіони чи аніони, навіть якщо вони досить міцні, також піддаються процесу дисоціації на відповідні складові частини, наприклад:



Оскільки комплексні йони в розчині ведуть себе як слабкі електроліти, то їх стійкість можна охарактеризувати константою дисоціації, яку в даному випадку називають константою нестійкості комплексної сполуки:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}.$$

Дисоціація комплексного йона звичайно відбувається в декілька стадій. Кожній стадії дисоціації відповідає своя ступінчата константа дисоціації.:



Загальна константа нестійкості комплексної сполуки дорівнює добутку її ступінчатих констант дисоціації: $K_{\text{нест.}} = K_1 \cdot K_2$.

Константи нестійкості деяких комплексів приведені в табл. 10.6.

Таблица 10.6.

Константи нестійкості деяких комплексів при 25 °С

Реакція	$K_{\text{нест.}}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$8,5 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$2 \cdot 10^{-34}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$3 \cdot 10^{-42}$

Іноді стійкість комплексів характеризують константою стійкості β , яка є оберненою величиною константи нестійкості, тобто: $\beta = \frac{1}{K_{\text{нест}}}$.

Сумарна константа стійкості дорівнює добутку ступінчатих констант стійкості:

$$\beta = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \dots \cdot \beta_n.$$

Якщо константа нестійкості тетраїодомеркурата – комплексу

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^{2-}]} = 1 \cdot 10^{-32},$$

то константу його стійкості можна записати так:

$$\beta = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4} = 1 \cdot 10^{32}.$$

10.7. Природа хімічного зв'язку в координаційних сполуках.

Досить цікавим і нелегким для хіміків виявилось питання утворення хімічних зв'язків в координаційних сполуках. В багатьох відношеннях зв'язок в комплексних сполуках нічим не відрізняється від зв'язку в ковалентних молекулах; утворення направлених зв'язків в обох випадках приводить до виникнення лінійних, тетраедричних та октаедричних структур. І все ж координаційні комплекси, особливо комплексні йони перехідних металів, мають деякі властивості, які не характерні більшості інших молекул. Хімікам не давали спокою ряд питань пов'язаних з будовою та властивостями таких комплексів.

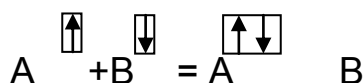
Для пояснення утворення та властивостей координаційних сполук можна застосувати слідуючи теорії:

- 1) валентних зв'язків;
- 2) кристалічного поля;
- 3) молекулярних орбіталей чи поля лігандів.

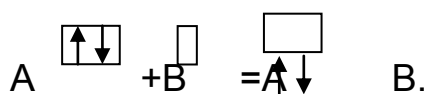
Якщо теорія молекулярних орбіталей є більш загальною, то теорія кристалічного поля дозволяє практично отримати більше конкретних результатів. Теорія ж валентних зв'язків стосовно координаційних сполук в певній мірі втратила своє першопочаткове значення, так як не в змозі пояснити ряд властивостей комплексів.

Теорія валентних зв'язків.

В основі теорії валентних зв'язків, автором якої є Л.Полінг, лежить положення про те, що при взаємодії комплексоутворювача з лігандами здійснюється ковалентний зв'язок, який може виникати за рахунок об'єднання двох неспарених електронів взаємодіючих атомів:



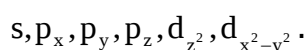
або за донорно-акцепторним механізмом:



Для координаційних сполук більш характерним є донорно-акцепторний зв'язок.

Полінг також вніс ідею про направленість хімічних зв'язків та гібридизацію атомних орбіталей комплексоутворювача при утворенні комплексних сполук. Гібридизація легко здійснюється, якщо енергії орбіталей, які беруть в ній участь, близькі між собою (табл.10.7.1).

При утворенні найбільш поширених октаедричних комплексів шість різних одноелектронних хвильових функцій вільного центрального атома вирівнюються:

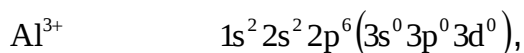


Таблиця 10.7.1

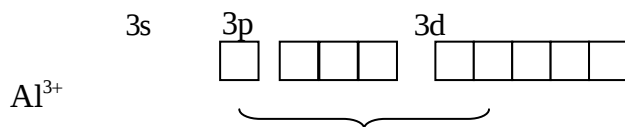
Тип гібридизації	Координаційне число комплексоутворювача	Геометрична структура комплексу
sp	2	Лінійна
sp ²	3	Плоска трикутна
sp ³	4	Тетраедрична
dsp ²	4	Плоско-квадратна
dsp ³	5	Тригонально-біпірамідальна
d ² sp ³	6	Октаедрична

Розглянемо, наприклад, утворення комплексного йона $[\text{AlF}_6]^{3-}$, що проходить згідно реакції: $\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- = [\text{AlF}_6]^{3-}$.

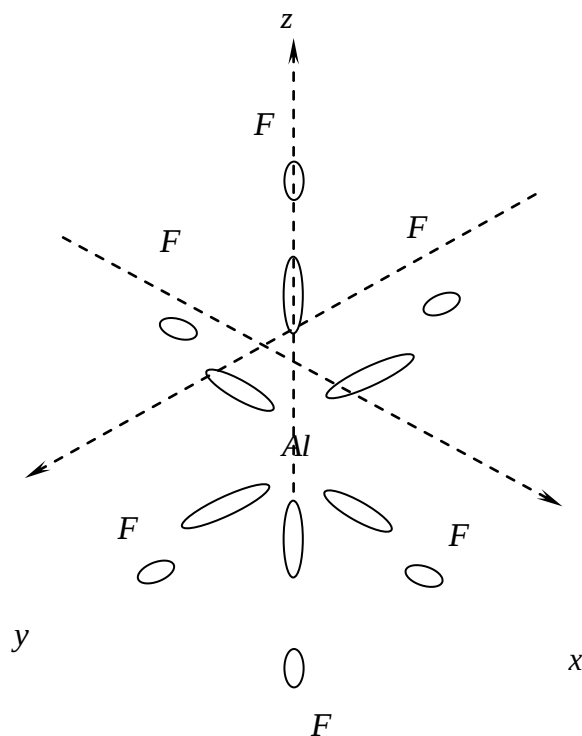
Йон алюмінію в стаціонарному стані має електронну конфігурацію:



отже вакантними є орбіталі третього енергетичного рівня:



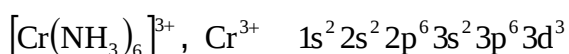
d^2sp^3 - Гібридизація атомних орбіталей йону Al^{3+} зумовлює октаедричну будову комплексного йону (мал.10.7.1)

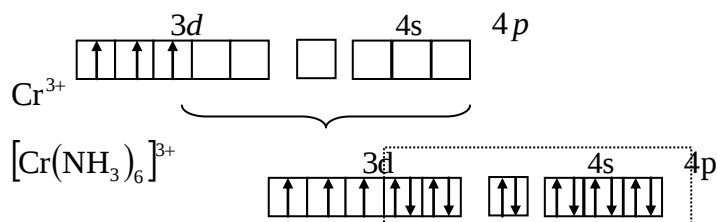


Мал.10.7.1 Комплексний йон $[\text{AlF}_6]^{3-}$.

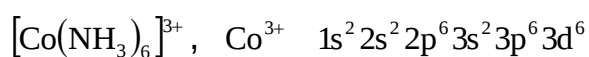
Внутришньоорбітальні комплекси d-елементів.

Із наведеного прикладу видно, що для утворення зв'язків використовуються не всі d –орбіталі комплексоутворювача. Гібридизація d –орбіталей центрального атома можлива лише в тому випадку, коли на них відсутні електрони, наприклад:





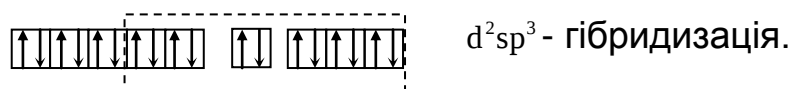
В даному комплексі здійснюється гібридизація d^2sp^3 і такий комплекс називається внутрішньоорбітальним. Без перебудови електронної конфігурації центрального йона внутрішньоорбітальні комплекси можуть утворювати лише ті йони комплексоутворювачів, у яких d -електронів не більше трьох. Якщо ж число d -електронів більше трьох, то для утворення внутрішньоорбітального октаедричного комплексу з гібридизацією орбіталей d^2sp^3 повинна пройти глибока перебудова електронної конфігурації центрального йона. Наприклад,



Під впливом лігандів відбувається перебудова d -підрівня Co^{3+} в йоні $[Co(NH_3)_6]^{3+}$



Тоді схему утворення комплексного йону можна представити:

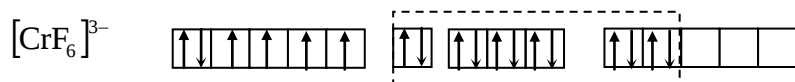
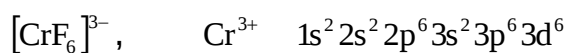


Зовнішньоорбітальні октаедричні комплекси.

Зовнішньоорбітальні комплекси утворюються за участю d -орбіталей зовнішнього енергетичного рівня комплексоутворення, коли:

- 1) комплексоутворювач має більше трьох d -електронів;
- 2) ліганди не можуть викликати глибокої перебудови електронної конфігурації комплексоутворювача;
- 3) реалізується гібридизація електронних орбіталей sp^3d^2

Наприклад:



sp^3d^2 - гібридизація.

Магнітні властивості координаційних сполук.

За поведінкою в магнітному полі координаційні сполуки поділяють на пара- та діамагнітні. Парамагнітний момент визначається двома властивостями неспареного електрона – спіновим та орбітальним моментами. Для більшості перехідних металів магнітний момент має спінове походження. Його можна розрахувати за формулою $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ магнетонів Бора (М.Б.), де n – сума спінових квантових чисел неспарених електронів комплексоутворювача. Теоретично розраховані магнітні моменти координаційних сполук в залежності від числа неспарених електронів будуть наступні: 1-1,73; 2-2,83; 3-3,87; 4-4,9; 5-5,92 магнетана Бора.

Таким чином, координаційна сполука, що містить йон $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, повинна бути діамагнітною, а парамагнетизм сполуки з йоном $[\text{CrF}_6]^{3-}$ повинен бути пропорційним чотирьом неспареним електронам.

Визначивши експериментально магнітну сприйнятливість координаційної сполуки, легко зробити висновок про розподіл електронів, а отже, і про характер хімічного зв'язку.

Переваги та недоліки методу валентних зв'язків.

До називних моментів теорії валентних зв'язків слід віднести те, що вона дає пояснення утворенню координаційних сполук за рахунок двохелектронних валентних зв'язків між гібритизованою орбіталлю центрального атома та орбіталлю ліганда. Вона також пояснює діа- та парамагнетизм координаційних сполук. Ця

теорія припускає наявність в координаційних сполуках подвійних зв'язків, коли σ -зв'язок ліганда з центральним атомом підсилюється π -зв'язком.

Негативними сторонами розглянутої теорії є відсутність: пояснення причини прояву того чи іншого виду гібридизації, надійної кількісної характеристики енергії хімічного зв'язку; обґрунтування оптичних спектрів координаційних сполук і, відповідно, їх забарвлення.

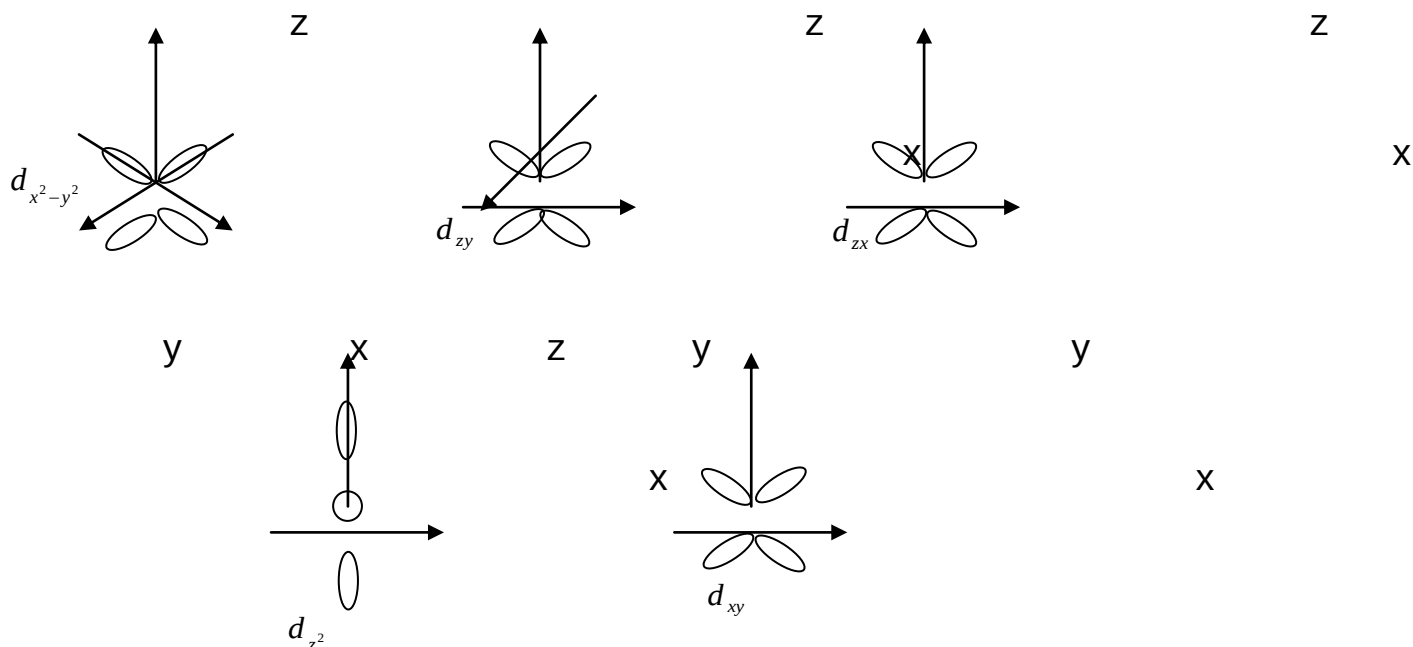
Теорія кристалічного поля.

Теорія кристалічного поля розроблена фізиками Г.А Беже, Дж. Ван Флеком та хіміками Г.Гаршманом і особливо А. Оргелом. У нашій країні першим застосував її для пояснення властивостей координаційних сполук академік АН України К.Б. Яцимірський.

Гіпотеза кристалічного поля пояснює взаємодію центрального атома з лігандами як гетерополярну і докладно розглядає електронний стан тільки центрального позитивного йону. Всі ж ліганди прирівнюються негативно зарядженим частинкам. У реакціях комплексоутворення з участю катіонів перехідних металів. згідно цієї гіпотези, у координаційній сфері виникає зміна станів валентних d- або f-електронів катіона в електричному полі, що створюють ліганди.

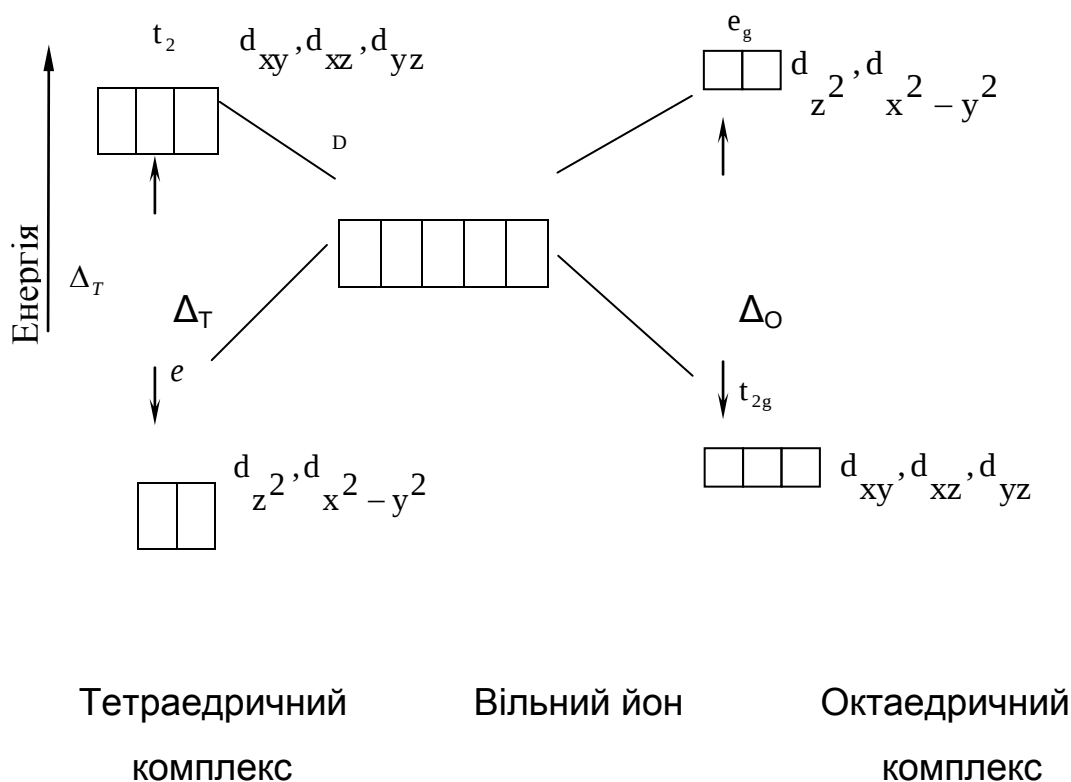
Оскільки оточення комплексоутворювача лігандами може мати різну симетрію, ефект дії кристалічного поля на комплексоутворювач залежить від симетрії поля.

У вільному d-катіоні всі п'ять d-орбіталей даної оболонки мають однакову енергію, тому їх називають п'ятикратно виродженими. Просторове розміщення d-орбіталей показано на мал.10.7.2



Мал.10.7.2 Просторовий розподіл електронів на d-орбіталях.

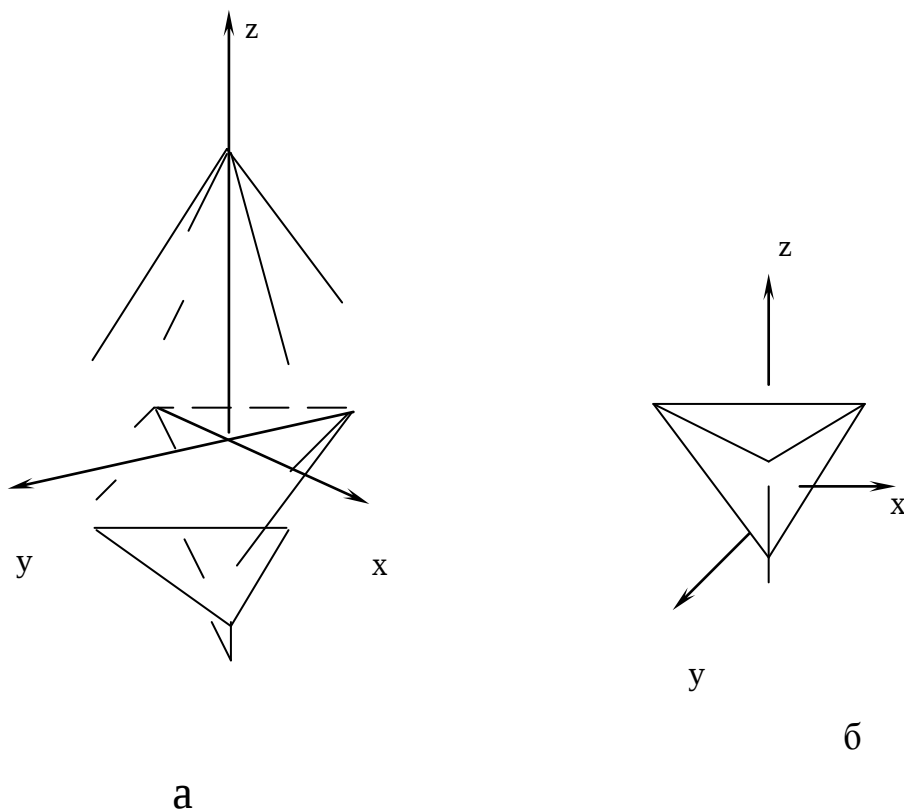
Коли ж d-катіон потрапляє в оточення негативних лігандів, енергія його d-орбіталей змінюється : відбувається роз'єднання (розщеплення) d-рівнів, тобто D-терма. Па мал.10.7.3 показано роз'єднання d-орбіталей вільного d-катіона у октаедричному та тетраедричному комплексах.



Мал.10.7.3 Розщеплення D-терма в октаедричному та тетраедричному комплексах.

Величина роз'єднання, тобто різниця енергетичних станів двох типів d-електронів - Δ є основним параметром методу кристалічного поля.

Значення енергії роз'єднання Δ залежить від структури комплексу і природи центрального атома та лігандів. В октаедричному комплексі енергії d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$ -орбіталей (e_g -орбіталей), напрямлених вздовж осей zz' , xx' та yy' , буде високою, бо електрони на них зазнають електростатичного відштовхування від негативного поля лігандів, розташованих також на осях координат біля центрального йона (мал.10.7.4).



Мал.10.7.4 Положення лігандів відносно координат в октаедричному (а) та тетраедричному (б) комплексах

Отже у цьому полі стан e_g -орбіталей буде вищим, ніж стан трьох інших (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}), тобто t_{2g} -орбіталей, які напрямлені по бісектрисах між осями координат

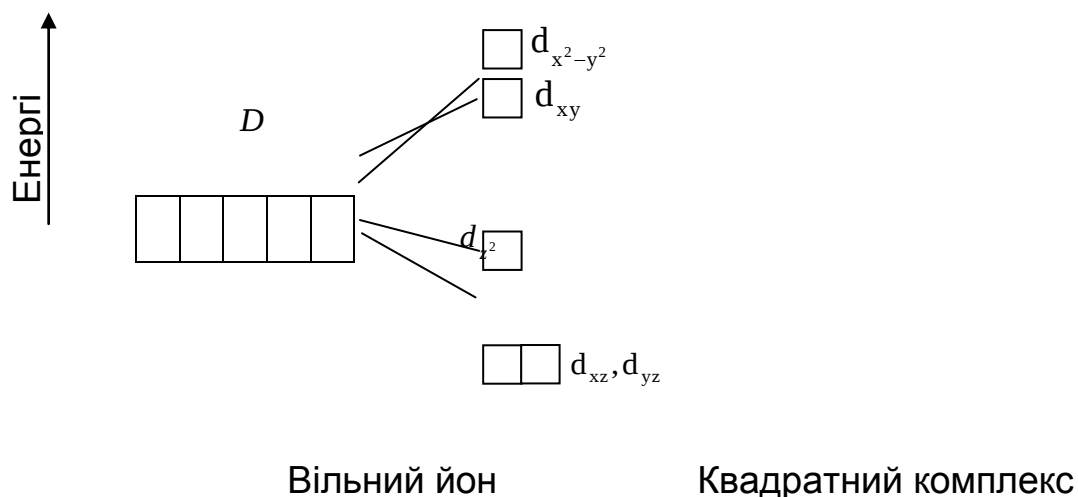
У тетраедричному полі (sp^3 -гібридизація), порівняно з октаедричним, розщепленням D-терма матиме інший характер: t_2 -орбіталі повинні мати вищу енергію, ніж e-орбіталі, бо перші зазнаватимуть більшого електростатичного відштовхування неспівпадання напрямленості d-орбіталей центрального атома з положенням лігандів в тетраедричному комплексі зумовлює невисоке

значення енергії роз'єднання в порівнянні з октаедричними комплексами.

Розрахунки показують, що $\Delta_T = \frac{4}{9} \Delta_0$.

Крім енергії роз'єднання Δ , гіпотеза кристалічного поля користується ще так званою енергією стабілізації кристалічним полем, яка виражає різницю δ між енергіями вихідного d-рівня вільного центрального йона та нового стану орбіталей у комплексі. Розрахунки показують, що в октаедричному комплексі $\delta_0 = \frac{2}{5} \Delta_0$, а в тетраедричному $\delta_T = \frac{3}{5} \Delta_T$. Це свідчить про те, що у перехідних металів октаедричні комплекси повинні легше утворюватись, ніж тетраедричні.

Дещо складніше роз'єднуються d-рівні у квадратному полі. П'ятикратно вироджений d-рівень у квадратному полі роз'єднується на один дуплетний і три синглетних рівні (мал.10.7.5). Такий характер розщеплення D-терма приводить до висновку, що при наявності у центрального d-йона восьми електронів легше повинні утворюватись квадратні комплекси. При цьому електрони попарно заселяють d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2} і d_{xy} -орбіталі, а $d_{x^2-y^2}$, як орбіталь з найвищою енергією, залишається вакантною; її можуть заселяти лише електрони ліганда.



Мал.10.7.5. Розщеплення D-терма в квадратному полі.

Прикладом комплексів квадратної структури, яка обумовлена dsp^2 -гібридизацією, є $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. При утворенні координаційних сполук d-елементами і в октаєдричному, і в тетраєдричному, і в квадратному полях важливим є значення енергії роз'єднання Δ та енергії стабілізації δ . Співвідношення між ними залежить не тільки від природи центрального атома, але й від природи лігандів. Саме тому для одного й того ж центрального d-йона з різними лігандами можуть утворюватись комплекси різної симетрії. оскільки CN-йон має сильне поле (табл.10.7.2), то він спричинює найрізкіше розщеплення D-терма. Тому при наявності $3d^8$ -електронів Ni^{2+} утворює плоский комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. З молекулами води або аміаку, які мають лише сильне поле, можуть утворюватися комплекси октаєдричної структури, тобто зовнішньоорбітальні комплекси $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Таблица.10.7.2

Міцність зв'язку лігандів з катіонами.

Ліганд	Сила ліганда
CN^- NO_2^-	Сильний
NH_3 SCN^- H_2O F^- OH^-	Помірно сильний
Cl^- Br^-	Слабкий

На відміну від діамагнітного $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ останні комплекси парамагнітні. Отже, магнітні властивості комплексів залежать від їх структури, яка в свою чергу

обумовлена впливом лігандів на розподіл електронів по підрівнях роз'єднання. Один і той же d-атом з однаковою кількістю d-електронів може утворювати або високоспінову структуру ($[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), або низькоспінову, коли більшість електронів спарені ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{4-}$ і т.д.) (табл.10.7.3;10.7.4)

Таблиця.10.7.3

Теоретичне значення магнітних моментів високоспінових та низькоспінових октаедричних комплексів перехідних металів.

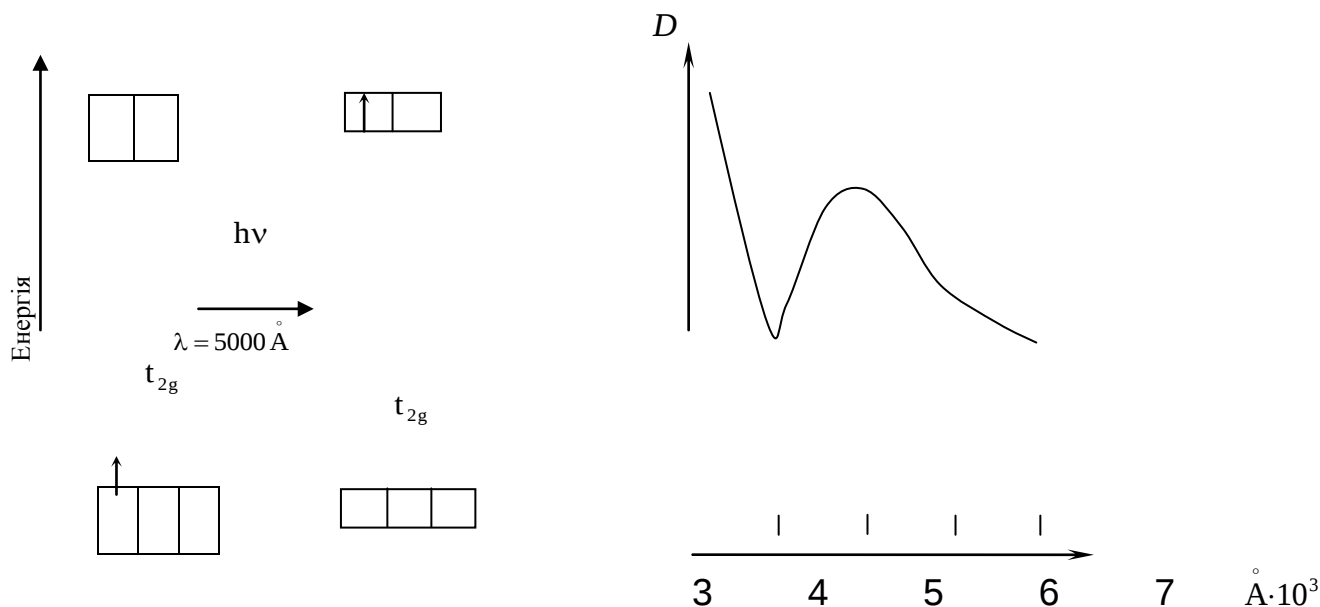
Тип йону	Приклади	Високоспінові комплекси (слабке поле)		Низькоспінові комплекси (сильне поле)	
		Число неспарених електронів	μ	Число неспарених електронів	μ
d^0	$\text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Y}^{3+}, \text{Hf}^{4+}$	0	0	0	0
d^1	$\text{V}^{4+}, \text{Nb}^{4+}$	1	1,73	1	1,73
d^2	$\text{V}^{3+}, \text{Cr}^{4+}, \text{Mo}^{4+}, \text{W}^{4+}$	2	2,83	2	2,83
d^3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}, \text{W}^{4+}$	3	3,88	3	3,88
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mo}^{2+}, \text{Ru}^{4+}$	4	4,90	2	2,83
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	5	5,91	1	1,73
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ru}^{2+}, \text{Ir}^{3+}, \text{Pt}^{4+}$	4	4,90	0	0
d^7	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}, \text{Rh}^{2+}, \text{Ir}^{2+}$	3	3,88	1	1,73
d^8	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Au}^{3+}$	2	2,83	2	2,83
d^9	Cu^{2+}	1	1,73	1	1,73
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Au}^+$	0	0	0	0

Таблиця.10.7.4

Залежність між кількістю неспарених електронів та силою поля лігандів в тетраедричних комплексах d-елементів.

Тип йону	Слабке поле	Сильне поле
d^0	0	0
d^1	1	1
d^2	2	2
d^3	1	3
d^4	0	4
d^5	1	5
d^6	2	4
d^7	3	3
d^8	2	2
d^9	1	1
d^{10}	0	0

Розгляд розщеплення D-терму при утворенні координаційних сполук дозволяє також пояснити походження забарвлення комплексів перехідних металів. Вказаний вище енергетичний інтервал Δ як правило відповідає довжинам хвиль в видимій частині електромагнітного спектра. Електронні переходи між рівнями, розділеними цим інтервалом, приводять до поглинання або вилучення видимого світла. Оскільки величина Δ залежить від природи лігандів, то забарвлення різних комплексів одного і того ж катіону є строго індивідуальним. Цим пояснюється, наприклад, кольорова гама комплексів Cu^{2+} : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -блакитний, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - синій, $[\text{Cu}(\text{Cl}_4)]^{2-}$ -зелений. Для того, щоб комплекс був забарвлений, комплексоутворювач повинен мати хоча б один електрон, здатний переходити між вказаними вище підрівнями (мал.10.7.6,10.7.7).



Мал.10.7. 6 d-d-Електронний перехід
оптичної густини
у комплексі $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Мал.10.7.7. Залежність
титан (III) хлориду від довжини
хвилі.

Йони неперехідних елементів, наприклад, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} або Al^{3+} не мають валентних d-електронів і тому утворюють безбарвні комплекси. Але, крім d-електронів, необхідна ще наявність хоча б однієї вакантної орбіталі на верхньому енергетичному підрівні, куди має переходити електрон при поглинанні світла. Ця обставина пояснює, чому катіони з десятима d-електронами, скажімо Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} чи Sn^{2+} , також утворюють безбарвні комплекси.

Поглинання в видимій частині спектра спостерігається лише у комплексів, що мають від одного до дев'яти d-електронів.

На завершення слід відмітити, що приведені вище діаграми енергетичних рівнів стосуються лише комплексів з ідеальною структурою. Порушення правильної симетрії поля лігандів, зумовлене наявністю змішаних лігандів, веде до суттєвого ускладнення енергетичних діаграм. Однак, яка б не виникла в результаті порушення правильної геометрії комплексу картина енергетичних рівнів, кожен комплекс приймає таку геометричну та електронну структури, які відповідають

мінімально можливій енергії всього комплексу в цілому. Координаційна хімія, наряду з іншими проблемами, займається встановленням структури координаційних сполук шляхом експериментальних досліджень їх спектральних, магнітних та інших властивостей.

10.8. Ізометрія координаційних сполук.

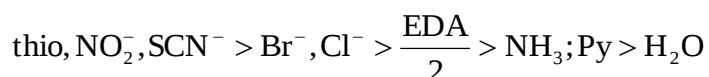
На відміну від простих хімічних сполук у координаційних сполуках досить поширена ізомерія. Це пов'язано з особливостями структури сполук. Відомо п'ять основних видів ізомерії координаційних сполук: геометрична, оптична, координаційна, гідратна та йонізаційна ізомерія.

Геометрична ізомерія.

Геометрична (цис-транс-)ізомерія характеризується різним розподілом одних і тих же лігандів навколо центрального атома. Так, для комплексу $[\text{Co}(\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_4)]^+$ можливі дві структури (мал.10.8.1). У цис-ізомері обидва атоми Хлору розташовані поруч, а в транс-ізомері - один проти одного. Обидва ізомери відрізняються навіть своїм забарвленням. Цис-ізомер має фіолетовий, а транс-ізомер - зелений колір.

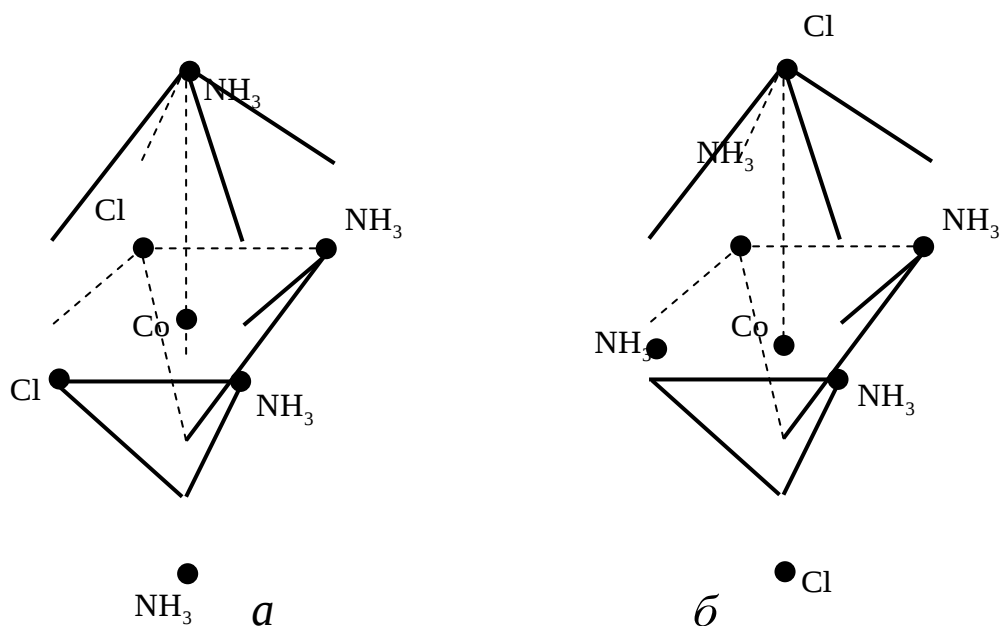
У випадку цис-транс-ізомерій стійкість зв'язку ліганда з центральним атомом залежить від іншого ліганда, що перебуває в транс-положенні до першого.

І.І.Черняєв експериментально визначив, що в ряду:



(thio -сіогрупа, EDA -етилендіамін, Py -піридин),

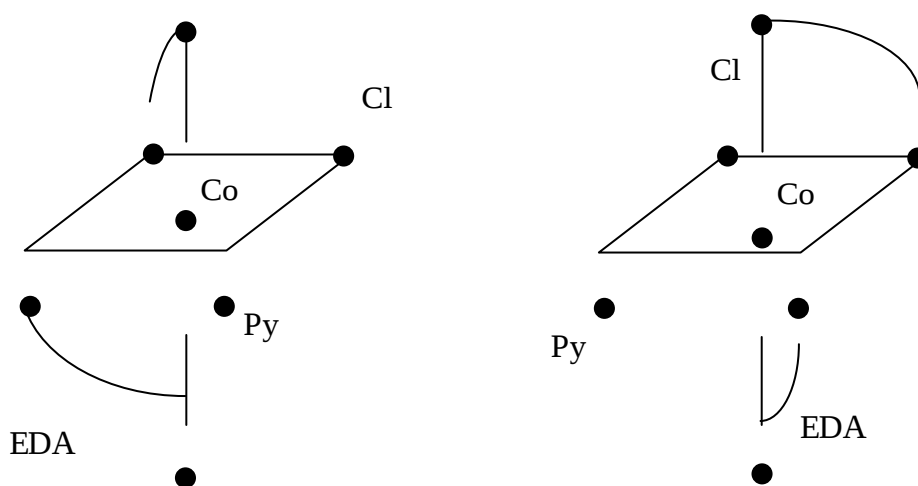
при транс-положенні один до одного двох лігандів той, що стоїть зліва, сприяє виходу з внутрішньої сфери ліганда, що стоїть праворуч. І, навпаки, ліганд, який стоїть праворуч, закріплює у внутрішній сфері зв'язок між центральним атомом та лігандом, що стоїть у лівій частині ряду. Ця закономірність називається правилом транс-впливу Черняєва. Правило Черняєва має велике значення для виконання направленої синтезу координаційних сполук.



Мал.10.8.1. Ізомерія комплексу $[\text{Co}(\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_4)]^+$: а - цис-ізомер; б - транс-ізомер.

Оптична ізомерія.

В 1911р. А.Вернер довів існування дзеркальної ізомерії. Було встановлено, що цис-комплекс $[\text{Co}(\text{Cl}(\text{EDA})_2\text{Py})]^{2+}$ оптично активний і має два дзеркальних ізомери. Кожен з них по відношенню до другого виглядає як дзеркальний образ до відповідного об'єкта (мал.10.8.2).



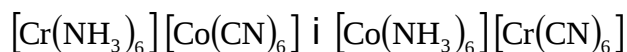
Мал. 10.8.2. Дзеркальні ізомери $[\text{Co}(\text{Cl}(\text{EDA})_2\text{Py})]^{2+}$

Оптично активними є речовини, які повертають площину поляризації світла. Один з оптичних ізомерів площину поляризації повертає вліво, другий - вправо. Так

і називають ізомери: правий, або d-ізомер і лівий, або l-ізомер. Помічено, що оптичні ізомери можуть мати лише асиметричні молекули, тобто речовини, молекули яких не мають жодної площини симетрії.

Координаційна ізомерія.

Координаційна ізомерія відповідає утворенню солей з однаковим складом двох координаційних сфер. Вона проявляється в координаційних сполуках з комплексними аніоном та катіоном:



жовта

жовта

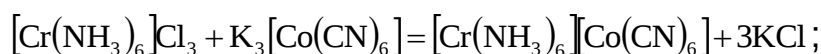
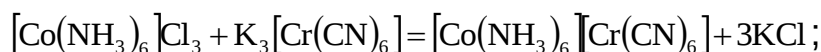


зелена

фіолетова

Координаційні ізомери досить часто відрізняються за забарвленням.

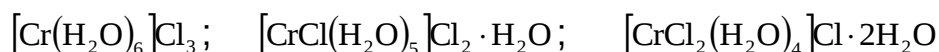
Такі ізомери можна отримати в результаті реакцій:



Гідратна ізомерія.

Гідратна ізомерія заключається в тому, що сполуки одного й того ж складу відрізняються функцією води, яка входить до їх складу.

Наприклад, відомі три ізомери для сполук $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, котрі мають різне забарвлення в розчині:

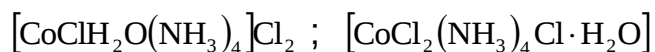


синьо-фіолетова

темно-зелена

світло-зелена

Гідратна ізомерія можлива і для інших координаційних сполук :

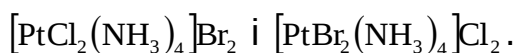


фіолетова

зелена

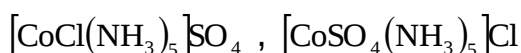
Йонізаційна ізомерія.

Прикладом йонізаційної ізомерії є координаційні сполуки, що містять у своєму складі два різних аніонних ліганди, які можуть бути як у внутрішній сфері, так і поза сферою:



Для такого типу ізомерії характерне утворення в водному розчині різних аніонів при дисоціації координаційних молекул одного і того ж складу.

Зміна забарвлення ізомерів зумовлена зміною Δ при витісненні одного ліганда іншим:



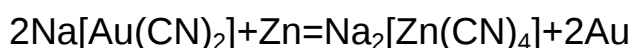
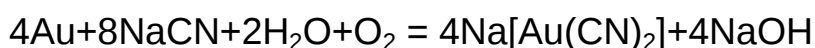
фіолетова

червона

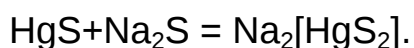
10.9. Практичне застосування координаційних сполук.

Відомо, що серед неорганічних сполук більшість становлять координаційні сполуки. Вони мають велике теоретичне та прикладне значення.

Неоцінима роль координаційних сполук в різних галузях кольорової металургії. Без них не можна було б успішно розв'язати проблему добування атомного пального, а також високоякісних конструкційних матеріалів атомної та ракетної техніки. Важливе значення мають ці сполуки для розділення рідкоземельних, платинових, а також металів цирконій – гафній, ніобій – тантал, відокремлення урану й торію від супровідних елементів. Широко відомий метод отримання алюмінію із розплаву, що містить комплекс $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Комплексні сполуки використовуються для отримання чистої платини, золота, срібла та інших металів. Наприклад, отримання золота та срібла із бідних руд базується на отриманні ціанідного комплексу та руйнуванні його цинком:



Для отримання ртуті природну сполуку HgS (кіновар) розчиняють в натрій сульфіді, а потім розрушають утворений комплексний сульфід:



Координаційні сполуки дуже важливі для одержання щільних та міцних покриттів у гальваностегії та гальванопластиці. Особливо широко використовуються ціанідні комплекси, а також комплекси йонів металів з органічними оксикислотами.

Координаційні сполуки застосовуються в протравному фарбуванні, оскільки барвник з речовиною-протравою утворює стійкий комплекс типу лаків.

Важливою властивістю багатьох координаційних сполук є їх здатність прискорювати хімічні та біохімічні процеси. Не буде перебільшенням, коли сказати, що механізм майже всіх каталітичних реакцій ґрунтується на утворенні проміжних активних комплексів.

Дуже широко застосовуються реакції комплексоутворення в хімічному аналізі, в аналітичному розділенні, якісному та кількісному визначенні різних елементів. Так, червона $K_3[Fe(CN)_6]$ та жовта $K_4[Fe(CN)_6]$ кров'яні солі використовуються для якісного визначення в розчині йонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , відповідно. Натрій гексанітрокобальтат (III) використовується для визначення калію в виді малорозчинної сполуки $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

В об'ємному аналізі широко застосовується трилон-Б (натрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти), який утворює з багатьма металами стійкі комплекси. Велике значення координаційних сполук в ваговому, екстракційному, полярографічному та інших методах аналізу.

Комплексні сполуки відіграють значну роль в складних процесах, що відбуваються в живих організмах. Вивчення біологічно активних речовин і їх впливу на живі організми стало можливим лише завдяки досягненням сучасної координаційної хімії. Вважають, що всі мікроелементи (Mn, B, Zn, Co, Cu і інші), без яких не можуть нормально проходити життєві процеси, в живих тканинах перебувають у вигляді певних координаційних сполук, які регулюють процеси обміну, стійкість до різних захворювань тощо. Ряд комплексних сполук металів з органічними аміносполуками є біологічними каталізаторами – ферментами; це – хлорофіл, вітамін B_{12} та ін. Дві найважливіші речовини, з точки зору біохімії, – гемоглобін і хлорофіл – також являють собою металорганічні координаційні сполуки.

10.10. Завдання для самоперевірки

1. Які сполуки називаються координаційними? Що таке комплексоутворювач, ліганди, внутрішня сфера комплексу, координаційне число?
2. Які елементи є найкращими комплексуючими? Які молекули та йони можуть бути лігандами?
3. Якого типу зв'язок виникає між комплексоутворювачем і лігандом з точки зору сучасних уявлень?
4. Що таке константа нестійкості комплексного йону? Як за значенням константи нестійкості можна дійти висновку про міцність комплексу?
5. Визначити заряд комплексоутворювача в таких комплексах: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$.
6. Знайдіть заряд внутрішньої сфери комплексів $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$; $[\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_3)_4]$; $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$; $[\text{Ag}^{1+}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$
7. Запишіть рівняння електролітичної дисоціації комплексних солей $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NO}_2)_4]$; $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
8. Складіть рівняння реакцій комплексоутворення:

$\text{AgCN} + \text{KCN} \rightarrow$	$\text{HgI}_2 + \text{KI} \rightarrow$	$\text{AgCl} + \text{NH}_3 \rightarrow$
$\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{KOH} \rightarrow$
9. Складіть формули комплексних сполук і назвіть їх:

$3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$	$3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3$
10. Яку геометричну форму має комплекс при sp^3 -, sp^3d^2 - гібридизації? Чому дорівнює координаційне число комплексоутворювача у цих випадках?
11. Із розчину комплексної солі $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ аргентум(I) нітрат осаджує весь хлор у вигляді аргентум(I) хлориду, а із розчину солі $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ – тільки $\frac{1}{4}$ частину хлору. Напишіть координаційні формули цих солей, розрахуйте координаційне число платини в кожній з вище наведених формул.
12. Який тип гібридизації АО центрального атома реалізується в йоні $[\text{FeF}_6]^{4-}$, якщо він парамагнітний?

Лекція №11. Загальні властивості неметалів

План

- 11.1. Загальні характеристики неметалів.
- 11.2. Неметалічний стан.
- 11.3. Поширення у природі і добування неметалів.
- 11.4. Фізичні властивості неметалів.
- 11.5. Хімічні властивості неметалів.
- 11.6 Завдання для самоперевірки.

11.1. Загальні характеристики неметалів.

До неметалів належать Гідроген, Бор, Карбон, Силіцій, Нітроген, Фосфор, Арсен, Оксиген, Сульфур, Селен, Телур, Флуор, Хлор, Бром, Йод, Астат та інертні гази – Гелій, Неон, Аргон, Криптон, Ксенон і Радон. Що стосується Германію і Стибію, то їх вважають елементами, які займають проміжне положення між металами і неметалами, у меншій мірі це стосується також Силіцію, Арсену і Телуру. У деяких випадках ці елементи називають металоїдами, тобто такими, які схожі на метали. Звичайно, такий поділ є відносним. Але і він дозволяє розділити всі хімічні елементи на метали (які становлять близько 75%) і неметали (на долю яких припадає біля 25% усіх елементів).

Спільним для всіх неметалів, крім інертних газів, є те, що їх атоми у не збудженому стані містять електрони на незаповнених s- або p-електронних орбіталях зовнішніх основних енергетичних рівнів, тобто є s- або p-елементами, внутрішні, d- і f-електронні орбіталі у них повністю заповнені. У багатьох неметалів спарені s- або p-електрони зовнішнього рівня можуть легко переходити у збуджений стан і займати вакантні d-орбіталі цього ж рівня, за рахунок чого їх валентні можливості збільшуються.

Якщо метали займають у періодичній системі більшу її частину у лівому нижньому куті від умовної діагоналі, яка проходить з верхнього лівого кута до правого нижнього, то неметали займають меншу її частину у правому верхньому куті.

11.2. Неметалічний стан.

Хімічний зв'язок у неметалах. Особливістю усіх неметалів, яка обумовлює їх фізичні та хімічні властивості є те, що у будь-якому агрегатному стані у більшості з них існує ковалентний зв'язок, і лише у деяких з них існують ковалентний і металевий зв'язки одночасно, що викликає наявність напівпровідникових властивостей (Силіцій, Германий, Арсен, Стибій, Селен, Телур, Астат).

Якщо характеризувати хімічний зв'язок у речовинах за допомогою методу МО, то тоді для опису природи цього зв'язку у молекулах доводиться використовувати поняття зв'язуючих та антизв'язуючих молекулярних орбіталей. Зв'язуючі молекулярні орбіталі за цим методом мають менше значення енергії, ніж антизв'язуючі, через це більшість електронів у молекулі перебувають на зв'язуючих орбіталях (див. розділ «Хімічний зв'язок»). Окремі електрони можуть в молекулах деяких речовин займати антизв'язуючі орбіталі.

Діелектрики та напівпровідники. У залежності від хімічної природи речовини різниця енергій між зв'язуючою (назвемо її валентною зоною) і антизв'язуючою (яку назвемо зоною провідності) молекулярними орбіталями може мати різні значення.

Енергетичний простір, який знаходиться між валентною зоною і зоною провідності дістав назву забороненої енергетичної зони (ΔE).

У неметалах значення цієї величини $\Delta E > 4,8 \cdot 10^{-19}$ Дж (діелектрики) або $\Delta E = 1,6 \cdot 10^{-18} - 4,8 \cdot 10^{-19}$ Дж (напівпровідники). У металах зона провідності та валентна зона перекриваються або дотикаються (мал. 11.2.1).



Ізолятор

Напівпровідник

Метал

Метал

Мал.11.2.1. Відмінність між неметалами і металами за шириною забороненої зони (ΔE), 1 - зона провідності, 2 – валентна зона.

Таке розміщення валентної зони у неметалах (діелектрики та напівпровідники) є причиною прояву їх властивостей при нагріванні. У міру збільшення температури все більша кількість електронів одержують необхідну кількість енергії, долають заборонену зону і переходять з валентної зони у зону провідності. Саме тому при збільшенні температури електропровідність неметалів зростає, тоді ж як у металах вона зменшується.

Електронна будова атомів і хімічний зв'язок у неметалах обумовлюють їх специфічні властивості – крихкість твердих речовин, низькі значення питомої електропровідності, одно атомність інертних газів, перебування деяких з них у газуватому стані за звичайних умов. Особливістю неметалів є також те, що вони – основні елементи природних і синтезованих в лабораторних умовах органічних сполук, багато з яких є носіями життя. Важливі компоненти їжі також складаються переважно з сполук неметалів.

11.3. Поширення у природі і добування неметалів.

Знаходження неметалів у природі. Неметали мають різну поширеність у природі, так вміст Оксигену складає 47%, Силіцію – 27,6% від маси земної кори. Ці елементи є найпоширеніші серед усіх відомих. На частку Гідрогену припадає біля 1мас%, Сульфур – 0,05 мас%, Нітрогену – 0,04% мас%. Вміст важких інертних газів надто малий, так Ксенон за поширенням в атмосфері Землі має $0,86 \cdot 10^{-5} \%$ за об'ємом (для Аргону ця величина складає 0,934%). Отже, як і у випадку металів, найпоширенішими є неметали з малими значеннями атомних мас (табл.).

Табл. . Поширення неметалів у природі

E	H	B	C	Si	Ge	N	P	As	Sb
Мас% у зем.корі	1	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	27.6	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

O	S	Se	Te	F	Cl	Br	I	At	He
---	---	----	----	---	----	----	---	----	----

47	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$6.25 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	-	$1 \cdot 10^{-6}$
----	-------------------	-------------------	-------------------	----------------------	---------------------	---------------------	-------------------	---	-------------------

Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-15}$

Окремі неметали існують у природі у вигляді простих речовин – водню, кисню, азоту, сірки, гелію, неону, аргону. Інші утворюють сполуки з металами або неметалами і перебувають у складі природних оксидів, солей, сульфідів.

Гідроген, наприклад, найпоширеніший елемент космосу, у вигляді плазми він складає близько 70% маси Сонця і зірок. На Землі Гідроген перебуває у складі водню, води, багатьох органічних та неорганічних сполук.

Основні мінерали Бору – датоліт $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, сасолін H_3BO_3 , бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ашарит MgHBO_3 , керніт $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Карбону – графіт, атмосферний діоксин карбону, різні види вугілля, нафти, природний газ, органічні речовини, карбонати металів – вапняк CaCO_3 , доломіт $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, магнезит MgCO_3 і ін. Карбон у вигляді алмазу – природний дорогоцінний камінь. Найважливіші мінерали Силіцію – кремнезем SiO_2 , польовий шпат $\text{A}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, де А – Na, K, $1/2\text{Ca}$ або Ba; каолініт $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$; слюди $\text{BC}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$, де В – K, Na; С – Al, Mg, Fe, Li. Мінерали Германію рідкісні, це – германіт $\text{Cu}_3(\text{Fe},\text{Ge})\text{S}_4$, ренієрит $(\text{Cu},\text{Fe})_3(\text{Fe},\text{Ge},\text{Ga},\text{Zn},\text{Sn})(\text{As},\text{S})_4$, аргіродит Ag_3GeS_6 , стотит $\text{FeGe}(\text{OH})_6$.

Нітроген міститься переважно у вигляді азоту, всього його в атмосфері до 75,6 мас%, він також входить до складу природних мінералів (у вигляді калій або натрій нітрату), органічних сполук рослин і тварин, а також людини. Для Фосфору найважливіші мінерали – апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$ і фосфорит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{CO}_3)$; для Арсену – аурипігмент As_2S_3 , реальгар As_4S_4 , арсенопірит FeAsS ; для Стибію – антимоніт Sb_2S_3 .

Оксиген входить у вигляді кисню до складу повітря (23,01 мас%), багатьох неорганічних мінералів, переважно алюмосилікатів, природних органічних сполук. Особлива біологічна роль Оксигену проявляється у тому, що його проста речовина кисень приймає участь у процесі дихання, самі ж атоми оксигену входять до складу

речовин біологічних систем сумісно з атомами Карбону, Гідрогену, Нітрогену, Фосфору, Сульфору.

У природі Сульфур зустрічається у вигляді сірки, піриту FeS_2 , сфамриту (цинкової обманки) або вюрциту ZnS , галеніту PbS , сульфатів металів – ангідриту гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, глауберової солі $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та інших мінералів. Селен і Телур є домішками до мінералів Сульфору; найчастіше вони входять до складу сульфідів Феруму, Купруму, Цинку, Плюмбуму та природної сірки.

Галогени, що означає «ті, що породжують солі», у природі поширені переважно у складі різних солей. Флуор знаходиться у вигляді флюориту CaF_2 , апатиту $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ (CaCl_2) і кріоліту Na_3AlF_6 . Природні мінерали Хлору – галіт NaCl , сильвін KCl , сильвініт $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, караналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Бром і Йод своїх власних мінералів не мають, а у природі знаходяться у вигляді сполук з лужними та лужноземельними металами та Магнієм, які входять як домішки до деяких солей Хлору та сполук Нітрогену. Сполуки галогенів містяться у воді морів, річок, озер і океанів, у рослинних і тваринних організмах, а також в організмі людини, де є також Карбон, Оксиген, Гідроген, Нітроген, Фосфор, Сульфур і невеликі кількості інших неметалів.

Оскільки неметали відіграють важливу роль у живих організмах і у складі їжі, вивчення їх властивостей є необхідним.

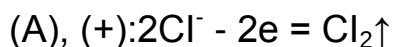
Для одержання простих речовин неметалів використовують різні методи, суть яких залежить від виду природної сировини і хімічних властивостей певного неметалу.

Промислові способи одержання неметалів. Вільні кисень, азот, та інертні гази одержують шляхом багаторазової перегонки рідкого повітря при низьких температурах. При цьому низькокиплячі компоненти повітря перебувають у газуватому стані, а порівняно високо киплячі переходять у рідкий стан.

Завдяки цьому складові гази повітря можна розділити і виділити окремо.

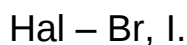
Фтор і хлор одержують електролізом розплавів фтори дів або хлоридів лужних металів за рахунок окиснення на аноді аніонів Хлору або Флуору. Так для одержання хлору можна використати водний розчин або розплав натрій хлориду, розплави кальцій або магній хлориду. В процесі одержання хлору методом

електролізу водного розчину натрій хлориду катодний і анодний простори розділяють сітчастою діафрагмою для усунення можливості взаємодії утвореного хлору з натрій гідроксидом, який накопичується у катодному просторі. Процес утворення хлору на аноді іде за рівнянням:

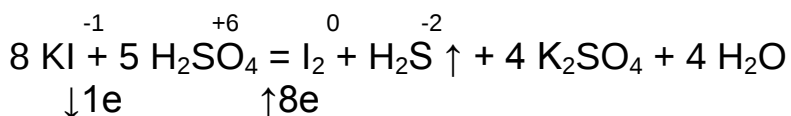
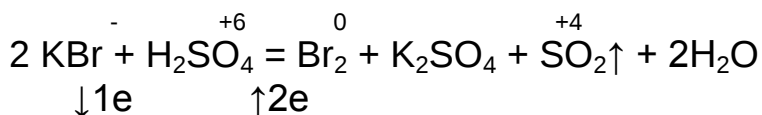


Щоб одержати фтор як електроліт використовують KHF_2 , анодний процес в цьому випадку дещо схожий до попередньо розглянутого.

Бром та йод виділяють шляхом витіснення хлором із збагачених ними бурових вод:

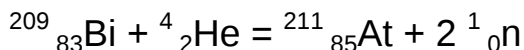


Бром та йод можна виділити також з калій броміду або йодиду обробкою концентрованою сульфатною кислотою:

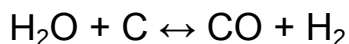


У випадку одержання йоду за останнім методом сировиною служить сухий попіл морських водоростей.

Астат – радіоактивний елемент і стійких ізотопів не утворює, його було одержано дією α -частинок на вісмут (Т. Корсон, К. Мак-Кензі і Сегре):

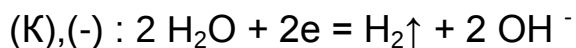


Промислові кількості водню одержують за реакцією водяної пари з розжареним коксом при $t > 1000^\circ C$:



При наявності каталізатора водень утворюється також з суміші природного газу (метану), кисню і водяної пари ($t = 800-900^\circ C$).

Досить чистий водень у значній кількості добувають електролізом водних розчинів сульфатної кислоти або калій гідроксиду, які забезпечують підвищення електропровідності розчинів. В цьому випадку водень виділяється на катоді:

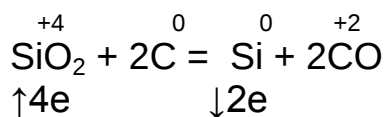
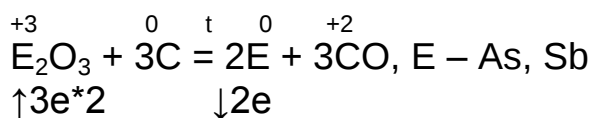


Вуглець і сірка зустрічаються у природі у самородному стані. Сірку, видобуту шахтним способом, плавлять у спеціальних печах і нагрівають до кипіння. Пару, що виділяється, конденсують і переплавляють, а тоді розливають у спеціальні форми, так одержують черенкову сірку.

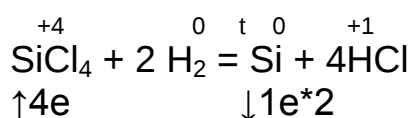
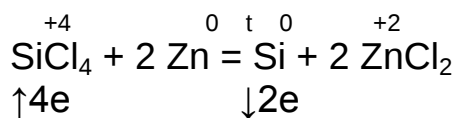
Прості речовини Селену і Телуру добувають з анодних шлаків, які збираються на дні електролізера в процесі анодного рафінування міді.

Вуглець – проста речовина Карбону, його алотропну видозміну – графіт видобувають із вугільних шахт, вуглець для відновлення оксидів багатьох елементів або для виготовлення адсорбентів одержують з деревини або іншої природної сировини, яка містить клітковину, методом її нагрівання без доступу повітря з наступною обробкою водяною парою. Для збільшення адсорбційної здатності вугілля його обробляють нітратною кислотою, калій перманганатом або іншими окисниками.

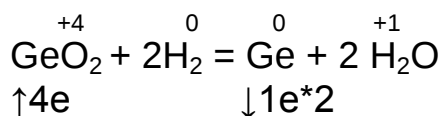
Кремній, арсен і стибій одержують внаслідок відновлення їх оксидів деревним вугіллям при високих температурах без доступу кисню:



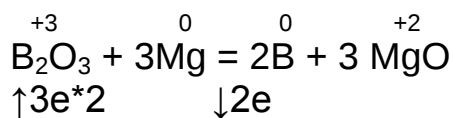
Кремній одержують також за реакціями:



Процес одержання германію здійснюють відновленням германій (4) оксиду воднем при 800-1000 °С.

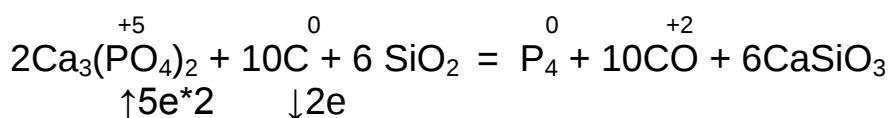


У випадку Бору оксид відновлюють магнієм:



Для відділення одержаного бору від магній оксиду, одержану суміш обробляють хлоридною кислотою.

Фосфор відновлюють із фосфориту в спеціальних високотемпературних електропечах:

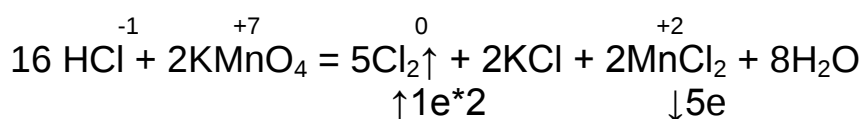
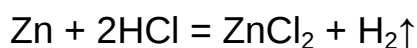


Фосфор у вигляді білої модифікації конденсують із пари під водою.

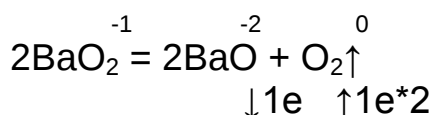
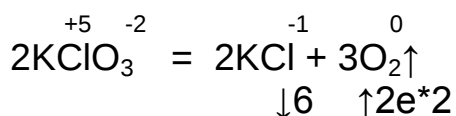
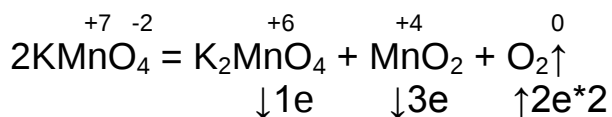
Описаним процесам одержання неметалів у більшості випадків передують технологічні операції збагачення руд, виділення потрібної речовини та її очищення, і лише після цього проводять кінцевий процес.

Одержання неметалів в лабораторії. У лабораторних умовах неметали одержують у невеликих кількостях за найдоступнішими реакціями.

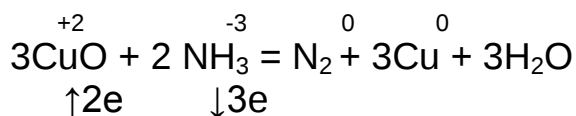
Водень легко одержати взаємодією цинку з хлоридною кислотою, а хлор – за реакцією хлоридної кислоти з калій перманганатом, в обох випадках реакцію проводять в апараті Кіпа:



Кисень одержують термічним розкладом нестійких сполук:

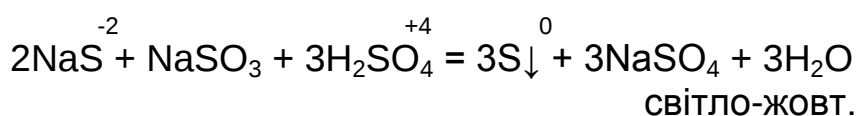


Азот – за реакцію:



Бор і Силіцій із їх оксидів відновлюють активними відновниками (алюмінієм або магнієм), при високих температурах. У випадку використання алюмінію бор забруднюється домішками боридів алюмінію. Для відновлення GeO_2 використовують водень, а реакцію ведуть при 700 °С.

Аморфну сірку можна одержати при неповному спалюванні сірководню. Практично це здійснюють внесенням фарфорової чашки у полум'я сірководню, що горить на повітрі. На зовнішній поверхні дна чашки згодом можна побачити жовтий наліт сірки. Осад сірки утворюється при взаємодії розчинів сульфідів і сульфідів лужних металів:



11.4. Фізичні властивості неметалів.

Алотропні модифікації неметалів. Для деяких неметалів існує декілька алотропних модифікацій за звичайних умов. Так для Карбону відомі графіт, алмаз, а також штучно одержані карбін, полікумулен і фулерит C_{60} . Кремній існує в аморфному та кристалічному станах. Фосфор утворює три алотропні модифікації: білу, червону, чорну. Арсен і стибій мають сіру (металічну), жовту (неметалічну) і чорну видозміни. Сірка утворює стійкі моноклінну і ромбічну модифікації, селен існує у вигляді червоної аморфної та сірої гексагональної модифікацій.

Метали також мають алотропні видозміни, але температурний інтервал їх існування, як правило, набагато ширший.

Для багатьох неметалів звичайним є молекулярний стан: H_2 , N_2 , O_2 і O_3 , P_4 , S_8 , Se_8 , Te_8 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . З металів тільки лужні у парах при високій температурі утворюють молекули.

Неметали за звичайних умов знаходяться у різних агрегатних станах – водень, азот, кисень, фтор і хлор, а також інертні гази перебувають у газуватому стані; бром – у рідкому; бор, вуглець, кремній, германій, фосфор, арсен, стибій, сірка,

селен, телур, йод і аstat – тверді. У табл. 12.4.1 наведені деякі властивості неметалів.

Таблиця 12.4.1 .

Фізичні властивості неметалів.

Е	Значення фізичної константи неметалу						
	r а, нм	I_1 , В	$X_{\text{від}}$	$T_{\text{пл.}}$, °С	$T_{\text{кип.}}$, °С	Колір речовини	ρ , г/см ³
1	2	3	4	5	6	7	8
H	-	13,6	2,2	-259,1	-252,6	Безбарвн.	-
F	0,072	17,42	4,1	-219,7	-188,2	Блідо-жовт.	1,108 (-187,9 °С)
Cl	0,107	13,01	2,8	-101	-34,1	Жовто-зел.	1,57 (-34 °С)
Br	0,119	11,84	2,7	-7,25	59,8	Темно-червон.	3,19 (0 °С)
I	0,136	10,44	2,2	113,6	184,3(під тиском)	Чорно-сірий	4,94 (твердий)
At	-	-	2,0	244	309	-	-
B	0,091	8,3	2,0	2075	3700	Темно-сірий	1,73 (аморфний), 2,34 (кристал)
C	0,077	11,26	2,5	3750	-	Чорний	3,51 (алмаз) 2,25 (графіт) 1,8-1,95 (сажа)
Si	0,134	8,15	1,8	1428	2600	Темно-сірий	2,33
Ge	0,139	7,88	1,8	937	2700	Сріблясто-сірий	5,35
N	0,071	14,54	3,1	-210	-196	Безбарвний	1,03 (-257 °С)
P	0,120	10,55	2,1	44,1(біл)	280(біл)	Білий	1,83 (α-, білий)
As	0,148	9,81	2,2	817(3,65*10 ⁶ Па)	615(сублімує)	α-жовтий β-сірий γ-чорний	5,70 (сірий)
Sb	0,161	8,64	1,8	603,5	1640	α-жовтий β-сірий γ-чорний	6,68 (сірий)
O	0,066	13,61	3,5	-218,7	-192,98	голубий (рідкий)	1,132 (рідкий)

S	0,104	10,3	2,4	119,3(моно кл) 112,8(ромб) 220,9(мета л) 450(метал)	444,6	жовта	2,06 (ромбічна)
Se	0,160	9,75	2,5		685,3	червоний (аморфн) темно-сірий (крист.)	4,82 (металіч)
Te	0,170	9,01	2,0		990,0	сріблясто-сірий	6,25 (металіч)
He	0,122	24,58	-	-272	-269	безбарвний	0,178*
Ne	0,160	21,56	-	-249	-246	червоний	0,0889*
Ar	0.192	15,76	-	-189	-186	безбарвний	1,783*
Kr	0.198	14,00	-	-157	-153	безбарвний	3,734*
Xe	0.218	12,13	-	-112	-108	жовто-зелений	5,86*
Rn	0.214	10,75	-	-71	-62	синій	9,90*

Примітка: стовпчики таблиці: 1 – символ елемента, 2 – радіус атома, 3 – перший іонізаційний потенціал, 4 – відносна електропровідність, 5 – температура плавлення, 6 – температура кипіння, 8 – густина, * - маса 1 л інертного газу за нормальних умов (T=273K, p=101325 Па).

Структура і закономірності змін фізичних властивостей неметалів. З табл. помітно, що у рядах періодичної системи значення першого іонізаційного потенціалу майже завжди збільшується, а у вертикальних підгрупах близьких за своїми властивостями елементів зменшується; найбільше значення відносної електронегативності спостерігається у Флуору, Оксигену, Нітрогену, Хлору і Броду, а найменші – у Силіцію, Германію та Стибію, що наближає їх до металів. Для більшості неметалів ця величина більша 1,8.

Радіуси атомів неметалів у періодах (тобто горизонтальних об'єднаннях) зменшуються зліва направо за рахунок посилення взаємодії між ядром, заряд якого зростає у цьому ж напрямі, і збільшенням загальної кількості електронів на останньому рівні атома. У підгрупах радіуси неметалів зростають зверху вниз за

рахунок появи нових більше віддалених від ядра основних енергетичних рівнів. В s- і p-елементів таке збільшення радіуса атома значне, а у d-елементів виражено мало, бо d-електрони більше проникають до ядра атома, ніж s- і p-електрони.

Серед неметалів мало речовин з високими температурами плавлення: бор – 2075 °С, вуглець – 1428 °С, германій – 937 °С, арсен – 817 °С, стибій – 603,5 °С, селен – 220,9 °С, телур – 950 °С .

Більшість неметалів мають низькі температури плавлення, бо за нормальних умов вони газуваті (водень, азот, кисень, фтор, хлор, інертні гази).

Типовим для неметалів є ковалентний зв'язок. Він існує в алмазі, водні, азоті, кисні, фторі, хлорі, бромі. В інших неметалах поєднуються ковалентний і металічний зв'язки (графіт, кремній, германій, селен, телур, стибій). Структура неметалів є наслідком природи хімічного зв'язку, який виникає між атомами неметалів. Неметали кристалізуються в кубічній (алмаз, кремній, германій), гексагональній (графіт, селен, фосфор), моноклінній (сірка) сингонії і утворюють атомні (алмаз) або молекулярні (тверді водень, хлор і т..д.) решітки.

На мал.. показані структури алмазу (кубічна гранецентрована елементарна комірка).

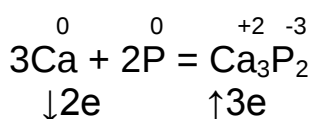
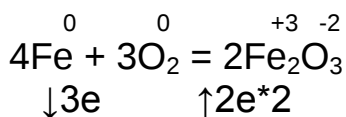
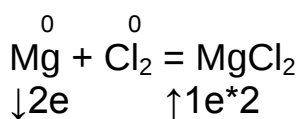
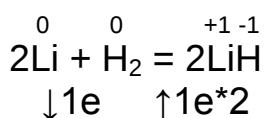
В алмазі зовнішні електрони атомів Карбону перебувають у стані sp^3 -гібридизації, що сприяє утворенню чотирьох рівноцінних ковалентних зв'язків з чотирма найближчими іншими атомами Карбону, розміщеними у вершині тетраедра. Такий тип зв'язку спричиняє високу твердість алмазу, а також кремнію та германію, окремі модифікації яких мають таку ж структуру.

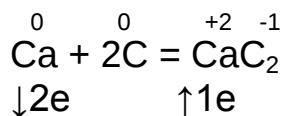
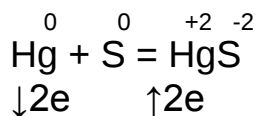
У графіті атом Карбону перебуває у стані sp^2 -гібридизації, це викликає такі особливості структури, коли відстань між атомами Карбону в одному напрямі мала (0,1415 нм), а в іншому – велика (0,335 нм). Це забезпечує зміщення груп атомів однієї площини по відношенню до атомів паралельної сторони, тому графіт м'який. Цікавою властивістю графіту є його значна електропровідність, що відрізняє його від інших неметалів.

11.5. Хімічні властивості неметалів.

Електронна будова атомів і ступені окиснення неметалів.

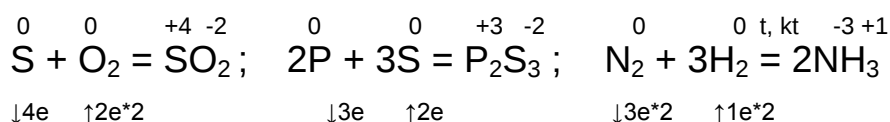
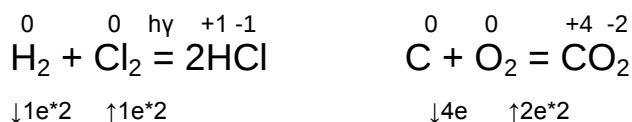
В основному стані кожен неметал має певну кількість неспарених електронів, наприклад у Гідрогену, Бору і галогенів – один, Карбону, Оксигену, Сульфуру, Селену, Телуру – два, Нітрогену, Фосфору, Арсену, Стибію – три. У випадку приєднання атомом неметалу необхідної для насичення зовнішньої електронної орбіти лі кількості електронів утворюється негативно заряджені іони: H^- , O^{2-} , P^{3-} , S^{2-} , кожен з яких з іонами активних металів здатний утворювати свій тип сполук, наприклад: LiH – літій гідрид, BaO – барій оксид, K_2S – калій сульфід, Na_3P – натрій фосфід. При цьому більшість активних металів сполучаються з неметалами вже за звичайних умов або при незначному нагріванні. Неметали у цих реакціях виступають як окисники:





Атоми неметалів можуть віддавати неспарені електрони зовнішні електрони зовнішніх орбіталей і набувають позитивних ступенів окиснення +1, +2, +3, +4, +6, +7. Ступінь окиснення неметалу визначається кількістю електронів, відданих атомом із зовнішнього рівня (H^{+1} , B^{+3} , C^{+2} , C^{+4} , P^{+3} , P^{+5} , S^{+4} , S^{+2} , S^{+6} , Cl^{+1} , Cl^{+3} , Cl^{+5} , Cl^{+7} (аналогічно Br і I)). В елементів, які мають на зовнішньому рівні вакантний d-підрівень, валентність може збільшуватись за рахунок переходу s- або p-електронів на цей d-підрівень. У Нітрогену, крім цього валентність збільшується до чотирьох (від трьох) за рахунок пари 2s-електронів зовнішнього рівня.

Крім кристалів, більш електронегативні неметали сполучаються з менш електронегативними неметалами. Такі реакції відбуваються переважно при нагріванні і часто у присутності каталізатора:



У таких реакціях більш електронегативний неметал виступає окисником, а інший – відновником.

В табл. 12.5.1 наведені деякі характеристики атомів неметалів.

Таблиця 12.5.1 . Характеристики атомів неметалів

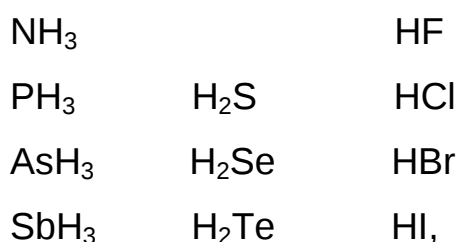
Символ елемента	Структура валентних електронів	Ступені окиснення	Типи сполук з Гідрогеном Окисгеном
Н	$1s^1$	-1, +1	H_2O

B	$2s^2 2p^1$	-3, +3	B_2H_6 , B_2O_3
C	$2s^2 2p^2$	-4, -2, +2, +4	CH_4 , CO, CO_2
Si	$3s^2 3p^2 3d^0$	-4, +2, +4	SiH_4 , SiO, SiO_2
Ge	$4s^2 4p^2 4d^0$	(-4) +2, +4	GeH_4 (нест), GeO, GeO_2
N	$2s^2 2p^3$	-3, -2, +1, +2, +3, +4, +5	NH_3 , N_2H_4 , N_2O , NO, N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 PH_3 , P_2O_3 , P_2O_5
P	$3s^2 3p^3 3d^0$	-3, +1, +3, +5	AsH_3 , As_2O_3 , As_2O_5
As	$4s^2 4p^3 4d^0$	-3, +3, +5	SbH_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 H_2O_2 , H_2O
Sb	$5s^2 5p^3 5d^0$	-3, +3, +5	
O	$2s^2 2p^4$	-2, -1, +1(в O_2F_2), +2 (в OF_2)	H_2S , SO, SO_2 , SO_3 H_2Se , SeO_2 , SeO_3
S	$3s^2 3p^4 3d^0$	-2, +2, +4, +6	H_2Te , TeO_2 , TeO_3
Se	$4s^2 4p^4 4d^0$	-2, +4, +6	HF, O_2F_2 , OF_2
Te	$5s^2 5p^4 5d^0$	-2, +4, +6	HCl, Cl_2O ,
F	$2s^2 2p^5$	-1	Cl_2O_3 * Cl_2O_5 , Cl_2O_7
Cl	$3s^2 3p^5 3d^0$	-1, +1, +3, +5, +7	HBr, Br_2O , Br_2O_4 , Br_2O_5 * Br_2O_7
Br	$4s^2 4p^5 4d^0$	-1, +1, +3, +5, +7	HI, I_2O_4 , I_2O_5 сполуки невідомі
I	$5s^2 5p^5 5d^0$	-1, +1, +3, +5, +7	сполуки невідомі
He	$1s^2$	-	ArF_2 , дуже нестійкі
Ne	$2s^2 2p^6$	-	KrF_2 , KrF_4 ,
Ar	$3s^2 3p^6 3d^0$	-	KrO_3 * H_2O XeF_2 , XeF_4 , XeO_3
Kr	$4s^2 4p^6 4d^0$	+2, +4, +6	маловивчені
Xe	$5s^2 5p^6 5d^0$	+2, +4, +6, +8	

Rn	$6s^2 6p^6 6d^0$	Радіактивний $T_{1/2}=3,82$ доби	
----	------------------	-------------------------------------	--

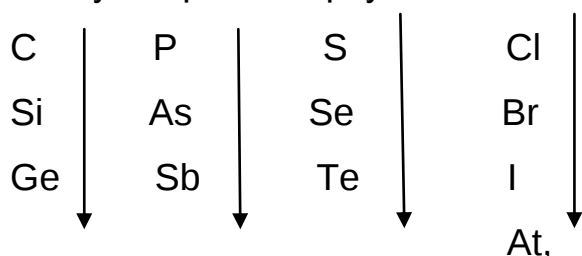
Закономірності зміни хімічних властивостей неметалів.

Неметали з Гідроеном утворюють сполуки різної природи: метан CH_4 – нейтральна сполука; амоніак NH_3 – донор електронів, сполука розчинна у воді з утворенням основи $NH_3 \cdot H_2O$; вода H_2O – сполука зі слабо вираженими основними і кислотними властивостями; фтороводень HF у водному розчині – кислота. Отже тут спостерігаємо зміну властивостей сполук від нейтральних до кислотних у періоді періодичної системи елементів. Якщо розглядати зміни властивостей водневих сполук (розчинних у воді) подібних неметалів 5, 6, 7 груп по вертикалі:



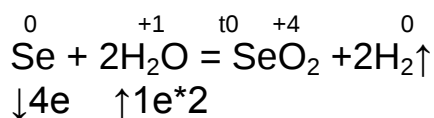
то їх кислотно-основні властивості послідовно змінюються, так, NH_3 у водному розчині – основа, а SbH_3 не має таких властивостей. Для неметалів 6 і 7 груп сила кислот H_2E і HE збільшується зверху вниз, тому H_2Se сильніша кислота, ніж H_2S , а HI сильніша, ніж HCl .

Для неметалів типовим є різке посилення металічних властивостей у підгрупах аналогів у напрямі зверху вниз:

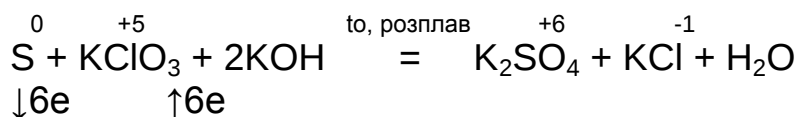
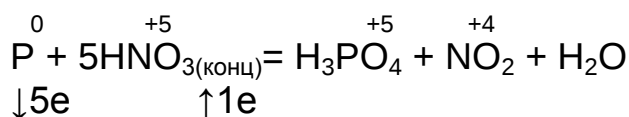
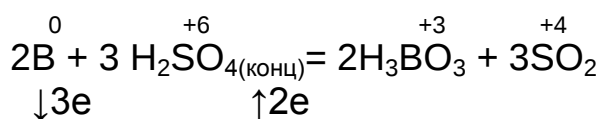
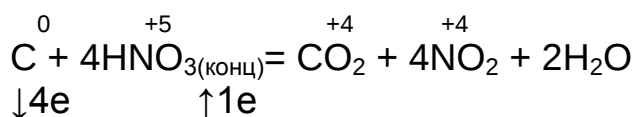
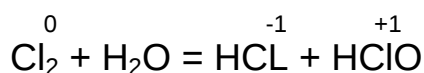
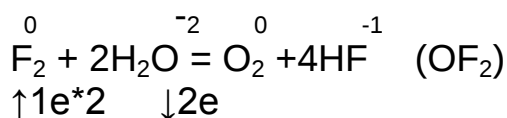


Внаслідок чого нижчі представники неметалів у виділених об'єднаннях за своїми фізико-хімічними властивостями наближаються до металів (тверді, мають металічний блиск, мають поряд х ковалентним ще і металічний зв'язок).

Хімічні властивості неметалів. За звичайних умов більшість неметалів, крім фтору, білого фосфору і хлору, - стійкі. Сірка, наприклад, лише у вологому повітрі повільно окислюється, утворюючи діоксид SO_2 . З водою деякі з них реагують при нагріванні з утворенням водню і відновних оксидів (C, Se, Te):



У випадку галогенів реакція взаємодії з водою відбувається за звичайних умов:

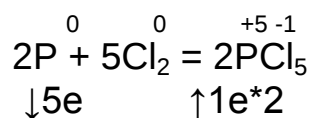


Характерно, що при окисненні неметалів кислотами-окисниками майже в усіх випадках неметал переходить до складу кислотного залишка відповідної кислоти або кислотного оксиду. Утворення $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ у реакції стибію з концентрованою сульфатною кислотою є винятком і пояснюється проявом металічних властивостей цього неметалу.

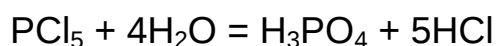
Неметали, на відміну від металів, не реагують з кислотами-неокисниками з виділенням водню.

У випадку взаємодії з киснем неметали утворюють переважно кислотні оксиди і лише деколи індиферентні або аморфні оксиди.

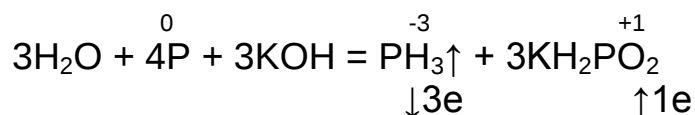
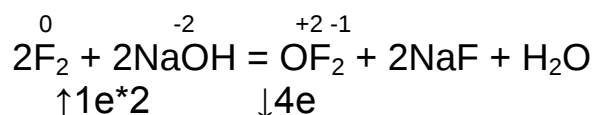
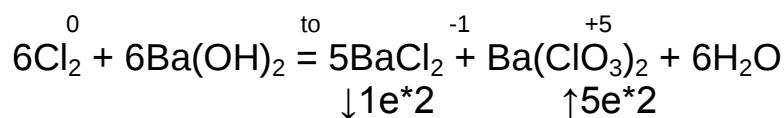
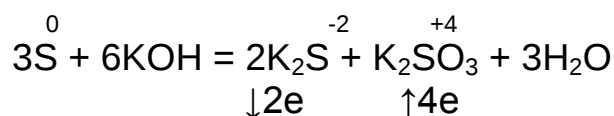
З галогенами неметали можуть утворювати сполуки типу галогенангідридів (BCl_3PCl_5):



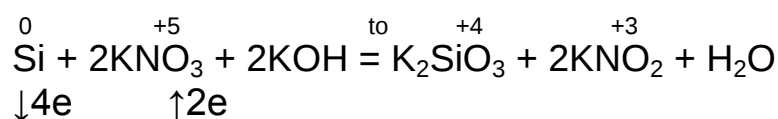
Ознакою галогенангідридів неметалів є їх здатність утворювати при взаємодії з водою дві кислоти:



Активні неметали взаємодіють з розчинами лугів, реакція відбувається за рахунок диспропорціонування неметалу:



При наявності окисників луги реагують і з менш активними неметалами, причому ця реакція швидше відбувається при нагріванні:



Галузі застосування і роль неметалів у природі

Прості речовини неметалів відіграють важливу або специфічну роль у природі, техніці, народному господарстві, медицині, харчовій галузі і, особливо, у життєдіяльності біологічних систем. Кисень – активна речовина процесів дихання, гниття, горіння і очищення навколишнього середовища. Озон захищає усе живе на Землі від жорсткого ультрафіолетового проміння. Азот – основний компонент повітря, який є розчинником інших газів – кисню, водяної пари, карбон (4) оксиду і ін. Окреме значення і широке застосування у різноманітних галузях мають сполуки неметалів. Гідроген оксид – вода – рідке середовище для біологічних, хімічних, біохімічних і харчових процесів. Нітроген входить до складу аміногруп білкових речовин, які є важливими компонентами живих організмів і їжі. Природна сполука Силіцію SiO_2 формує основні неорганічні речовини земної кори та важливих будівельних матеріалів. Карбон (4) оксид і метан CH_4 впливають на клімат Землі. У наш час неможливе існування багатьох галузей сучасної промисловості та народного господарства без метанової (ацетатної або оцтової), хлоридної, нітратної, фосфатної, сульфатної і деяких інших кислот, а також їх солей; поташу K_2CO_3 , соди Na_2CO_3 , харчової соди NaHCO_3 , натрій хлориду, кальцій оксиду, кальцій гідроксиду, силіцій (4) оксиду і багатьох інших речовин, які є сполуками неметалів. Серед усіх неметалів особливо важлива роль належить Карбону, який є скелетоутворюючим елементом органічних сполук.

11.6 Завдання для самоперевірки.

1. За якими властивостями хімічні елементи розділяють на метали та неметали?
2. В чому особливість електронної будови зовнішнього рівняння атомів неметалів?
3. Які типи хімічного зв'язку існують у простих речовинах неметалів?
4. Що є критерієм поділу простих речовин неметалів на діелектрики та напівпровідники?
5. Порівняйте вміст різних неметалів у земній корі, які неметали найпоширеніші?
6. Які типи сполук є природними мінералами неметалів?
7. Назвіть основні способи одержання неметалів у промисловості

8. Як одержують водень, кисень і галогени в лабораторії? Напишіть рівняння цих реакцій?
9. Чим Ви поясните існування різних алотропних видозмін неметалів?
10. Як змінюються радіуси, значення електронегативностей і хімічні властивості неметалів у періодах і підгрупах періодичної системи?
11. Як пояснити утворення аніонів та катіонів неметалів.
12. Напишіть реакції взаємодії неметалів з водою, кислотами окисниками і лугами.

Лекція 12. Властивості елементів VII А підгрупи

План

12.1 Загальна характеристика підгрупи.

12.2 Властивості Флуору та його сполук.

12.3 Хлор, Бром, Йод: прості речовини і сполуки. Добування і властивості.

12.4. Завдання для самоперевірки.

12.1 Загальна характеристика підгрупи.

До VII А підгрупи належать елементи, що мають загальну назву галогени. Це Флуор(F), Хлор(Cl), Бром(Br), Йод(I) і Астат(At). Назва “галогени” походить від властивостей Флуору та його аналогів утворювати солі з металами.

За електронною будовою ці елементи відносяться до **p-елементів** і є типовими **неметалічними** елементами. Загальна електронна формула для валентних електронів атомів галогенів ns^2np^5 . Із формули видно, що до завершення p-підрівня не вистачає одного електрону, який галогени можуть легко приєднувати і переходити у йон Hal^- . Отже, для цих елементів мінімальний (негативний) є ступінь окиснення -1. Для Флуору, як найбільш електронегативного елемента, це **єдиний** ступінь окиснення у сполуках Флуору з іншими елементами.

Хлор, Бром, Йод і Астат, крім ступеня окиснення -1, можуть проявляти позитивні ступені окиснення: +1, +3, +5, +7. Отже, максимальний (позитивний) ступінь окиснення для Хлору і його аналогів +7.

Наявність одного неспареного електрону на p-підрівні у атома галогену вказує на його здатність до сполучення з іншим таким же атомом з утворенням **молекул** простих речовин: фтору F_2 , хлору Cl_2 , броду Br_2 , йоду I_2 та астату At_2 . Необхідно відмітити, що назва галогени частіше вживається саме до простих речовин.

Зростання радіуса атома від Флуору до Астату призводить до послаблення неметалічних властивостей в групі. Тому вже Йод в незначній мірі проявляє властивості характерні для металічних елементів. Останній елемент групи - Астат - в природі не зустрічається. Його ізотопи одержують за допомогою ядерних

перетворень. Характеристика атомів галогенів, про які йшла мова, представлена у таблиці 12.1.1

Таблиця 12.1.1.

Характеристики атомів галогенів

Назва елемент а	Хімічний знак	Структура валентних електронів	Електро негатив- ність	Ступені окиснен- ня	Ковален- тний радіус атома, нм	Проста речовина: формула, назва
Флуор	F	$2s^2 2s^5$	4	-1	0,071	F ₂ , фтор
Хлор	Cl	$3s^2 3p^5 3d^0$	3	-1, +1, +3, +5, +7	0,099	Cl ₂ , хлор
Бром	Br	$4s^2 4p^5 4d^0$	2,8	-1, +1, +3, +5, +7	0,114	Br ₂ , бром
Йод	I	$5s^2 5p^5 5d^0$	2,4	-1, +1, +3, +5, +7	0,133	I ₂ , йод
Астат	At	$6s^2 6p^5 6d^0$	1,8	-1, +1, +3, +5, +7		At ₂ , астат

12.2. Властивості Флуору та його сполук.

Поширеність елемента у природі. Біологічна роль Флуору. Вміст Флуору в земній корі $8,0 \cdot 10^{-2}\%$. У вільному стані не зустрічається. Основні мінерали: CaF₂ - флуорит і $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ фторапатит. Флуор відноситься до мікроелементів і необхідний для життєдіяльності організмів. Роль Флуору пов'язана з участю у процесах розвитку і нормального стану зубів, кісток, волосся, впливає на імунобіологічний стан організму, функцію залоз внутрішньої секреції та ін.

Добування. Просту речовину фтор (F₂) добувають електролізом розплаву KF·HF (при 250⁰C) або KF·2HF (при 100⁰C). Катод - мідний або стальний, анод - вугільний.

Процеси в розплаві: $KHF_2 \rightleftharpoons K^+ + HF_2^-$; $HF_2^- \rightleftharpoons H^+ + 2F^-$.

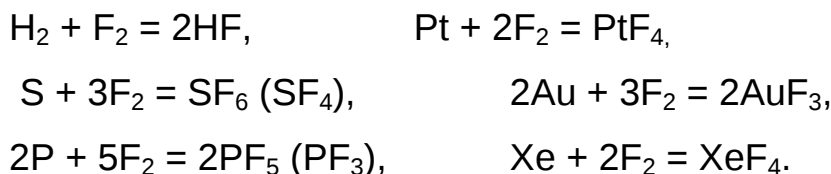
На електродах: катод $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$, анод $2\text{F}^- - 2\text{e} = \text{F}_2$.

Саме таким способом у 1886 році вперше було добуто фтор французьким хіміком Муассаном.

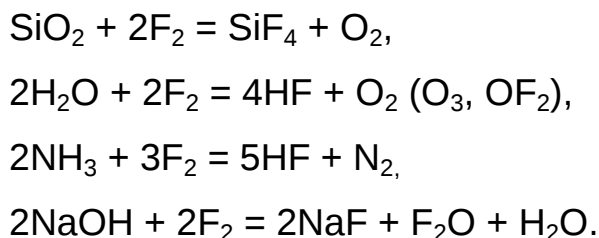
Фізичні властивості фтору. Фтор - світло-жовтий газ із різким неприємним запахом, т. плавлення - -219°C , т. кипіння - -188°C . Фтор надзвичайно отруйний. Концентрація фтору 77 мг/м^3 викликає сильне подразнення верхніх дихальних шляхів і є смертельною для людини.

Хімічні властивості фтору. Фтор найсильніший окисник ($E_{\text{F}_2/2\text{F}^-} = 3 \text{ В}$). Реагує із всіма простими речовинами, за винятком O_2 , He , Ne , Ar , взаємодіє із складними речовинами. В атмосфері фтору горить навіть азбест, вода. У сполуках із Флуором елементи часто проявляють вищі ступені окиснення. Приклади реакцій:

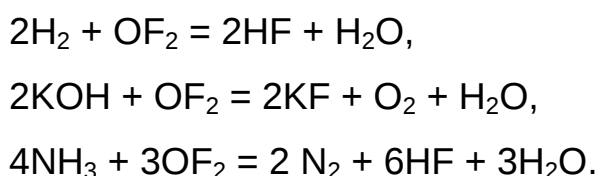
Взаємодія із простими речовинами:



Взаємодія із складними речовинами:

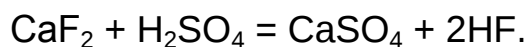


Оксигеновмісні сполуки флуору. Відомо кілька сполук Флуору з Оксигеном. Стійкий при кімнатній температурі тільки осиген фторид OF_2 . Це газоподібна речовина світло-жовтого кольору. В цій сполуці ступінь окиснення Оксигену +2. За рахунок O^{+2} ця сполука дуже сильний окисник:

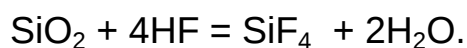


Сполука з Гідрогеном. Плавикова кислота. Фториди. Гідроген фториду HF , який утворюється при безпосередній взаємодії H_2 і F_2 , безбарвна речовина з т. кип. $19,5^\circ\text{C}$. Надзвичайно токсичний. Попадання HF на шкіру викликає тяжкі ураження, так як HF розчиняє білки і проникає глибоко в середину тканини. Молекули HF в

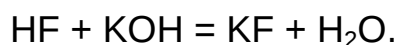
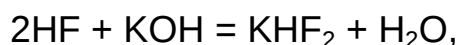
рідкому і газоподібному стані з'єднуються за рахунок водневих зв'язків: HF...HF ($E = 42$ кДж/моль). З водою гідроген фторид змішується в любых співвідношеннях. Водний розчин являє собою кислоту (фтористоводнева або плавікова). HF одержують:



HF і його водні розчини взаємодіють із кварцом, склом, тому їх зберігають у несилікатному посуді.

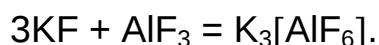


Плавікова кислота - кислота середньої сили ($K = 7,2 \cdot 10^{-4}$). В концентрованих розчинах цієї кислоти, крім йонів H^+ і F^- , існує йон HF_2^- , утворений за рахунок водневих зв'язків. Тому при нейтралізації плавікової кислоти можливі реакції:

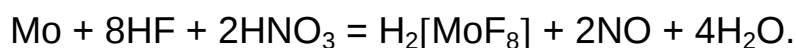


Більшість фторидів малорозчинні у воді. Розчинними є фториди Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Sn^{2+} , Hg^{2+} .

Фторид-іон, як ліганд, утворює комплекси з багатьма атомами металів та неметалів:



Суміш плавікової кислоти з концентрованою нітратною кислотою (цю суміш ще називають силікатною царською водою) розчиняє силіцій, вольфрам, молібден, тантал, тощо, які у чистій HNO_3 не розчиняються:



Міжгалогенні сполуки. Окислювальна здатність F_2 по відношенню до інших галогенів проявляється в утворенні міжгалогенних сполук (інтергалогенідів). Відомі сполуки ClF , ClF_3 , BrF_5 , IF_7 , які утворюються при взаємодії двох галогенів. Ці сполуки відносяться до окисників.

Застосування. Великі кількості фтору використовують у органічних синтезах (виробництво фреону, одержання фторпластів, зокрема тефлону). Тефлон, який одержують при полімеризації тетрафторетилену, має високу термічну і хімічну

стійкість (на нього не діють луги, кислоти, царська вода). Плавикова кислота використовується для травлення скла, розчинення силікатів у хімічному аналізі, при виробництві урану. F_2 , суміш F_2 і O_2 , OF_2 , ClF_3 і деякі інші сполуки Флуору використовують як окислювачі ракетного палива.

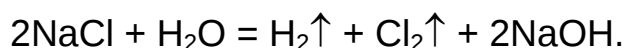
12.3 Хлор, бром, йод: прості речовини і сполуки. Добування і властивості.

Поширеність елементів у природі. Їх біологічна роль. Вміст галогенів у земній корі невисокий: Cl $2,6 \cdot 10^{-2}\%$, Br $3 \cdot 10^{-5}\%$, I $1 \cdot 10^{-4}\%$. Проте до рідкісних елементів галогени не відносять, так як основна маса цих елементів зконцентрована у воді морів і океанів. У вільному стані ці елементи у природі не зустрічаються. Найважливіші хлоровмісні мінерали: кам'яна сіль $NaCl$, сильвін KCl , бішофіт $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, сильвініт $KCl \cdot NaCl$, карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Бром та Йоду найбільше міститься у воді морів та деяких озер. Йод концентрується також в деяких водоростях, зокрема ламінарії, із золи яких його інколи і отримують. Елементи Хлор і Йод необхідні для життєдіяльності організмів. Масова частка Хлору в організмі людини становить 0,25 %. Хлорид-іони містяться у шлунковому соці, крові. Йод необхідний для функціонування щитовидної залози, інших органів. Проте прості речовини Cl_2 , Br_2 токсичні (див. далі).

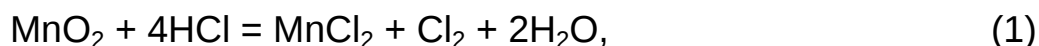
Добування простих речовин Cl_2 , Br_2 , I_2 ґрунтується на реакціях, суть яких зводиться до такого процесу:



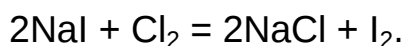
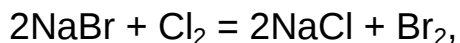
У промисловості хлор добувають електролізом концентрованого водного розчину $NaCl$:



Лабораторні способи добування Cl_2 :



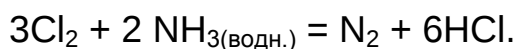
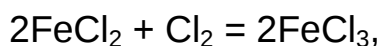
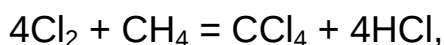
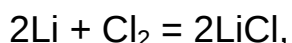
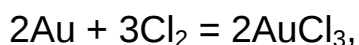
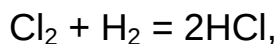
За реакцією (1) хлор вперше добув шведський хімік К. -В. Шеєле у 1774 році. Бром і йод одержують із природної води, обробляючи її хлором:



Добутий таким способом бром і йод далі очищують.

Фізичні властивості. За звичайних умов хлор - зеленувато-жовтий газ із різким, задушливим запахом, малорозчинний у воді. Водний розчин хлору називають хлорною водою. Хлор дуже токсичний. Гранично допустима концентрація (ГДК) хлору в атмосферному повітрі становить 0,03 мг/м³. Бром - жовто-бура рідина, т. пл. -7⁰С, т. кип. 59⁰С. Йод - чорні з металевим блиском кристали, т. пл. 114⁰С, т. кип. 183⁰С. Пари бром у мають червоне забарвлення, йоду - фіолетові. Особливо небезпечне вдихання парів бром у, ГДК для бром у в атмосферному повітрі 0,04 мг/м³. Бром і йод також малорозчинні у воді. Значно краще галогени розчиняються у органічних розчинниках. Відомі дезинфікуючі властивості спиртового розчину йоду.

Хімічні властивості простих речовин. За хімічною активністю хлор поступається лише фтору. Cl₂ взаємодіє з простими речовинами (виняток - вуглець, азот, ,кисень, інертні гази), багатьма складними речовинами, наприклад:



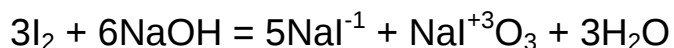
В наведених прикладах хлор проявляє **окислювальні** властивості. При переході до йоду окислювальна здатність зменшується.

При розчиненні у воді галогени взаємодіють з водою:

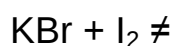
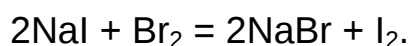
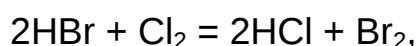


Рівновага цієї реакції зміщена вліво. Реакції галогенів з лугами подібні до реакції з водою, але є необоротними:



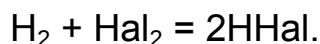


Наведені реакції відносяться до реакцій *самоокиснення-самовідновлення* (ступінь окиснення змінює тільки атом галогену). Для Cl_2 , Br_2 , I_2 характерні також окисно-відновні реакції, які називають “*витісненням*” одного галогену іншим із сполук. При цьому вільний галоген “витісняє” галоген з більшою атомною масою із його сполук з Гідрогеном або металом:

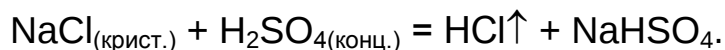


Йод в незначній мірі проявляє властивості характерні для металів. Так, одержані сполуки, які можна вважати солями йоду: $\text{I}(\text{NO}_3)_3$, $\text{I}_2(\text{SO}_4)_3$, IPO_4 тощо.

Гідрогенвмісні сполуки. Хлор, бром і йод безпосередньо взаємодіють із воднем з утворенням галогеноводнів:



Найбільш енергійно взаємодіє Cl_2 , реакція з I_2 іде при нагріванні і є рівноважною. Галогеноводні HCl , HBr і HI - гази, що мають різкий запах, добре розчинні у воді. Водні розчини являють собою сильні кислоти, серед яких найбільше використання має хлоридна (соляна) кислота. Хлороводень добувають як при безпосередній взаємодії простих речовин, так і за реакцією:

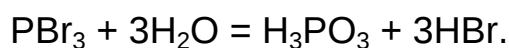


Одержати таким же чином HBr і HI неможливо, так як поряд із обмінною реакцією відбувається окисно-відновна:

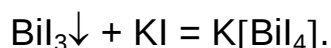


Наведені приклади показують, що в ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ відновна здатність зростає: HI , KI - сильні відновники.

HBr і HI одержують при гідролізі PBr_3 чи PI_3 :



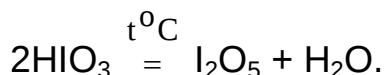
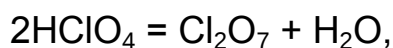
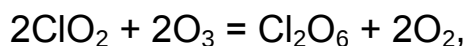
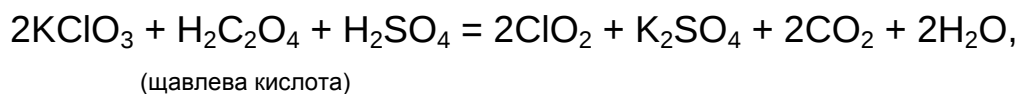
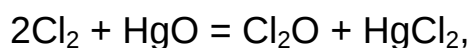
Солі HNaI - хлориди, броміди, йодиди - як правило добре розчинні у воді; малорозчинні солі Аргентуму і Плюмбуму. В ряду галогенід-іонів зростає здатність до комплексоутворення:



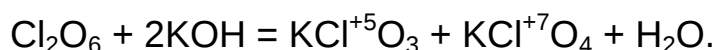
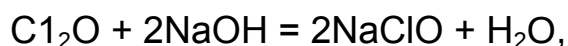
Завдяки комплексоутворюючій здатності галогенід-іонів їх введення полегшує також розчинну дію кислот-окисників на деякі метали. Суміш одного об'єму нітратної кислоти із трьома об'ємами хлоридної кислоти називається царською водою. Ця суміш розчиняє золото та інші метали:



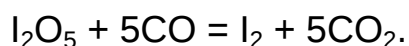
Оксигеновмісні сполуки: оксиди, кислоти, солі. Найбільше стабільних оксидів утворює Хлор: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 . Стійким є також оксид I_2O_5 . При звичайних умовах Cl_2O , ClO_2 - гази, Cl_2O_6 і Cl_2O_7 рідини, а I_2O_5 - кристалічна речовина. Безпосередньо з киснем галогени не взаємодіють, тому оксиди одержують непрямим методом:



За хімічними властивостями оксиди належать до кислотних а ClO_2 і Cl_2O_6 - до змішаних оксидів:



В окисно-відновних реакціях оксиди проявляють окислювальні властивості. На практиці застосування має I_2O_5 , який використовують для визначення чадного газу:

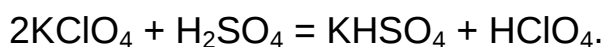
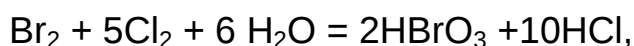


Відомі наступні оксигеновмісні кислоти хлору, брому та йоду: (табл. 12.3.1).

Оксигеновмісні кислоти Cl, Br, I.

Ст. ок- иснення	Кислота		
+1	HClO хлоратна (I)	HBrO	HIO
+3	HClO ₂ хлоратна (III)	-	-
+5	HClO ₃ хлоратна (V)	HBrO ₃	HIO ₃
+7	HClO ₄ хлоратна (VII)	-	H ₅ IO ₆

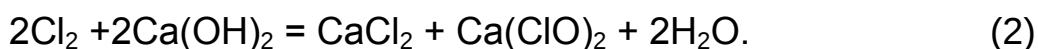
В ряду кислот Хлору із збільшенням ступеня окиснення зростає сила кислот: HClO₄ - одна із найбільш сильних кислот. Навпаки, в ряду HClO₃ - HBrO₃ - HIO₃ сила кислот зменшується; H₅IO₆ - слабка п'ятиосновна кислота. У чистому виді виділені HClO₄, HIO₃ і H₅IO₆; інші кислоти існують у водних розчинах. Способи одержання оксигеновмісних кислот різні. Наведемо деякі:



В окисно-відновних реакціях оксигеновмісні кислоти і солі цих кислот проявляють *окислювальні* властивості. Це знаходить використання на практиці. Відомі дезинфікуючі і вибілювальні властивості “жавелевої” води (реакція 1), “хлорного вапна” (реакція 2).



(гіпохлорит)

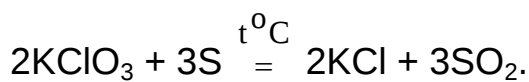
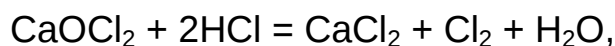
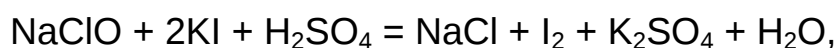


Вибілювальні та дезинфікуючі властивості гіпохлоритів NaClO та Ca(ClO)₂ можна, зокрема, пояснити тим, що у водних розчинах солей внаслідок гідролізу та

під дією вуглекислого газу утворюється слабка кислота HClO . Під дією світла вона розкладається: $\text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}$. Атомарний кисень руйнує барвники і має дезинфікуючі властивості. А такий окисник як бертолетова сіль KClO_3 використовують у виробництві сірників та в складі феєрверків. Оксигеновмісні солі нестійкі і розкладаються як по типу реакцій диспропорціювання так і з виділенням кисню (особливо в присутності каталізатора):



Приклади окисно-відновних реакцій за участю оксигеновмісних солей:



Застосування. Хлор у великих кількостях використовують для добування хлорорганічних продуктів: розчинників, мономерів і полімерів, ядохімікатів, вибілювальних засобів. Широке використання у промисловості, хімічній технології має соляна кислота та її солі., а особливо NaCl . Натрій хлорид використовують як харчову добавку, консервант, у медицині (фізіологічний розчин), у виробництві питної та кальцинованої соди. Перхлорати, зокрема NH_4ClO_4 - окислювач реактивного палива, а $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (технічна назва ангідрон) - один із найбільш сильних осушувачів. Галогеніди алюмінію AlCl_3 і AlBr_3 - каталізатори в органічному синтезі.

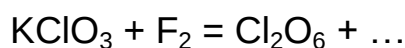
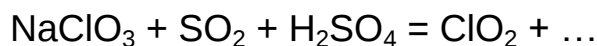
12.4. Запитання для самоперевірки

1 В якому ступені окислення перебувають галогени у своїх природних сполуках? Чим це визначається? Як одержують галогени у вигляді простих речовин у промисловості та у лабораторії?

2. Чим пояснюється послідовна зміна окисної здатності вільних галогенів і відновної здатності галогенід-іонів від фтору та йоду? Наведіть приклади відповідних реакцій.

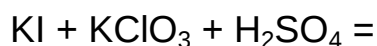
3. Як відбувається взаємодія галогенів з водою та лугами? Чим відрізняється взаємодія фтору від інших галогенів? Наведіть приклади реакцій.

4. Закінчити рівняння реакцій:

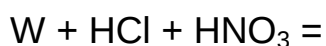
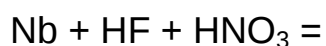
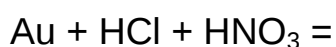
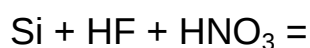


5. Поясніть, чому для одержання вільного хлору із хлоридів необхідно використовувати окисники? Однаковий чи різний об'єм хлору виділиться при взаємодії 1 моль твердих $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , KMnO_4 , KClO_3 з надлишком соляної кислоти?

6. Дати порівняльну характеристику відновних та окислювальних властивостей галогеноводневих кислот. Закінчіть рівняння реакцій:



7. Закінчити рівняння реакцій:



Лекція 13. Властивості елементів VI A підгрупи.

План

- 13.1. Загальна характеристика підгрупи.
- 13.2 Властивості Оксигену та його сполук.
- 13.3Властивості Сульфуру, Селену, Телуру, та їх сполук
- 13.4. Запитання для самоперевірки

13.1. Загальна характеристика підгрупи.

До складу VI групи головної підгрупи періодичної системи входять Оксиген (O), Сульфур (S), Селен (Se), Телур (Te) та Полоній (Po). Спільні властивості цих елементів визначаються однаковим розташуванням валентних електронів на зовнішньому (валентному) рівні (у не збудженому стані). В загальному вигляді будова незбудженого валентного рівня елементів може бути зображена як ns^2np^4 , де $n = 2-6$. В будові валентного рівня захована й різниця властивостей цих елементів: якщо у Оксигена на валентному рівні не існують інші підрівні крім S- та p-, то починаючи з Сульфуру у елементів цієї підгрупи з'являються на валентному рівні підрівні d-, та f-, які теж можуть приймати участь в утворенні зв'язків під час хімічної взаємодії цих елементів з іншими. Відтак валентність Оксигену (за непарними електронами) не може бути більше двох, а валентність решти елементів цієї підгрупи може сягати (за непарними електронами) шести.

Крім того слід зважати на те, що з ростом порядкового номеру валентний підрівень все більше екранується від ядра внутрішніми електронами тому в напрямку від Оксигена до Полонію зростають металічні властивості: елементи стають більш схильними віддавати електрони. Якщо Оксиген типовий неметал (другий за електронегативністю після Флуору), то Телур і Полоній мають виражені металічні властивості.

Основні геохімічні та фізико - хімічні властивості елементів наведені в таблиці

2.1. Слід зазначити, що всі названі елементи в природі знаходяться у зв'язаному

стані: Оксиген у вигляді молекул O_2 (21% за об'ємом атмосфери), O_3 - нестабільна модифікація Оксигену, яка в приземних шарах утворюється під час грози або при роботі високовольтної апаратури, а у верхніх шарах атмосфери утворюється за рахунок космічного проміння і відіграє важливу роль захисту атмосфери від ультрафіолетового випромінювання сонця. Оксиген найпоширеніший елемент земної кори ($\sim 47\%$ за масою).

Таблиця 13.1.

Характеристики атомів елементів

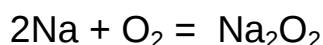
Елемент	Вміст у земній корі %	Структур а валентного шару	Відносна електронне- гативність	Основні природні ізотопи	t^0C топлення	t^0C кипіння	Проста речовина
Оксиген (O)	47	$2s^2p^4$	3,44	O^{16}, O^{17}, O^{18}	-218	-183	O_2 (газ)
Сульфур (S)	0,0047	$3s^2p^4d^0$	2,58	S^{32}, S^{34}, S^{33}	119	445	Ромбічна тверда
Селен (Se)	$5 \cdot 10^{-6}$	$4s^2p^4d^0$	2,55	$Se^{80}, Se^{82},$ $Se^{78}, Se^{76},$ $Se^{77},$	217	685	Тверда
Телур (Te)	$1 \cdot 10^{-7}$	$5s^2p^4d^0$	2,1	$Te^{130}, Te^{128},$ $Te^{126}, Te^{125},$	450	990	Тверда метало- подібна
Полоній (Po)	$2 \cdot 10^{-14}$	$6s^2p^4d^0$	2,0	Po^{210} ($t_{0,5}=$ 138днів)	254	962	Тверда метало- подібна

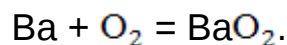
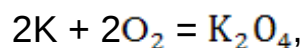
Він входить до складу безлічі мінералів у вигляді оксидів елементів і є також одним із основних макроелементів біосфери. Сульфур також зустрічається у природі у вільному стані як жовті кристали (ромбічна сірка). При нагріванні вище

94,5°C утворюються кристали моноклінної сірки. І ромбічна і моноклінна сірка складаються з кілець складу S_8 . Якщо розплавлену сірку вилити у холодну воду утворюється пластична сірка, яка складається із полімерних ланцюгів S_n , $n > 8$. За короткий час вона знову перетворюється на ромбічну. Але більшість сульфуру в природі знаходиться у зв'язаному стані у вигляді сполук з металами, зокрема ZnS , Pb , SnS , Cu_2S , FeS_2 тощо. Сульфур також є макроелементом біосфери, входячи до складу білків та інших природних сполук. В певних місцях земної кори Сульфур виділяється у вигляді газоподібних та отруйних H_2S та SO_2 . Кількість Сульфуру в атмосфері мегаполісів та промислових підприємств завжди підвищена за рахунок згоряння палива у транспорті та ТЕЦ. В цих місцях він знаходиться у вигляді аерозолів з вмістом SO_2 та H_2SO_4 . Селен та Телур переважно зустрічають у складі мінералів, де вони є супутниками таких елементів як Cu , Ag , Hg , Au , Pb . Як показали останні дослідження Селен є біоактивним мікроелементом, який позитивно впливає на важливі біохімічні процеси організму.

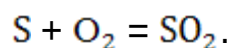
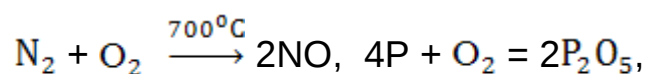
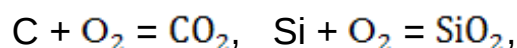
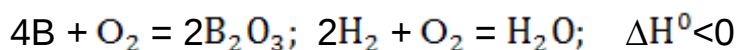
13.2. Властивості Оксигену та його сполук.

Оскільки Оксиген відрізняється за своїми властивостями від решти сусідів по підгрупі, розглянемо його властивості окремо. Як уже було сказано за величиною відносної електронегативності він займає друге місце після Флуору. Але за реакційною здатністю він значно менш активний ніж Флуор внаслідок того, що молекула кисню має подвійний зв'язок між атомами Оксигену. Тим не менш кисень дуже активний неметал який навіть за н. у. окислює багато елементів (зокрема активні метали групи $Li-Cs$, $Ca-Ba$, а на поверхні решти елементів утворює стійку оксидну плівку). При підвищенні температури газоподібний кисень взаємодіє практично з усіма елементами, утворюючи оксиди різного складу (в залежності від умов та природи елемента). Під час сполучення з активними металами кисень утворює пероксида або над оксиди:

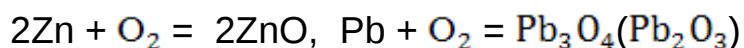
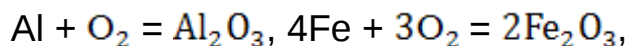




Кисень безпосередньо і енергійно взаємодіє з усіма неметалами крім галогенів:

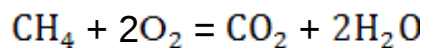


З металами, крім благородних, реагує переважно при підвищенні температури, наприклад:

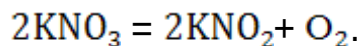
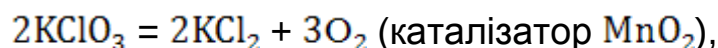
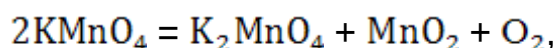


тощо.

Кисень енергійно окиснює органічні сполуки, зокрема вуглеводні:



Отримання кисню. Найбільшу кількість кисню одержують перегонкою рідкого повітря. При необхідності невеликі кількості його одержують в лабораторії, розкладаючи оксигенвмісні сполуки (при нагріванні):



Сполуки Оксигену. Внаслідок великої поширеності та активності Оксиген утворює безліч сполук, властивості яких більш детально описані у відповідних розділах, що подають властивості окремих елементів. Зокрема найпоширеніший та найважливіший оксид - оксид водню, або вода, дослідженню якого присвячено безліч монографій та наукових статей. Цікавість мають пероксида, надоксида, озоніда, які достатньо широко використовуються в різних галузях науки та техніки. Величезна кількість оксигенвмісних сполук неметалів та металів, які знаходяться як у природі, так і штучно отримані. Вони широко використовуються з давніх часів у різноманітних галузях діяльності людей. Назвемо найпоширеніші та найвідоміші. Це оксид силіцію SiO_2 , який відомий як пісок, або є основою багатьох коштовних каменів. Оксиди феруму Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , алюмінію Al_2O_3 , які використовують для отримання металів, тощо.

13.3. Властивості Сульфуру, Селену, Телуру та їх сполук.

Як було сказано вище властивості цих елементів відрізняються від властивостей Оксигену внаслідок того, що на валентному рівні елементів є d-підрівень, який також приймає участь в утворенні зв'язків цих елементів з партнерами. Розглянемо як виглядає будова зовнішнього електронного шару Сульфуру у різних валентних станах.

В основному стані валентні електрони атома мають будову: $3s^2p^4$ - отже тут

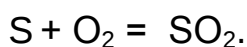
Сульфур як і Оксиген проявляє валентність 2. Перший збуджений стан може бути описаний як $3s^2p^3d^1$ - Сульфур чотиривалентний і нарешті другий збуджений стан

$3s^1p^3d^2$ – Сульфур шестивалентний. Аналогічно для Селена та Телура. Крім того, як ми бачимо навіть у другому збудженому стані на d- підрівені залишаються три вільні орбіталі, отже у цих елементів є можливість утворювати додаткові донорно–акцепторні зв'язки. Таким чином головні валентності цих елементів 2, 4, 6. При цьому валентність 2 в залежності від партнера може давати ступінь окиснення як - 2: (H_2S^{2-}) так і + 2: ($S^{2+}Cl_2$).

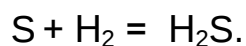
Властивості сірки.

За хімічною активністю сірка поступається кисню за звичайних умов, але при нагріванні є досить активним неметалом.

Вона може взаємодіяти з галогенами утворюючи в залежності від умов S_2F_2 , SF_2 , SF_4 , SF_6 , S_2Cl_2 , SCl_2 , SCl_4 , тощо. Особливо цікава сполука SF_6 , яка має назву газоподібна платина, бо дуже стійка до різних агентів і є діелектриком. Також цікавою є сполука S_2Cl_2 , яка добре розчиняє сірку і використовується під час холодної вулканізації каучуку. В атмосфері кисню сірка горить синюватим полум'ям

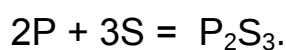


Реакція з воднем йде при нагріванні і є зворотною:

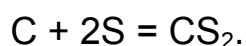


З азотом сірка не реагує, хоча відповідні сполуки можна отримати непрямим шляхом.

З фосфором йде реакція:

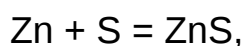


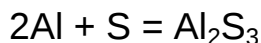
З вуглецем безпосередньо реакція проходить при 900^0 - 1000^0C :



Утворений сірковуглець – прозора рідина і гарний розчинник сірки, фосфору, галогенів, смол, жирів. Дуже отруйний.

Аналогічну сполуку з силіцієм можна отримати нагріваючи аморфний силіцій з сіркою у вакуумі. При нагріванні сірка реагує з більшістю металів, крім золота і платинових, наприклад:





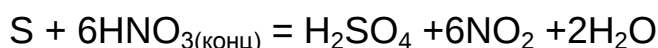
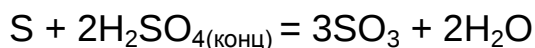
тощо. В цих реакціях в залежності від умов утворюватися також полісульфіди.

При нагріванні сірка реагує з концентрованими розчинами лугів



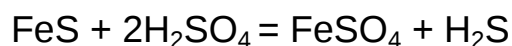
Поведінка селену та телуру аналогічна (за деякими відмінностями) до поведінки сульфуру.

Сульфур здатен реагувати з концентрованими кислотами-окисниками

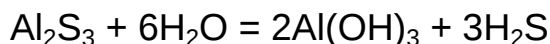


Сполуки з Гідрогеном. Сульфур, селен і телур утворюють газоподібні сполуки з гідрогеном, склад яких H_2S , H_2Se , H_2Te . Отримують ці сполуки непрямим шляхом:

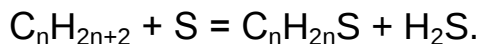
- розкладанням сульфурідів в кислому середовищі:



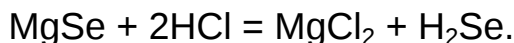
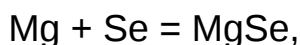
- гідроліз нестійких сульфідів:



- також зручним є спосіб нагрівання розплавленого парафіну з порошком сірки:

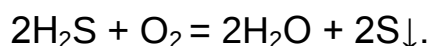


Селеноводень та телуроводень отримують за схемою:



Стійкість сполук зменшується від H_2S до H_2Te ; відповідно зростають відновні

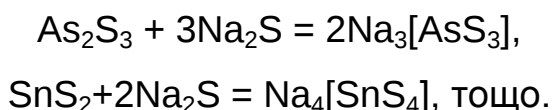
властивості. Ці сполуки є надзвичайно отруйними і робота з ними потребує великої обережності, але вони мають дуже неприємний запах навіть у нетоксичних концентраціях, тому їх легко розпізнати. Всі ці сполуки розчинні у воді, утворюючи розчини відповідних слабких кислот (сульфідної, селенідної і телуридної). Самі по собі ці кислоти не мають практичного використання, оскільки вони дуже нестійкі і швидко руйнуються на повітрі, як за рахунок випаровування H_2S (S-елемент), так і за рахунок окиснення киснем повітря, наприклад:



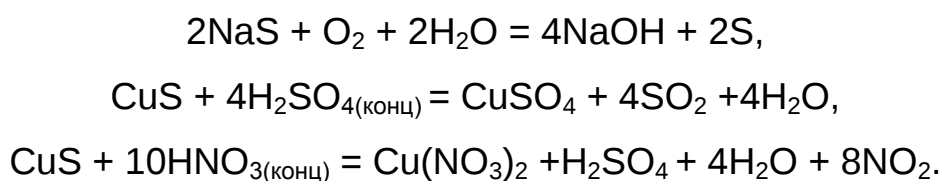
Сполуки цих кислот широко використовуються у вигляді солей з деякими металами: ZnS – основа люмінофорів, а сульфіді більшості металів за рахунок різної розчинності в різних середовищах використовуються в сульфідному методі розділення складних сумішей металів. Про це більш детально описано у відповідному розділі курсу аналітичної хімії.

Внаслідок двоосновності ці кислоти утворюють два типи солей: середні – наприклад сульфіді Na_2S , CuS тощо, та кислі – гідросульфіді NaHS , $\text{Ca}(\text{HS})_2$. Переважна більшість середніх солей у воді нерозчинні, а деякі з цих солей не розчиняються навіть у досить концентрованих розчинах таких кислот як хлоридна та сульфатна.

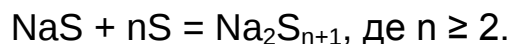
При цьому певні сульфіді розчиняються у розчинах Na_2S , NH_4HS , як наприклад сульфіді арсену, стибію та стануму, а інші, як PbS , HgS , CuS , CdS в цих умовах не розчинні. Розчинення відбувається за рахунок утворення комплексних сполук:



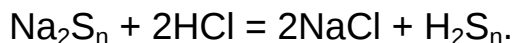
Аналогічно відбуваються реакції з селенідними та телуридними солями. Розчинними є солі цих кислот з елементами підгрупи Li та з іонами амонію. Але водні розчини цих солей сильно гідролізовані і нестійкі. Як було відмічено раніше всі сполуки, що містять іон E^{2-} ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) є сильними відновниками і в залежності від умов окиснюються в різній мірі, наприклад:



Внаслідок схильності S, Se, Te до утворення зв'язків типу S–S, як, наприклад, у вільної сірки, ці елементи утворюють сполуки (на прикладі сульфур), які звуться полісульфідами. Їх отримують розчиняючи дисперсну сірку в концентрованих розчинах сульфідів лужних металів:



Якщо концентрований розчин полісульфіду вилити у розведений розчин HCl , то утворюються полісульфіди гідрогену:



Як ми бачимо у полісульфідах ступінь окиснення Сульфуру більше ніж - 2, тому ці сполуки в певних умовах мають як відновні, так і окисні властивості ($\text{H}_2\text{S}_2^{-1}$ аналог $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$). Полісульфіди натрію і амонію, де n має високе значення, використовують під час вулканізації каучуку, оскільки ці полісульфіди рідкі і добре вступають в реакцію розривання подвійних зв'язків молекул каучуку, зв'язуючи ці молекули.

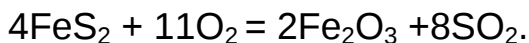
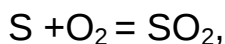
У природі теж містяться полісульфіди у складі поліметалічних руд. Зокрема відомий мінерал пірит складається з FeS_2 .

Оксигенвмісні сполуки Сульфуру, Селену та Телуру. Оскільки сполуки Селену та Телуру в більшості випадків аналогічні таким для Сульфуру будемо описувати переважно властивості сполук Сульфуру, розглядаючи у відповідних абзацах особливості сполук Селену та Телуру.

Оксиди Сульфуру. Хоча відомо багато сполук Сульфуру з Оксигеном (зокрема S_2O , SO , S_2O_7 , SO_2 , SO_3 і т.і.) ми зупинимося лише на стійких та найбільш відомих оксидах SO_2 , та SO_3 .

Оксид сульфуру SO_2 – безбарвний газ з різким характерним запахом сірки, яка горить, токсичний, добре розчинний у воді (1 об'єм H_2O розчиняє 40 об'ємів SO_2 при 20°C). Особливістю SO_2 є досить висока (-10°C) температура зрідження, що дозволяє використовувати його як технологічний сильно іонізуючий неводний розчинник.

В промисловості SO_2 отримують при спалюванні сірки або піриту:



Ці реакції є частиною процесу промислового синтезу H_2SO_4 .

В лабораторії невеликі кількості SO_2 отримують за реакціями:



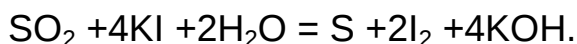
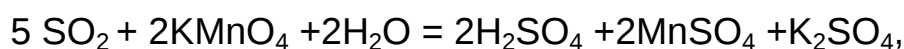
або розкладанням солей сульфитної кислоти:



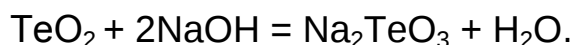
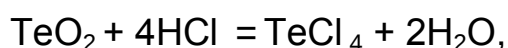
Треба зауважити, що велика кількість SO_2 утворюється при спалюванні органічного палива та при виробництві чавуну та сталі. В цій ситуації утворення

SO₂ є шкідливим фактором, що приводить до отруєння оточуючого середовища (так звані смоги та кислотні дощі)

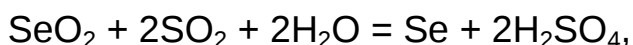
SO₂, в якому Сульфур у ступені окисненні +4, може бути як окисником, так і відновником. Наприклад:



Оксиди SeO₂, TeO₂ в звичайних умовах тверді речовини. В ряду SO₂ – SeO₂ – TeO₂ розчинність у воді зменшується. Аналогічно йде зменшення кислотних властивостей: якщо SO₂, SeO₂, кислотні оксиди, то PoO₂, TeO₂ проявляють амфотерні властивості, що свідчить про зростання металевих властивостей Te і Po:

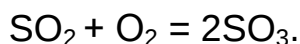


Також в ряду SO₂ – SeO₂ – TeO₂ зростають окисні властивості сполук: якщо для SO₂ більш характерні відновні властивості, то для SeO₂ і TeO₂ окисні:



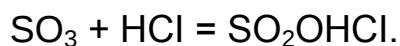
(При цьому TeO₂ окисник слабший чим SeO₂, що ймовірно пов'язано зі значно меншою його розчинністю). Щоб окислити TeO₂ та SeO₂ треба використовувати сильні окисники.

Оксид сульфуру SO₃ отримують каталітично окислюючи SO₂ в присутності Pt або оксидів ванадію, чи NO₂:



В н. у. це тверда речовина, яка в залежності від умов має декілька модифікацій (> 25° С – прозора льодоподібна γ – SO₃, <25° С – войлокоподібна біла β – SO₃) тверда SO₃ при 44,8° С переходить в летючу рідину.

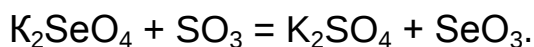
SO₃ є кислотним оксидом надзвичайно енергійно поглинаючим воду, з утворенням H₂SO₄. SO₃ реагує з газоподібним HCl утворюючи хлорсульфонову кислоту:



При гідролізі цієї сполуки йде реакція:



SeO_3 та TeO_3 в звичайних умовах тверді речовини. SeO_3 добре розчинний у воді з утворенням H_2SeO_4 . Його можна отримати під час кипіння розчину K_2SeO_4 в рідкому SeO_3 :



TeO_3 можна отримати зневоджуванням H_2TeO_4 при 350°C SeO_3 та TeO_3 – дуже сильні окисники. Зокрема у реакції з HCl вони реагують з виділенням хлору:



Ця реакція йде на холод, а з TeO_3 при нагріванні.

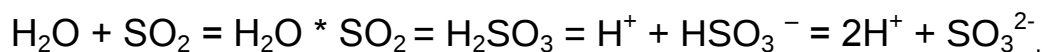
Оксигенвмісні кислоти Сульфуру. Ці кислоти можна розбити на чотири групи:

- 1) Кислоти з одним атомом Сульфуру: H_2SO_3 (сульфітна), H_2SO_4 (сульфатна)
- 2) Кислоти з двома атомами Сульфуру: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (тіосульфатна), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (гідросульфатна або дитіосульфатна), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (піросульфатна або дисульфітна), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (дитіонова), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (піросульфатна або дисульфатна).
- 3) Політіонові кислоти: $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ де $n \geq 2$
- 4) Пероксокислоти, які містять пероксидну групу $-\text{O}-\text{O}-$ H_2SO_5 (пероксомоносульфатна кислота: кислота Каро), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (пероксодисульфатна кислота).

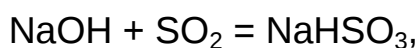
Таке різноманіття кислот Сульфуру пов'язане зі схильністю Сульфуру до утворення зв'язків $-\text{S}-\text{S}-$.

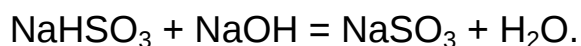
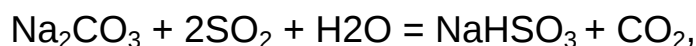
Розглянемо властивості цих кислот та їх похідних.

Сульфітна кислота H_2SO_3 відома тільки у вигляді водних розчинів і у вільному стані не отримана. Це кислота середньої сили ($K_1=2 \cdot 10^{-2}$, $K_2=6 \cdot 10^{-8}$). В її розчині існує рівновага:



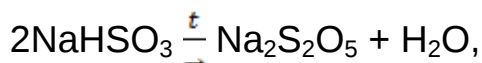
яка переважно зміщена вправо. Але розчин цей нестійкий внаслідок летучості SO_2 . Як видно з рівноваги, H_2SO_3 здатна давати як середні солі – сульфіти (Na_2SO_3) так і кислі – гідросульфіти (NaHSO_3). Практично всі гідросульфіти стійкі лише у водних розчинах. Їх отримують за реакціями:





У воді добре розчинні лише сульфіти елементів підгрупи літію. Для решти сульфітів розчинні лише кислі солі, з яких велике значення має $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, який використовують при виділенні целюлози з деревини.

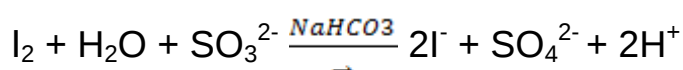
Гідросульфіти при обережному нагріванні перетворюються на піросульфіти:



які при гідролізі переходять у гідросульфіти. Сульфіти та гідросульфіти використовують при відбілюванні текстильних виробів, а також як інсектициди та дезінфікуючі засоби в харчовій промисловості.

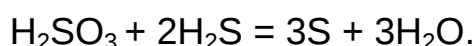
Оскільки в H_2SO_3 та її солях, як і в SO_2 Сульфур має ступінь окиснення S^{4+} , то ці сполуки мають як окисні, так і відновні властивості. Відновні виражені сильніше.

Наприклад:

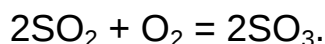


(ця реакція є йодометричним методом визначення H_2SO_3). В ній SO_3^{2-} – іон – відновник.

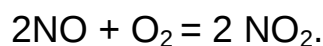
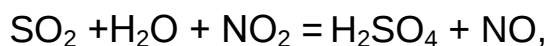
З сильними відновниками SO_2 та сульфіт – іон може бути окисником



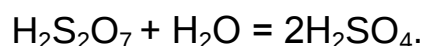
Сульфатна кислота H_2SO_4 . Одна з найвикористовуваніших сполук техніки. Її річне світове виробництво сягає десятків мільйонів тон. Це безбарвна олієподібна важка ($d=1.836$) рідина, що твердіє при $+10,6^\circ\text{C}$. В техніці отримують концентрований розчин, що містить 98% H_2SO_4 та кипить без зміни складу при 338°C . В техніці сульфатну кислоту отримують окислюючи SO_2 киснем повітря:



Або в присутності твердих каталізаторів (Pt, сполуки ванадію – гетерогенний каталіз), або в присутності газоподібного NO_2 (гомогенний каталіз):



Сульфатна кислота добре розчиняє SO_3 в будь яких співвідношеннях тому з заводів її постачають у вигляді розчину SO_3 в H_2SO_4 під назвою олеум. А вже споживачі розводять її до потрібної концентрації. При цьому олеум або концентровану кислоту обережно ллють в воду, а не навпаки, оскільки реакція надзвичайно екзотермічна і розчин може практично кипіти при необережному розведенні. Олеум являє собою суміш полісульфатних кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$, де $n \geq 2$ ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$). Всі ці полікислоти при розведенні перетворюються на H_2SO_4 :



Сульфатна кислота в чистому вигляді є практично діелектриком, тобто є неіонізованою. При розведенні вона дисоціює:



і є сильною кислотою. Максимально іонізована ця кислота при концентрації 30%. Очевидно, що вона утворює два типи солей: сульфати (Na_2SO_4) і гідросульфати (NaHSO_4). При цьому гідросульфати існують переважно в водних розчинах, а у вільному стані виділені лише для активних металів підгрупи літію. Гідросульфати при нагріванні перетворюються на піросульфати:



Більшість сульфатів кристалічні речовини, добре розчинні у воді. До малорозчинних відносять CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 . Багато сульфатів під час кристалізації утворюють кристалогідрати: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова сіль, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гіпс, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – алебастр, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – мідний купорос, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – залізний купорос, тощо. Відомі подвійні солі сульфатної кислоти, які звуться галунами $\text{M}_1\text{M}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, де $\text{M}_1 = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Ti}^+$; $\text{M}_2 = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{V}$.

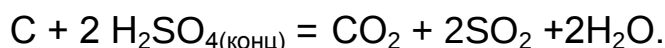
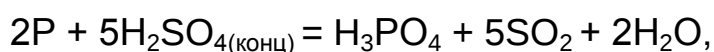
Солі сульфатної кислоти з активними металами не розкладаються навіть при 1000°C , а з важкими та d-металами розкладаються при середніх температурах, наприклад:



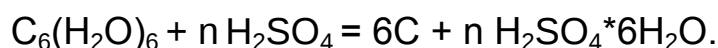
Сульфатна кислота в залежності від концентрації і температури реагує з різними металами неоднаково. Холодна концентрована H_2SO_4 реагує з активними

металами (підгрупи Li, лужноземельні Mg, Zn тощо) утворюючи відповідні сульфати, сульфід гідрогену та воду. Вона не реагує в холодному стані з Al, Cr, Fe, пасивуючи їх. З малоактивними металами реагує дуже повільно. При нагріванні концентрована кислота руйнує практично всі метали за виключенням золота та платинових. При цьому в залежності від умов реакції, концентрації кислоти та природи металу сульфур (VI) кислоти відновлюється до H₂S (активні), S (метали середньої активності) або SO₂ (малоактивні метали).

Концентрована H₂SO₄ при нагріванні руйнує і деякі неметали:



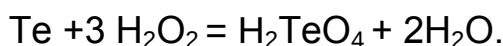
Розведена кислота реагує лише з металами, які в ряду активності мають електродний потенціал менше нуля. При цьому вона не реагує з Pb, Sr, Ba внаслідок поганої розчинності сульфатів цих металів. Неметали не реагують з розведеною кислотою. В реакції з розведеною H₂SO₄ метали відновлюють Гідроген кислоти до вільного стану. Концентрована сульфатна кислота є сильним зневоджуючим засобом. Наприклад, віднімаючи воду від сахарози або целюлози вона перетворює їх у вуглець (обвуглює):



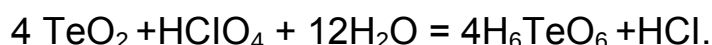
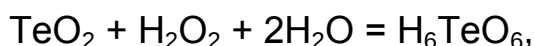
Аналоги сульфатної кислоти H₂SeO₄ (селенатна) та H₂TeO₄ (телуратна) кислоти. Ці кислоти слабкіші за сульфатну: K₁(H₂SeO₄) = 10⁻², K₁(H₂TeO₄) = 2*10⁻⁸. Але вони дуже сильні окисники. Отримати їх можна за реакціями:



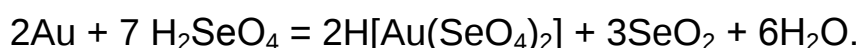
а телурову, наприклад, розчиненням Te в 30% H₂O₂:



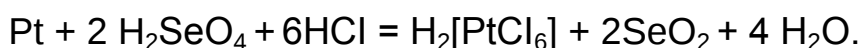
При окисленні сполук Te у водних або лужних розчинах утворюється або ортотелурова кислота H₆TeO₆ або її солі NaH₂TeO₆:



Селенова кислота при нагріванні окислює золото:

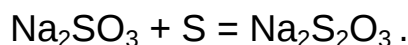


А в суміші з концентрованим HCl може окислювати і Pt:



Солі селенатної кислоти за розчинністю у воді аналогічні сульфатам, а солі телуратної кислоти всі нерозчинні, крім солей лужних металів.

Оксигенемісні кислоти сульфору з двома атомами сульфору. Однією з найважливіших кислот є $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ —тіосульфатна кислота. Вона може бути отримана у вільному стані при низьких температурах у водному середовищі, але це являє суто теоретичну цікавість. У водних розчинах вона нестійка і швидко руйнується, оскільки відбувається внутрішньомолекулярна реакція між атомами S в різних ступенях окиснення. Формулу цієї кислоти можна було б записати як $\text{H}_2\text{S}^{6+}\text{S}^{2-}\text{O}_3$. Практичне значення має її сіль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, яку легко отримати розчиняючи порошкову сірку у гарячому розчині Na_2SO_3 :

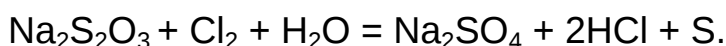


Це добре розчинна сіль, яка використовується переважно як сильний відновник у аналітичній хімії, медицині.

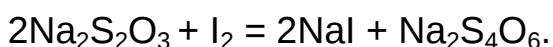
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ є також добрим комплексоутворювачем. Зокрема добре розчиняє малорозчинні галогеніди аргентуму:



Може бути використана як антидот при отруєннях галогенами:



Цікавою є реакція з йодом, яке йде за схемою:



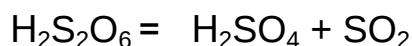
Ця реакція йде кількісно й до кінця, тому використовується в йодометричному методі аналізу.

В кислих розчинах тіосульфати швидко руйнуються:



Дитіонова кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ є першим членом ряду політіонових кислот $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, але відрізняється від решти більшою стійкістю до окисників, що пов'язано з її структурою, де місток $-\text{S}-\text{S}-$ екранований шістьма об'ємними іонами O^{2-} від дії окисників.

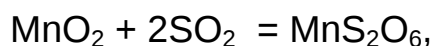
Самі по собі політіонові кислоти у водних розчинах сильно дисоційовані та нестійкі і розкладаються за схемою, наприклад:



В інших випадках може виділятися і S.

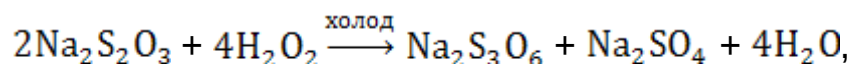
Під час пропускання H_2S у розчин H_2SO_3 утворюється так звана **рідина Вакенродена**, яка є сумішшю політіонових кислот, крім дитіонової.

Солі дитіонової кислоти отримують за реакціями:



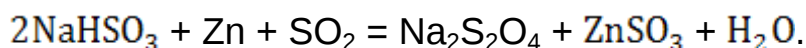
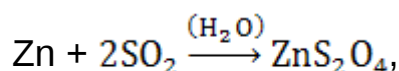
Солі дитіонової кислоти переважно добре розчинні у воді і є відновниками.

Для отримання інших індивідуальних політіонових кислот використовують специфічні реакції:

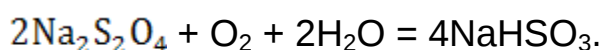


тощо.

Дитіоніста кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ є нестійкою, але значення мають її солі, які є дуже сильними відновниками. Їх можна отримати, пропускаючи SO_2 у водні розчини, що містять цинковий пил:

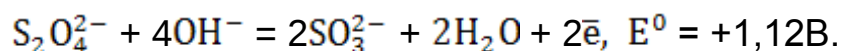


Ці солі використовують при замочуванні шкір для запобігання їх псування та гниття. Крім того $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ входить до складу **реактиву Фізера**, бо енергійно поглинає кисень повітря навіть при кімнатній температурі:

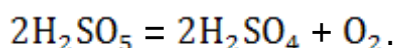


Іон $S_2O_4^{2-}$ у воді поступово гідролізує;

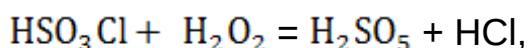
$S_2O_4^{2-}$ сильний та швидкий відновник:



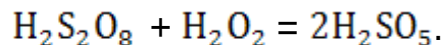
Пероксокислоти Сульфуру. Пероксомоносульфатна кислота (кислота Каро) H_2SO_5 може бути виділена у вільному стані як тверда гігроскопічна речовина (тпл. $45^\circ C$), яка при нагріванні легко руйнується:



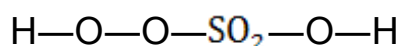
Її розчини сильно дисоційовані (сильна кислота). H_2SO_5 можна отримати з хлорсульфонової кислоти:



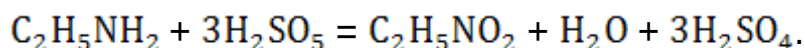
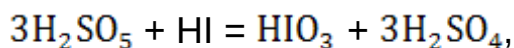
або з пероксодисульфатної кислоти:



Як сама кислота так і її солі малостійкі і є дуже сильними окисниками, оскільки перекисний місток: $—O—O—$ знаходиться на кінці молекули:

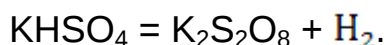
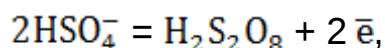


Вона, наприклад, легко окислює йодид- йон і анілін:



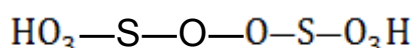
Пероксодисульфатна кислота - $H_2S_2O_8$ у вільному стані є твердою речовиною (тпл. $65^\circ C$).

Саму кислоту або її солі отримують електролізом концентрованих розчинів H_2SO_4 або $KHSO_4$:



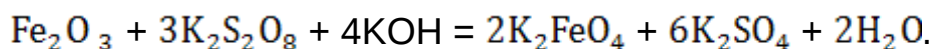
Пероксодисульфат калію погано розчинний у воді і може бути видалений з розчину.

За властивостями пероксодисульфатна кислота та її солі схожа на кислоту Каро, але є більш повільним, м'яко діючим хоча і сильним окисником. Це пов'язано з тим, що перекисний місток: —O—O— знаходиться в середині молекули, що перешкоджає взаємодії відновника з ним:



На відміну від H_2SO_5 вона не окислює йодид- іон.

Солі металів пероксодисульфати окислюють елементи до вищих валентних станів (при сплавленні):



Практично всі солі пероксодисульфатної кислоти достатньо стійкі в сухому стані і розчинні у воді. Їх використовують в якості відбілювачів в пральних засобах.

13.4 Завдання для самоперевірки.

1. Які найпоширеніші природні сполуки елементів VI-A підгрупи у земній корі? Які алотропні модифікації цих елементів відомі?
2. Як виходячи з електронної формули атомів елементів VI-A підгрупи показати подібність та різницю їх властивостей? Чому Оксиген має максимальну ковалентність 2?
3. Записати реакції взаємодії кисню з лужними металами, з Ba, Fe, Cr, Pb, Sn, Ti, Mn, S, P, C, N.
4. Як отримати кисень в лабораторії?
5. Записати реакції взаємодії сірки з P, Si, C, F, Cl, Al, Fe, Mn, Sn, Pb та вказати умови проведення цих реакцій.

6. Як отримати оксиди Se, Te та як вони взаємодіють з водою, NaOH та HCl (концентр.)?
7. Отримання, фізичні та хімічні властивості перекису гідрогену.
8. Сульфатна та сульфідна кислоти. Їх отримання та властивості. Термічна стійкість солей цих кислот. Найважливіші солі та їх використання.
9. Оксигенвмісні кислоти Селену та Телуру: отримання та властивості.
10. Кислоти Сульфуру з двома та більше атомами Сульфуру в молекулах: отримання, властивості, використання.

Лекція № 14. Властивості елементів v групи

14.1. Загальна характеристика групи

14.2. Нітроген

14.3. Фосфор

14.4. Елементи підгрупи Арсену

14.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУПИ

Головна підгрупа V групи складається з типових елементів – нітроген N і Фосфор P - і з підгрупи Арсену – Арсен As , Стибій Sb і Вісмут Bi. Атоми цих елементів на зовнішньому енергетичному рівні мають 5 електронів, в них добудовується p-підрівень, тому вони відносяться до p-елементів. Вищий ступінь окислення, що виявляють ці елементи в сполуках, дорівнює +5. Для завершення стійкої електронної оболонки з 8 електронів атомам елементів підгрупи Нітрогену не достає трьох електронів, тому вони можуть виявляти в сполуках ступінь окислення –3. Але ця здатність в них виражена слабкіше, ніж в p-елементів VI і VII груп. З іншого боку, атоми цих елементів легше віддають свої валентні електрони, тому їх кисневмісні сполуки більш стійкі.

В підгрупі Нітрогену зверху вниз збільшуються радіуси атомів, тому здатність віддавати електрони збільшується, а приєднувати їх – зменшується. Через те в головній підгрупі зверху вниз неметалічні властивості послаблюються, а металічні посилюються. Таким чином окислювальна здатність зверху вниз зменшується, а відновна – зростає.

14.2. НІТРОГЕН.

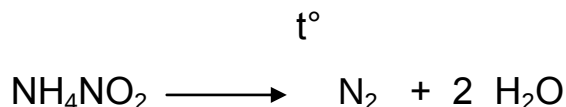
Загальний вміст Нітрогену в земній корі становить 0,03%. Найбільша його частина міститься в атмосфері – 75,6% за масою, де він існує в молекулярному стані - N_2 . В повітрі містяться також сліди аміаку NH_3 , який утворюється при гнитті органічних залишків. Складні органічні похідні Нітрогену входять до складу всіх живих організмів. Внаслідок вмирання цих організмів і гниття їх залишків утворюються більш прості сполуки Нітрогену, які за придатних умов можуть

накопичуватись. Цим пояснюється утворення природних залежів мінералів, що містять Нітроген:

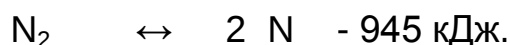
NaNO_3 - натрієва, або чилійська селітра

KNO_3 - калійна, або індійська селітра.

В лабораторії азот отримують розкладом нітриту амонію при нагріванні:

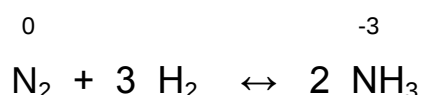


Азот – з безбарвний газ без запаху і смаку. Важко зріджується. Погано розчиняється у воді. Температура кипіння рідкого азоту становить $-195,8^\circ\text{C}$, температура плавлення твердого азоту $-210,5^\circ\text{C}$. В газоподібному стані молекула азоту складається з двох атомів, вона дуже міцна – при 3000°C дисоціація молекули на атоми ще незначна. В молекулі N_2 атоми Нітрогену зв'язані трьома зв'язками – один σ і два π , тому енергія дисоціації цієї молекули надзвичайно велика:

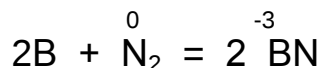


За звичайних умов азот – дуже інертний газ, при високій температурі його активність зростає і він взаємодіє з багатьма речовинами.

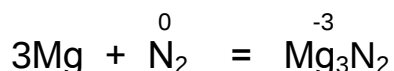
В присутності каталізаторів азот взаємодіє з воднем з утворенням аміаку:



з бором - з утворенням нітриду бору:

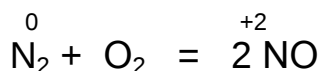


з багатьма металами - з утворенням нітридів



В цих реакціях Нітроген виступає як окисник, приймаючи по 3 електрони.

За високій температури в присутності електричної дуги азот з'єднується з киснем з утворенням оксиду нітрогену (II):



В цьому випадку нітроген є відновником.

Нітроген утворює з Гідрогеном такі сполуки:

HN_3 - азотистоводнева кислота; це дуже нестійка, вибухова речовина, її солі називаються азидами.

NH_3 - аміак

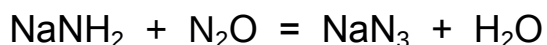
N_2H_4 - гідразин.

HN_3 – безбарвна рідина з гострим запахом, токсична, її пара подразнює слизові оболонки.

У водних розчинах азотистоводнева кислота стійка, є слабкою кислотою.

Азиди, наприклад NaN_3 за своєю розчинністю дуже схожі з галогенідами; важкорозчинними є азиди Аргентума, Плюмбума (II) і Меркурію (I).

Азид натрію одержують при пропусканні оксиду Нітрогену (I) через розплав аміду натрію:



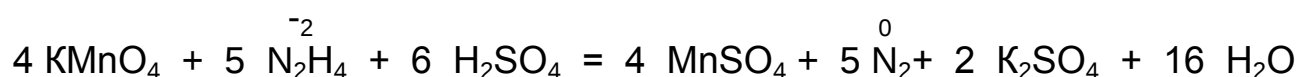
З аміду натрію одержують інші азиди. Азиди важких металів (Ag, Pb) при нагріванні, і особливо, при ударі сильно вибухають. Тому азид плюмбуму використовують при виготовленні запальних пристроїв.

Гідразин – безбарвна, сильно “димляча” на повітрі рідина, з водою і спиртом змішується в будь-яких співвідношеннях.

Розчини гідразину одержують обережним окисленням аміаку гіпохлоритом натрію:

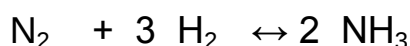


Гідразин є сильним відновником:



В суміші з повітрям гідразин енергійно горить, це дозволяє використовувати його як компонент ракетного палива.

Аміак отримують за реакцією



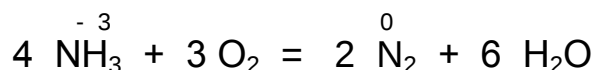
Процес відбувається при температурі 500°C і тиску 200 атм. Каталізаторами можуть бути залізо, оксид феруму, рутеній, осмій.

В лабораторії аміак одержують при взаємодії амонійних солей з лугами:

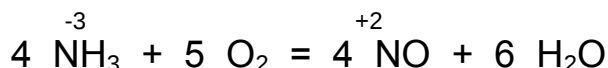


За звичайних умов аміак – безбарвний токсичний газ із специфічним запахом, температура плавлення –78°C, температура кипіння –33°C, досить легкий. Добре розчиняється у воді – в 1 об'ємі води за кімнатної температури розчиняється 700 об'ємів аміаку.

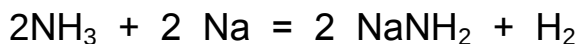
На повітрі аміак згоряє до вільного азоту:



В присутності каталізатора окислення аміаку йде до оксиду нітрогену (II):

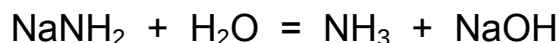


За високих температур аміак здатний заміщувати атоми Гідрогену на атоми металу:

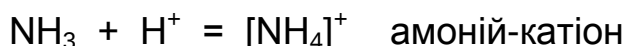


амід натрію

Амід натрію застосовується в органічному синтезі. Амідни легко розкладаються водою:



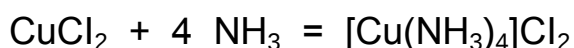
Найбільш енергійно аміак з'єднується з кислотами з утворенням солей амонію:



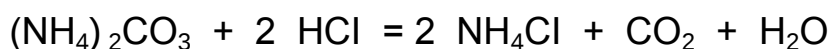
Водний розчин аміаку є слабкою основою:



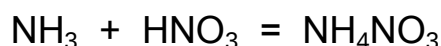
Для аміаку характерна здатність утворювати комплексні сполуки – аміакати:



хлорид тетрамін купрума (II)



Аміачну селітру отримують в реакції

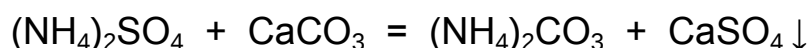
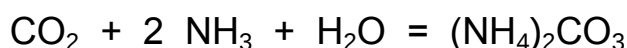


Це безбарвна сіль, “розпливається” на повітрі. При нагріванні розкладається:



Аміачну селітру як добриво використовують в суміші з CaCO_3 . Крім того, вона застосовується у виробництві вибухових речовин.

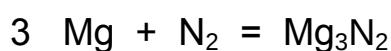
Карбонат амонію одержують за схемами:



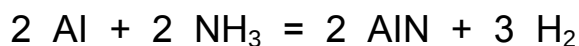
Гідроген карбонат амонію NH_4HCO_3 використовується в кондитерському виробництві як заміник питної соди.

Сполуки нітрогену з сильно електропозитивними елементами, в основному металами, називають нітридами.

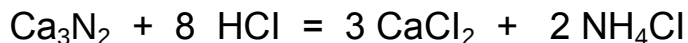
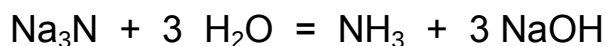
Нітриди можна одержати при взаємодії металів з азотом при високій температурі:



а також при нагріванні металів, їх оксидів або хлоридів з аміаком:



Нітриди активних металів розкладаються водою, кислотами і лугами:



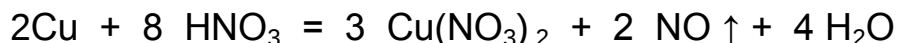
Нітроген утворює оксиди у ступенях окислення +1, +2, +3, +4 і +5.

Оксид нітрогену (I) одержують при нагріванні кристалічного нітрату амонію:

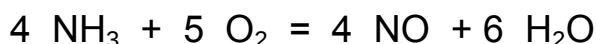


Це безбарвний газ із слабким приємним запахом і солодкуватим смаком, має наркотичні властивості. В хімічному відношенні він є індиферентним оксидом, тобто не утворює солей ні з кислотами, ні з основами.

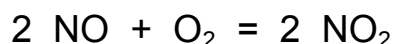
Оксид Нітрогену (II). Одержують в лабораторії за схемою:



В промисловості оксид нітрогену (II) одержують каталітичним окисленням аміаку:

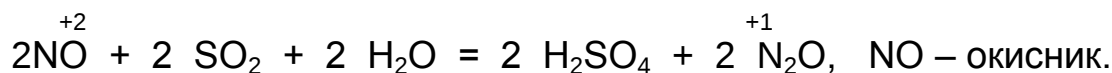


Це безбарвний газ, але на повітрі він легко окислюється з утворенням бурого діоксиду нітрогену:

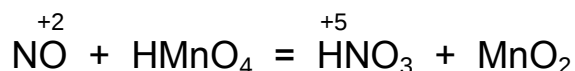
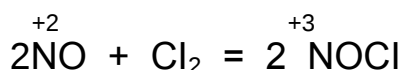


Оксид нітрогену (II) відноситься до індиферентних оксидів.

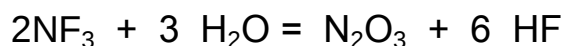
Нітроген в цьому оксиді знаходиться в проміжному ступені окислення, тому для NO характерні і окислювальні, і відновні властивості:



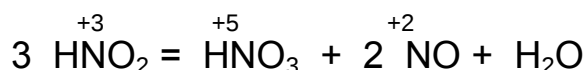
Оксид нітрогену (II) легко окислюється галогенами, перманганатом калію, оксидом хрому (VI) і т.п.:



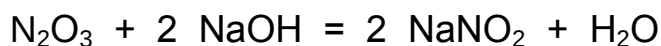
N_2O_3 є ангідридом нітратної кислоти. Це темно-блакитна рідина. Одержується за схемою:



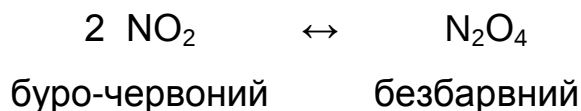
При розчиненні у воді оксид нітрогену (II) утворює спочатку нітритну кислоту, яка надалі диспропорціонує:



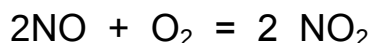
При взаємодії з лугами цей оксид утворює нітрити:



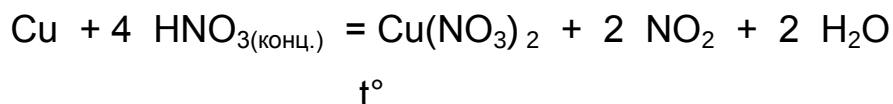
NO_2 – буро-червоний, сильно токсичний газ, легко зріджується в червоно-буру рідину. При охолодженні буре забарвлення зникає, що пояснюється утворенням безбарвного димеру N_2O_4 :



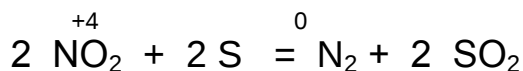
В промисловості диоксид нітрогену одержують окисленням моно оксиду:



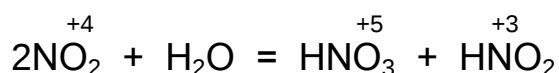
В лабораторії – за схемами:



Оксид нітрогену (IV) є сильним окисником, в ньому згоряють калій, фосфор, вуглець, сірка:

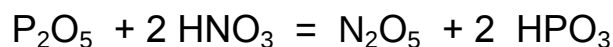


Диоксид нітрогену є змішаним оксидом нітратної і нітратної кислот:





Оксид нітрогену (V) одержують при обробці фосфорного ангідриду азотною кислотою:

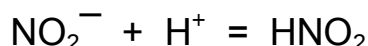
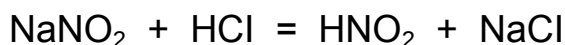


В чистому вигляді це безбарвна кристалічна речовина. нітрогену (V) є кислотним оксидом і ангідридом нітратної кислоти:

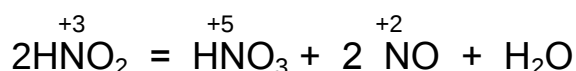


Найбільш важливою і стійкою оксигеновмісною кислотою Нітрогену є нітратна (азотна) кислота. Нітритна (азотиста) кислота менш стійка і відома лише в дуже розведених розчинах.

Нітритну кислоту виділяють з її солей – нітритів при дії на них сильними кислотами:

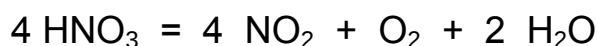


При нагріванні нітритна кислота легко розкладається – диспропорціонує



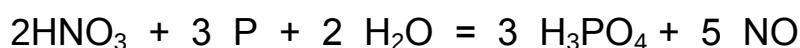
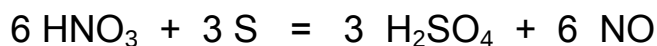
Солі нітритної кислоти, як і сама кислота, в яких Нітроген знаходиться в проміжному ступені окислення (+3), можуть виявляти і окислювальні і відновні властивості, а також здатні до диспропорціювання:

Чиста нітратна кислота – це безбарвна рідина. На світлі вона розкладається:



Утворений диоксид нітрогену розчиняється в нітратній кислоті і забарвлює її в світло-бурий колір.

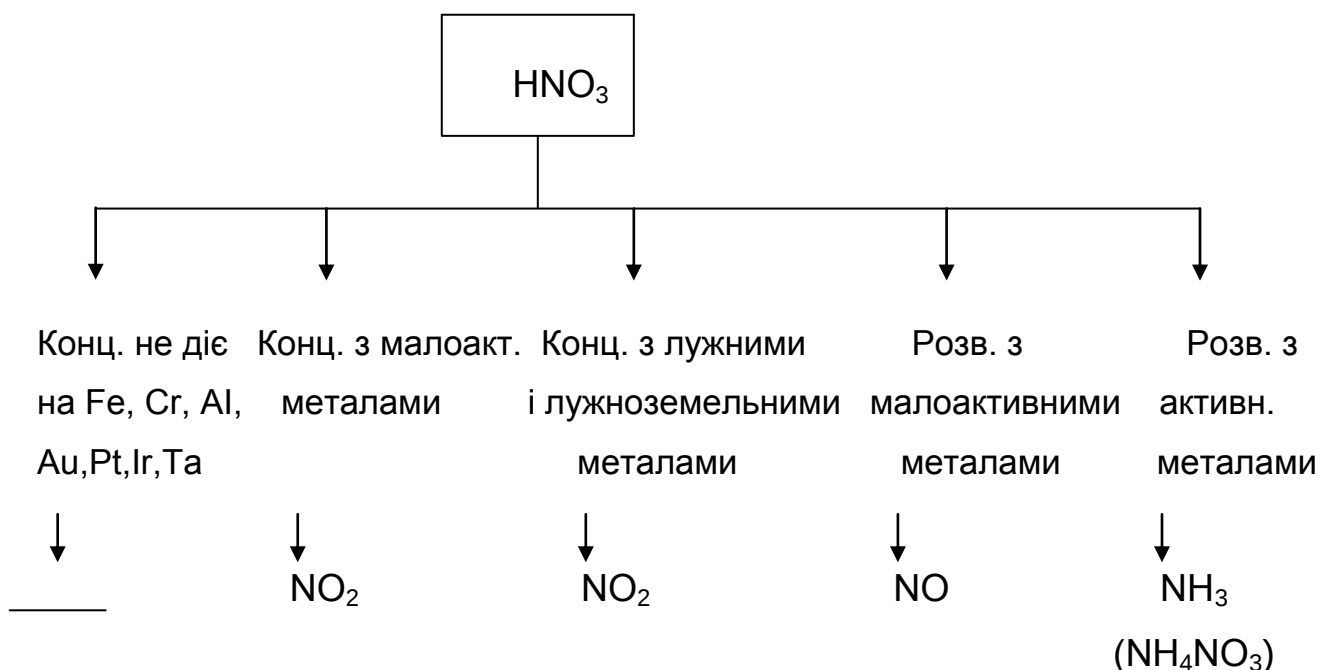
Нітратна кислота є дуже сильним окисником. Вона окислює сірку до сульфатної кислоти, фосфор – до ортофосфатної кислоти:



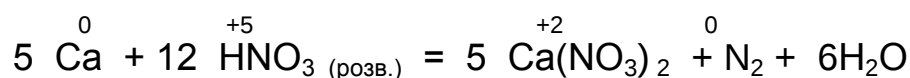
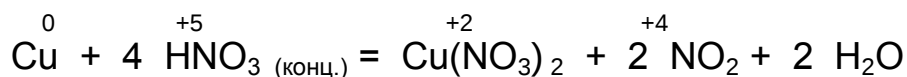
Особливо енергійно нітратна кислота реагує з металами, при цьому вона може послідовно відновлюватися до наступних ступіней окислення:



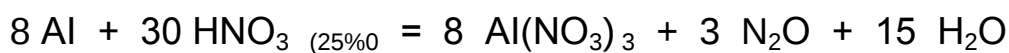
Взаємодію металів з нітратною кислотою можна зобразити схемою:



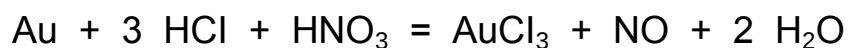
Приклади:



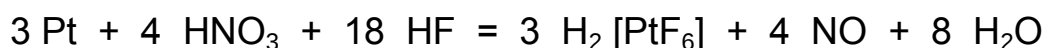
На алюміній діє лише нітратна кислота середньої концентрації:



Благородні метали розчиняються лише в концентрованій суміші 3 об'ємів хлоридної і 1 об'єму азотної кислот ("царська вода"):

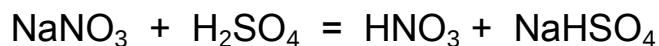


Платинові метали розчиняються також в суміші азотної і плавикової кислот:

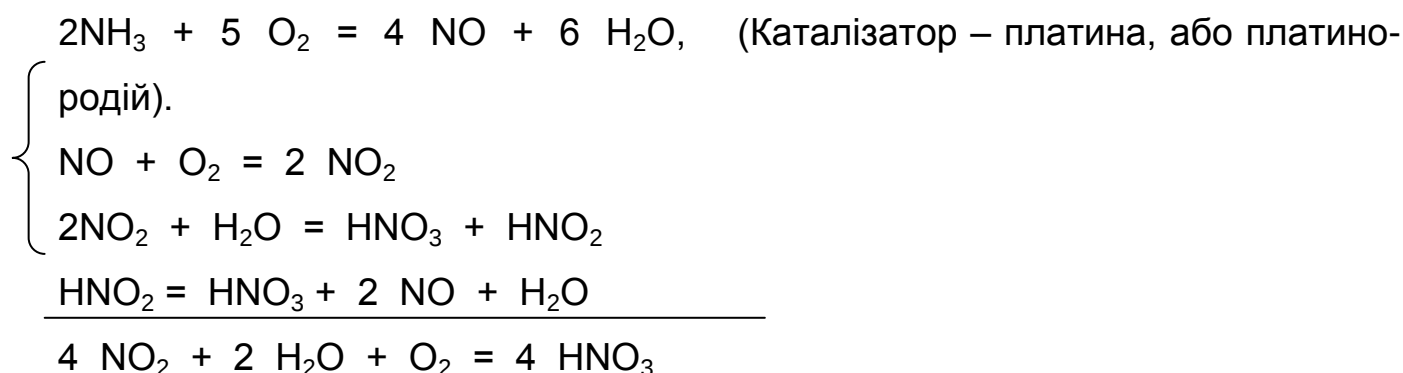


Органічні сполуки або окислюються, або нітруються азотною кислотою.

В лабораторії нітратну (азотну) кислоту одержують при дії на її солі концентрованої сірчаної кислоти при нагріванні:



В промисловості нітратну кислоту одержують окисненням аміаку (спосіб Освальда):



Солі нітратної кислоти називаються нітратами. Всі нітрати добре розчинні у воді.

При нагріванні безводні нітрати розкладаються:

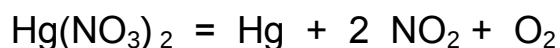
Нітрати лужних металів – до нітритів



нітрати важких металів – до оксидів



або до вільних металів

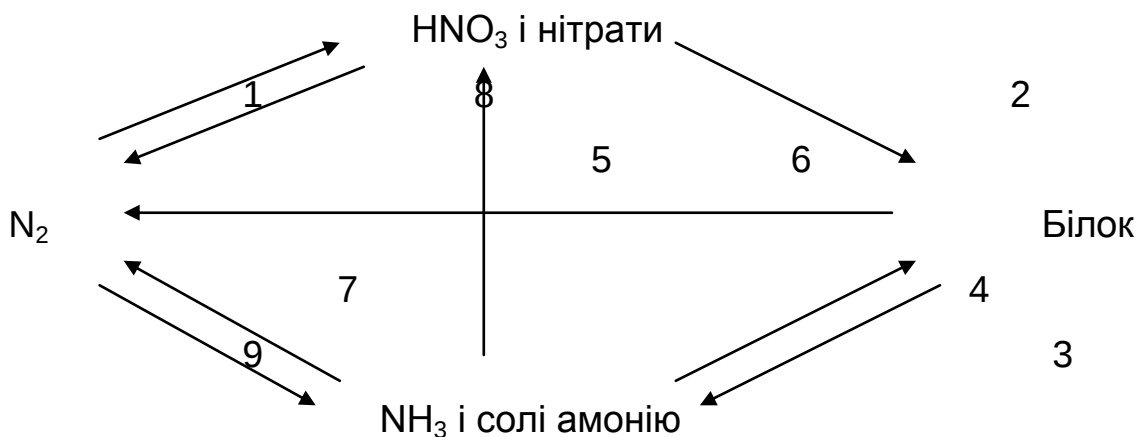


Нітрати натрію, калію, кальцію і амонію називають селітрами і використовують як азотні добрива.

Калійна селітра є складним мінеральним добривом, тому що містить одночасно Калій і Нітроген. Вона використовується також у виробництві чорного пороху – 75% KNO_3 , 15% C і 10% S.

Нітроген виключно важливий для життя, тому що основа життя – білки – містять його близько 17%.

В природі Нітроген проходить безперервний цикл перетворень:



Суттєві ускладнення вносить в колообіг Нітрогену діяльність людини.

Постійна втрата ґрунтом сполук Нітрогену і інших найбільш важливих для росту рослин елементів може бути компенсована внесенням в ґрунт мінеральних добрив.

14.3. ФОСФОР

В природі Фосфор зустрічається майже завжди у вигляді солей ортофосфатної кислоти. Основні мінерали Фосфору:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	- фосфорит
$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$	- фтор апатит
$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$	- хлорапатит

Фосфор є важливою складовою частиною живих організмів – рослинних і тваринних білків.

Фосфор одержують прожарюванням суміші ортофосфата кальцію (фосфориту, гідроксоапатиту) з піском і коксом:



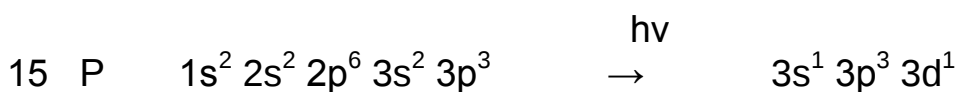
Процес проводять в електричних печах з вугільними електродами при температурі 2000°C.

Елементарний Фосфор відомий у вигляді декількох алотропних модифікацій: білий, світло-червоний, червоний, фіолетовий, чорний.

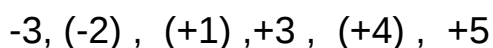
Алотропні модифікації фосфору значно різняться за хімічною активністю. Так, білий фосфор – одна з найбільш легко спалахуючих речовин (його зберігають під водою), в той час як решта алотропних форм досить інертні по відношенню до кисню.

Фосфор хімічно більш активний, ніж Нітроген. Він вступає в багато реакцій, виявляючи при цьому властивості як окисника, так і відновника.

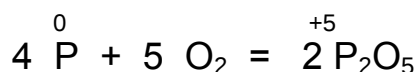
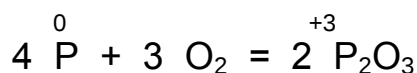
Електронна формула атому фосфору має вигляд:



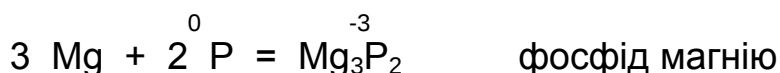
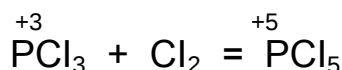
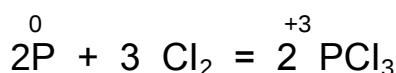
В сполуках Фосфор виявляє ступені окислення:



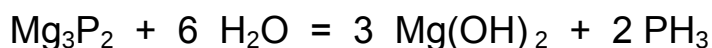
При повільному окисленні киснем повітря спочатку утворюється оксид фосфору (III), а при нагріванні – оксид фосфору (V):



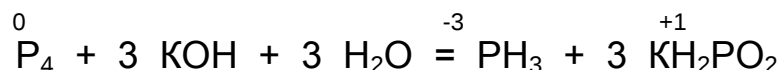
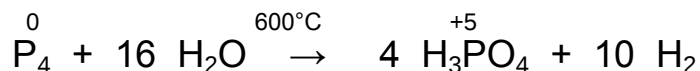
Взаємодія фосфору з галогенами і металами протікає за схемою.



Фосфіди металів I – III груп нагадують нітриди, вони розкладаються водою і кислотами:



Фосфор взаємодіє з водою в лугами



гіпофосфіт калію

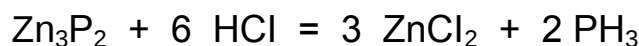
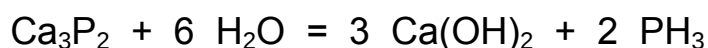
(фосфорноватистокислий калій)

Фосфор утворює з Гідрогеном фосфін PH_3 і дифосфін P_2H_4 .

Фосфін – безбарвний газ з характерним запахом, дуже токсичний. Виявляє більш основні властивості, ніж аміак NH_3 .

Дифосфін – безбарвна рідина, яка самозапалюється на повітрі. Основних властивостей не виявляє.

Фосфін одержують з фосфідів:



Фосфін, як і аміак, здатний утворювати солі фосфонію з кислотами:



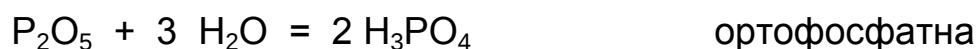
Солі фосфонію нестійкі.

Найбільш стійкими оксидами Фосфору є:

P_2O_3 – оксид фосфору (III) – це біла кристалічна речовина з температурою плавлення $23,8^\circ\text{C}$.

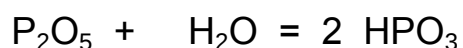
P_2O_5 – оксид фосфору (V) – безбарвна, схожа на сніг речовина, без запаху, дуже гігроскопічна, температура плавлення 569°C .

За своїм хімічним характером ці оксиди є кислотними, тобто з водою вони утворюють відповідні кислоти:



кислота

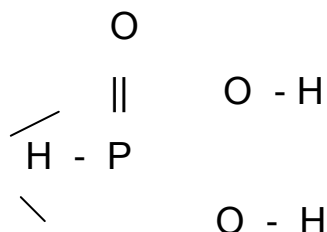




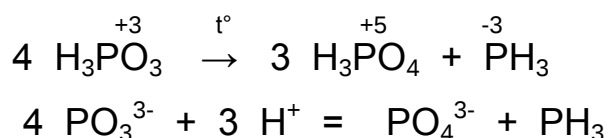
метафосфатна

кислота

H_3PO_3 – фосфітна (фосфориста) кислота – слабка двоосновна кислота

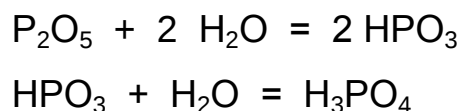


Солі фосфітної кислоти називаються фосфітами. Це тверда гігроскопічна речовина, здатна диспропорціонувати:

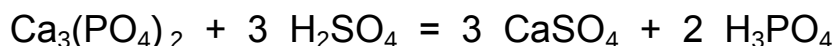


H_3PO_4 - ортофосфатна кислота – це триосновна кислота середньої сили, прозора кристалічна речовина, гігроскопічна. Тому “розпливається” на повітрі.

При розчиненні у воді фосфорного ангідриду спочатку утворюється метафосфатна кислота, яка поступово переходить в ортофосфатну кислоту:



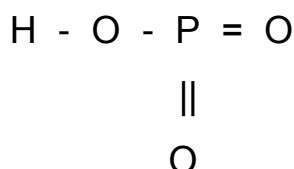
В промисловості ортофосфатну кислоту одержують з фосфоритів:



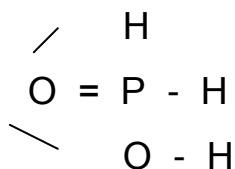
Як триосновна кислота ортофосфатна кислота утворює три типи солей:

- K_3PO_4 - ортофосфат калію
- K_2HPO_4 - гідрогенфосфат калію
- KH_2PO_4 - дигідрогенфосфат калію

HPO_3 – метафосфатна кислота – це безбарвні гігроскопічні кристали, що нагадують скло. Є одноосновною кислотою:



H_3PO_2 – фосфорноватиста кислота (солі – гіпофосфіти). Є сильним відновником, наприклад, відновлює золото і срібло з розчинів їх солей, але сама відновлюється атомарним воднем до PH_3 . Утворює лише один вид солей – гіпофосфіти, наприклад KH_2PO_2 , тобто є одноосновною кислотою:



Рослини не можуть нормально функціонувати і розвиватись при нестачі фосфору в ґрунті. З фосфорних добрив найбільше значення мають наступні:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - фосфоритна мука, містить 16 – 35% P_2O_5 , є дешевим добривом, але мало розчинним у воді. Тому використовується на кислих ґрунтах. В яких фосфат переходить в розчинний дигідрофосфат.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{CaSO}_4$ - простий суперфосфат. Містить від 14% до 20% P_2O_5 .

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – подвійний суперфосфат, вміст P_2O_5 становить від 40% до 50%.

$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - преципітат, містить 30 – 35% P_2O_5 . Добре засвоюється рослинами на кислих ґрунтах.

Наведені фосфорні добрива є простими, тому що містять один поживний елемент – Фосфор. Більш перспективними є комплексні добрива – складні (якщо в одній речовині є декілька поживних елементів) і змішані – суміші різних добрив.

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaHPO}_4$ – амонізований суперфосфат. Містить до 20% P_2O_5 і 2 – 3 % N.

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – амофос і $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – діамофос. Містять одночасно фосфор і Нітроген, є дуже цінними мінеральними добривами.

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl} (\text{K}_2\text{SO}_4)$ – нітрофоска – дуже цінна мінеральна суміш. Містить поживні елементи – Нітроген, Фосфор, Калій.

Білий фосфор і сполуки тривалентного фосфору діють токсично на живі організми. Навпаки, ортофосфатна кислота і її органічні похідні необхідні для життєдіяльності живих організмів, тому що вона входить до складу рослинних і тваринних клітин. В тваринних організмах і в організмі людини Фосфор у вигляді

фосфатів входить до складу кісток. Кров містить буферну систему, яка складається з NaH_2PO_4 і Na_2HPO_4 . Фосфор входить також до складу жирів, казеїну молока, яєчного жовтка, нуклеїнових кислот.

14.4. ЕЛЕМЕНТИ ПІДГРУПИ АРСЕНУ.

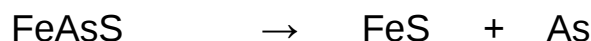
Арсен і стибій зустрічаються в природі в самородному стані. Вісмут перебуває в земній корі лише у зв'язаному стані. Арсен і стибій утворюють мінерали в сульфідній формі. Наприклад: Ag_2S_3 , FeAs_2 , FeAsS , As_4S_4 , Sb_2S_3 , Sb_2O_3 , Ag_3SbS_3 , Cu_3SbS_3 .

Вісмут відноситься до рідкісних елементів. Його основні мінерали:

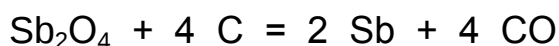
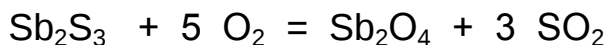
Bi_2S_3 - вісмутовий блиск

Bi_2O_3 - вісмутова вохра.

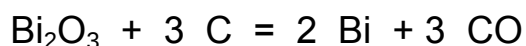
Арсен одержують з миш'якового колчедану:



Металеву сурму одержують з сурм'яного блиску за схемою:



Вісмут, як правило одержують з його оксиду карботермією:



Арсен існує у вигляді двох алотропних модифікацій – сірий металевий і жовтий. Сурма – сріблясто - білий метал з блакитним відтінком, крихкий, середньої твердості, легко розтирається в порошок. Вісмут – білий з червонуватим відтінком блискучий метал, погано проводить електричний струм. Густина $9,8 \text{ г/см}^3$.

В підгрупі Арсену зверху вниз металеві властивості збільшуються. Ці метали здатні утворювати сполуки в ступенях окислення:

As -3 , +3 , +5 ; Sb -3 , +3 , +4 , +5; Bi +3 , +5 .

AsH_3

арсин

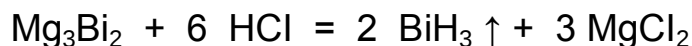
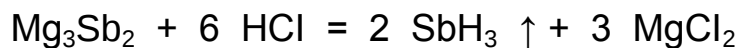
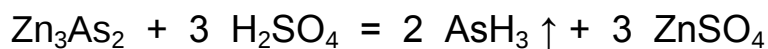
SbH_3

стибін

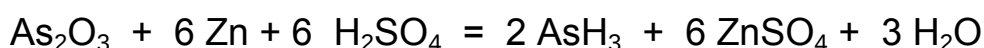
BiH_3

вісмутин

Всі вони можуть бути одержані з відповідних сполук з металами при взаємодії їх з кислотами:



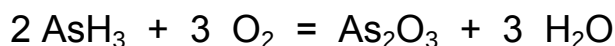
Арсин і стибін можна одержати також з оксидів елементів при відновленні їх цинком. Наприклад (реакція Марша):



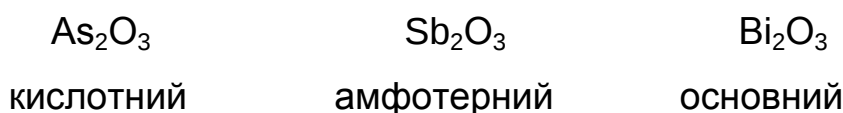
Це безбарвні, токсичні, з дуже неприємним запахом газу. Стійкість їх в ряду



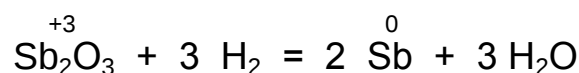
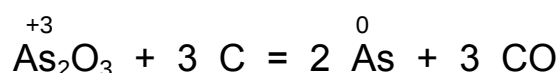
зменшується, . вони є сильними відновниками:



Арсен, Стий і Бісмут утворюють оксиди в ступені окислення +3:



Оксиди Арсену і Стийю виявляють окислювальні властивості:



Цим оксидам відповідають гідроксиди, при цьому для Арсену – це кислоти:



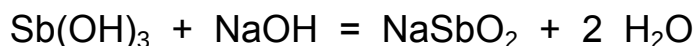
Метаарсенітна кислота є сильним відновником:

+3

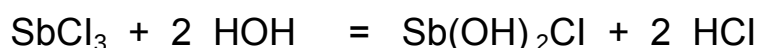
+5



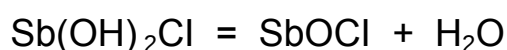
Гідроксид стибію (III) виявляє амфотерні властивості:



Оскільки $\text{Sb}(\text{OH})_3$ є дуже слабкою основою, то солі стибію (III) сильно гідролізують з утворенням основних солей, що розкладаються з утворенням оксосолей:

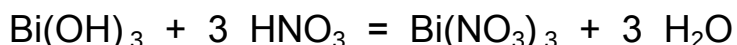


хлорид дигідроксистибію (III)

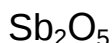
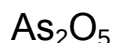


хлорид оксостибію (III)

Гідроксид вісмуту (III) має основні властивості:



Арсен і Стий утворюють також оксиди в ступені окислення +5:



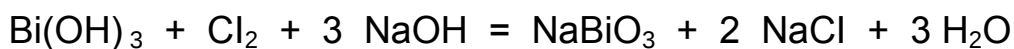
Їх можна одержати при взаємодії елементів з нітратною кислотою:



Оксиду Арсену (V) As_2O_5 відповідає арсенатна кислота H_3AsO_4 . Для Стийу аналогічна кислота невідома у вільному стані, але відомі солі гексагідроксистибатної кислоти $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Оксид Арсену (V) – склоподібна дуже гігроскопічна речовина. При взаємодії із водою утворює арсенатну кислоту H_3AsO_4 , яка є кислотою середньої сили і відома у вільному стані. Солі її – арсенати – подібні до фосфатів.



Сполуки п'ятивалентного Вісмуту добуваються важче, наприклад за схемами:



Бісмутити нестійкі сполуки і є сильними окисниками:

+5

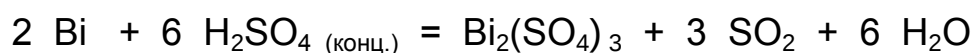
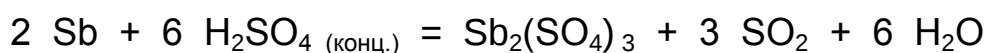
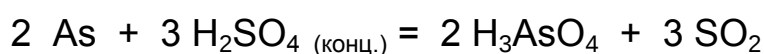
+3



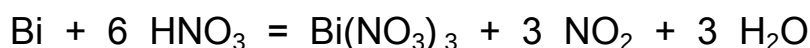
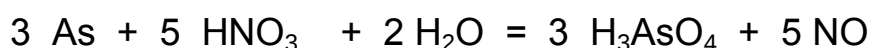
В реакціях з металами елементи підгрупи Арсену виявляють неметалічні властивості, які зменшуються від Арсену до Бісмуту. Під час нагрівання з активними металами утворюються сполуки, подібні до фосфідів – арсеніди, стибіди, бісмутиди:



Метали підгрупи Арсену стоять в ряді стандартних електродних потенціалів після Гідрогену, тому в кислотах - неокисниках не розчиняються. Вони розчиняються в концентрованій сірчаній кислоті:



Вони розчиняються також в концентрованій нітратній кислоті:



Арсен розчиняється при нагріванні в лугах:



Сурма і вісмут стійкі по відношенню до лугів.

Арсен зустрічається майже в усіх тваринних і рослинних тканинах, але його роль в організмах ще не визначена. У великих дозах Арсен і його сполуки токсичні. Деякі органічні похідні Арсену, наприклад, сальварсан, використовуються як медикамент. Арсенат кальцію $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ і “паризька зелень” використовуються в садівництві як інсектицид. Металевий арсен використовується в основному для виготовлення дробі для рушниць, а як метал він не має великого значення в техніці. Його використовують для виготовлення напівпровідникових матеріалів, наприклад GaAs.

Сурма використовується як компонент підшипникових сплавів, для виготовлення типографських шрифтів, твердого свинцю. Препарати Сتيبю застосовуються в медицині і ветеринарії, у виробництві напівпровідників,

наприклад, GaSb, InSb, AlSb. Sb_2S_5 використовується в гумовій промисловості для вулканізації каучуків, при цьому одержується червона гума.

Металевий вісмут використовується для виробництва легкоплавких сплавів, а також іноді як добавка до підшипникових сплавів. Оксид вісмуту (III) використовується у виробництві оптичного скла з високим коефіцієнтом заломлення, а також для виготовлення кольорових глазурей.

Лекція 15. Властивості елементів IV А підгрупи

План

- 15.1 Загальна характеристика підгрупи
- 15.2 Властивості Карбону та його сполук
- 15.3 Властивості Силіцію та його сполук
- 15.4 Елементи підгрупи Германію
- 15.5 Завдання для самоперевірки

15.1 Загальна характеристика підгрупи

До IV А підгрупи відносяться елементи: Карбон, Силіцій, Германій, Станум, Плюмбум. Загальна електронна формула для валентних електронів ns^2np^2 . За властивостями Карбон та Силіцій відносяться до *неметалічних* елементів, а Германій, Станум, Плюмбум, які об'єднані в підгрупу Германію, до *металічних*.

Основні відомості про *p*-елементи IV групи представлені в табл 15.1.

Назва елемента	Хімічний знак	Валентні електрони	Електро-негативність	Енергія йонізації, еВ	Ступені окиснення	Ковалентний радіус атома, нм
Карбон	C	$2s^2 2p^2$	2,6	11,26	+4,+3,+2	0,077
Силіцій	Si	$3s^2 3p^2$	1,9	8,15	+4,+2	0,227
Германій	Ge	$4s^2 4p^2$	2,0(GeIV)	7,90	+4,+2	0,122
Станум	Sn	$5s^2 5p^2$	2,0(SnIV)	7,34	+4,+2	0,14
Плюмбум	Pb	$6s^2 6p^2$	1,9(PbII) 2,3(PbIV)	7,42	+4,+2	-

Як видно із наведених даних, Карбон суттєво відрізняється від інших *p*-елементів значенням електронегативності та енергії йонізації. Карбон – типовий неметалічний елемент. В ряду C – Si – Sn – Pb неметалічні ознаки елементів послаблюються, металічні посилюються. У зміні властивостей атомів і сполук в цьому ряду проявляється вторинна періодичність.

15.2 Властивості Карбону та його сполук

Поширеність елементу у природі. Біологічна роль. Існує три природні ізотопи Карбону: ^{12}C (атомна частка 98,892%), ^{13}C і ^{14}C . Останній нуклід є радіоактивним; він постійно утворюється на планеті у дуже малій кількості з атомів Нітрогену під дією космічних променів.

На Землі трапляються прості речовини Карбону – графіт, алмаз, а також численні сполуки цього елемента. Атомна частка Карбону у земній корі становить 0,15%. Мінерали цього елемента є різні карбонати; найпоширеніший серед них CaCO_3 – він становить основу вапняку, мармуру, крейди. У земних надрах міститься природний газ, у якому переважає метан CH_4 та нафта – суміш багатьох органічних сполук Карбону. Карбон – найважливіший біоелемент, основа життя на Землі. Дуже багато його сполук міститься в рослинах, тваринах. В організмі людини масова частка Карбону становить 21%. Щоденно з їжею доросла людина отримує приблизно 300 г Карбону.

Фізичні властивості простих речовин. Карбон утворює кілька простих речовин. Для них існує загальна назва – *вуглець*. Найважливішими є графіт і алмаз. Алмаз – безбарвні прозорі кристали, найтвердіша природна речовина, оброблені алмази називаються діамантами. При температурі понад $1000\text{ }^\circ\text{C}$ за відсутності повітря алмаз поступово перетворюється на графіт. Графіт – темно-сіра речовина із слабким металічним блиском, дуже м'яка і електропровідна. При нагріванні не плавиться, а за температури вище $3500\text{ }^\circ\text{C}$ перетворюється на пару. Алмаз і графіт не розчиняються в жодному розчиннику.

Карбін – тверда речовина з надзвичайно довгими молекулами, в яких існує два види атомів Карбону: $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\dots$ і $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\dots$. Це напівпровідник.

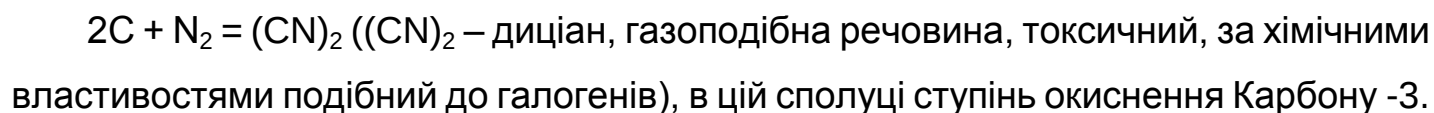
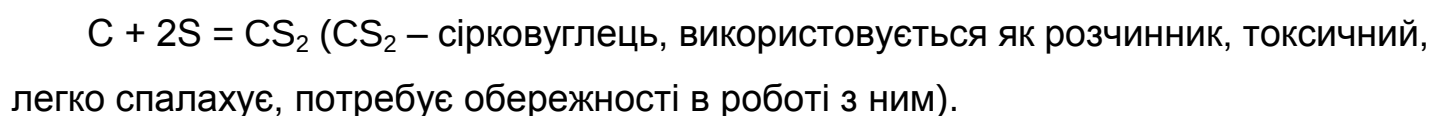
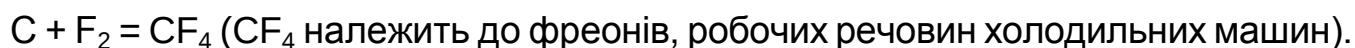
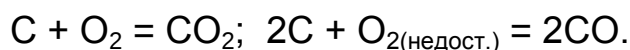
У 1995 р. було відкрито *фулерен*. Молекула цієї речовини складається із 60 атомів Карбону й нагадує футбольний м'яч, зшитий із 20 шестикутників і 12 п'ятикутників. Фулерен, на відміну від інших модифікацій, розчиняється в органічних розчинниках.

Для Карбону характерно утворення ряду аморфних речовин. До аморфних речовин належить вугілля, кокс, сажа. Вони відзначаються високим вмістом

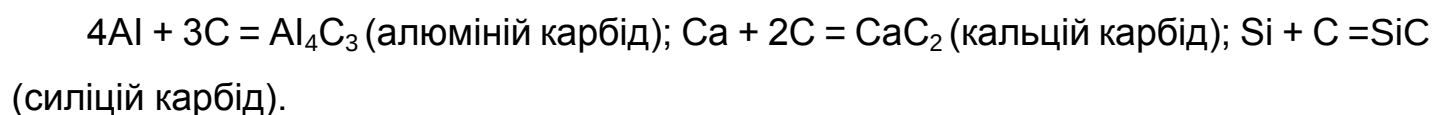
Карбону, який іноді доходить до 100%. Їх спільна назва – амфотерний вуглець – певною мірою умовна, оскільки це не чисті речовини, а суміші.

До аморфних речовин Карбону відноситься і деревне вугілля, яке має адсорбційні властивості. Явище поглинання атомів, молекул, йонів поверхнею твердих речовин називається адсорбцією. Деревне вугілля одержують нагріваючи деревину до високої температури без доступу повітря. Для збільшення кількості пор деревне вугілля обробляють гарячою водяною парою. Отримане в такий спосіб вугілля називають активованим. Його використовують для очищення води, промислових газових викидів, як лікарський засіб при отруєнні.

Хімічні властивості вуглецю. Прості речовини Карбону вступають у хімічні реакції лише при нагріванні. Амфотерний вуглець, особливо деревне вугілля виявляє найбільшу активність, а найменш активним є алмаз. Приклади реакцій:

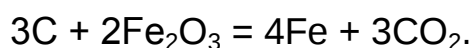


При взаємодії з металами та деякими неметалами утворюються карбіди:

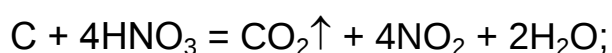


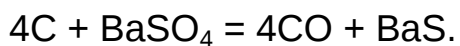
SiC ще називають карборундом. Це дуже тверда, тугоплавка і хімічно інертна сполука. На основі карбідів металів (W, Ti, Ta) виробляють зверхтверді і тугоплавкі сплави.

Практичне значення мають також реакції вуглецю з оксидами металічних елементів (їх використовують у металургії).



Щодо лугів, більшості кислот і солей вуглець хімічно пасивний. Він взаємодіє лише з гарячою концентрованою нітратною кислотою, а при високій температурі – з деякими оксигенвмісними солями:

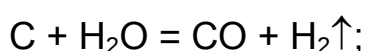
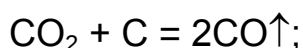




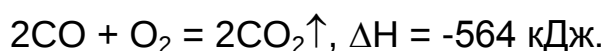
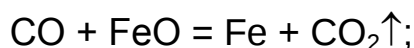
Сполуки Карбону. Сполуки Карбону з Гідрогеном вивчаються в курсі органічної хімії. Оксигенвмісних сполук Карбон утворює дуже багато. До неорганічних оксидів відносять монооксид CO та діоксид CO₂.

Карбон (II) оксид – безбарвний, малорозчинний у воді газ, без запаху, дуже токсичний. Гемоглобін крові, зв'язуючись з CO, втрачає здатність переносити кисень. ГДК для CO 20 мг/м³, смерть настає при концентрації 1 г/м³ CO.

Добування CO. Промислові методи ґрунтуються на реакціях розжареного вугілля з вуглекислим газом чи водяною парою. У лабораторії чадний газ можна добути термічним розкладом мурашиної кислоти в суміші з концентрованою H₂SO₄:



Хімічні властивості CO. Карбон(II) оксид є несолетвірним. Він не реагує з водою, розчинами кислот і лугів. В молекулі CO, як і в ізоелектронній їй молекулі N₂ є потрійний зв'язок (див. хімічний зв'язок). Це обумовлює і подібність у хімічних властивостях. Так, в звичайних умовах карбон(II) оксид досить інертний. При нагріванні проявляє відновні властивості, що широко використовується в металургії. При 700 °С монооксид Карбону горить синім полум'ям, виділяючи велику кількість теплоти:

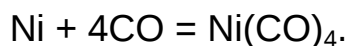
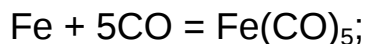


Для карбон(II) оксиду характерні реакції приєднання, які обумовлюються валентною ненасиченістю Карбону:



В результаті реакції 1 утворюється метанол, це один із важливих промислових синтезів, а в результаті реакції 2 утворюється фозген – надзвичайно отруйна сполука.

Молекула CO може виступати і як ліганд в різних комплексах, зокрема, з металами:



Карбон(IV) оксид – безбарвний газ без запаху, з ледь кислуватим запахом, розчинний у воді. З підвищенням тиску розчинність зростає; цим користуються для виготовлення газованих напоїв. За тиску $5 \cdot 10^6$ Па і кімнатній температурі вуглекислий газ перетворюється на безбарвну рідину, а при охолодженні до температури $-78,5^\circ\text{C}$ – на білу кристалічну речовину, так званий „сухий лід”. При підвищенні температури цей лід не плавиться, а перетворюється знову в газ. Це явище називається *сублімація*.

Добування. У промисловості CO_2 добувають обпаленням вапняку, в основі *лабораторного* способу – реакція кальцій карбонату з хлоридною кислотою.

Хімічні властивості. Карбон(IV) оксид належить до кислотних оксидів. При розчиненні у воді незначна кількість CO_2 взаємодіє з водою з утворенням слабкої двоосновної карбонатної кислоти H_2CO_3 ($K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$). Карбонатна кислота утворює два типи солей – карбонати та гідрогенкарбонати. Добре розчинні у воді карбонати Na, K, Rb, Cs, TI^+ і амоній карбонат. У воді ці солі гідролізують. При нагріванні більшості карбонатів розкладається, наприклад:



а карбонати Na, K плавляться без розкладу.

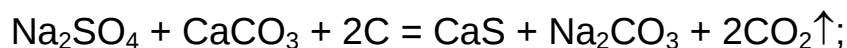
Гідрогенкарбонати розчинні у воді, але добути їх із розчинів випаровуванням води, як правило, не вдається, бо сполуки розкладаються з утворенням середніх солей:



У чистому вигляді існують гідрогенкарбонати Натрію, Калію, амонію. Деякі металічні елементи, яким відповідають слабкі гідроксиди, утворюють основні

карбонати, наприклад $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; для багатьох багатозарядних елементів карбонати невідомі.

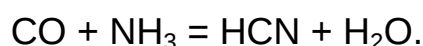
Найбільше застосування серед солей карбонатної кислоти мають натрій карбонат Na_2CO_3 (кальцинована сода) та натрій гідрокарбонат NaHCO_3 (питна сода). Їх добувають за методом Леблана:



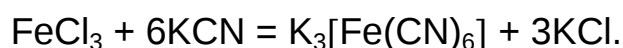
та методом Солове:



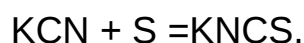
Інші сполуки Карбону. Серед неорганічних сполук Карбону слід згадати ціанистий водень HCN (технічна назва синільна кислота). Це летка рідина, т. кип. 26°C , з запахом мигдалю, одна із самих сильних отрут. HCN одержують за каталітичною реакцією:



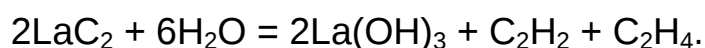
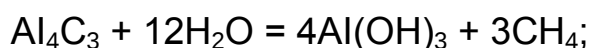
Солі HCN – ціаніди піддаються сильному гідролізу. Йон CN^- входить як ліганд в велике число комплексів d-елементів:



При дії сірки на ціаніди лужних елементів утворюються роданіди – солі роданистої кислоти HNCS :



Велике практичне значення мають карбіди, за які йшла мова на початку лекції. Їх ділять на три групи: солеподібні, карбіди втиснення і ковалентні карбіди. Солеподібні розкладаються водою:



Карбіди втиснення і ковалентні карбіди дуже стійкі.

Застосування. Кам'яне вугілля, нафта, природній газ застосовують як паливо. Крім того, на продуктах їх переробки в значній мірі будується технологія органічних і неорганічних речовин. Величезні кількості коксу потребує металургія. Карбон входить до складу багатьох сплавів, найважливішим із яких є сталь. Графіт

використовують для виготовлення електродів, тиглів, в ядерних реакторах. Графітове волокно, що з'єднане полімером, утворює композиційний матеріал з малою густиною ($\approx 2 \text{ г/см}^3$), який по міцності значно перевищує сталь. Алмази, зокрема штучні, використовують при бурінні гірських порід і обробці твердих матеріалів.

Широке використання знаходить Na_2CO_3 (виробництво алюмінію, одержання скла, миловаріння та ін.), NaHCO_3 (харчова промисловість), CaCO_3 (виробництво скла, цементу).

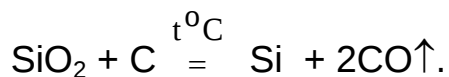
CaC_2 застосовують для одержання ацетилену, із SiC виготовляють нагрівні елементи для високотемпературних печей, із карбідів NbC , TaC , HfC виготовляють вогнетривкі вироби. Карбіди WC і MoC є складовими металоріжучих інструментів.

15.3 Властивості Силіцію та його сполук.

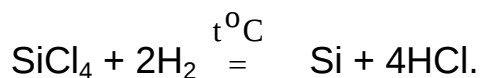
Поширеність елемента у природі. Біологічна роль. Існує три природні ізотопи Силіцію: ^{28}Si , ^{29}Si , і ^{30}Si . Серед них переважає нуклід ^{28}Si (атомна частка 92,21%). Силіцій є найважливішим елементом неживої (мінеральної) природи. Він міститься майже виключно в літосфері. За поширеністю в ній Силіцій посідає друге місце (після Оксигену); його атомна частка 19,6%. Більше половини маси земної кори припадає на силікатні мінерали, загальна назва яких - польові шпати. Це ортоклаз $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$, альбіт $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, каолініт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який є основою глини та ін. Зустрічаються у природі і гідросилікати (азбести); найважливіший з них хризаліт $\text{Mg}_3\text{SiO}_5(\text{OH})_4$. У природі також трапляються силіцій (IV) оксид SiO_2 у вигляді самостійного мінералу (кварцу) і як складова піску, граніту, інших порід. Силіцій (IV) оксид, що містить катіони деяких металічних елементів утворює напівдорогоцінне каміння: яшма, опал, агат, аметисти, сердолік.

У живій природі Силіцію небагато. Елемент накопичується в деяких водоростях, злаках, бамбуку, очереті. Бере участь в обміні речовин: в організмі людини його приблизно 1 г (найбільше - в кістках, волоссі, нігтях).

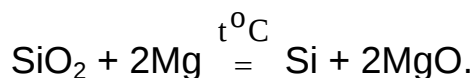
Добування. У промисловості силіцій добувають, здійснюючи взаємодію SiO_2 з коксом за дуже високої температури:



Силіцій високої ступені чистоти одержують за реакцією:



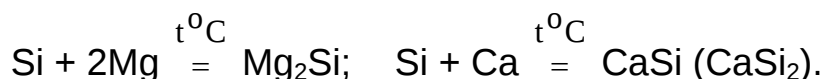
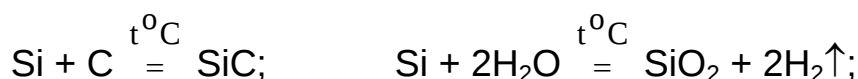
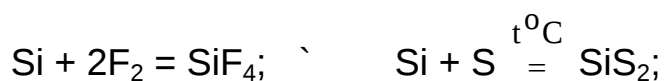
Лабораторний спосіб добування силіцію ґрунтується на реакції чистого кварцового піску з магнієм:



Фізичні властивості силіцію. Елемент Силіцій утворює одну просту речовину, яка має таку саму назву й існує як в аморфному, так і в кристалічному стані. Атомні кристалічні ґратки силіцію подібні до ґраток алмазу.

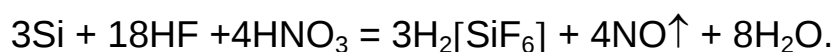
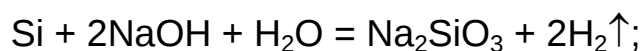
Кристалічний силіцій має темно-сірий колір і металевий блиск, є дуже твердим і крихким; аморфний силіцій - коричневий або темно-сірий порошок. Речовина плавиться при температурі 1420°C , не розчиняється в жодному розчиннику, є напівпровідником.

Хімічні властивості. Силіцій - неметал із невисокою активністю. За звичайних умов він реагує з фтором, при нагріванні - з іншими галогенами, киснем, сіркою, азотом, вуглецем, з активними металами, утворюючи силіциди, водяною парою:

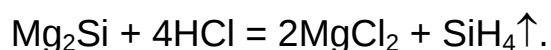


Серед наведених сполук особливий інтерес представляє нітрид силіцію (Si_3N_4) - тверда, стійка сполука, яка взаємодіє тільки з фторидною кислотою та розплавом лугу та силіцій карбїду SiC , або карборунд. Це абразивний матеріал, за твердістю наближається до алмазу, має напівпровідникові властивості.

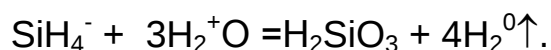
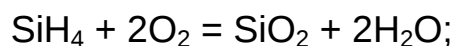
Розчиняється силіцій тільки у фторидній кислоті, у розчинах лугів, суміші HF і HNO_3 :



Сполуки з Гідрогеном. Силіцій із воднем безпосередньо не взаємодіє, проте його сполуки з Гідрогеном відомі: вони мають назву *силани*. Загальна формула силанів $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, n змінюється від 1 до 6. Всі силани мають неприємний запах, токсичні. Їх одержують при взаємодії силіцидів із кислотами-неокисниками:

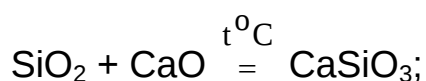
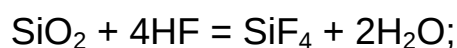


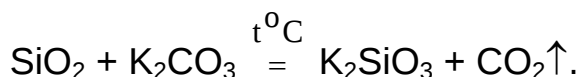
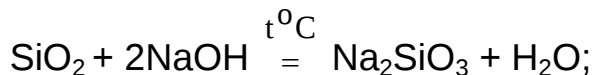
Силани - сильні відновники, спалахують за наявності кисню, розкладаються водою:



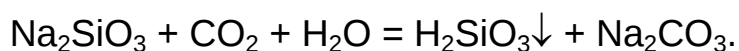
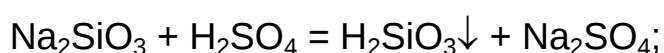
Оксиди Силіцію. Силікатні кислоти. Силікати. Силіцій утворює два оксиди. Нестійкий Силіцій(II) оксид SiO та силіцій (IV) оксид - одну із найпоширеніших у природі сполук. SiO одержують за реакцією: $\text{SiO}_2 + \text{Si} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{SiO}$.

Силіцій(IV) оксид - тугоплавка сполука (т. пл. 1610°C), нерозчинна у воді, відома у кількох модифікаціях. Це кислотний оксид, проте з водою не взаємодіє. Розчиняється у фторидній кислоті, а при нагріванні взаємодіє з основними, амфотерними оксидами, лугами, солями, утвореними леткими кислотними оксидами:





Силіцій утворює ряд оксигенвмісних силікатних кислот. Зокрема метасилікатну H_2SiO_3 , ортосилікатну H_4SiO_4 , дисилікатну $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ тощо. Це тверді безбарвні речовини, нерозчинні у воді. Силікатні кислоти дуже слабкі електроліти і не змінюють забарвлення індикаторів. На прикладі метасилікатної кислоти покажемо одержання:



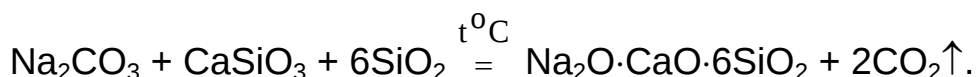
Склад осаду точніше було б виразити формулою $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{nH}_2\text{O}$; в дійсності його склад не відповідає метасилікатній кислоті. Якщо осад висушити, то утворюється аморфна форма SiO_2 , яка називається силікагелем:



Силікагель має високу поглинальну здатність, зокрема до водяної пари; його гранули вкладають в устаткування, прилади, вироби із шкіри, які бояться вологи.

Відомо багато силікатних кислот – силікатів. Серед них є природні і штучні. Це нерозчинні у воді сполуки (за винятком солей лужних елементів), термічно стійкі і тугоплавкі. У ґратках силікатів є тетраедри SiO_4 , які можуть бути у вигляді окремих груп, або зв'язаних атомами Оксигену з утворенням невеликих фрагментів (зокрема циклічних), або у вигляді ланцюгів і шарів. В залежності від такої будови розрізняють ортосилікати, піроксени, амфіболи, слюди тощо. Силікати широко використовують на практиці.

Скло – однорідна суміш (твердий розчин) силікатів Натрію, Кальцію і SiO_2 . Його виробляють, здійснюючи реакцію між содою, вапняком і кварцовим піском при температурі 1400-1500 $^{\circ}\text{C}$:



Склад скла може змінюватись в широких межах, в залежності від цього одержують сорти скла із різними властивостями. Зокрема, заміною CaO на PbO одержують кришталі, а частково заміною CaO на BaO і SiO₂ на B₂O₃ одержують хімічно стійке скло.

Застосування. Чистий силіцій у великих кількостях використовують для одержання різних сплавів. Завдяки напівпровідниковим властивостям особливо чистий силіцій використовують як основу інтегральних схем в мікроелектроніці, в елементах сонячних батарей, у засобах зв'язку, обчислювальній техніці, військовій справі.

Широке використання має кварц (його одержують при охолодженні розплавленого SiO₂). Вироби із кварцевого скла витримують нагрівання до 1200 °C і пропускають ультрафіолетове випромінювання.

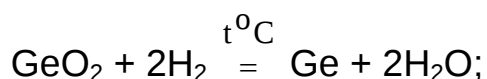
Велике застосування має скло та скляні вироби, скловолокно, а також тканини, що з нього виготовляються. Досить широко використовуються і ситали – частково закристалізовані силікатні скловидні фази, які мають виключно високу механічну і хімічну стійкість.

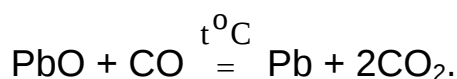
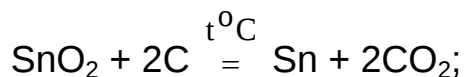
Щорічно в Україні виробляють великі кількості інших силікатних матеріалів – цементу, кераміки, цегли, фаянса та фарфору.

15.4. Елементи підгрупи Германію.

Знаходження в природі. Біологічна роль. Вміст в земній корі цих елементів складає: Ge ~ 10⁻⁴%, Sn - 4·10⁻³%, Pb - 1·10⁻⁴%. Це малопоширені елементи, а Германій ще й розсіяний. Найважливіші мінерали: каситерит SnO₂ та галеніт PbS. Біологічна роль Германію і Стануму до кінця не вивчена. Токсична дія Плюмбуму на організм загальновідома. ГДК робочої зони для Pb становить 001 мг/м³, а ГДК у воді 0,03 мг/л.

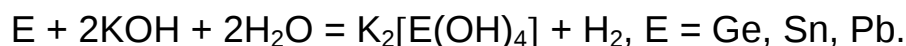
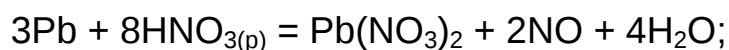
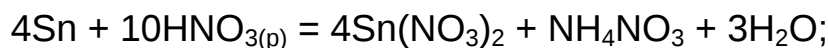
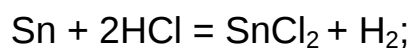
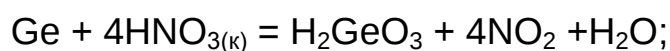
Добування. В основі реакцій одержання вільних металів лежить взаємодія при нагріванні їх оксидів з відновниками:



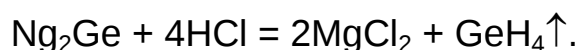


Фізичні властивості. Германій – сріблясто білий метал, напівпровідник. Олово і свинець – м'які, легкоплавкі метали: $t_{\text{пл.}}(\text{Sn}) = 232^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл.}}(\text{Pb}) = 327^{\circ}\text{C}$. Станум існує в трьох модифікаціях: α (сіре, неметалічне олово), β (біле, металічне олово) та γ (крихке олово). Перехід β - в α -олово здійснюється при температурі нижче 13°C . В давнину такий перехід отримав назву “олов'яна чума”.

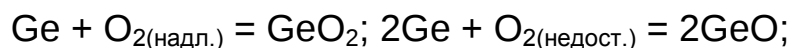
Хімічні властивості. Ці метали мають середню активність і характеризуються таким відношенням до агресивних середовищ: Германій розчиняється в концентрованій HNO_3 , олово – в кислотах окисниках та неокисниках, свинець – в розчинах нітратної кислоти; розчинення свинцю в хлоридній та сульфатній кислоті не відбувається, так як PbCl_2 і PbSO_4 нерозчинні у воді і тримаються на поверхні металу. Метали підгрупи Германію повільно розчиняються у лузі.



Сполуки з Гідрогеном. Елементи утворюють сполуки складу EH_4 , які являють собою газоподібні речовини. PbH_4 виділити в індивідуальному стані не вдається. Сполуки сильні відновники; їх одержують за реакцією:



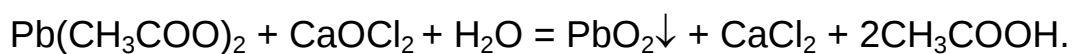
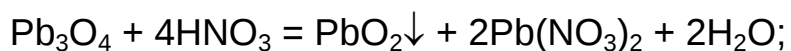
Оксиди та гідроксиди. Елементи утворюють оксиди складу EO_2 і EO , Плюмбум утворює ще й змішаний оксид Pb_3O_4 (сурик). Їх одержують:



Sn – аналогічно;



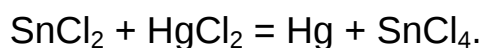
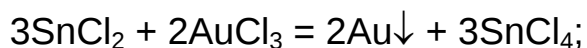
Оксиди складу EO проявляють основні властивості, їм відповідають нерозчинні у воді амфотерні гідроксиди; оксиди складу EO₂ проявляють кислотні властивості. Найбільше застосування має PbO₂. Його одержують за реакціями:



Плюмбум (IV) діоксид – сильний окисник:



Солі. Елементи утворюють галогеніди складу GeHal₄ та SnHal₄ (Hal = F, Cl, Br, J), нестійкий PbCl₄, а також галогеніди, де елементи проявляють ступінь окиснення +2. Розчинні у воді галогеніди гідролізують. Найбільше застосування серед галогенідів має станум(II) хлорид – відомий в неорганічній і органічній хімії відновник:



Відомо багато інших солей цих елементів: наприклад, сульфідів GeS₂, SnS₂ (сусальне золото), SnS, PbS, сульфатів, нітратів, тощо. Якщо необхідно приготувати розчин, що містить йони Pb²⁺, то використовують Pb(NO₃)₂ або Pb(CH₃COO)₂.

Застосування. Германій широко використовується як напівпровідник. Майже половина олова, що видобувається, іде на виготовлення жерсті. Значна кількість олова іде на одержання сплавів.

Свинець іде на виготовлення оболонок електрокабелів, як покриття в хімічних апаратах, для захисту від γ-випромінювання, в свинцевих акумуляторах. Багато сполук Плюмбуму іде на виготовлення мінеральних фарб.

15.5 Завдання для самоперевірки.

1. Дайте загальну характеристику р-елементів IV групи на основі електронної будови їх атомів. Порівняйте властивості першого і останнього елемента та поясніть причину відмінностей.

2. Як одержують оксид карбону (II) в лабораторії та промисловості? Дайте його характеристику. За рахунок чого молекули **CO** утворюють комплексні сполуки з металами?

3. За допомогою яких реакцій можна отримати оксид карбону (IV). Дайте характеристику його фізичних та хімічних властивостей. Яка рівноважна система утворюється при розчиненні **CO₂** у воді і як зміщується рівновага під час нагрівання розчину, додаванні лугу або кислоти?

4. Охарактеризуйте карбонатну кислоту за такими параметрами як стійкість, основність, сила кислоти, можливість утворення кислих солей. Яке середовище мають водні розчини карбонатів лужних металів? Назвіть малорозчинні карбонати.

5. Які із солей карбонатної кислоти мають найбільше практичне значення? Як одержують у промисловості карбонат та гідрогенкарбонат натрію?

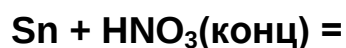
6. Дайте коротку характеристику властивостей ціанистоводневої (синильної) кислоти та ціанідів.

7. Силіцій, його знаходження у природі. Одержання силіцію. Як відноситься силіцій до кислот та лугів.

8. Складіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:



9. Дайте загальну характеристику елементів підгрупи германію з точки зору будови їх атомів. Якій із ступенів окислення +2 чи +4 більш стійкий для Германію, станум та плюмбум? Закінчіть рівняння реакцій:



10. Як змінюється кислотно-основний характер оксидів та гідроксидів елементів підгрупи Германію?

Лекція 16. Загальні властивості металів.

План

16.1 Загальна характеристика металів.

16.2 Метали у природі та їх добування.

16.3 Будова металів.

16.4 Фізичні властивості металів.

16.5 Хімічні властивості металів.

16.6 Метали та сплави в техніці.

16.1. Загальна характеристика металів.

Як відомо, усі хімічні елементи залежно від властивостей простих речовин, які вони утворюють, поділяють на метали та неметали. Така класифікація елементів певною мірою умовна. Наприклад, деякі елементи, що належать до металів – Германий, Стибій, - виявляють окремі властивості, характерні для неметалів, тобто займають проміжне положення між двома групами елементів. З іншого боку, окремі металічні властивості можуть виявляти деякі елементи-неметали, наприклад, Силіцій, Арсен, Телур.

Звичайно до неметалів відносять 22 елементи. Решта елементів належать до металів. У періодичній системі елементів Д.І.Менделєєва неметали і метали займають певні області (табл. 16.1).

Таблиця 16.1. Положення елементів (металів та неметалів) в періодичній системі Д.І.Менделєєва.

H										He
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne	
Na	Hg			Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Se	Ti-Zn	Ca	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Cr-Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La-Lu	Hf-Hg	Te	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	ra	As-Lr	Ku...							

З таблиці видно, що до металів належать: усі s – елементи (за винятком H та He); усі d - і f – елементи; p-елементи III групи (за винятком B); деякі p – елементи IV – VI груп (IV – Ge, Sn, Pb; V – Sb, Bi; VI – Po). Отже, метали займають ліву частину періодичної системи і розміщені під діагоналлю Al–Po.

Вступаючи у хімічні перетворення, атоми металів звичайно віддають свої валентні електрони. Кількісно здатність атома віддавати електрони характеризується енергією йонізації. Про легкість віддавання електронів атомами металів можуть свідчити низькі значення їхньої енергії йонізації порівняно з неметалами (табл.16.2).

Таблиця 16.2. Енергія йонізації атомів деяких елементів $E \rightarrow E^+ + e^-$.

Елемент	Енергія йонізації, еВ	Елементи	Енергія йонізації, еВ
Li	5,39	H	13,60
Na	5,14	O	13,62
Mg	7,65	S	10,36
Fe	7,89	Cl	12,97
Cu	7,73	Ar	15,76

Легкість віддавання електронів зростає із зменшенням числа їх на зовнішньому енергетичному рівні і з віддаленням зовнішнього енергетичного рівня від атомного ядра. В обох випадках це зумовлено збільшенням розміру атома. Більшість атомів металів має 1 – 3 електрони на зовнішньому енергетичному рівні. У деяких металів на зовнішньому рівні атома розміщуються чотири, п'ять і навіть шість електронів, наприклад, Sn...5s²5p², Bi...6s²6p³, Po...6s²6p⁴.

Отже, здатність атомів віддавати електрони і металічність елементів у періодах буде зменшуватись, а в підгрупах – збільшуватись з ростом порядкового номера елемента.

16.2. Метали у природі та їх добування.

Деякі метали (золото, срібло, мідь, ртуть, платина) трапляються у природі у вигляді простих речовин – самородних металів. Більшість же металів входить до складу різних природних сполук, що називаються мінералами. Наприклад, залізо міститься в мінералах магнетиті Fe_3O_4 , гематиті Fe_2O_3 , піриті FeS_2 і т.д.

Мінерали або суміші їх, придатні для промислового добування металів, називаються рудами. Залежно від того, які сполуки металів входять у руду, розрізняють оксидні ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cu}_2\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3$), сульфідні ($\text{MoS}_2, \text{ZnS}, \text{FeS}_2$), фосфатні ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), карбонатні ($\text{FeCO}_3, \text{MgCO}_3$), хлоридні ($\text{MgCl}_2, \text{KCl}, \text{NaCl}$), сульфатні ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), силікатні та інші руди. Рудами звичайно є й суміші самородного металу або його сполуки з різними силікатами. Домішки, що супроводжують метал або його сполуку у руді, називають пустою породою.

Склад природних сполук металів залежить від реакційної здатності металу, загального поширення, хімічної активності та розчинності відповідних його сполук. Деякі метали зустрічаються у природі у вигляді мінералів, які самі по собі мають велике практичне значення і широко застосовуються для різних потреб. Це – хлориди натрію та калію, гіпс, вапняк, каолін, корунд, рубін, пірит тощо. Здебільшого ж багаті на той чи інший метал руди використовуються як вихідні матеріали для виготовлення відповідних металів.

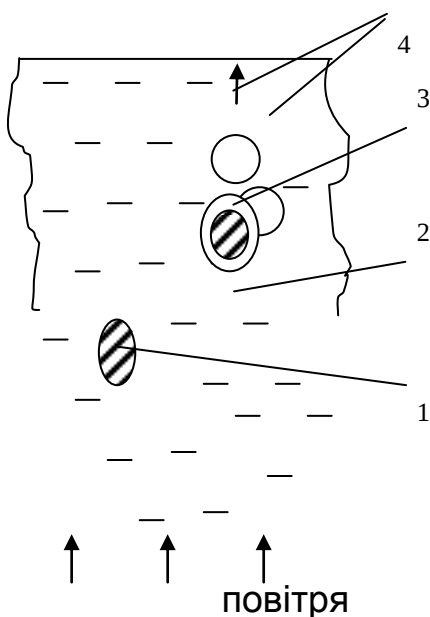
Галузь промисловості, що займається видобутком металів з руд, називається металургією. Для добування металів використовують руди, що містять метал у достатній кількості у вигляді сполук, доступних до хімічних перетворень. При цьому враховується також поширення металів у природі. Так, титан добувають з руд з масовою часткою TiO_2 6 – 30%, а у виробництві вольфраму застосовують руди, що містять 0,14 – 0,5% WO_3 . Металургія охоплює як процеси по добуванню металів, так і підготовку металічних руд до їх переробки на метал (подрібнення, збагачення тощо). При добуванні металів у вільному стані потрібно спочатку очистити їх природні сполуки, а потім здійснити процес відновлення.

Збагачення руд.

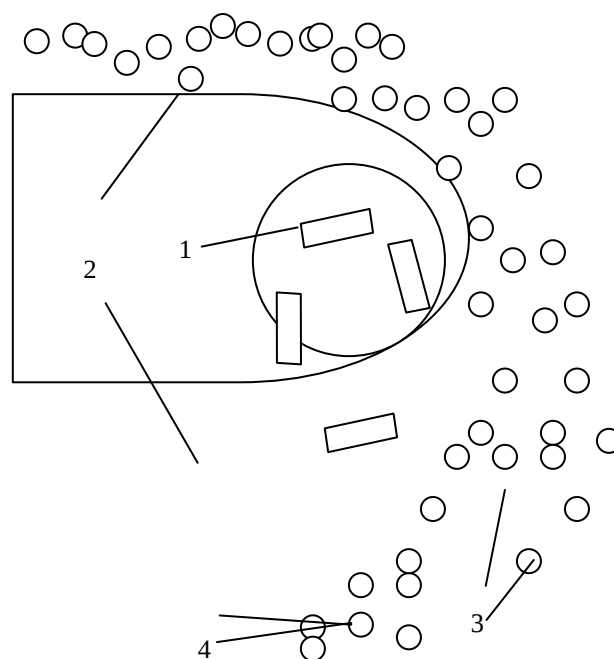
Однією з найважливіших стадій переробки руд є їх збагачення, що полягає у відокремленні пустої породи для підвищення вмісту в руді корисного мінералу. Для збагачення руд користуються такими методами, як флотація, магнітна сепарація, гравітаційна сепарація тощо. Часто використовують комбінацію кількох методів.

Процес флотації базується на різній змочуваності водою часточок пустої породи і корисного мінералу в присутності флотаційних реагентів-спеціальних речовин, які вибірково адсорбуються на поверхні часточок корисного мінералу і не адсорбуються на часточках пустої породи. Внаслідок адсорбції флотаційних реагентів часточки корисного мінералу набувають здатності не змочуватися водою.

Для проведення флотацій подрібнену руду вміщують у флотаційну машину-резервуар з водою, на дні якого є вузькі отвори для нагнітання повітря. В воді розчиняють флотаційний реагент. Бульбашки повітря прикріплюються до часточок мінералу, що не змочуються водою, і піднімають їх на поверхню розчину(мал. 18.1). Часточки ж пустої породи, що добре змочуються, не прилипають до бульбашок повітря і осідають на дно посудини. Збагачену руду знімають з поверхні розчину. Так, зокрема, збагачують сульфідну поліметалічну руду, яка не змочується водою.



Мал.16.1



Мал.16.2

Мал.16.1. Схема збагачення руди методом флотації: 1 - часточка пустої породи; 2 - часточка мінералу; 3 - адсорбований шар флотаційного реагенту; 4 - бульбашки повітря.

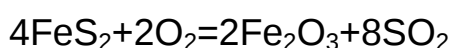
Мал. 16.2. Схема збагачення руди методом магнітної сепарації: 1 - барабан з електромагнітами; 2 - конвеєр; 3 - часточки пустої породи; 4 - часточки збагаченої руди.

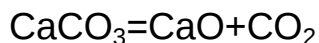
Гравітаційна сепарація ґрунтується на різниці густини корисного мінералу і домішок. При цьому розділення здійснюють за допомогою важких розчинів, які мають проміжну густину. Частинки легкого компонента спливають на поверхню, а важкого – осідають на дно посудини.

Метод магнітної сепарації може бути використаний для збагачення руд, корисний мінерал яких має магнітні властивості, наприклад магнітний залізняк. В цьому випадку на барабан з електромагнітами, що обертається, з допомогою конвеєра(транспортера) подається подрібнена руда. Феромагнітні частини притягуються магнітом і переносяться ним у збірник руди, а пуста порода зсипається з стрічки транспортера в інше місце (мал. 18.2). Для більш ретельного відокремлення пустої породи магнітну сепарацію руди повторюють декілька разів. Для добування благородних металів часто користуються механічним способом відокремлення пустої породи. Так, домішки легких силікатних порід при добуванні золота, платинових металів можна вимити водою, оскільки вони мають значно меншу густину ніж метал. Для більш повного вилучення самородного металу з пустої породи руду обробляють розчинником, який розчиняє метал і не розчиняє пустої породи.

Внаслідок збагачення руд дістають продукт - рудний концентрат.

Метали найчастіше добувають відновленням їхніх оксидів, тому багато сполук металів на стадії переробки руд переводять в оксидний концентрат шляхом випалювання, наприклад:

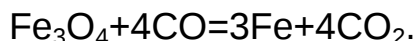
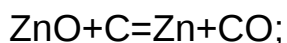




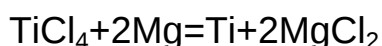
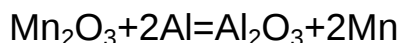
Відновлення металів.

Залежно від активності металу застосовують різні відновники, а через це й різні способи добування металів. Залежно ж від умов, в яких проводять процес, розрізняють пірометалургійні та гідрометалургійні методи.

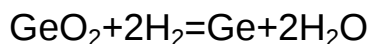
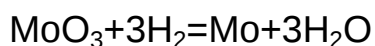
Пірометалургія – це процес добування металів відновленням їхніх сполук при високих температурах. Як відновник у пірометалургії широко застосовують вуглець (у вигляді коксу та інших видів вугілля), або карбон (II) оксид. Такий варіант пірометалургії називається карботермією. За цим способом добувають чорні метали, вісмут, олово, свинець, цинк; наприклад:



Процес відновлення оксидів або галогенідів активними металами (Al, Mg, Na, Ca, Ba) називається металотермією. Цим методом користуються при добуванні титану, цирконію, рідкісноземельних елементів, урану, торію, хрому тощо. Наприклад:

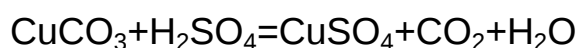
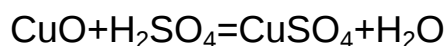


Досить поширений відновник - водень. На його використанні базується метод порошкової металургії. Суть його полягає у відновленні оксидів металів воднем при високій але недостатній для розтоплення температурі. Так добувають порошковатий кобальт, нікель, залізо, молібден, вольфрам, індій, германій та багато інших металів:

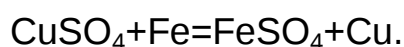


Відновлення часто проводять електролізом розплавів сполук металів. Такий метод отримання металів називають піроелектрометалургійним (добування лужних і лужноземельних металів, алюмінію, титану тощо). Електрохімічні методи застосовують для добування дуже активних металів, які важко, або зовсім не можна добути, використовуючи звичайні відновники.

Гідрометалургія-це добування металів шляхом відновлення їхніх сполук у водних розчинах. При гідрометалургійному добуванні металів перероблену руду(концентрат) обробляють відповідними реагентами для переведення сполуки металу в розчин. Як розчинники використовують воду, кислоти, розчини лугів. З розчину метал можна витіснити іншим металом (метод цементації). Наприклад, при добуванні міді оксидні або карбонатні руди розчиняють у сульфатній кислоті:



і потім мідь витісняють із розчину CuSO_4 залізом:



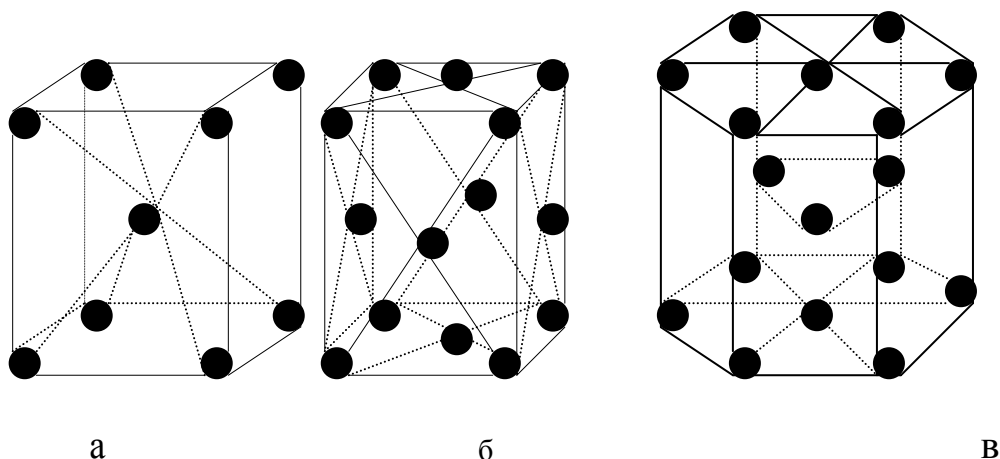
Методом цементації отримують золото, срібло, уран, цинк тощо.

Іншим варіантом гідрометалургійного методу є виділення металів шляхом електролізу водних розчинів їх сполук.

Сучасним науці і техніці, а також багатьом галузям промисловості необхідні метали з малим вмістом домішок. Щоб добути метал високої чистоти, технічний метал піддають додатковій переробці. Існує цілий ряд способів очистки металів: електрорафінування, перегонка металів у вигляді легколетючих сполук з послідовним їх розкладанням, дистиляція, вакуумна плавка, зонна плавка тощо.

16.3. Будова металів.

Більшість металів у твердому стані належать до кристалічних речовин. Для них характерне утворення металічної кристалічної решітки, вузли якої зайняті переважно йонізованими атомами. Частіше всього метали кристалізуються в об'ємноцентрованій кубічній (лужні метали, хром, ванадій, β -титан, α -залізо та інші), гранецентрованій кубічній (алюміній, мідь, срібло, золото, γ -залізо, нікель, платина, паладій тощо) та в гексагональній щільноупакованій (берилій, магній, цинк, кадмій, α -титан та інші) ґратках (мал. 18.3).



Мал.16.3. кристалічні решітки металів:

а - об'ємноцентрована кубічна

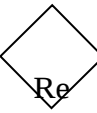
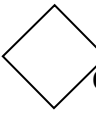
б - гранецентрована кубічна

в - гексагональна щільноупакована

Між кристалічною будовою металів і їх положенням в періодичній системі існує досить чіткий взаємозв'язок (табл. 18.3). Деякі метали можуть існувати в кількох модифікаціях, що відрізняються типом кристалічної структури. Так, у двох алотропних видозмінах, стійких при різних температурах, існують титан, цирконій, скандій, лантан, уран, церій. Хром, кальцій, олово мають три кристалічні модифікації, марганець чотири, а плутоній - шість алотропних видозмін.

Табл.16.3. Залежність між кристалічними ґратками металів та їх положенням у періодичній системі.

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B
Li	Be									
Na	Mg									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag

 Cs	 Ba	 La	 Hf	 Ta	 W	 Re	 Os	 Ir	 Pt	 Au



-об'ємноцентрована кубічна структура



-гранецентрована кубічна структура



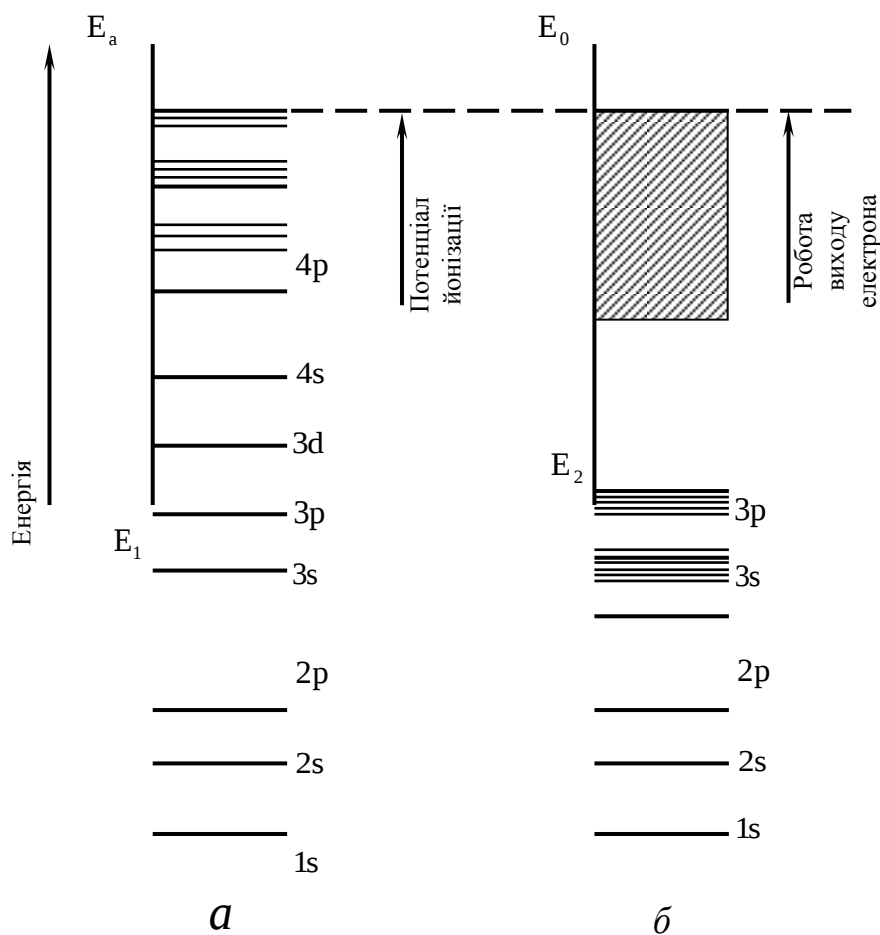
-гексагональна щільноупакована структура



-має три кубічні модифікації

Будовою кристалічної решітки визначаються механічні властивості металів - пластичність, ковкість, твердість, густина тощо.

Розглянемо тепер основи теорії електронної будови металів, яка дістала назву зонної теорії металічного зв'язку. Вона базується на тому, що у кристалі металу валентні електрони перебувають в іншому стані, ніж у вільних атомах. Тоді як у вільному атомі електрони розташовані на невеликій кількості енергетичних рівнів, у кристалі металу такий розподіл можливий лише для глибинних електронів. Кожний верхній енергетичний рівень, який у незбудженому вільному атомі заселений електронами, у компактному металі перетворюється в енергетичну зону. Така зона складається з багатьох дуже близько розташованих один від одного енергетичних рівнів (мал.16.4).



Мал.18.4. Енергетичні рівні натрію:

а - окремий атом;

б - кусок металу.

Слід відмітити, що енергетичні зони належать всьому кристалу, а не відносяться до його окремих атомів. Вся сукупність валентних електронів кристалу розміщується на рівнях його валентної зони.

З мал. 16.4 видно, що відрив електрона у кристалі характеризується роботою виходу ($A = E_0 - E_2$) і має менше значення, ніж потенціал йонізації вільного атома ($i = E_a - E_1$). Отже, розширення енергетичних рівнів, які відповідають валентним електронам у валентну зону обумовлює підвищення рухливості електронів, з чим пов'язані найхарактерніші металічні властивості і насамперед електропровідність.

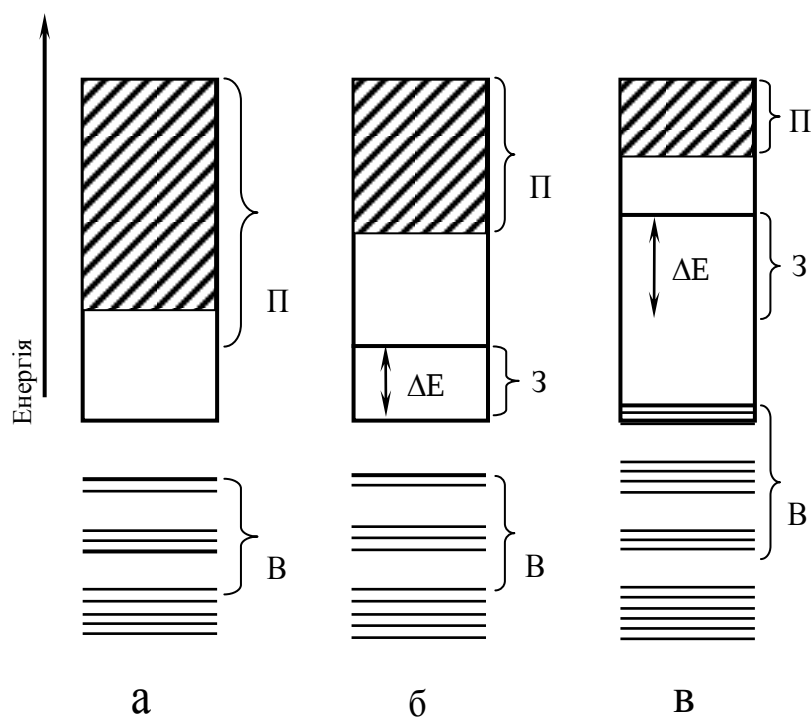
Аналогічна взаємодія відбувається не тільки в кристалах металу, а й між атомами інших твердих речовин. Для любого кристалу можна побудувати валентну зону, утворену валентними атомними орбіталями.

Однак метали відрізняються від всіх інших твердих речовин тим, яким чином їх електрони заповнюють тісно розміщені енергетичні підрівні всередині зони. Метали мають порівняно невелику кількість валентних електронів, і тому їх валентна зона заповнюється лише частково. Оскільки, наприклад, атоми натрію мають всього по одному валентному електрону ($3s^1$), в металічному натрії вони заповнюють лише частину енергетичних рівнів валентної зони. При цьому вільні енергетичні рівні у частково заповненій зоні можуть приймати електрони з попередньо зайнятих рівнів, що й обумовлює рух електронів у кристалі металу. Такі рухливі електрони називаються усупільненими (такими, що ніби належать усім атомам одночасно) або електронним газом. Тому метал можна розглядати як структуру, що складається з йонізованих атомів металу, розміщених у вузлах кристалічної решітки, які утримуються за рахунок усупільнених електронів. Металічний зв'язок є нелокалізованим, тобто таким, що не має певної напрямленості: у ньому беруть участь усі атоми кристалу металу. У багатьох металів між сусідніми атомами виникають також ковалентні зв'язки, тому у кристалі звичайно спостерігається комбінація ковалентного і металічного зв'язків.

Електропровідність металів залежить від тієї кількості електронів, яким відповідають незайняті рівні з низькою енергією. Так, мідь, срібло й золото мають високу електропровідність, оскільки перша енергетична зона в їх кристалах лише на половину заповнена електронами.

На відміну від металів в йонних та ковалентних речовинах валентні зони повністю заповнені електронами. На підрівнях валентної зони розміщується рівно стільки ж електронів, скільки їх може поміститися на валентних орбіталях всіх атомів кристалу. Якщо в ізольованих молекул чи йонів всі валентні орбіталі заповнені електронами, у речовини в твердому стані буде повністю заповнена вся її валентна зона. За таких умов кристал не зможе проводити електричний струм.

Ще однією досить важливою відмінністю металів від інших кристалів є положення зони провідності, що знаходиться за валентною зоною і характеризується більш високою енергією. Зона провідності утворюється із незайнятих електронами енергетичних підрівнів атомів точно так, як валентна зона утворюється із зайнятих валентних підрівнів. В кристалах металів зона провідності перекривається з валентною зоною (мал. 16.5, а). В твердих металах при звичайних температурах валентні електрони розподіляються не лише в межах валентної зони, але й по нижчих рівнях зони провідності. При наявності зовнішньої напруги, прикладеної до кристалу металу, електрони перескакують на більш високі рівні цієї зони, де вони можуть переміщуватися практично вільно, переносячи електричні заряди через весь кристал.



Мал. 16.5. зонна структура енергетичних рівнів електронів в:

а-провідниках (металах) ;

б-напівпровідниках ;

в - діелектриках (ізоляторах).

(В – валентна зона; П – зона провідності; З – заборонена зона).

В йонних та ковалентних кристалах зона провідності утворюється із атомних орбіталей, які мають значно більшу енергію, ніж валентні орбіталі (

вони належать до енергетичного рівня , що є слідуючим за енергією після рівня валентної оболочки), внаслідок чого між валентною зоною та зоною провідності виникає велика заборонена зона ($\Delta E = 5 \div 7 \text{ eV}$) (мал. 16.5, в). Зона провідності виявляється пустою так як теплової енергії недостатньо для її заселення електронами. Разом з тим валентна зона повністю заповнена електронами, що не дає їм можливості переміщатися. Електрони не можуть переміщуватися вздовж кристалу, навіть якщо до нього прикласти високу напругу, тому такі речовини називаються діелектриками (ізоляторами). Зрозуміло, при дуже високих температурах чи занадто високих напругах може настати пробій ізолятора. В таких умовах електрони отримують достатню енергію, щоб перескочити через заборонену зону, і створюють провідність. Однак в цих випадках часто відбувається повна йонізація і руйнування ізолятора.

Зонна структура електронних енергетичних рівнів в напівпровідниках має проміжний характер між описаними вище для провідників (металів) і ізоляторів (йонних та ковалентних твердих речовин). Особливість напівпровідників заключається в тому, що в них порівняно невелика ширина забороненої зони ($\Delta E = 0,1 \div 3 \text{ eV}$) (мал. 16.5, б). Внаслідок цього навіть при незначному підвищенні температури електрони отримують можливість перескакувати через заборонену зону в зону провідності. В деяких випадках перехід електронів в зону провідності здійснюється в результаті поглинання світла, що призводить до появи фотопровідності.

Електропровідність металів мало змінюється в залежності від температури, оскільки збільшення заселеності їх зони провідності компенсується зростаючими при підвищенні температури коливаннями кристалічної решітки, які заважають переміщенню електронів. Найбільшу провідність мають метали за низьких температур. Близько абсолютного нуля деякі із них не створюють опору проходженню струму. В цьому виявляється їх надпровідність.

Крім електропровідності характерний блиск, теплопровідність та інші властивості металів пояснюється наявністю делокалізованих електронів.

Поверхня металів відбиває не тільки видимі, а й невидимі промені і навіть радіохвилі.

16.4. Фізичні властивості металів.

Метали мають ряд загальних властивостей. Усі метали, крім ртуті та францію, за звичайних умов – тверді речовини кристалічної будови. У кристалічному стані вони добре відбивають світло і тому непрозорі, мають характерний металічний блиск. Найкраще відбивають світло індій та срібло, тому їх використовують для виготовлення дзеркал у прожекторах і рефлекторах. Багато металів на повітрі вкриваються плівкою (звичайно оксидною) і втрачають блиск. Більшість металів має білий або сірий колір з різними відтінками, хоча є й винятки. Так, мідь – метал рожево-червоного кольору, золото – жовтого. У порошкоподібному стані більшість металів набувають чорного або темно-сірого кольору (за винятком магнію та алюмінію).

Усі метали добре проводять електричний струм і теплоту. Найкращі провідники електричного струму та теплоти – срібло і мідь. З елементів неметалів лише германій є напівпровідником.

Характерною властивістю металів є також пластичність: здатність легко змінювати форму під дією зовнішніх сил і зберігати одержану форму після припинення цієї дії. Завдяки пластичності метали можна кувати, прокатувати в листи, піддавати штампуванню. Найбільш пластичний метал – золото. З нього можна виготовляти дуже тонку фольгу (до 0,003 мм) і тягнути тонкі нитки.

Густина, температури плавлення, кипіння та твердість металів залежать від їх індивідуальних властивостей (маси атома, заряду ядра, міцності металічного зв'язку) і змінюються в широких межах.

Залежно від густини метали звичайно поділяють на легкі (густина менш як $5000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$): літій, натрій, магній, калій, кальцій, алюміній тощо, та важкі (густина понад $5000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$): цинк, залізо, мідь, свинець, ртуть, золото тощо. Найважчий метал – осмій (густина $22500 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$), а найлегший – літій ($534 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$).

За температурами плавлення розрізняють легкоплавкі ($t_{\text{пл}} < 1000^\circ \text{C}$; ртуть, натрій, магній, олово, свинець, алюміній тощо) та тугоплавкі ($t_{\text{пл}} > 1000^\circ \text{C}$; мідь,

залізо, хром, титан тощо). Найнижчу температуру плавлення має ртуть ($-38,87^{\circ}\text{C}$), найвищу - вольфрам (3410°C).

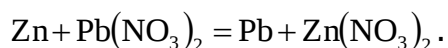
За твердістю метали поділяють на тверді та м'які. Найтвердішими є хром і вольфрам (ріжуть скло), а найм'якішими – натрій, калій, рубідій, цезій, індій (легко ріжуться ножом).

16.5. Хімічні властивості металів.

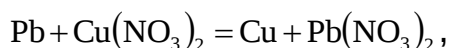
Характерною властивістю металів є їх здатність легко віддавати валентні електрони і перетворюватись на вільні позитивні йони внаслідок низьких значень електронегативностей, які обумовлені невисокими енергіями йонізації атомів і невеликою (часто від'ємною) спорідненістю до електрона. Металам не властиве утворення сполук, у яких вони мають негативний ступінь окиснення. Отже, вільні метали можуть бути лише відновниками.

Значення електронегативностей дають можливість порівняти активність металів у розрідженому газовому середовищі. Частіше ж доводиться працювати з металами на повітрі або в водних розчинах. Більш вдалою характеристикою активності металів у таких умовах є їх стандартні електродні потенціали, які визначають легкість утворення позитивних йонів з нейтральних атомів у присутності води.

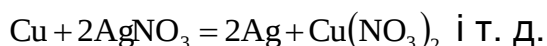
Метали мають різну відновну здатність. Це яскраво проявляється в реакціях взаємного витіснення металів або при взаємодії деяких з них з кислотами-неокисниками. Так цинк витісняє свинець з його солі:



Свинець витісняє мідь з її солей:

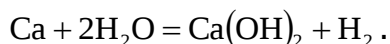


а мідь витісняє срібло:



Здатність одних металів витіснити інші з їх сполук вивчав російський вчений Н. Бекетов (1827-1911). Він розмістив метали у певній послідовності, яка зараз низивається рядом стандартних електродних потенціалів металів. Метали (крім

лужних та лужноземельних) витісняють наступні у ряду з розчинів їх солей. Лужні і лужноземельні метали, занурені в розчин солей інших металів, реагують з водою. Метали, які розташовані в ряду перед воднем, витісняють його з розчинів кислот-неокисників, а ті, що знаходяться в ряду перед алюмінієм, витісняють його з води за звичайної температури:



Метали взаємодіють з неметалами, водою, кислотами, лугами, солями, оксидами, спиртами (табл.16.4).

Табл. 16.4. Хімічні властивості металів.

Реагент	Рівняння реакції	Продукт	Метали,що реагують
Кисень	$2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$ $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$ $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$	Оксид або пероксид	Усі, крім золота, срібла та платинових металів
Галогени	$2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AuCl}_3$ $2\text{Fe} + 3\text{Br}_2 = 2\text{FeBr}_3$	Галогенід	Усі
Сірка	$\text{Pb} + \text{S} = \text{PbS}$ $\text{Ag} + \text{S} = \text{Ag}_2\text{S}$	Сульфід	Усі, крім золота та платинових металів
Азот	$6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$ $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$	Нітрид	Лужні, лужноземельні, магній
Фосфор	$3\text{Cd} + 2\text{P} = \text{Cd}_3\text{P}_2$ $3\text{K} + \text{P} = \text{K}_3\text{P}$	Фосфід	Майже всі
Вуглець	$\text{Ca} + 2\text{C} = \text{CaC}_2$ $3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$	Карбід	Майже всі
Кремні	$\text{V} + 2\text{Si} = \text{VSi}_2$	Силіцид	Майже всі

й	$2\text{Mg} + \text{Si} = \text{Mg}_2\text{Si}$		
Водень	$\text{Ba} + \text{H}_2 = \text{BaH}_2$ $2\text{La} + 3\text{H}_2 = 2\text{LaH}_3$	Гідрид	Активні метали
Вода	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$	Гідроксид (луг) і водень	Лужні, лужноземельні, магній
Кислот и- неокис ники:	$\text{Zn} + \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{розб})} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$	Сіль і водень	Всі, що стоять в ряду електродних потенціалів до водню
$\text{HNO}_{3(\text{конц})}$	$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu(NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Сіль, оксид нітрогену і вода	Усі, крім заліза, хрому, алюмінію, золота, платинових металів
$\text{HNO}_{3(\text{розб})}$	$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu(NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Mg} + 10\text{HNO}_3 = 4\text{Mg(NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	Сіль, оксид нітрогену і вода	Усі, крім золота та платинових металів
$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$	$\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Mg} + \text{SH}_2\text{SO}_4 = 4\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	Сіль, диоксид сульфуру (сірка, сірководе нь) і вода	Усі, крім заліза, хрому, алюмінію, золота, платинових металів
Луг и	$\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4] + \text{H}_2$	Сіль і водень	Здатні утворювати амфотерні

			сполуки
Со лі	$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ $\text{Cu} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}$	Сіль і метал	Усі, що знаходяться в ряду електродних потенціалів до металу солі
Ок сиди металів	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Mn}$ $\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{Ca} = 2\text{V} + 5\text{CaO}$ $\text{TiO}_2 + 4\text{Na} = \text{Ti} + 2\text{Na}_2\text{O}$	Метал і оксид	Активні метали (алюміній, магній, натрій і т.д.)
Амі ак	$2\text{Na} + 2\text{NH}_3 = 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$ $\text{Ca} + \text{NH}_3 = \text{CaNH} + \text{H}_2$	Амід (нітрид) і водень	Лужні, лужноземельні, магній, алюміній
Сп ирти	$2\text{K} + 2\text{CH}_3\text{OH} = 2\text{CH}_3\text{OK} + \text{H}_2$	Алкоголя т і водень	Лужні, лужноземельні.

16.6. Метали та сплави в техніці.

У промисловості переважно використовують не чисті метали, а металічні сплави. Сплавами називають системи, що складаються з двох і більше металів, а також металів і неметалів чи складних речовин. Широке застосування сплавів зумовлене тим, що вони можуть мати такі корисні властивості, яких не мають чисті метали. Так, наприклад, сплав, що складається з 99% міді та 1% берилію, твердіший за мідь у 7 разів; з 50,1% вісмуту, 24,9% свинцю, 14,2% олова і 10,8% кадмію має температуру плавлення $65,6^\circ\text{C}$, хоча $t_{\text{пл}}$ вісмуту становить $271,3^\circ\text{C}$, свинцю – $327,4$, олова – 231 , кадмію – $320,9^\circ\text{C}$. Сплав золота із сріблом характеризується значною твердістю, в той час як самі ці метали порівняно м'які. Відомо, що цинк, мідь і алюміній за звичайних умов не взаємодіють з водою, але сплав, який містить 50% міді, 45% алюмінію та 5% цинку, за таких умов реагує з водою з витісненням водню.

Хімічний зв'язок у сплавах металічний. Тому вони мають металічний блиск, високу теплову і електричну провідність та інші властивості металів.

Сплави добувають змішуванням металів у розплавленому стані, вони тверднуть при наступному охолодженні. При цьому можливі такі типові випадки:

1. Розплавлені метали змішуються між собою в будь-яких співвідношеннях, необмежено розчиняючись один в одному. Це характерно для металів, які кристалізуються в однотипних решітках і мають близькі за розмірами атоми (Na – K, Cu – Ag, Ag – Au, Ni – Pd, Sb – Bi, Ni – Fe, Fe – Al і т. д.). При охолодженні таких розплавів утворюються тверді розчини, які мають в значній мірі упорядковану кристалічну решітку, чим зумовлюється їх повна однорідність. Порівняно з чистими металами тверді розчини характеризуються більш високою твердістю, міцністю і добре проводять тепло і електричний струм.

2. Розплавлені метали змішуються між собою в будь-яких співвідношеннях, але при охолодженні твердий розчин не утворюється. В цих сплавах температура плавлення одного чистого металу понижується із-за присутності іншого металу, подібно тому, як температура замерзання води понижується внаслідок наявності в ній розчиненої речовини. Це призводить до утворення в сплаві двох твердих фаз, тобто, при твердненні таких сплавів утворюється маса, що складається з найдрібніших кристаликів кожного з металів. Це характерно для сплавів Bi – Cd, Ag – Pb, Pb – Sn та ін.

3. Розплавлені метали при змішуванні взаємодіють один з одним, утворюючи хімічні сполуки – інтерметаліди. Здатність до утворення інтерметалічних сполук виявляється у пар металів, які в значній мірі відрізняються електронегативністю та хімічними властивостями (CuZn, Cu₅Zn₈, CuZn₃, Cu₃Al, Ag₃Al, Na₂Pb₅, Na₂Pb, Na₄Pb та ін.).

Великий вклад у розвиток досліджень металічних сплавів вніс академік Н. С. Курнаков (1860-1941). Він розробив метод фізико-хімічного аналізу сплавів, який дав можливість встановити зв'язок між складом і властивостями багатьох сплавів та добути сплави з наперед заданими властивостями.

Сплави бувають тверді та м'які, туго- та легкоплавкі, стійкі до дії кислот і лугів та інші.

Чавун – сплав на основі заліза, який містить більше 1,7% вуглецю, марганець, кремній, фосфор та інші. Чавун значно твердіший за залізо. Використовується для виготовлення масивних деталей різних машин і є сировиною для отримання сталей.

Сталь – сплав на основі заліза, який містить менше 1,7% вуглецю, хром, марганець, кремній, нікель і так звані легуючі добавки, що надають сталі твердість, жаростійкість, хімічну стійкість та інші цінні якості. Сталь є основним матеріалом в машинобудуванні, будівництві і багатьох інших галузях народного господарства.

Латунь – сплав на основі міді, який містить від 10 до 50% цинку. Латунь широко використовується в моторобудуванні.

Бронза – сплав на основі міді, який містить до 20% олова. Бронза добре піддається литтю. Її використовують в машинобудуванні (підшипники, поршневі кільця, клапани, різноманітна арматура) та для художнього лиття.

Константан – сплав, який містить близько 60% міді, 39-40% нікелю та 1-2% марганцю.

Мельхіор – містить біля 80% міді і біля 20% нікелю.

Ніхром – сплав, який містить близько 60% нікелю, 14-18% заліза і близько 18% хрому. Він характеризується високим електричним опором і використовується в виробництві нагрівних приладів.

Хромель – містить близько 90% нікелю і близько 10% хрому.

Алюмель – містить біля 95% нікелю, 1,8-2,5% алюмінію, 1,8-2,2% марганцю і 0,85-1,15% кремнію. Хромель та алюмель широко використовуються при виробництві термовимірювальної апаратури.

Бабіти – сплави, які містять близько 65% свинцю, 15-17% олова, 15-17% сурми, близько 2% міді. Використовується для виготовлення підшипників.

Дюралюміній – сплав на алюмінієвій основі, який містить 3-5% міді, біля 1% магнію та стільки ж нікелю і марганцю. Має хороші механічні властивості і використовується в літако- та машинобудуванні.

Силумін – містить 86-88% алюмінію і 12-14% кремнію. Має добрі механічні властивості і використовується для виготовлення різних деталей, які не втрачають міцності до температури 300 °C .

У світі для потреб техніки виробляється 75 металів і близько 1500 різних сплавів.