

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«НАЦІОНАЛЬНИЙ ГІРНИЧИЙ УНІВЕРСИТЕТ»



Хімія

Навчальний посібник

**Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник**

Дніпропетровськ
НГУ
2014

УДК 54 (075.8)
ББК 24.1я73
Х46

Рекомендовано до друку Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів напряму підготовки 6.050301 Гірництво (протокол № 1/11-1217 від 29.01.2014).

Рецензенти:

Ф.О. Чмиленко, д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії (Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара);

І.Ю. Лев, д-р техн. наук, професор кафедри загальної та органічної хімії (Національна металургійна академія України);

О.В. Штеменко, д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»).

Автори: П.О. Єгоров (вступ, розд. 5, 11, 17), В.Д. Мешко (розд. 2, 4, 13, 17), О.Б. Нетяга (розд. 1, 10, 15, 17), О.Ю. Светкіна (розд. 5, 9, 12, 17), Г.В. Тарасова (розд. 3, 8, 14, 17), О.І. Темченко (розд. 6, 7, 16, 17).

Хімія : навч. посіб. / П.О. Єгоров, В.Д. Мешко, О.Б. Нетяга та ін.; М-во Х46 освіти і науки України; Нац. гірн. ун-т. – Д. : НГУ, 2014. – 263 с.

ISBN 978–966–350–505–3

Викладено основи атомно-молекулярної теорії, будови атомів, періодичного закону і періодичної системи Д.І. Менделєєва та хімічного зв'язку. Наведено застосування теорії енергетики хімічних реакцій, відомості з хімічної кінетики та рівноваги, основні характеристики розчинів неелектролітів та електролітів, гідролізу солей, електрохімії. Містить відомості про властивості елементів та їх сполук за групами періодичної системи Д.І. Менделєєва, хімічні джерела струму.

Використано сучасну українську номенклатуру неорганічних сполук, яка наближена до міжнародної номенклатури IUPAC.

Для студентів різних форм навчання нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

УДК 54 (075.8)
ББК 24.1я73

© П.О. Єгоров, В.Д. Мешко, О.Б. Нетяга,
О.Ю. Светкіна, Г.В. Тарасова, О.І. Темченко, 2014
ISBN 978–966–350–505–3 © ДВНЗ «Національний гірничий університет», 2014

ЗМІСТ

Передмова.....	7
1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНА ТЕОРІЯ	9
1.1. Основні поняття.....	9
1.2. Основні закони хімії.....	13
2. БУДОВА АТОМА	19
2.1. Ранні уявлення про будову атома.....	19
2.2. Будова атома за Бором.....	20
2.3. Сучасна теорія будови атома.....	22
2.4. Квантові числа.....	23
2.5. Будова електронних оболонок атомів.....	26
3. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА	31
3.1. Відкриття періодичного закону Д. І. Менделєєва.....	31
3.2. Сучасні уявлення про будову атома і періодичний закон.....	32
3.3. Структура періодичної системи Д.І. Менделєєва.....	32
3.4. Енергія іонізації атомів.....	33
3.5. Спорідненість атомів з електроном	34
3.6. Електронегативність атомів.....	35
4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК	37
4.1. Загальні уявлення про хімічний зв'язок.....	37
4.2. Іонний зв'язок.....	38
4.3. Ковалентний зв'язок.....	39
4.3.1. Теорія Льюїса.....	39
4.3.2. Метод валентних зв'язків.....	41
4.3.3. Валентність при ковалентному типі зв'язку.....	43
4.3.4. Просторова будова молекул.....	44
4.3.5. Гібридизація електронних хмар.....	45
4.3.6. Перекривання електронних хмар при кратних зв'язках.....	46
4.3.7. Теорія молекулярних орбіталей.....	47
4.3.8. Сучасна теорія хімічного зв'язку.....	48
4.4. Донорно-акцепторний зв'язок.....	49
4.5. Водневий зв'язок.....	50
4.6. Основні кількісні характеристики хімічного зв'язку.....	52
4.7. Типи взаємодії між молекулами.....	53
4.8. Типи хімічного зв'язку між частинками в кристалах.....	55
5. ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	57
5.1. Основні поняття і визначення в термодинаміці.....	57
5.2. Термохімія. Термохімічні закони.....	61
5.3. Ентропія, енергія Гіббса та направленість процесів.....	64
6. ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА РІВНОВАГА	71
6.1. Хімічна кінетика.....	71
6.2. Хімічна рівновага.....	73

6.3. Принцип Ле Шательє.....	74
7. ОСНОВНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗЧИНІВ	81
7.1. Загальні поняття про розчини. Дисперсні системи.....	81
7.2. Класифікація дисперсних систем.....	81
7.3. Хімічна теорія розчинів Д.І. Менделєєва.....	82
7.4. Класифікація істинних розчинів.....	82
7.5. Розчинність речовин.....	83
7.6. Концентрація розчинів.....	84
7.7. Змінення ентальпії при розчиненні.....	84
8. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ	90
8.1. Тиск пари розчинів. Перший закон Рауля.....	90
8.2. Другий закон Рауля.....	91
8.2.1. Зниження температури замерзання розчинів.....	91
8.2.2. Підвищення температури кипіння розчинів.....	92
8.3. Осмотичний тиск.....	93
9. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	98
9.1. Особливості води як розчинника.....	98
9.2. Відхилення від законів Вант-Гоффа та Рауля у розчинах електролітів.....	98
9.3. Теорія електролітичної дисоціації.....	99
9.4. Ступінь дисоціації електролітів.....	101
9.5. Сильні та слабкі електроліти.....	102
9.6. Константа дисоціації слабого електроліту. Ступінчаста дисоціація... ..	103
9.7. Закон розведення слабких електролітів.....	104
9.8. Стан сильних електролітів у розчині.....	105
9.9. Іонні реакції та рівновага.....	106
10. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	112
10.1. Електролітична дисоціація води.....	112
10.2. Іонний добуток води.....	112
10.3. Водневий показник.....	114
10.4. Буферні розчини.....	114
10.5. Хімічні індикатори.....	115
10.6. Гідроліз солей.....	116
11. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ	122
11.1. Ступінь окиснення елементів	122
11.2. Поняття про окисно-відновні реакції	123
11.2.1. Метод електронного балансу.....	124
11.2.2. Окремі випадки складання рівнянь окисно-відновних реакцій.....	126
11.3. Окисники і відновники.....	127
11.3.1. Відновники.....	127
11.3.2. Окисники.....	127
11.3.3. Елементи, що виявляють окисні й відновні властивості.....	128
11.3.4. Окисні властивості кислот.....	128

12. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ	131
12.1. Основні поняття	131
12.2. Схема роботи гальванічного елемента.....	132
12.3. Механізм виникнення електродних потенціалів.....	133
12.4. Стандартний електродний потенціал.....	135
13. ЕЛЕКТРОЛІЗ	141
13.1. Загальні поняття про електроліз.....	141
13.2. Послідовність електродних процесів.....	142
13.2.1. Електроліз розплавів електролітів.....	142
13.2.2. Електроліз водних розчинів електролітів.....	142
13.3. Закони електролізу	146
13.4. Практичне застосування електролізу.....	147
14. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ	151
14.1. Гальванічні первинні елементи.....	151
14.2. Акумулятори.....	152
14.2.1. Свинцевий акумулятор.....	153
14.2.2. Залізонікелевий лужний акумулятор.....	154
14.3. Паливні елементи та електрохімічні генератори.....	155
14.3.1. Киснево-водневий паливний елемент.....	155
14.3.2. Електрохімічні генератори.....	156
15. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ	157
15.1. Хімічна корозія	157
15.2. Електрохімічна корозія.....	158
15.3. Корозія сталі у вологому повітрі.....	159
15.4. Види корозії.....	160
15.5. Фактори, що впливають на швидкість корозії.....	161
15.6. Методи захисту металу від корозії.....	162
15.6.1. Захисні покриття.....	162
15.6.2. Зміна складу металу.....	163
15.6.3. Зміна складу середовища	163
15.6.4. Електрохімічний захист	164
16. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ	168
16.1. Метали.....	168
16.2. Фізичні властивості металів.....	168
16.3. Хімічні властивості металів.....	169
16.3.1. Відновна здатність.....	169
16.3.2. Взаємодія металів з кислотами.....	169
16.3.3. Взаємодія металів з водою.....	170
16.3.4. Взаємодія металів з лугами.....	170
16.3.5. Оксиди і гідроксиди металів.....	170
16.4. Форми знаходження металів у природі.....	171
16.5. Отримання металів	171

17. ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ	174
17.1. Елементи першої групи	174
17.1.1. Гідроген.....	174
17.1.2. Лужні метали.....	178
17.1.3. Метали підгрупи Купруму.....	180
17.2. Елементи другої групи	183
17.2.1. Загальна характеристика елементів.....	183
17.2.2. Елементи головної підгрупи.....	184
17.2.3. Метали підгрупи Цинку.....	189
17.3. Елементи третьої групи	193
17.3.1. Загальна характеристика елементів.....	193
17.3.2. Бор.....	194
17.3.3. Алюміній.....	196
17.4. Елементи четвертої групи	199
17.4.1. Загальна характеристика елементів.....	199
17.4.2. Карбон.....	200
17.4.3. Силіцій.....	202
17.4.4. Метали підгрупи Германію.....	205
17.5. Елементи п'ятої групи	208
17.5.1. Загальна характеристика елементів.....	208
17.5.2. Нітроген. Властивості азоту.....	209
17.5.3. Фосфор.....	213
17.5.4. Підгрупа Арсену.....	216
17.6. Елементи шостої групи	219
17.6.1. Загальна характеристика елементів.....	219
17.6.2. Оксиген.....	220
17.6.3. Сульфур.....	222
17.6.4. Метали підгрупи Хрому.....	224
17.7. Елементи сьомої групи	228
17.7.1. Загальна характеристика елементів.....	228
17.7.2. Хлор.....	229
17.7.3. Метали підгрупи Мангану	232
17.8. Елементи восьмої групи	238
17.8.1. Загальна характеристика елементів.....	238
17.8.2. Благородні гази.....	239
17.8.3. Родина Феруму.....	241
17.8.4. Родина платинових металів.....	246
Список літератури.....	251
Додатки.....	252
Предметний покажчик.....	256

ПЕРЕДМОВА

Хімія – складова цілісного уявлення про можливості сучасних наукових методів пізнання, процеси та явища, що відбуваються у неживій природі. Таким чином, це наука, яка вивчає речовини і процеси їх перетворення, що супроводжуються зміною складу й будови. Мова хімії – формули речовин і рівняння хімічних реакцій.

Основна задача курсу хімії – формування у студентів комплексу хімічних знань про речовину, її структуру, перетворення, можливі галузі використання; розвиток навичок хімічного мислення та уміння використовувати досягнення спеціальних дисциплін у майбутній професійній діяльності. Як фундаментальна наука хімія тісно пов'язана практично з будь-яким проявом наших контактів з матеріальним світом, вона є невід'ємною частиною людської культури. В останні роки стає більш очевидним, що споживання хімічних речовин, а особливо величезна кількість неконтрольованих викидів, що супроводжує це споживання, призводить до глибоких та небезпечних змін у навколишньому середовищі. Тому опанування хімічними законами перетворення речовин допоможе уникнути негативного впливу на природу.

Майбутні виробничі функції фахівця з технічних спеціальностей пов'язані з методами теоретичного та експериментального дослідження хімічних властивостей речовин, енергетикою хімічних процесів, кінетикою й рівновагою, розчинами, електрохімічними процесами, елементами охорони навколишнього середовища тощо. Сучасний фахівець повинен уміти розраховувати технологічний виробничий процес із застосуванням необхідних матеріалів, при цьому прогнозування властивостей матеріалів цілком залежить від їх взаємодії, тобто від хімічних якостей. Оволодіння хімічними методами й уміння ними користуватися підвищують кваліфікацію будь-якого спеціаліста, роблять його творчою особистістю, збагачують ідеями.

Обсяг наших знань зростає з величезною швидкістю, тому автори багатьох підручників у всьому світі прагнуть вставити в них хоч би основні теми, проте часто з'являються підручники об'ємом близько 1000 сторінок. У таких підручниках студентам дуже важко швидко орієнтуватись і ще важче – навчатися по них. Отже, ґрунтуючись на досвіді кафедри хімії НГУ, ми вирішили написати відносно невелику за обсягом книгу, користуючись якою студенти можуть з мінімальними витратами часу вивчити найбільш важливі поняття хімії.

Навчальний посібник написано так, щоб надати студентам вищих навчальних закладів нехімічного профілю об'єктивне уявлення про сучасну загальну хімію.

Загальнотеоретичну базу посібника складають основні поняття та закони хімії, електронна будова атома, природа хімічного зв'язку, термодинамічні та кінетичні закономірності перебігу хімічних процесів, теорія розчинів неелектролітів та електролітів тощо. Посібник також містить спеціальні питання з хімії, які вивчаються відповідно до профілю спеціальності: хімічні

джерела струму, властивості металів, елементів та їх сполук за групами періодичної системи Д.І. Менделєєва.

Структура посібника й методика викладання навчального матеріалу відповідають умовам денної та заочно-дистанційної формам навчання студентів і спрямовані на самостійне вивчення дисципліни.

Основний матеріал розбито на 17 розділів відповідно до навчальної програми з курсу хімії. Кожна тема починається вступом з метою нагадати основні закони й вихідні формули, необхідні для розрахунків. Теоретичний матеріал подано у стислому й чіткому вигляді, розглянуто найбільш характерні приклади виконання типових задач за кожною темою. Наприкінці розділів наведені питання та завдання для самоперевірки, а також задачі для самостійного розв'язування. Це, за думкою авторів, сприятиме кращому засвоєнню теоретичних основ загальної хімії.

Якщо ж у читача виникне потреба поновити будь-який уже відомий термін з прочитаного раніше розділу, йому варто скористатися для пошуку в тексті предметним покажчиком, розміщеним у кінці видання.

Мета навчального посібника – надати допомогу студентам з недостатньою хімічною підготовкою в самостійній роботі при вивченні курсу «Хімія», оволодінні науково-теоретичними та практичними знаннями, що допоможе сформувати комплекс хімічних знань про речовину, її структуру, перетворення, розвиток навичок хімічного мислення та уміння використовувати досягнення спеціальних дисциплін у майбутній професійній діяльності.

Посібник розраховано на студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів III – IV рівнів акредитації.

1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНА ТЕОРІЯ

Розглянуто основні поняття, такі як атом, молекула, моль, еквівалент тощо, а також стехіометричні закони, які є підґрунтям сучасної хімії.

1.1. Основні поняття

Усі речовини складаються з атомів хімічних елементів. Наприклад, складовими частинами води H_2O є елементи Гідроген і Оксиген.

Хімічний елемент – вид атомів, що характеризується однаковим зарядом ядра.

Атом – найменша частинка хімічного елемента, яка зберігає його властивості.

Маси окремих атомів елементів періодичної системи знаходяться в межах величин 10^{-22} – 10^{-24} г. Напевно, масу атома доцільніше виражати у вигляді відносної величини в атомних одиницях маси (а. о. м.). **Атомна одиниця маси** – дуже мала величина, що дорівнює 1/12 маси атома ізотопу Карбону ^{12}C .

В 12 г Карбону ^{12}C міститься точно $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів, відповідно

$$m_{\text{а.о.м}} = \frac{12}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1}{12} = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г/а.о.м.}$$

З розрахунку виходить, що в одному грамі міститься число Авогадро атомних одиниць маси.

Відносна атомна маса елемента (A_r) – це відношення маси атома даного елемента (m_a) до маси 1 а. о. м. ($m_{\text{а.о.м.}}$):

$$A_r = \frac{m_a}{m_{\text{а.о.м.}}}$$

Відносна атомна маса виражається в а. о. м. , відповідно маса атома – в грамах:

$$m_a = A_r m_{\text{а.о.м.}}$$

У періодичній системі наведені відносні атомні маси елементів:

$$A_r(\text{Fe}) = 55,84 \text{ а.о.м.}; A_r(\text{N}) = 14 \text{ а.о.м.}$$

Наприклад, визначимо масу 5 атомів кальцію в атомних одиницях маси та в грамах. Знаходимо у періодичній системі відносну атомну масу кальцію ($m_a(\text{Ca})$), яка дорівнює 40 а.о.м. Масу кальцію в а.о.м. визначаємо за формулою:

$$m(\text{Ca}) = m_a(\text{Ca}) N,$$

де N – кількість атомів кальцію.

$$m(\text{Ca}) = 40 \cdot 5 = 200 \text{ а.о.м.}$$

Оскільки маса однієї атомної одиниці маси дорівнює $1,67 \cdot 10^{-24}$ г, масу $m(\text{Ca})$ в грамах визначаємо так:

$$m(\text{Ca}) = 200 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} = 3,34 \cdot 10^{-22} \text{ г.}$$

Молекула – найменша частинка простої або складної речовини, яка здатна існувати самостійно і зберігати хімічні властивості цієї речовини.

Проста речовина – одна з форм існування хімічного елемента, молекула якої складається з атомів одного елемента.

Простих речовин у природі більше, ніж хімічних елементів, оскільки атоми одного і того ж елемента можуть утворювати кілька простих речовин. Це явище називається **алотропією**. Наприклад, елемент Оксиген утворює дві прості речовини – звичайний кисень O_2 та озон O_3 .

Складні речовини утворюються з атомів різних елементів. Наприклад, молекула калій нітрату KNO_3 складається з атомів Калію, Нітрогену й Оксигену.

Відносною молекулярною масою хімічної сполуки (M_r) є відношення маси однієї молекули даної сполуки m_M в грамах до маси 1 а.о.м :

$$M_r = \frac{m_M}{m_{\text{а.о.м.}}} .$$

Відносна молекулярна маса виражається в а.о.м., відповідно маса молекули – у грамах. Відносна молекулярна маса речовини дорівнює сумі відносних атомних мас елементів, які входять до її складу. Таким чином, для сульфатної кислоти

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ а.о.м.}$$

Відповідно маса молекули в грамах (m_M) буде:

$$m_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{\text{а.о.м.}} = 98 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} = 1,64 \cdot 10^{-22} \text{ г.}$$

Символ M_r , запропонований Міжнародною спілкою теоретичної та прикладної хімії (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry), свідчить про відносний характер молекулярної маси (r – relative – відносний).

У системі СІ за одиницю кількості речовини прийнято моль.

Моль – це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, іонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 12 г ізотопу Карбону ^{12}C .

Число структурних одиниць, що міститься в одному молі будь-якої речовини, називається сталою Авогадро (N_A) і дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ структурних одиниць/моль.

Маса одного моля речовини називається молярною масою (M) і виражається в г/моль.

Молярна маса чисельно дорівнює відносній атомній або молекулярній масі.

Так, молярна маса сульфатної кислоти дорівнює 98 г/моль, оскільки відносна молекулярна маса H_2SO_4 складає 98 а.о.м.

Для проведення розрахунків часто необхідно знати масу декількох молей або, навпаки, знайти кількість речовини, яка міститься в даній її масі. Кількість речовини $n(x)$ знаходять з відношення маси $m(x)$ цієї речовини до її молярної маси $M(x)$:

$$n(x) = \frac{m(x)}{M(x)}.$$

В одному молі сполуки вміщується певна кількість молей атомів елементів. Наприклад, в одному молі магній хлориду $MgCl_2$ вміщується 1 моль атомів Магнію і 2 молі атомів Хлору.

У 1794 р. німецьким ученим Ріхтером запроваджено поняття еквівалента. **Еквівалентом елемента або хімічної сполуки називається така кількість молей, яка поєднується з одним молем атомів Гідрогену або з одним еквівалентом будь-якої хімічної речовини.** Одиницею кількості речовини є моль, тому еквіваленти також вимірюються в молях.

Наприклад, у сполуці HCl еквівалент Хлору дорівнює 1 молю атомів Хлору; у H_2S еквівалент Сульфуру – 1/2 моля атомів Сульфуру; у H_2O еквівалент Оксигену – 1/2 моля атомів Оксигену.

За визначенням еквівалент елемента може бути розрахований не тільки за Гідрогеном, але й за будь-яким іншим елементом, еквівалент якого відомий. Так, еквівалент Оксигену дорівнює 1/2 моля атомів. Наприклад, у діоксиді сульфуру SO_2 , у молі якого вміщується 1 моль атомів Сульфуру й 2 моля атомів Оксигену, еквівалент Сульфуру дорівнюватиме 1/4 моля атомів S, а у триоксиді SO_3 – 1/6 моля атомів S.

Маса одного моля еквівалента елемента або сполуки, що виражена в грамах, називається **молярною масою еквівалента** (M_e). Так, в HCl молярна маса еквівалента Хлору дорівнює 35,5 г/моль.

Молярну масу еквівалента елемента M_e легко розрахувати, якщо поділити його молярну масу атома на валентність (В):

$$M_e = \frac{M_{\text{атома}}}{B}.$$

Наприклад, молярні маси еквівалента фосфору в сполуках PCl_3 і PCl_5 будуть відповідно:

$$M_e = \frac{31}{3} = 10,3 \text{ г/моль};$$

$$M_e = \frac{31}{5} = 6,2 \text{ г/моль}.$$

Молярні маси еквівалентів складних речовин розраховують за наведеними нижче формулами.

Для оксидів:

$$M_e \text{ оксиду} = \frac{M \text{ оксиду}}{\text{число атомів елемента} \cdot \text{валентність елемента}}$$

або $M_e \text{ оксиду} = M_e \text{ елемента} + M_e \text{ Оксигену.}$

Наприклад, $M_e(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{2 \cdot 3} = \frac{152}{6} = 25,3 \text{ г/моль}$

або $M_e(\text{Cr}_2\text{O}_3) = M_e(\text{Cr}) + M_e(\text{O}) = \frac{52}{3} + \frac{16}{2} = 25,3 \text{ г/моль.}$

Для кислот:

$$M_e \text{ кислоти} = \frac{M \text{ кислоти}}{\text{основність кислоти}}.$$

Основність кислоти дорівнює числу іонів Гідрогену, що заміщуються на катіони металу в кислоті.

Наприклад, $M_e(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль.}$

Для основ:

$$M_e \text{ основи} = \frac{M \text{ основи}}{\text{кислотність основи}}.$$

Кислотність основи дорівнює числу гідроксильних груп, що заміщуються на кислотний залишок в основі.

Наприклад, $M_e(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль.}$

Для солей:

$$M_e \text{ солі} = \frac{M \text{ солі}}{\text{число атомів металу} \cdot \text{валентність металу}}.$$

Наприклад, $M_e(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M_e(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/моль.}$

В окисно-відновних реакціях молярна маса еквівалента речовини визначається кількістю електронів, приєднаних або відданих атомом елемента в цій речовині.

Наприклад, в реакції



Mn^{+7} приймає 5 електронів і переходить у Mn^{+2} . Таким чином,

$$M_e(KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль.}$$

Часто крім поняття “молярна маса еквівалента” користуються поняттям “молярний об’єм еквівалента”.

Молярний об’єм еквівалента (V_e) – це об’єм, що займає один еквівалент даної газоподібної речовини за нормальних умов.

Так, еквівалент Гідрогену дорівнює 1 молю, а 1 моль H_2 містить 2 молі атомів Гідрогену. Об’єм моля молекул водню за нормальних умов (н.у.) дорівнює 22,4 л. Тому молярний об’єм еквівалента H_2

$$V_e(H_2) = 1/2 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль.}$$

Аналогічно еквівалент атомів Оксигену дорівнює 1/2 моля атомів O, що відповідає 1/4 моля молекул O_2 , отже, молярний об’єм еквівалента O_2

$$V_e(O_2) = 1/4 \cdot 22,4 = 5,6 \text{ л/моль.}$$

1.2. Основні закони хімії

У кінці XVIII – на початку XIX ст. були відкриті закони збереження маси, сталості складу, кратних відношень, еквівалентів, а також газові – закон об’ємних відношень Гей-Люссака і закон Авогадро. На підставі цих законів були затверджені кількісні методи дослідження. Розділ хімії, який розглядає кількісний склад речовин і кількісні співвідношення між реагуючими речовинами, називається **стехіометрією**. Відповідно до цього розрахунки кількісних співвідношень між елементами у сполуках або між речовинами в хімічних реакціях мають назву **стехіометричних розрахунків**. Перелічені закони прийнято вважати основними законами стехіометрії.

Закон збереження маси, сформульований М. В. Ломоносовим у 1748 р., говорить:

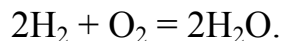
маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, отриманих у результаті реакції.

Наприклад, у результаті згоряння 24 г магнію до нього приєднується 16 г кисню та утворюється 40 г магній оксиду.

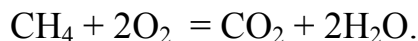
Склад більшості неорганічних речовин (оксидів, гідроксидів, солей) підлягає **закону сталості складу**, який був сформульований французьким ученим Ж.-Л. Прустом у 1801 р. на основі даних хімічного аналізу значної кількості хімічних речовин:

кожна хімічна сполука незалежно від способу та умов її отримання має сталий кількісний склад.

Наприклад, якщо підпалити суміш водню і кисню, то утворюється вода за рівнянням



При згорянні метану також отримаємо воду:



Якісний і кількісний склади води однакові незалежно від способу її отримання.

У 1803 р. видатний англійський хімік і фізик Дж. Дальтон відкрив **закон кратних співвідношень**:

якщо два елементи утворюють між собою декілька хімічних сполук, то масові кількості одного з елементів, що віднесені до тієї самої масової кількості другого елемента, співвідносяться між собою як невеликі цілі числа.

Наприклад, Нітроген утворює з Оксигеном п'ять сполук: N_2O ; NO ; N_2O_3 ; NO_2 і N_2O_5 . У них на одиницю маси Нітрогену припадає відповідно 0,57; 1,14; 1,71; 2,28 і 2,85 одиниць Оксигену. Відношення цих чисел дорівнює відношенню цілих чисел:

$$0,57:1,14:1,71:2,28:2,85 = 1:2:3:4:5.$$

Закон Авогадро (1811) – один з основних законів природознавства:

в рівних об'ємах різних газів за однакових умов (температури і тиску) міститься однакова кількість молекул.

Із цього закону витікають такі наслідки:

1. Однакова кількість молекул газоподібних речовин при однакових умовах займає однаковий об'єм.

2. Моль будь-якої газоподібної речовини при температурі 273 К і тиску 101,325 кПа (н.у.) займає об'єм 22,4 л. Цей об'єм називається **молярним об'ємом** і позначається V_M .

3. Стехіометричні коефіцієнти у реакціях між газами показують співвідношення між об'ємами реагуючих та отриманих газів.

На основі закону Авогадро і висновків з нього можна проводити різні розрахунки. Наприклад, визначити об'єм, який займають 64 г кисню за нормальних умов:

$$M(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль}, n = \frac{m}{M} = \frac{64}{32} = 2 \text{ моль},$$

$$V = V_M \cdot n = 22,4 \cdot 2 = 44,8 \text{ л}.$$

При переході від нормальних умов до будь-яких інших або навпаки використовують рівняння стану газу, яке об'єднує газові закони Бойля – Маріотта і Гей-Люссака і називається **об'єднаним газовим законом**:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0},$$

де V – об'єм газу при тиску P і температурі T ; V_0 – об'єм газу за нормальних умов ($T_0 = 273 \text{ К}$; $P_0 = 101325 \text{ Па}$).

Для розрахунку молярної маси газоподібних речовин можна скористатися **рівнянням Клапейрона – Менделєєва**

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

де P – тиск газу, Па; V – об'єм газу, м^3 ; m – маса газоподібної речовини, г; M – молярна маса газу, г/моль; R – **універсальна газова стала**, що дорівнює $8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ (система СІ); T – абсолютна температура, К.

Часто при визначенні молярної маси газу користуються позасистемними одиницями тиску та об'єму. При цьому необхідно використовувати відповідні значення універсальної газової сталої.

Так, якщо об'єм газу виміряно в мілілітрах, а тиск – у мм рт. ст., то універсальна газова стала

$$R = 62360 \frac{\text{мм рт.ст.} \cdot \text{мл}}{\text{град} \cdot \text{моль}}.$$

Якщо об'єм газу виміряно в літрах, а тиск – в атмосферах, то

$$R = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{град} \cdot \text{моль}}.$$

Закон еквівалентів (Ріхтер, Дальтон, початок ХІХ ст.) формулюють так: **речовини взаємодіють між собою в масових кількостях, пропорційних їх молярним масам еквівалентів**:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{e1}}{M_{e2}}.$$

Якщо одна речовина газоподібна, то за нормальних умов доцільно користуватися рівнянням

$$\frac{m}{V} = \frac{M_e}{V_e}.$$

Для того щоб розрахувати кількість молей еквівалентів (n_e) у даній масі речовини, користуються відношенням

$$n_e = \frac{m}{M_e}.$$

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Визначити число молів атомів у 60 г вуглецю.

Розв'язання. Молярна маса вуглецю $M(C) = 12$ г/моль.

$$n(C) = \frac{m(C)}{M(C)} = \frac{60}{12} = 5 \text{ моль.}$$

Приклад 2. Визначити кількість речовини та масу $3,5 \cdot 10^{24}$ молекул натрій карбонату.

Розв'язання. Кількість речовини натрій карбонату визначаємо за формулою:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{N(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{N_A} = \frac{3,5 \cdot 10^{24}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 5,81 \text{ моль.}$$

Обчислюємо молярну масу натрій карбонату

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16 = 106 \text{ г/моль,}$$

а також масу 5,81 молів натрій карбонату

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,81 \cdot 106 = 615,86 \text{ г.}$$

Приклад 3. Обчислити молярну масу еквівалента металу, знаючи, що його хлорид містить 65,57 % хлору. Молярна маса еквівалента хлору дорівнює 35,45 г/моль.

Розв'язання. Припустимо, що маса солі 100 г, тоді маси компонентів чисельно дорівнюють їх відсотковому вмісту. Звідси: % Cl = $m(\text{Cl})$, а % Me = $m(\text{Me})$.

Згідно із законом еквівалентів

$$\frac{m(\text{Cl})}{m(\text{Me})} = \frac{M_e(\text{Cl})}{M_e(\text{Me})};$$

$$m(\text{Me}) = 100 - m(\text{Cl}) = 100 - 65,57 = 34,43 \text{ г.}$$

$$M_e(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M_e(\text{Cl})}{m(\text{Cl})} = \frac{34,43 \cdot 35,45}{65,57} = 18,62 \text{ г/моль.}$$

Приклад 4. При взаємодії 5,2 г металу з 3,5 г Нітрогену утворюється нітрид металу. Визначити, який це метал, якщо його валентність дорівнює 1, а валентність Нітрогену – 3?

Розв'язання. Згідно із законом еквівалентів

$$\frac{m(\text{Me})}{m(\text{N})} = \frac{M_e(\text{Me})}{M_e(\text{N})}$$

Молярна маса еквівалента Нітрогену:

$$M_e(\text{N}) = \frac{14}{3} = 4,67 \text{ г/моль},$$

тоді
$$M_e(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M_e(\text{N})}{m(\text{N})} = \frac{5,2 \cdot 4,67}{3,5} = 6,9 \text{ г/моль};$$

$$M_e(\text{Me}) = \frac{M(\text{Me})}{B},$$

отже,
$$M(\text{Me}) = M_e(\text{Me}) B; \quad M(\text{Me}) = 6,9 \cdot 1 = 6,9 \text{ г/моль}.$$

Невідомий метал – літій з молярною масою 6,9 г/моль.

Приклад 5. Для розчинення 5,58 г заліза знадобилося 7,3 г хлоридної кислоти. Яка валентність Феруму і яку формулу має утворена сіль?

Розв'язання. Згідно із законом еквівалентів

$$\frac{m(\text{Fe})}{M_e(\text{Fe})} = \frac{m(\text{HCl})}{M_e(\text{HCl})},$$

отже,

$$M_e(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe}) \cdot M_e(\text{HCl})}{m(\text{HCl})},$$

де $M_e(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль};$

$$M_e(\text{Fe}) = \frac{5,58 \cdot 36,5}{7,3} = 27,9 \text{ г/моль};$$

$$M_e(\text{Fe}) = \frac{M(\text{Fe})}{B(\text{Fe})},$$

звідси

$$B(\text{Fe}) = \frac{M(\text{Fe})}{M_e(\text{Fe})} = \frac{55,8}{27,9} = 2.$$

Формула утвореної солі – FeCl_2 .

Приклад 6. Визначити число молів SO_2 , що містяться у 3 л газу (н. у.).

Розв'язання. Число молів SO_2 визначаємо за формулою

$$n(\text{SO}_2) = \frac{V(\text{SO}_2)}{V_M} = \frac{3}{22,4} = 0,134 \text{ моль}.$$

Приклад 7. Визначити об'єм, що займають $5,4 \cdot 10^{22}$ молекул кисню (н. у.).

Розв'язання. Об'єм O_2 обчислимо згідно із законом Авогадро

$$\frac{V(\text{O}_2)}{V_M} = \frac{N(\text{O}_2)}{N_A} \Rightarrow V(\text{O}_2) = \frac{V_M \cdot N(\text{O}_2)}{N_A} = \frac{22,4 \cdot 5,4 \cdot 10^{22}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2 \text{ л}.$$

Питання для самоперевірки

1. Наведіть визначення таких понять, як хімічний елемент, атом, молекула, проста і складна речовина. Яка частинка первинна – атом чи молекула?
2. Що таке відносна атомна і молекулярна маси?
3. Дайте визначення еквівалента та молярної маси еквівалента.
4. Наведіть формули для розрахунків еквівалентів та їх молярних мас простих і складних речовин.
5. Сформулюйте основні закони стехіометрії.
6. Чому закон Авогадро справедливий тільки для газів? Його висновки.

Контрольні завдання

- 1.1. На нейтралізацію 0,336 г кислоти витрачається 0,292 г натрій гідроксиду. Обчисліть молярну масу еквівалента кислоти.
- 1.2. Однакова кількість металу взаємодіє з 0,2 г кисню і з 3,2 г галогену. Обчисліть молярну масу еквівалента галогену.
- 1.3. Який приблизно об'єм (н.у.) займуть $2,41 \cdot 10^{25}$ молекул хлору і така сама кількість молекул карбон (IV) оксиду?
- 1.4. Сульфід двовалентного металу містить 67,1 % металу. Визначте молярну масу металу.
- 1.5. При спалюванні 1,534 г шестивалентного металу витрачено 280 мл кисню (н. у.). Визначте молярну масу металу.
- 1.6. Скільки атомів уміщується в 17 г хрому?

Засвоєння основних понять законів хімії допоможе студентам у подальшому вивченні дисципліни.

2. БУДОВА АТОМА

Викладено наукові відкриття, які сприяли створенню теорії будови атома, моделі атома за Бором та положень сучасної теорії будови атома. Розглянуто квантові числа й будову електронних оболонок атомів.

2.1. Ранні уявлення про будову атома

У кінці XIX ст. було встановлено ряд фактів, які свідчили про складність будови атомів.

Це, насамперед, відкриття електрона англійським фізиком Дж. Томсоном у 1897 р., встановлення фактів, що багато речовин випускають електрони під час нагрівання, освітлення, рентгенівського опромінювання, а також, що електрони є носіями електричного струму в металах. Таким чином, електрони є в атомах усіх елементів.

Велику роль у розвитку будови атома відіграло відкриття явища радіоактивності, вперше виявленого у сполуках урану французьким фізиком А. Беккерелем у 1896 р.

В 1898 р. Марія Кюрі-Склодовська та П'єр Кюрі відкрили в уранових рудах два нових радіоактивних елементи – Полоній і Радій.

У вивченні радіоактивності велика заслуга видатного фізика Е. Резерфорда, який у 1899 р. довів, що радіоактивне випромінювання неоднорідне – під дією магнітного поля воно поділяється на три пучки: α -, β - і γ -промені. Ці промені відрізняються проникною здатністю, а також здатністю до взаємодії з електричним полем. Вивчення радіоактивності підтвердило складність будови атомів.

У 1903 р. англійський фізик Дж. Томсон запропонував модель будови атома. Згідно з цією моделлю атом складається з позитивного заряду, рівномірно розподіленого по всьому об'єму, та електронів, що в ньому коливаються.

Е. Резерфорд з метою перевірки гіпотези Дж. Томсона виконав серію дослідів з розсіювання α -частинок тонкими металевими пластинками. Більшість α -частинок, проходячи крізь пластинки срібла і золота, не змінювали свого напрямку, деякі відхилялися на невеликі кути, і тільки одна з десяти тисяч α -частинок відкидалася назад, ніби наштовхувалася на масивну перешкоду. Виходячи з цього Е. Резерфорд зробив висновок, що в атомі є важке ядро, яке займає дуже малу частину простору і в якому зосереджена переважна частина всієї маси атома. Крім того, ядро повинно мати позитивний заряд, оскільки відштовхує однойменно заряджені α -частинки.

У 1911 р. Е. Резерфорд запропонував так звану планетарну модель будови атома, згідно з якою атом складається з позитивно зарядженого ядра, в якому зосереджена майже вся маса атома, та електронів, які обертаються навколо

ядра. Сумарний негативний заряд електронів чисельно дорівнює позитивному заряду ядра. Діаметр ядра у $10^4 - 10^5$ разів менший за діаметр атома в цілому.

Е. Резерфорд обчислив також і заряд ядра, який чисельно дорівнює протонному числу (порядковому номеру) елемента в періодичній системі. Пізніше (1913 р.) це підтвердив Г. Мозлі, виявивши зв'язок між довжинами хвиль певних ліній рентгенівського спектра елемента і його протонним числом (закон Мозлі): **корінь квадратний із обернених значень довжин хвиль однакових серій рентгенівського спектра перебуває в лінійній залежності від протонного числа елемента:**

$$\sqrt{1/\lambda} = a(z - b),$$

де λ – довжина хвилі власного випромінювання елемента; a, b – константи, що залежать від лінії та серії спектра; z – протонне число елемента.

Закон Мозлі давав змогу винайти точні значення протонних чисел маловивчених і ще не відкритих елементів, а також встановити, що між елементами Гідроґеном і Ураном розміщено 92 елементи.

Протонне число є важливою характеристикою елемента, воно дорівнює позитивному заряду ядра його атома. Виходячи з електронейтральності атома, можна зробити висновок, що й число електронів, які обертаються навколо ядра, дорівнює протонному числу елемента.

2.2. Будова атома за Бором

Запропонована Е. Резерфордом модель будови атома була великим кроком вперед у розвитку теорії будови атома, але не могла пояснити деяких експериментальних даних, а іноді й суперечила вже встановленим фактам:

– якщо прийняти ядерну модель будови атома, то згідно з класичною електродинамікою електрони під час обертання навколо ядра повинні поступово втрачати енергію і через деякий час впасти на ядро, унаслідок чого атом припинив би своє існування, до того ж цей висновок суперечить реальним властивостям атомів, які є стабільним утворенням;

– постійне випромінювання енергії електронами під час їх обертання навколо ядра повинно привести до утворення **суцільного спектра**, а не лінійчастого, який спостерігається насправді, отже, електрон, обертаючись навколо ядра, енергію не випромінює.

Ці суперечності гіпотези Е. Резерфорда усунув видатний датський фізик Н. Бор, який запропонував теорію, що узгоджувала положення ядерної моделі будови атомів з характерними для них лінійчастими спектрами.

Лінійчасті спектри одержують дифракцією світла, випроміненого розпеченими газами або парою. Кожному хімічному елементу відповідає певний спектр. Так, пропускаючи світло, випромінене газоподібним воднем, крізь призму або **дифракційні ґратки**, у видимій ділянці отриманого спектра

атома Гідрогену видно п'ять ліній, кожна з яких характеризується певною частотою.

У 1885 р. талановитий швейцарський вчений С. Бальмер знайшов емпіричну формулу для розрахунку частоти кожної із спектральних ліній атома Гідрогену:

$$\nu = k \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

де ν – частота спектральної лінії; k – константа; $n = 3, 4, 5$ – цілі числа, $n > 2$.

Ця формула чітко відображує дискретність структури спектра атома Гідрогену.

Природу лінійчастих спектрів пояснив Н. Бор у 1913 р., запропонувавши теорію, що об'єднала ядерну модель будови атома з квантовою теорією світла, висунутою видатним німецьким фізиком М. Планком.

У 1900 р. М. Планк довів, що світлова енергія випромінюється і поглинається тілами не безперервно, а періодично, дискретно, тобто окремими порціями – квантами. Енергія кожної такої порції залежить від частоти випромінювання ν і визначається за **рівнянням Планка**

$$E = h \nu,$$

де $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с – **стала Планка**.

У 1905 р. А. Ейнштейн дійшов висновку, що електромагнітна (промениста) енергія існує тільки у формі квантів і що випромінювання є потоком неподільних матеріальних частинок – **фотонів**. Фотону властива корпускулярно-хвильова двоїстість.

Н. Бор, ґрунтуючись на положенні квантової теорії світла про його дискретну природу і виходячи з лінійчастого характеру атомних спектрів, дійшов висновку, що енергія електронів в атомі теж змінюється стрибкоподібно.

Основні положення своєї теорії будови атома Н. Бор сформулював у вигляді **трьох постулатів**:

1) електрони можуть обертатися навколо ядра не по будь-яких, а тільки по деяких певних колових орбітах. Ці орбіти називаються **стаціонарними**;

2) електрон, що обертається по стаціонарній орбіті, не випромінює електромагнітної енергії;

3) випромінювання або поглинання енергії відбувається під час стрибкоподібного переходу електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу.

Перехід електрона з більш віддаленої орбіти на ближчу до ядра приводить до зменшення енергії атома, при цьому виділяється енергія у вигляді кванта електромагнітного випромінювання:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu,$$

звідки

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}.$$

Останнє рівняння дає змогу обчислити можливі частоти випромінювання, тобто розрахувати спектр атома.

Н. Бор вивів формулу, подібну до рівняння, знайденого С. Бальмером для розрахунку частот ліній спектра атома Гідрогену.

Незважаючи на великий успіх, теорія Н. Бора була не в змозі дати відповідь на всі питання щодо будови атома:

- як розраховувати спектр атома із кількома електронами;
- пояснити поведінку атома Гідрогену в магнітному та електричному полях (ефекти Зеємана, Штарка), причину різної інтенсивності ліній в його атомному спектрі тощо.

2.3. Сучасна теорія будови атома

Подальші успіхи у вивченні електронних структур атомів пов'язані з квантовою механікою, яка виникла на шляху поширення уявлень про корпускулярно-хвильову двоїстість фотона на всі об'єкти мікросвіту, в тому числі й на електрони.

У 1924 р. французький фізик де Бройль припустив, що електрони подібно світлу мають подвійну корпускулярно-хвильову природу. Довжина хвилі, асоційованої з частинкою, може бути розрахована за формулою

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

де h – стала Планка; m – маса частинки; v – швидкість руху частинки.

Хвильові властивості електрона підтверджені експериментально дослідями американських учених Девіссона та Джермера (1928). Пучок електронів, пропущений крізь кристал, підлягає подібно до рентгенівських променів дифракції, тобто руху електронів притаманні властивості хвильового руху.

Важлива віха у розвитку хвильових уявлень – **принцип невизначеності**, запропонований Гейзенбергом (1927):

$$\Delta X \Delta P \geq \frac{h}{2\pi},$$

де ΔX – помилка при визначенні положення електрона у просторі відносно системи координат; ΔP – помилка у визначенні імпульсу руху електрона.

Добуток помилок у визначенні координат та імпульсу руху не може бути меншим за певну величину.

Принцип невизначеності не пов'язаний з точністю показань приладів або ретельністю роботи експериментатора. Це – закон природи, який ґрунтується на тому, що всякий нагляд у мікросвіті викликає **збурення** об'єктів, під яким розуміється зміна характеристики руху під впливом вимірювального приладу. Найелементарніше вимірювання відбувається під час дії єдиного фотона на електрон. Після зіткнення з електроном фотон повертається і реєструється приладом. Але при їх зіткненні змінюється характеристика руху електрона,

його координати та імпульс руху, тобто об'єкт спостереження збурений. Якщо з високою точністю зафіксувати положення електрона (ΔX – мале), то імпульс стає невизначеним (ΔP – досить велике), і навпаки.

З принципу невизначеності витікає неможливість із достатнім ступенем точності одночасно визначати координати електрона у просторі та його енергію (пов'язану з імпульсом).

Оскільки електрон виявляє властивості хвилі, тому австрійський фізик Е. Шредінгер у 1925 р. зробив припущення: стан електрона в атомі можна описати за допомогою хвильової функції $\Psi(x, y, z)$, як функції трьох координат. Він вивів рівняння, що пов'язує енергію системи з її хвильовим рухом. Для багатоелектронних атомів користуються наближеними розв'язуваннями рівняння Шредінгера, які забезпечили обґрунтування **квантових чисел**.

Величина Ψ^2 відображає щільність імовірності перебування електрона в певній ділянці простору. Такі уявлення змусили відмовитися від прийнятої раніше моделі атома, згідно з якою електрон рухається за визначеними траєкторіями, орбітами, і ввести поняття про електронний розподіл з певною хвильовою функцією, яку прийнято називати **атомною орбіталлю** (АО).

Кожний електрон займає лише свою орбіталь. Основними характеристиками, що визначають рух електрона навколо ядра, є енергія та просторові особливості відповідної орбіталі.

Сукупність електронних (атомних) орбіталей, що належать одному енергетичному рівню, утворює **електронний шар**.

2.4. Квантові числа

Стан електронів у атомі характеризується чотирма квантовими числами: n , ℓ , m_ℓ і m_s .

n – **головне квантове число** (номер енергетичного рівня), яке визначає енергію електрона. У деякому розумінні воно встановлюється за положенням електрона в атомі. Чим вище значення n , тим далі від ядра атома розташована зона максимальної ймовірності знаходження електрона. Величина n набуває значень ряду послідовних цілих чисел, починаючи з одиниці: $n = 1; 2; 3$ і т. д. Рівні позначаються буквами відповідно K, L, M, N, O, P і т. д.

ℓ – **побічне квантове число** (енергетичний підрівень). Залежно від значення ℓ енергія електрона на даному енергетичному підрівні варіюється: ℓ набуває значень послідовних цілих чисел від 0 до $(n - 1)$. Наприклад, $n = 3$ ($n - 1$) = 2; ℓ набуває значень 0; 1; 2.

Підрівні в атомі позначаються буквами:

$\ell = 0$;	s-підрівень;	s-електрони;
$\ell = 1$;	p-підрівень;	p-електрони;
$\ell = 2$;	d-підрівень;	d-електрони;
$\ell = 3$;	f-підрівень;	f-електрони.

Від значень ℓ залежить форма електронної хмари: s-електрони мають сферичну форму, а p-електрони – форму у вигляді гантелі (рис. 1).



Рис. 1. Схематичне зображення електронних хмар s- і p-електронів

Для d-електронів властива складна форма (рис. 2), а для f-електронів – форма електронних хмар, схожих на хмари d-електронів, але ще більш різноманітних.

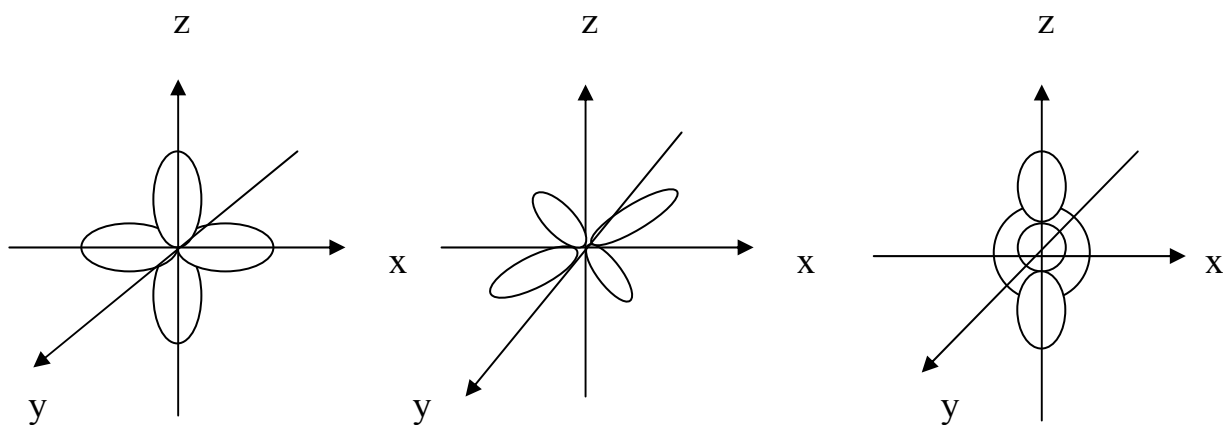


Рис. 2. Просторова орієнтація електронних хмар d-електронів

m_ℓ – **магнітне квантове число**, визначає орієнтацію електромагнітної хмари у зовнішньому магнітному полі (рис. 3).

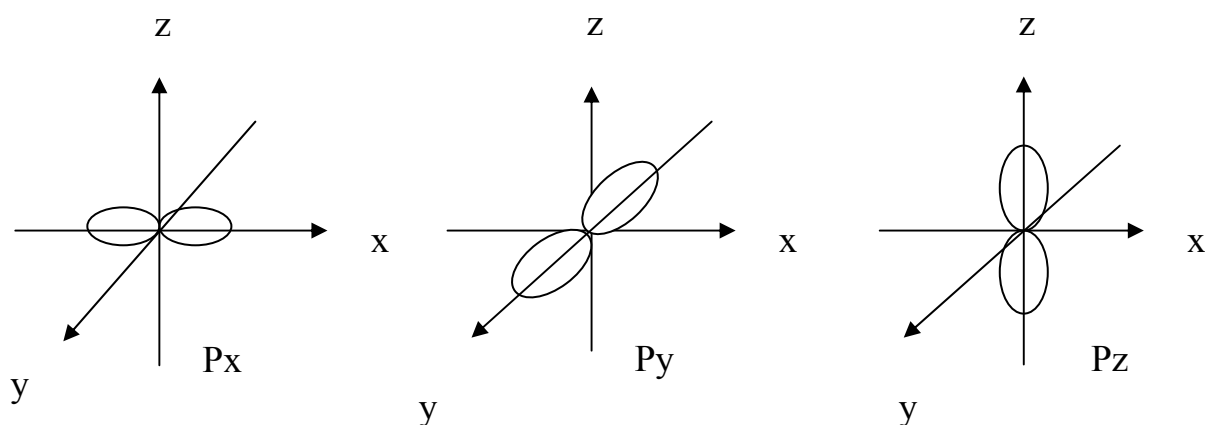


Рис. 3. Орієнтація електромагнітної хмари у зовнішньому магнітному полі

Магнітне квантове число набуває значень цілих чисел від $-\ell$ до $+\ell$ (сюди належить і 0).

Наприклад, для $\ell = 3$ m_ℓ набуває значень $-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3$.

m_s – **спінове квантове число**, що характеризує обертання електрона навколо власної осі; m_s набуває двох значень: $+1/2; -1/2$. Спінове квантове число отримують математично при розв’язуванні рівняння Шредінгера.

Електрони з одними й тими ж значеннями n , ℓ і m_ℓ , які відрізняються один від одного тільки значенням m_s , утворюють атомну орбіталь (спарені електрони). В електронів, що містяться на одній орбіталі, однакові енергія та форма електронної хмари і вони теж розташовані у просторі. Слід звернути увагу на те, що розподіл електронів в атомі підкоряється **принципу Паулі: в атомі не можуть міститися два електрони (чи більше), в яких усі чотири квантових числа були б однаковими**. Це означає: 1) будь-які два електрони в одному атомі мають розрізнятися значенням принаймні одного квантового числа; 2) в атомі може знаходитися максимально стільки електронів, скільки різних комбінацій можуть утворити чотири квантових числа. У табл. 1 наведені можливі комбінації квантових чисел (за принципом Паулі) для перших двох енергетичних рівнів. Для першого рівня ($n = 1$) можливі дві комбінації, тобто на ньому може бути не більше двох електронів, а для другого ($n = 2$) – вісім комбінацій (не більше восьми електронів).

Таблиця 1

Взаємозв’язок між квантовими числами та кількістю електронів на рівнях і підрівнях атомів

n	ℓ	m_ℓ	m_s	Кількість електронів	
				на підрівні	на рівні
1	0	0	$+1/2, -1/2$	2	2
2	0	0	$+1/2, -1/2$	2	8
	1	-1	$+1/2, -1/2$	6	
		0	$+1/2, -1/2$		
		+1	$+1/2, -1/2$		

2.5. Будова електронних оболонок атомів

У табл. 2 подані значення квантових чисел для чотирьох енергетичних рівнів (електронних шарів) і максимальні числа електронів для кожних рівня та підрівня. Підрівні прийнято позначати подвійним символом: числовим значенням головного квантового числа та літерним значенням побічного квантового числа (1s, 2s, 2p і т. д.). Кількість електронів на даному підрівні дорівнює $2(2\ell + 1)$, а на даному рівні – сумі електронів на всіх його підрівнях або $2n^2$, тобто подвійному квадрату головного квантового числа n.

Таблиця 2

Максимальне число електронів на рівнях і підрівнях атомів

Значення головного квантового числа n та його позначення	Значення побічного квантового числа ℓ	Позначення підрівня	Значення магнітного числа m_ℓ	Кількість електронів	
				на підрівні	на рівні
1 K	0	1s	0	2	2
2 L	0	2s	0	2	8
	1	2p	-1, 0, +1	6	
3 M	0	3s	0	2	18
	1	3p	-1, 0, +1	6	
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	10	
4 N	0	4s	0	2	32
	1	4p	-1, 0, +1	6	
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	10	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	14	

Будова *електронних оболонок* атома виражається так званою електронною конфігурацією (формулою). Індекс, поставлений праворуч угорі біля символу підрівня, виражає кількість електронів, що містяться на даному підрівні. Атом Гідрогену складається з ядра та електрона, що знаходиться на підрівні s (поняття рівня та підрівня для головного квантового числа $n = 1$ збігається). Електронні конфігурації Гідрогену та атомів елементів трьох коротких періодів наведені у табл. 3. Сума індексів у електронній конфігурації дорівнює загальній кількості електронів у атомі, тобто порядковому номеру елемента.

Заповнення енергетичних рівнів за збільшенням порядкового номера елемента відбувається таким чином, що кожен доданий електрон намагається зайняти найнижчий рівень (незакінчений), що відповідає найбільш міцному його зв'язку з ядром.

Електронні конфігурації атомів елементів трьох коротких періодів

Період	Порядковий номер	Елемент	Електронна формула	Число валентних електронів	Номер групи	Примітка
1	1	H	$1s^1$	1	1	Стійкий дублет електронів
1	2	He	$1s^2$	–	0	
2	3	Li	$1s^2, 2s^1$	1	1	
2	4	Be	$1s^2, 2s^2$	2	2	
2	5	B	$1s^2, 2s^2, 2p^1$	3	3	
2	6	C	$1s^2, 2s^2, 2p^2$	4	4	
2	7	N	$1s^2, 2s^2, 2p^3$	5	5	
2	8	O	$1s^2, 2s^2, 2p^4$	6	6	
2	9	F	$1s^2, 2s^2, 2p^5$	7	7	
2	10	Ne	$1s^2, 2s^2, 2p^6$	–	0	
3	11	Na	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$	1	1	
3	12	Mg	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$	2	2	
3	13	Al	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$	3	3	
3	14	Si	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$	4	4	
3	15	P	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$	5	5	
3	16	S	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$	6	6	
3	17	Cl	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$	7	7	
3	18	Ar	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$	–	0	Стійкий октет електронів

Завдяки вивченню спектрів випромінювання елементів було уточнено будову електронних оболонок. Можна очікувати, що нормальний порядок заповнення електронних підрівнів має бути таким: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}$ і т. д. Проте, починаючи з четвертого періоду, цей порядок порушується: спочатку заповнюється підрівень $4s^2$ (K і Ca), потім – $3d^{10}$ (десять елементів побічних підгруп і VIII група, так звана вставна декада від Sc до Zn включно) і, нарешті, $4p^6$ (шість елементів від Ga до Kr включно). Це пояснюється тим, що енергетичні підрівні різних рівнів іноді перекривають один одного й підрівень $4s$ виявляється енергетично вигіднішим і заповнюється раніше ніж підрівень $3d$.

Для визначення послідовності заповнення електронних рівнів та підрівнів потрібно користуватися рис. 4.

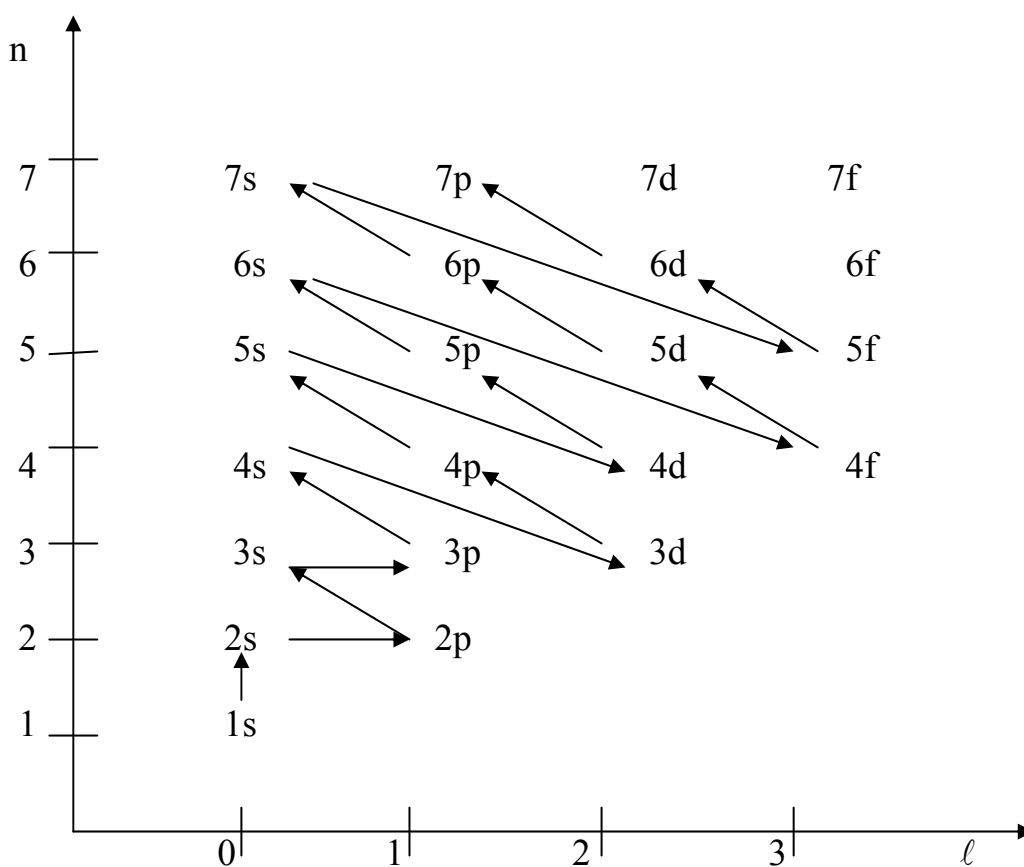


Рис. 4. Послідовність заповнення електронних рівнів та підрівнів

Отже, реальна послідовність заповнення енергетичних (електронних) рівнів у порядку зростання їх енергії така:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \sim 5d < 6p < 7s < 5f \sim 6d < 7p$.

У табл. 4 наведено електронні конфігурації деяких елементів четвертого періоду.

Електронні конфігурації деяких елементів четвертого періоду

Елемент	Електронна формула	Примітка
K	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$	Пропущений підрівень 3d
Ca	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2$	Пропущений підрівень 3d
Sc	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^1, 4s^2$	Початок заповнення пропущеного підрівня 3d
Ti	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$	Заповнення підрівня 3d триває
Zn	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2$	Заповнення підрівня 3d завершено
Ga	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^1$	Початок заповнення підрівня 4p
Kr	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6$	Заповнення підрівня 4p завершено, утворився стійкий октет

Електронні конфігурації атомів останніх елементів четвертого періоду рекомендується скласти студентам самостійно. Аналогічно відбувається заповнення підрівнів в атомах елементів п'ятого періоду. Спершу заповнюється підрівень $5s^2$ (Rb і Sr), потім – $4p^{10}$ (десять елементів побічних підгруп від Y до Cd включно, так звана друга вставна декада) і, нарешті, $5p^6$ (шість елементів від In до Xe). Формули для п'ятого періоду пропонується скласти студентам. У шостому періоді в атомах Cs і Ba (за аналогією з Rb і Sr) заповнюється підрівень $6s$. В атомі La починає заповнюватися підрівень $5d$: $4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^6, 5d^1, 6s^2$ (для простоти частиною початкової незмінної електронної формули нехтують).

В атомах елементів за номерами 58 – 71 заповнюється пропущений підрівень $4f$, і тому вони винесені у спеціальний ряд лантанідів. У сьомому періоді в Fr та Ra заповнюється підрівень $7s$; у Ac починає заповнюватися підрівень $6d$, а у Th (винесений в ряд актинідів) – підрівень $5f$.

Питання для самоперевірки

1. Наведіть основні положення теорії будови атома за Резерфордом.
2. Напишіть формулу Бальмера.
3. Яку теорію будови атома створив Бор? Назвіть його постулати.
4. Яким законам підпорядковується електрон, що обертається навколо ядра?
5. За якою формулою розраховується довжина хвилі?
6. Поясніть принцип невизначеності Гейзенберга.
7. Як з'явилося уявлення про електронну хмару?
8. Що таке квантові числа? Які значення вони можуть приймати?
9. Яких значень може набувати головне квантове число n ? При яких значеннях n електрон набуває найбільшої і найменшої енергії?
10. Визначіть максимальну кількість електронів на 1, 2, 3 і 4 енергетичних рівнях. Скільки електронів може бути на одній атомній орбіталі?
11. Яке квантове число характеризує форму атомних орбіталей? Зазначте максимально можливу кількість електронів на p -, d - і f -орбіталях.

Контрольні завдання

- 2.1. Скільки і яких значень набуває магнітне квантове число, якщо $\ell = 1$ чи $\ell = 3$?
- 2.2. Які атомні орбіталі заповнюються електронами раніше: $4s$ чи $3d$; $5p$ чи $4d$; $5d$ чи $4f$?
- 2.3. Які властивості електрона характеризує спінове квантове число? Чому дорівнює сумарний спін для 5 електронів на d -орбіталі?
- 2.4. Складіть електронні й електронно-графічні формули атомів елементів з порядковими номерами 16 і 22.
- 2.5. Напишіть електронні формули атомів фосфору і ванадію. Розподіліть електрони цих атомів по квантових осередках. До якого електронного сімейства належить кожен з цих елементів?
- 2.6. Яке максимальне число електронів може знаходитися на s -, p -, d - і f -орбіталях даного енергетичного рівня? Чому?
- 2.7. Які значення можуть набувати квантові числа n , l , m_l і m_s , що характеризують стан електронів у атомі? Які значення вони набувають для зовнішніх електронів атома магнію?

Наведений навчальний матеріал дозволить студентам мати чітке уявлення про сучасну теорію будови атома, а також використовувати ці знання для подальшого вивчення інших розділів хімії.

3. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

Розглянуто шляхи відкриття і сучасні уявлення про періодичний закон Менделєєва Д.І., структуру періодичної системи елементів, енергію іонізації та спорідненість атомів з електроном, електронегативність.

3.1. Відкриття періодичного закону Д. І. Менделєєва

У ХІХ ст. вчені багато разів намагалися систематизувати хімічні елементи. До 1869 р. (тобто до виходу в світ роботи Д. І. Менделєєва) було опубліковано більше 30 робіт на цю тему. Проте визначних результатів не було досягнуто, тому що вони використовували неточні значення атомної маси елементів, шукали закономірну зміну властивостей лише для обмеженої кількості елементів, поєднаних найчастіше штучно у невеликі групи (тріади, тетради та ін.).

До 60-х років цього ж століття ідеї класифікації «носилися у повітрі». Д. І. Менделєєв писав: «... я використовував попередні дослідження Дюма, Гладсона, Петтенкофеля, Кремерса, Леннсона..., я вивчив їх і вони побудили мене шукати дійсний закон». На той час було відомо вже 63 елементи. Д. І. Менделєєв розклав їх у порядку зростання атомної маси і виявив у елементів через певні інтервали «виразну періодичність властивостей». Заслуга Д. І. Менделєєва в тому, що він не тільки використав атомні маси елементів, а й розглядав їх у сукупності з хімічними властивостями елементів. Періодична повторюваність схожих хімічних властивостей – це принципово нове положення, що ніким раніше не відмічалось.

Перша таблиця була опублікована Д. І. Менделєєвим у 1869 р. Вчений проявив велику сміливість при складанні таблиці, вказавши на неточно визначені атомні маси деяких елементів. Йому довелося розташувати деякі елементи (Sc, Ga, Ge, Au, Te, I, Ni, Co) всупереч відомим тоді величинам їх атомних мас, змінити атомні маси для інших елементів (In, La, Y, Cr, Ce, Th, U) і, нарешті, допустити необхідність існування ряду елементів, ще не відкритих (Sc, Ga, Ge, Hf).

В 1871 р. Д.І. Менделєєв навів у своїй статті розгорнений виклад періодичного закону: ***«Властивості елементів (а значить, і утворених ними простих і складних тіл) знаходяться у періодичній залежності від їх атомних мас».***

Не обмежуючись допущенням існування ще не відкритих елементів, Дмитро Іванович на основі періодичного закону подав їх докладну хімічну характеристику. Найбільш детально визначені властивості Sc, Ga, Ge.

У 1875 р. Лекок де Буабодран відкрив новий елемент, названий їм *Галієм*. Шведські хіміки Нільсон і Клеве в 1879 р. виділили елемент, названий *Скандієм*, а в 1886 р. Віклер відкрив *Германій*. Вивчення нових елементів

виявило точний збіг експериментально визначених властивостей з передбаченими Д. І. Менделєєвим.

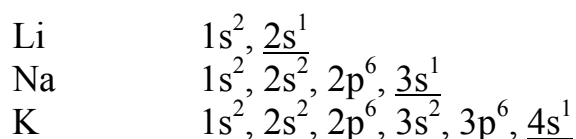
3.2. Сучасні уявлення про будову атома і періодичний закон

Незважаючи на відкриття періодичного закону, на початку ХХ ст. багато питань залишилося ще не розв'язано. Наприклад, не до кінця вивчена причина періодичності розташування елементів.

Розвиток теорії будови атома уможлиблював уточнення багатьох питань, пов'язаних з періодичним законом, та формулювання його по-новому: **властивості елементів, а також форми й властивості їх сполук знаходяться у періодичній залежності від величини заряду їх атомних ядер (протонного числа).**

Величина заряду ядра визначає загальне число електронів, що належить даному атому. Зміна кількості електронів на енергетичних рівнях при переході одного елемента до іншого викликає глибокі якісні зміни, що відрізняє хімічні елементи один від одного.

Наразі достеменно зрозуміла причина періодичності. Вона полягає у періодичній повторюваності однакових електронних конфігурацій. Як приклад розглянемо лужні метали:



Отже, електронні аналоги є аналогами хімічними. Зрозуміла також і нерівномірність періодичності. Вона пов'язана з неоднаковою кількістю підрівнів на різних енергетичних рівнях.

3.3. Структура періодичної системи Д.І. Менделєєва

Періодична система має вигляд горизонтальних і вертикальних рядів – періодів та груп.

Період – це послідовний ряд хімічних елементів, в атомах яких відбувається заповнення однакового числа електронних шарів. При цьому номер періоду збігається зі значенням головного квантового числа n зовнішнього енергетичного рівня.

У періодичній системі 7 періодів. Вони вміщують відповідно 2, 8, 8, 18, 18, 32 і 18 елементів. Періоди починаються елементами, в атомах яких на новому енергетичному рівні з'являється перший s -електрон (атоми водню й лужних металів). Періоди закінчуються елементами, в атомах яких заповнений p -підрівень зовнішнього рівня шістьма електронами (інертні газы); перший період закінчується Гелієм, рівень якого закривається двома s -електронами. Номер періоду вказує на число рівнів в атомах, заповнених електронами (виняток – Паладій).

Є декілька варіантів періодичної системи. Основні з них: довго- і короткоперіодичні.

У зв'язку з тим, що довгий період вміщує 32 елементи, таблиця періодичної системи, що відображає будову електронної оболонки атомів, повинна базуватися на основі 32-кліткової форми. Така форма називається **довгоперіодним варіантом**.

У **короткоперіодному варіанті** таблиця поділена на 8 груп.

Група – це вертикальний ряд елементів з максимальним числом електронів на зовнішньому рівні, наприклад, Фосфор ($3s^23p^3$), який має 5 електронів на зовнішньому рівні належить до V групи. Елементи груп поділяються на підгрупи – головну та побічну.

Головні підгрупи періодичної системи складають s- і p-елементи. У побічних підгрупах розташовуються d-елементи. Кожний період, починаючи з четвертого, поділений на два ряди. f-елементи, які розташовані в 6 та 7 періодах складають два сімейства: **лантаніди** та **актиніди**.

Елементи трьох перших періодів називаються **типовими** і знаходяться в головних підгрупах. Побічні підгрупи починаються з четвертого періоду.

У головних підгрупах першої та другої груп розташовані s-елементи; у третій – восьмій – p-елементи. Кожний період закінчується інертним газом з електронною конфігурацією p^6 . У восьмій групі, побічній підгрупі, розташовані родини: Феруму, Рутенію та Осмію.

3.4. Енергія іонізації атомів

Хімічна природа елемента може бути оцінена його здатністю приєднувати або втрачати електрони. Здатність атомів втрачати електрони кількісно може оцінюватися енергією іонізації.

Енергією іонізації називається кількість енергії, що потрібна для відриву електрона від незбудженого атома:

$$E^0 + I = E^+ + e^-,$$

де E^0 – енергія нейтрального незбудженого атома; I – енергія іонізації; E^+ – енергія позитивно зарядженого іона. Енергію іонізації виражають у кілоджоулях на моль (кДж/моль) або в електрон-вольтах на атом (eВ/атом).

Значення енергії іонізації в eВ/атом чисельно дорівнює потенціалу іонізації у вольтах. Тому здатність атомів втрачати електрони можна характеризувати також потенціалом іонізації. Зміна потенціалу іонізації має яскраво виражений періодичний характер. Енергія іонізації характеризує відновні (металеві) властивості атомів і залежить від заряду ядра і радіуса атомів. Із збільшенням заряду ядра енергія іонізації підвищується, а із збільшенням радіуса атома – зменшується.

Енергія іонізації збільшується за періодом зліва направо і за групами – знизу наверх (рис. 5).

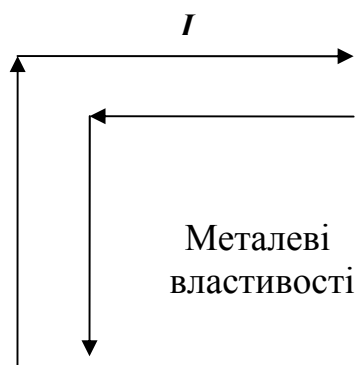


Рис. 5. Зміна металевих властивостей елементів періодичної системи залежно від енергії іонізації

Відповідно до цього металеві властивості атомів збільшуються за періодом справа наліво і за групами – зверху донизу. Найменшу енергію іонізації мають атоми Fr – найсильнішого металу.

3.5. Спорідненість атомів з електроном

Здатність атомів приєднувати електрони кількісно характеризується спорідненістю до електрона.

Спорідненістю до електрона називається кількість енергії, яка виділяється під час приєднання електрона до нейтрального незбудженого атома:

$$E^{\circ} + \bar{e} = E^{-} + E,$$

де E° – енергія нейтрального незбудженого атома; E^{-} – енергія негативно зарядженого іона; E – енергія спорідненості до електрона, кДж/моль або еВ/атом.

Спорідненість до електрона характеризує окисні неметалеві властивості атомів (рис. 6). Вона збільшується зі збільшенням заряду ядра і зменшенням радіуса атома.



Рис. 6. Зміна неметалевих властивостей елементів періодичної системи залежно від енергії спорідненості до електрона

Зі збільшенням спорідненості до електрона підвищуються неметалеві властивості. Інакше кажучи, підвищення неметалевих властивостей відбувається знизу наверх за групами і зліва направо за періодами. Найсильнішим неметалом є Флуор.

3.6. Електронегативність атомів

Здатність атомів при утворенні сполук притягати електрони інших атомів чи віддавати їх визначається величиною енергії іонізації та спорідненості до електрона. Л. Полінг ввів поняття *електронегативності* (ε). Чисельно вона дорівнює півсумі енергій I та E:

$$\varepsilon = \frac{E + I}{2},$$

де ε – електронегативність, кДж/моль або еВ/атом.

На практиці зручніше користуватися відносними значеннями електронегативності. За одиницю прийнято електронегативність атома елемента Літію. Найвище значення електронегативності має Флуор ($\varepsilon = 4$).

Електронегативність широко застосовується при визначенні типів хімічного зв'язку, полярності зв'язку, вивченні будови молекул та ін.

Метали мають меншу електронегативність порівняно з неметалами.

Таким чином, періодичний закон і періодична система елементів встановлюють зв'язок між елементами, пояснюють закономірності розташування хімічних елементів у земній корі, визначають можливість взаємного перетворення й синтезу елементів і є основоположними для хіміків, фізиків, металургів, геологів та інших спеціалістів.

Періодична система є відображенням основних законів діалектичного матеріалізму: переходу кількісних змін в якісні (зміни властивостей елементів з підвищенням порядкового номера тощо) та єдності й боротьби протилежностей (амфотерні властивості елементів і сполук).

Питання для самоперевірки

1. Що таке енергія іонізації?
2. Що таке електронегативність?
3. Електронегативність якого елемента вважається умовною одиницею?
4. Що таке спорідненість до електрона? У яких одиницях вона виражається?
5. Як змінюється окиснювальна активність неметалів у періоді із збільшенням порядкового номера?
6. Яке сучасне формулювання періодичного закону?

Контрольні завдання

3.1. Побудуйте графік залежності енергії іонізації від атомного номера для елементів головної підгрупи першої групи періодичної системи. Встановіть закономірність.

3.2. Якому елементу притаманні найбільш металеві властивості?

3.3. Як змінюється електронегативність р-елементів у періоді зі збільшенням рядкового номера?

3.4. Як змінюється електронегативність р-елементів у групі періодичної системи зі збільшенням рядкового номера?

3.5. Який елемент має найбільш високе значення електронегативності? Чому воно дорівнює?

3.6. У якого елемента четвертого періоду – Хрому або Селену – сильніше виражені металеві властивості?

Вивчення матеріалу допоможе студентам зрозуміти закономірність розташування елементів у таблиці Д.І. Менделєєва з урахуванням періодичного закону, хімічну будову і властивості хімічних елементів.

4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Наведено сучасні уявлення про різні види хімічного зв'язку: іонного, ковалентного, водневого, донорно-акцепторного, металевого. Розглянуто просторову будову молекул, гібридизацію електронних хмар та основні кількісні характеристики хімічного зв'язку.

Хімічний зв'язок – це взаємодія атомів, що обумовлена перекриванням електронних хмар зв'язаних частинок. Він супроводжується зменшенням повної енергії системи. Природа і властивості хімічного зв'язку знаходяться серед найважливіших питань теоретичної хімії: властивості молекул, їх реакційна здатність у значній мірі залежать від типу й міцності хімічного зв'язку між атомами у молекулі.

Природа хімічного зв'язку електрична: зв'язок здійснюється узагальненими електронами. Хімічний зв'язок розподіляється на типи: іонний, ковалентний, донорно-акцепторний, водневий, металевий. Тип хімічного зв'язку залежить від ступеня узагальнення електронів, способу утворення загальних пар електронів і положення електронних хмар валентних електронів по відношенню до зв'язаних атомів.

4.1. Загальні уявлення про хімічний зв'язок

З метою виявлення суті процесу утворення хімічного зв'язку слід скористатися найпростішими прикладами, а саме: розглянути утворення молекул H_2 і N_2 .

Утворення іонного та ковалентного зв'язку відбувається шляхом поєднання двох неспарених електронів (по одному від кожного атома), що з'єднуються в загальну електронну пару (поділену пару):



Поділені пари електронів

Хімічний зв'язок називається **іонним** або **ковалентним** (полярним або неполярним) у залежності від положення електронної хмари, утвореної поділеною парою, відносно об'єднаних атомів. Електронна хмара відтягується у бік атома з більшим значенням електронегативності (ϵ).

Для кращого засвоювання і запам'ятовування понять **ковалентний неполярний**, **ковалентний полярний** та **іонний** зв'язки скористуємося такою схемою: зміщення електронної хмари позначимо зсувом електронної пари до одного з атомів (А або В).

$A : B$	$A^+ \rightarrow : B^-$	$\delta+ \quad \delta- \\ A \rightarrow : B$
$\epsilon_A \simeq \epsilon_B$	$\epsilon_A \ll \epsilon_B$	$\epsilon_A < \epsilon_B$
Ковалентний неполярний зв'язок	Іонний зв'язок	Ковалентний полярний зв'язок

Таким чином, при ковалентному неполярному зв'язку електронна хмара неподіленої пари однаково належить обом атомам, при ковалентному полярному – зміщена в бік більш електронегативного атома, а при іонному – повністю зміщена у бік більш електронегативного атома. У результаті цього атом А втрачає електрон і перетворюється в позитивно заряджений іон, а атом В отримує електрон та перетворюється у негативно заряджений іон.

Донорно-акцепторний і водневий зв'язки відрізняються від розглянутих вище типів хімічного зв'язку способом утворення поділеної пари електронів. При утворенні донорно-акцепторного і водневого зв'язків поділена пара поставляється на зв'язок у готовому вигляді одним з об'єднуючих атомів (донором). Другий атом (акцептор) приймає цю пару електронів на свої вільні орбіталі. Різниця між донорно-акцепторним та водневим зв'язками полягає у природі акцептора: акцептором у першому випадку є позитивний іон металу або Гідрогену, а в другому – атом Гідрогену, який входить до складу полярної молекули.

Металевий зв'язок здійснюється шляхом узагальнення валентних електронів великої кількості атомів металу, що знаходяться у вузлах кристалічної ґратки.

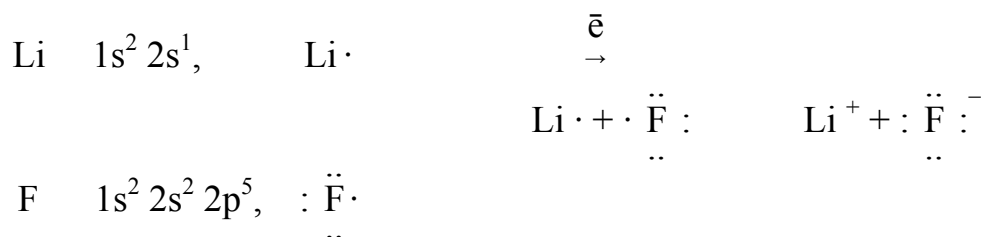
Найбільш універсальний тип хімічного зв'язку – ковалентний полярний, тому що він зустрічається в більшості неорганічних і органічних сполук. Ковалентний неполярний та іонний зв'язки можна розглядати як граничні випадки ковалентного полярного зв'язку.

4.2. Іонний зв'язок

Іонний зв'язок утворюється при практично повному зміщенні електронної хмари поділеної пари електронів до більш електронегативного атома. Це рівнозначно передаванню електрона одним атомом іншому. Розглянемо утворення іонного зв'язку на прикладі LiF.

Для більш повного розуміння процесу утворення іонного зв'язку його розгляд треба почати із складання електронних формул атомів, потім електрони

зовнішнього рівня позначають крапками. З електронних формул видно, що у Літія один електрон, а у Флуора – сім: три пари й один неспарений.



Таким чином, при зміщенні електрона від Літію до Флуору утворюються іони Li^+ і F^- . Зв'язок здійснюється шляхом електростатичного притягання протилежно заряджених іонів. Німецький вчений Коссель у 1916 р. припустив, що атоми шляхом приєднання або втрати електронів прагнуть придбати електронну конфігурацію найближчого інертного газу. Так, у наведеному вище прикладі Літій набуває електронну конфігурацію Гелію, а Флуор – Неону. Припущення Косселя в багатьох випадках справедливе.

Заряд іона, який визначається кількістю приєднаних або втрачених електронів, при іонному типі зв'язку може бути позитивним або негативним: Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , S^{2-} і т. п.

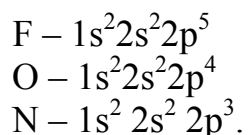
Сучасна теорія кристалічного поля є розвитком теорії іонного зв'язку. Суть її полягає в описі зміни енергії зовнішніх орбіталей даного іона під впливом електричного поля, утвореного зарядами оточуючих іонів.

4.3. Ковалентний зв'язок

4.3.1. Теорія Льюїса

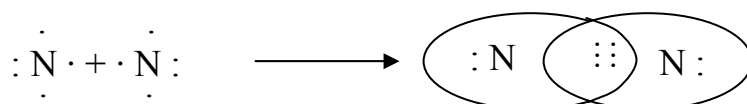
Теорія ковалентного зв'язку була запропонована американським фізико-хіміком Льюїсом в 1916 р. В її основу, як і в основу теорії іонного зв'язку, було покладено припущення про прагнення атома придбати електронну конфігурацію найближчого інертного газу. При ковалентному зв'язку добудування електронних оболонок здійснюється шляхом утворення поділених пар за рахунок неспарених електронів атомів.

Розглянемо приклади утворення зв'язку в молекулах F_2 , O_2 , N_2 . Попередньо треба встановити кількість електронів на зовнішньому рівні атомів Флуору, Оксигену, Нітрогену. Для цього напишемо їх електронні формули:

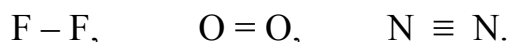


Встановимо, що на зовнішньому рівні в атома Флуору знаходиться сім електронів, з них один неспарений (пояснення наведені нижче), в Оксигену відповідно – шість електронів, з них два неспарених, а в Нітрогену – п'ять електронів, з них три неспарені. На зв'язок Флуор поставляє один, Оксиген –

два, а Нітроген три електрони, завдяки чому утворюються три поділені пари електронів:

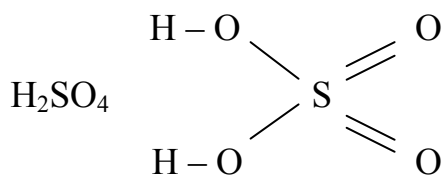


Кожен з атомів Флуору, Оксигену та Нітрогену набуває восьмиелектронної конфігурації атома Неону – газу. Ковалентний зв'язок, утворений однією парою електронів, називається *ординарним*, двома або трьома парами електронів – кратним (*подвійним, потрійним*). При складанні структурних формул кожна поділена пара позначається рисочкою:



Так, у молекулі F_2 зв'язок ординарний, O_2 – подвійний, а N_2 – потрійний.

При складанні структурних формул кожна рисочка позначає одиничний зв'язок (поділену пару електронів). Наприклад:



Сульфур утворює з Оксигеном шість поділених пар електронів, кожен з Оксигенів – дві, а кожен з Гідрогенів – одну.

В тих випадках, коли електронегативність атомів, що вступають у зв'язок, неоднакова, електронна хмара поділеної пари зміщується в бік більш електронегативного атома і цей атом набуває надлишковий негативний заряд, відповідно другий атом – позитивний:



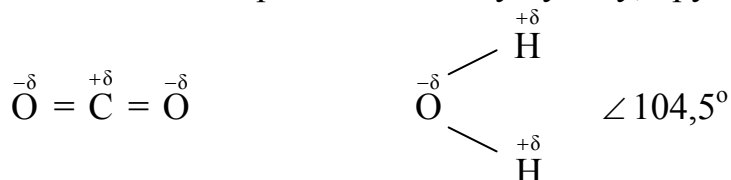
Заряди $+\delta$ і $-\delta$ називають *ефективними зарядами атомів*. Порівняємо поняття *ефективний заряд* і *ступінь окиснення*. Ці величини однакові при іонному типу зв'язку. При ковалентному зв'язку ефективний – це реальний заряд даного атома в молекулі, а ступінь окиснення – умовний заряд, розрахований у припущенні, що всі зв'язки в молекулі іонні, а не ковалентні. Так, у молекулі HCl ефективний заряд атома Гідрогену $\delta = +0,17$, а ступінь окиснення дорівнює +1.

Система, в якій є два електричні заряди, рівні за величиною, протилежні за знаком та розташовані на деякій відстані один від одного, називається *диполем*. Молекула HCl – диполь. Кількісною мірою полярності зв'язку є електричний момент диполю (*дипольний момент*) μ :

$$\mu = \delta \ell,$$

де δ – ефективний заряд атома; ℓ – відстань між центрами зарядів.

Дипольний момент вимірюється в дебаях (Д). У неполярних молекулах дипольний момент дорівнює нулю. Дипольний момент складної молекули з неполярними зв'язками також дорівнює нулю. Величина дипольного моменту складної молекули з полярними зв'язками залежить від симетрії молекули. Розглянемо молекули CO_2 і H_2O . Перша має лінійну будову, друга – кутову:



В молекулі CO_2 центром негативного заряду, так само як і позитивного, є атом Карбону, тому дипольний момент дорівнює нулю, молекула неполярна.

У молекулі H_2O центри негативного і позитивного зарядів не збігаються, ця молекула являє собою диполь (+ -) і є полярною.

4.3.2. Метод валентних зв'язків

Одна із сучасних теорій хімічного зв'язку, яка була запропонована в 1927 р. В. Гейтлером та Ф. Лондоном, – метод валентних зв'язків, що розглядає утворення ковалентних зв'язків з точки зору перекривання електронних хмар. Уявлення про перекривання електронних хмар виникає при аналізі кривої потенційної енергії системи, яка складається, наприклад, з двох наближених атомів Гідрогену. В молекулі водню чотири заряджені частинки: два позитивних ядра та два електрони. У системі діють сили притягання електронів до власних ядер і до ядер сусідніх атомів, а також сили відштовхування між ядрами та між електронами. Стійкою молекула стає при зрівноважуванні сил відштовхування силами притягання, в стійкому стані молекула має мінімальне значення потенційної енергії. Розглянемо докладніше зони енергії на рис. 7.

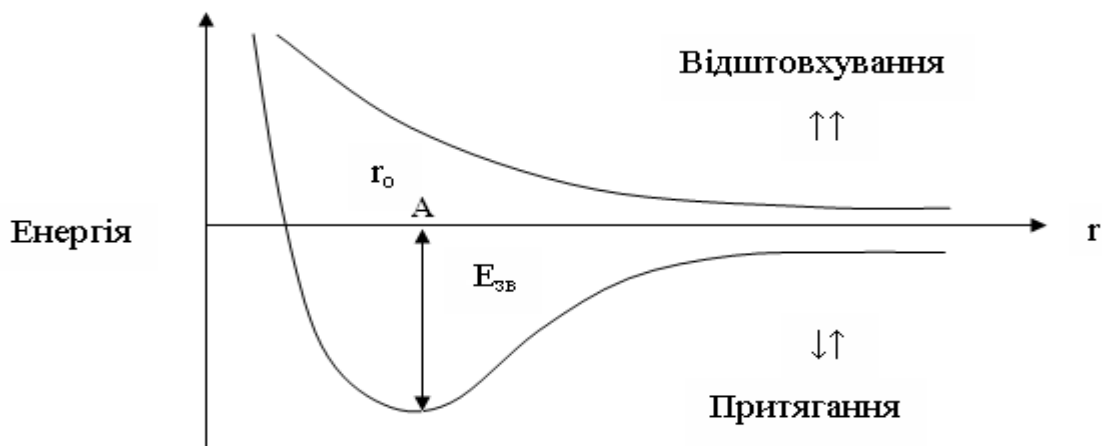


Рис. 7. Крива потенційної енергії системи, яка складається з двох атомів Гідрогену

В області над віссю абсцис енергії більш високі, ніж у двох не взаємодіючих атомах Гідрогену. Отже, ця область відповідає відштовхуванню частинок. Нижче осі абсцис енергія системи менша, ніж в окремих атомах Гідрогену.

Таким чином, ця область відповідає притягання частинок. Стійкий стан молекули буде в точці А, в якій ядра атомів Гідрогену розташовані на відстані r_0 (довжина зв'язку). При переході системи в точку А виділяється енергія $E_{зв}$ (енергія зв'язку Н – Н). Крива з мінімумом потенційної енергії утворюється тільки в тих випадках, коли спіни електронів в атомах Гідрогену антипаралельні ($\downarrow\uparrow$). При паралельних спінах ($\uparrow\uparrow$) крива потенційної енергії пролягає в області відштовхування, молекула не утворюється. Довжина зв'язку r_0 в молекулі H_2 дорівнює 0,074 нм. Радіус атома Гідрогену – 0,053 нм. Якщо припустити, що при утворенні молекули атоми Гідрогену не перекриваються, то відстань між центрами ядер повинна бути 0,106 нм (рис. 8).

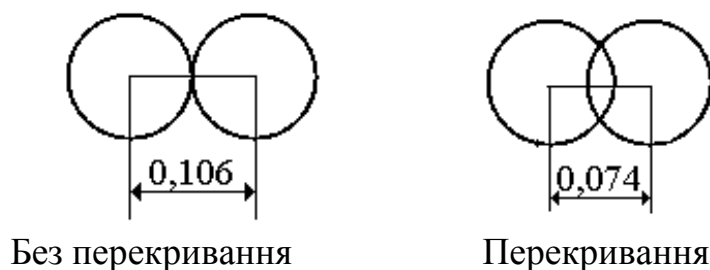


Рис. 8. Приклади перекривання електронних s-хмар у молекулі H_2

Чим більша площа перекривання, тим міцніший зв'язок. Тому перекривання електронних хмар протікає не в будь-яких, а тільки у визначених напрямках, які забезпечують найбільшу площину перекривання і мінімум потенційної енергії системи. Одна із загальних властивостей ковалентного зв'язку – його спрямованість. Найбільша площа перекривання виникає при перекриванні на осях електронних хмар (рис. 9).

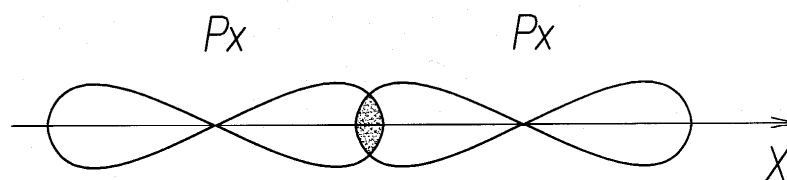


Рис. 9. Перекривання p-хмар

4.3.3. Валентність при ковалентному типі зв'язку

Можливі валентні стани елемента при ковалентному типі зв'язку можуть бути визначені числом неспарених електронів при стабільному та збудженому станах атома. У зв'язку з цим необхідно вміти встановлювати число неспарених електронів у атомах різних елементів при стабільному і збудженому станах. Для з'ясування питання про число неспарених електронів у атомах конкретного елемента потрібно розподіляти електрони зовнішнього рівня за атомними орбіталями (енергетичними комірками):

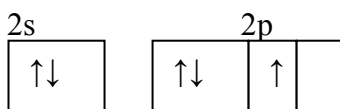
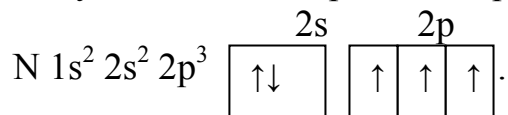
на s-підрівні одна орбіталь

на p-підрівні три орбіталі

на d-підрівні п'ять орбіталей

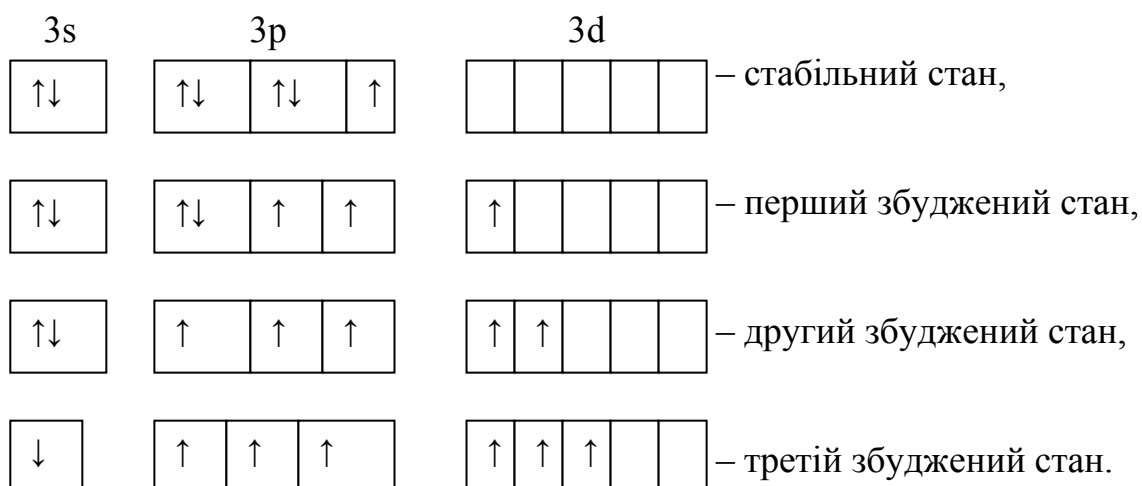
Електрони можуть бути відсутніми на даній орбіталі або знаходитися один ↑ чи два з протилежними спінами ↑↓ .

У межах одного підрівня електрони розподіляються за орбіталями відповідно до правила Гунда: **на даному підрівні електрони займають максимальне число енергетичних станів (орбіталей, комірок)**. Відповідно до правила Гунда зовнішній рівень Нітрогену заповнюється таким чином:



Наступне заповнення виключається як таке, що суперечить правилу Гунда.

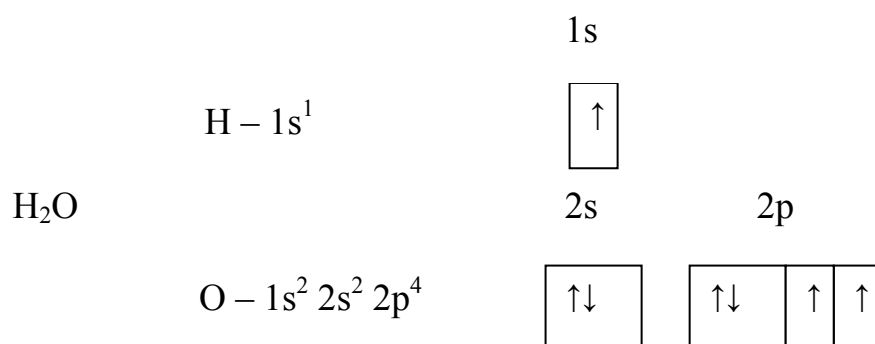
Розглянемо розподілення електронів Хлору в стабільному та збудженому станах: Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$



Відповідно до наведених схем хлор у стабільному стані має валентність, яка дорівнює одиниці, а в збуджених – три, п'ять, сім. Перехід атома у збуджений стан можливий тільки у тих випадках, коли на даному енергетичному рівні є вільні орбіталі. При збудженні з кожної пари електронів утворюються два неспарених електрони, тому валентність підвищується на дві одиниці. Однією з важливих властивостей ковалентного зв'язку є його насичуваність. Насичуваність визначає стехіометрію молекул, складання формул і розрахунки за формулами та рівняннями реакцій.

4.3.4. Просторова будова молекул

Направленість ковалентного зв'язку забезпечує визначену просторову будову молекул. Розглянемо це положення на прикладі молекули води:



Електронна хмара єдиного електрона Гідрогену має сферичну форму, тому перекривання електронних хмар у нього рівноцінно за всіма напрямками. Отже, просторова будова молекули води має бути обумовлена напрямком р-хмар Оксигену. Дві р-хмари Оксигену розташовані на взаємно перпендикулярних осях, на яких проходить перекривання s-хмарами Гідрогену (рис. 10).

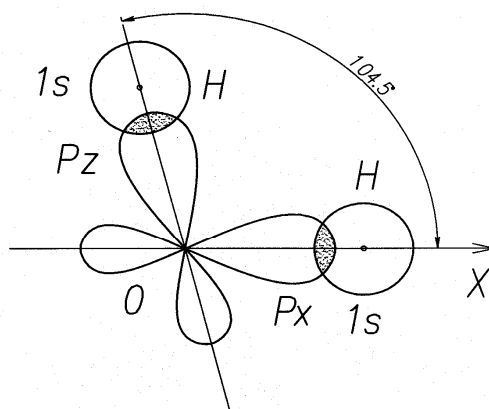


Рис. 10. Перекривання електронних хмар у молекулі води

Електронегативність Оксигену більша від електронегативності Гідрогену, зв'язок полярний, атоми Гідрогену мають позитивні ефективні заряди. Відбувається відштовхування однойменних зарядів. Кут між осями електронних хмар збільшується і замість 90° вже дорівнює 105° . Таким чином, молекула води має кутову форму (рис. 11).

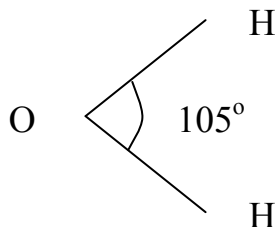
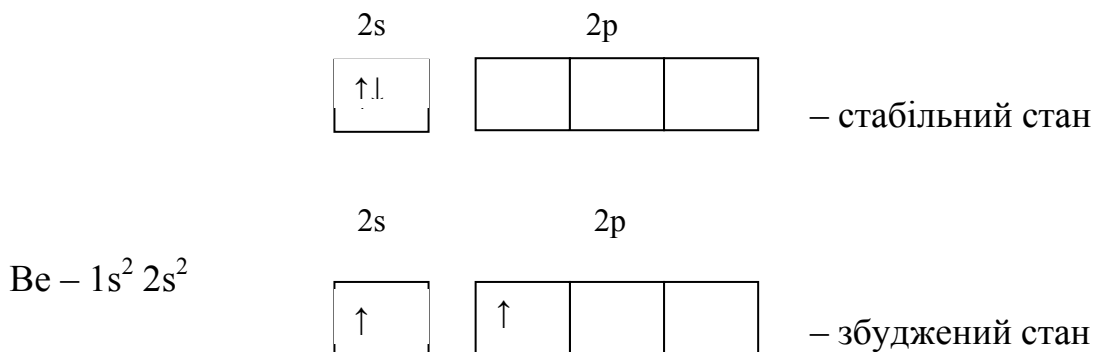


Рис. 11. Кутова форма молекули води

4.3.5. Гібридизація електронних хмар

Уявлення про гібридизацію електронних хмар було запропоновано з метою пояснення протиріччя між різними формами електронних хмар неспарених електронів (s , p , d) і властивостями реальних молекул. Це протиріччя стає зрозумілим при розгляданні, наприклад, молекули BeCl_2 :



У стабільному стані берилій має валентність, що дорівнює нулю, у збудженому – двом. В утворенні зв'язку з хлором беруть участь сферична s -хмара і гантелеподібна p -хмара. Перекривання електронних хмар s - p та p - p за довжиною і міцністю зв'язку не може бути рівноцінним. Внаслідок цього два атоми хлору в молекулі BeCl_2 повинні бути нерівноцінними за реакційною здатністю. Насправді властивості обох атомів хлору однакові. Це явище пояснюється **гібридизацією** (змішуванням) електронних хмар різних конфігурацій (рис. 12).



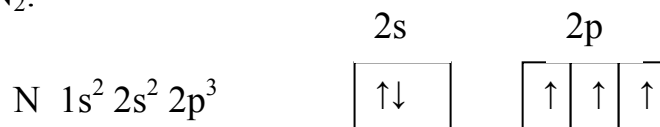
Рис. 12. Схема sp-гібридизації

Із сферичної s-хмари й гантелеподібної p-хмари утворюються дві sp-хмари, кожна з яких являє собою неправильну вісімку. Можливі різні типи гібридизації з участю d-електронів. Кожному типу гібридизації відповідає певна форма молекул: sp-гібридизація приводить до утворення лінійних молекул, sp^3 – тетраедричних і т. п.

4.3.6. Перекривання електронних хмар при кратних зв'язках

Кратним називається зв'язок між двома атомами, утворений не однією, а двома або трьома поділеними парами електронів.

Утворення кратних зв'язків між атомами розглянемо на прикладі молекули азоту N_2 :



У кожному атомі Нітрогену в хімічному зв'язку беруть участь три неспарені p-електрони, між атомами утворюється потрійний зв'язок, здійснений трьома поділеними парами електронів. Електронні хмари p-електронів розташовані у трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Одна з трьох областей перекривання лежить на лінії однієї з осей електронних хмар, яка з'єднує ядра атомів Нітрогену. Цей зв'язок називається **δ-зв'язком**. Перекривання інших електронних хмар проходить перпендикулярно їх осям і має назву **π-зв'язок** (рис. 13).

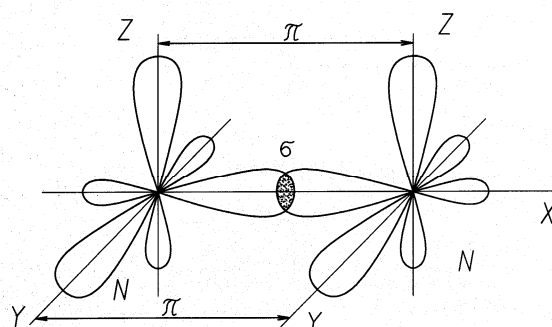


Рис. 13. Перекривання електронних хмар при кратному (потрійному) зв'язку в молекулі N_2

Площина перекривання більша при δ -зв'язку, тому такий зв'язок міцніший, ніж π -зв'язок. При хімічній взаємодії в першу чергу розривається π -зв'язок.

4.3.7. Теорія молекулярних орбіталей

Енергетичний стан електрона в атомі має назву *атомної орбіталі* (АО). Енергетичний стан електронів, що беруть участь у зв'язку, називається *молекулярною орбіталлю* (МО). З певного числа атомних орбіталей утворюється таке саме число молекулярних орбіталей, а з кожних двох атомних орбіталей – дві молекулярні: *зв'язувальна* ($MO_{зв}$), у якій енергія менша від енергії вихідних атомів орбіталей, і *розпушувальна* ($MO_{роз}$), у якій енергія, навпаки, більша (рис. 14).

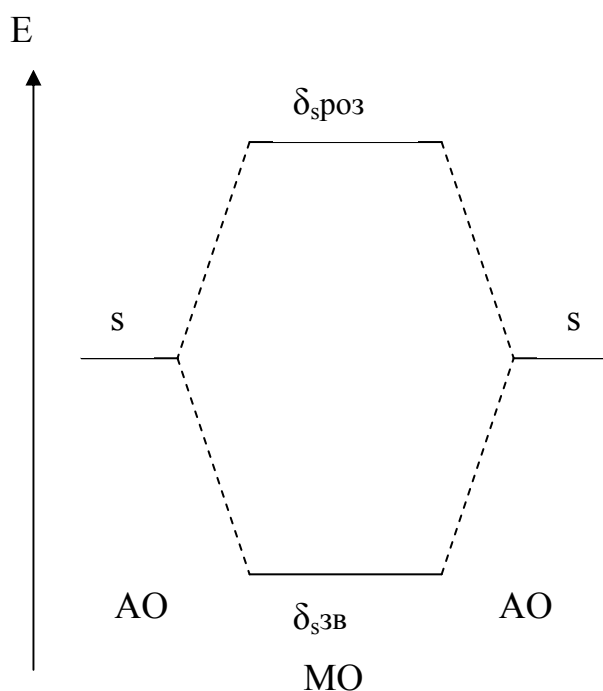


Рис. 14. Енергетична діаграма молекулярних орбіталей

Заповнення молекулярних орбіталей електронами підкоряється всім законам заповнення атомних орбіталей:

1. Молекулярні орбіталі заповнюються в порядку збільшення їх енергії, починаючи з орбіталей найнижчого енергетичного рівня.

2. Відповідно до принципу Паулі в молекулі не буває двох електронів з усіма однаковими квантовими числами. Тому на кожній молекулярній орбіталі може знаходитися не більше двох електронів і тільки в тому випадку, коли спіни електронів антипаралельні.

3. Заповнення молекулярних орбіталей одного енергетичного підрівня підкоряється правилу Гунда. Спочатку енергетично рівноцінні МО заповнюються одиночними електронами, а потім відбувається спарювання нових електронів з тими, що є на орбіталі.

Теорія молекулярних орбіталей пояснює багато експериментальних фактів, які не змогла розтлумачити теорія валентних зв'язків. Наприклад, чому є стійка молекула H_2 , іон He_2^+ і немає молекули He_2 (рис. 15).

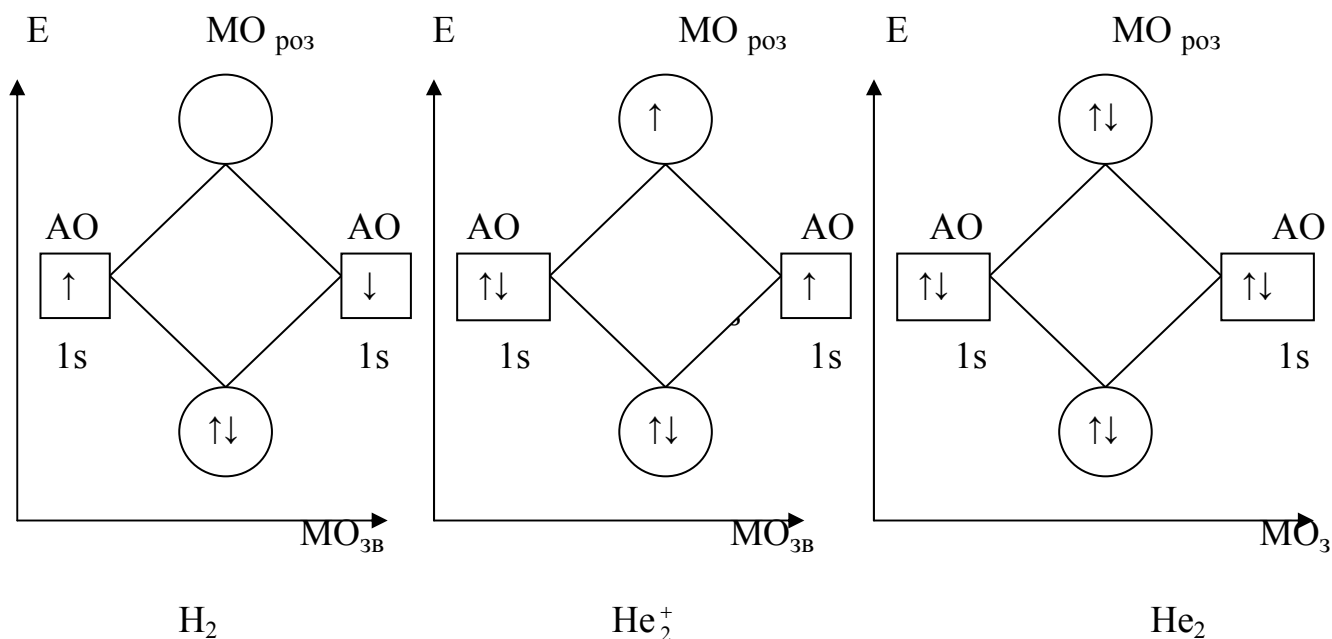


Рис. 15. Енергетична діаграма й заселеність орбіталей у молекулі H_2 , іоні He_2^+ і системі $\text{He} - \text{He}$

Стійка молекула утворюється тільки у випадку виділення енергії, тобто коли кількість електронів на зв'язувальних орбіталях більша, ніж на розпушувальних. Ця вимога виконується у випадку утворення H_2 , He_2^+ і не виконується при утворенні He_2 . Тому молекули гелію та інших інертних газів одноатомні.

4.3.8. Сучасна теорія хімічного зв'язку

Квантова хімія – сучасне вчення про хімічну і кристалохімічну будову речовини, а також про взаємозв'язок між будовою та властивостями на основі уявлень і методів квантової механіки. Таким чином, квантова хімія являє собою дисципліну на стику фізики й хімії і має першорядне значення для всієї сучасної хімії.

Усі відомості про будову й властивості молекул, радикалів, іонів можуть бути отримані розв'язуванням рівняння Шредингера для систем ядер і електронів. Однак точне розв'язування цього рівняння нашою хімією на

практично непереборні математичні труднощі, тому використовують наближені методи обчислювання.

У сучасній хімії застосовуються три методи квантово-механічного розглядання хімічних об'єктів: метод валентних зв'язків (МВЗ), метод молекулярних орбіталей (ММО) і теорію кристалічного поля (ТКП). Розрахунки в межах будь-якої з цих теорій наближені, але для даної молекули (або іншої частинки) вони повинні приводити до схожого результативного розподілу електронів за енергетичними рівнями. Для МВЗ і ММО найбільш суттєвим є усупільнення зв'язувальних електронів, концентрування електронної компактності між ядрами атомів і перекривання електронних хмар взаємодіючих атомів.

ТКП застосовується для розрахунків у випадках іонних кристалічних ґраток і комплексних сполук. ММО трактує молекулу в цілому, тоді як для хімії більш важливі характеристики її окремих атомних сполук: валентних зв'язків і фрагментів молекули.

Ці питання більш наочно розглядає МВЗ. В той же час ММО автоматично враховує і стан молекул, чого не можна сказати про МВЗ.

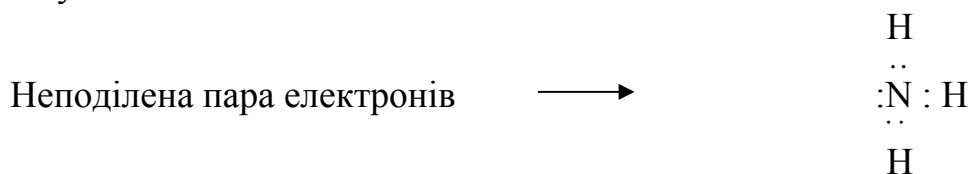
Таким чином, три теорії хімічного зв'язку не виключають одна одну, а взаємно доповнюють.

4.4. Донорно-акцепторний зв'язок

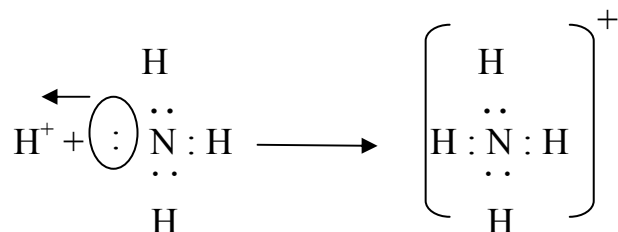
Ковалентний та іонний – це основні типи хімічного зв'язку, але досить часто зустрічаються в хімічних сполуках й інші типи, зокрема донорно-акцепторний.

Донорно-акцепторний зв'язок (вид ковалентного) здійснюється без утворення нових електронних пар, тобто за рахунок неподіленої пари електронів, що належить тільки одному із з'єднуючих атомів.

Розглянемо утворення донорно-акцепторного зв'язку на прикладі NH_4^+ . Іон амонію утворюється при взаємодії молекули аміаку з іоном Гідрогену: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$. В молекулі аміаку три атоми Гідрогену пов'язані з атомом Нітрогену ковалентним зв'язком:

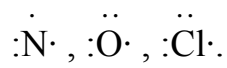


Неподілена пара Нітрогену буде загальною при взаємодії аміаку з іоном водню:



Заряд іону водню стає загальним зарядом іону амонію. Суть цієї взаємодії полягає у переході неподіленої пари азоту на вільну орбіталь іону Гідрогену (в іона Гідрогену на орбіталах немає електронів). Атом, що поставляє свою неподілену пару на зв'язок, називається **донором електронів**, а атом, що приймає на свої вільні орбіталі цю пару електронів, – **акцептором**. Зв'язок називається **донорно-акцепторним** або **координаційним**. Утворений донорно-акцепторний зв'язок за всіма властивостями не відрізняється від звичайного ковалентного: всі чотири атоми Гідрогену в NH_4^+ однаково міцно пов'язані з атомом Нітрогену. Донорно-акцепторний зв'язок відрізняється від ковалентного лише способом утворення.

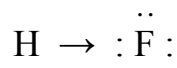
Донорами електронів служать атоми неметалів, у яких на зовнішньому рівні є неподілені пари електронів, наприклад:



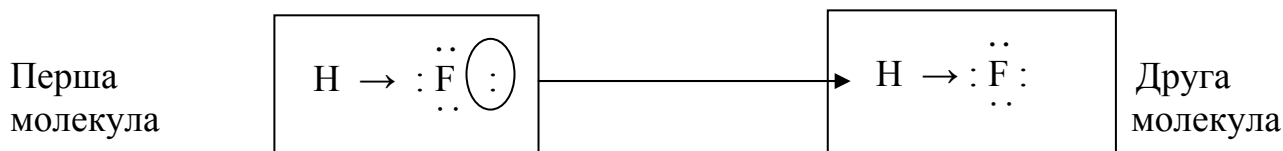
Молекули або іони, до складу яких входять донорні атоми, називаються **лігандами**. Акцептори електронів – це найчастіше позитивнозаряджені іони металів або водню: Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} та ін. Акцептори електронів називають **центральними іонами**. Сполуки, утворені за допомогою донорно-акцепторного зв'язку, мають назву **комплексних** або **координаційних**: наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, де Cu^{2+} – центральний іон, NH_3 – ліганд. Центральний іон з найближчим оточенням лігандів складає внутрішню сферу комплексної сполуки (комплексу) або комплексний іон $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Заряд комплексного іона дорівнює алгебраїчній сумі зарядів центрального іона та лігандів. Іони Cl^- утворюють зовнішню сферу комплексу. Число лігандів у внутрішній сфері комплексу називається **координаційним числом**. У наведеному прикладі координаційне число дорівнює 4. Найчастіше координаційні числа набувають значень 2, 4 і 6.

4.5. Водневий зв'язок

Водневий зв'язок можна розглядати як різновид донорно-акцепторного зв'язку. Відміна полягає в тому, що акцептором електронів при водневому зв'язку є не іон H^+ , а атом Гідрогену, що входить до складу полярної молекули. Розглянемо водневий зв'язок на прикладі молекул HF . Електронегативність Флуору більша електронегативності Гідрогену. Електронна хмара поділеної пари значно зміщена в бік Флуору



Внаслідок цього в атома Н орбіталі виявляються практично вільними і він приймає неподілену пару Флуору, що входить до складу сусідньої молекули:



Відбувається асоціація молекул в *димери*, *тримери* і т. д. (рис. 16).

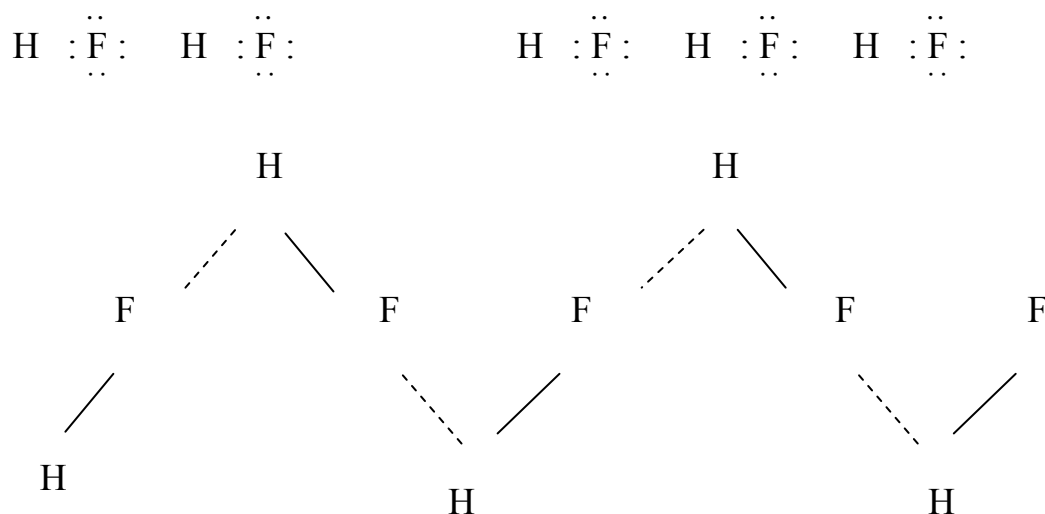
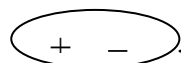
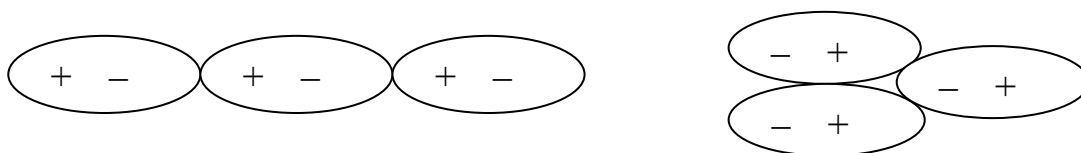


Рис. 16. Водневий зв'язок на прикладі молекул HF

Можна розглядати водневий зв'язок також з іншої точки зору: як взаємодію диполів. Наприклад кожна молекула HF являє собою диполь



Диполі орієнтуються один відносно одного протилежно зарядженими кінцями і притягуються завдяки цим зарядам:



Відбувається також асоціація молекул. Водневий зв'язок за міцністю набагато слабкіший звичайного ковалентного. Переважно це зв'язок між молекулами, тому водневий можна віднести до сил міжмолекулярної взаємодії. Але водневий зв'язок може утворюватися і між атомами однієї і тієї ж молекули. Таку взаємодію відносять до хімічного зв'язку. Роль водневого зв'язку важлива, особливо при переході речовини з одного агрегатного стану в інший.

Розглянемо ряд водневих сполук елементів шостої групи періодичної системи: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te . Температура плавлення твердих речовин зменшується від H_2Te до H_2S (рис. 17).

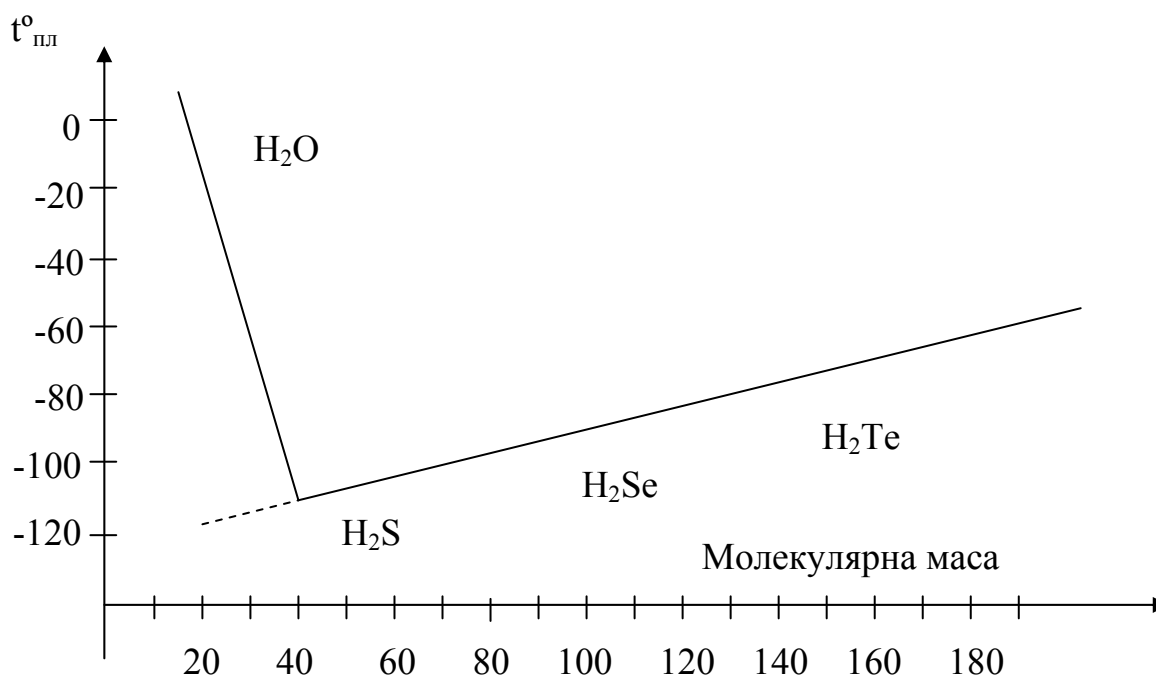
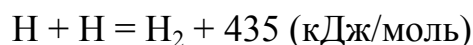


Рис. 17. Температура плавлення водневих сполук

Аномальна поведінка води пов'язана з наявністю водневих зв'язків. На розрив цих зв'язків витрачається енергія, і тому температура плавлення стає вищою, ніж температура сполук, які не мають водневих зв'язків.

4.6. Основні кількісні характеристики хімічного зв'язку

Найважливішою енергетичною характеристикою хімічного зв'язку є енергія, яка визначає його міцність. **Енергія зв'язку** дорівнює кількості роботи, яку необхідно витратити на руйнування цього зв'язку, або кількості енергії, яка виділяється при утворенні молекул з окремих атомів. Енергія зв'язку розраховується на 1 моль речовини. Наприклад, енергія зв'язку Н-Н в молекулі H_2 дорівнює 435 кДж/моль. Це означає, що при утворенні 1 моля газоподібного молекулярного водню з окремих атомів за рівнянням



виділяється 435 кДж. Таку кількість енергії треба затратити, щоб розпався до стану окремих атомів 1 моль H_2 .

Для багатоатомних молекул з однаковими зв'язками розраховують середню енергію зв'язку: вона дорівнює енергії утворення молекул з атомів, поділеної на число зв'язків. Наприклад, енергія утворення аміаку NH_3 дорівнює 1170 кДж/моль. Відповідно середня енергія зв'язку N – H буде $1170/3 = 390$ кДж/моль.

До найважливіших геометричних характеристик хімічного зв'язку відносять його довжину і кут між зв'язками в молекулі або кристалі.

Довжиною хімічного зв'язку називають відстань між ядрами атомів у молекулі або кристалі. Її визначають експериментально різними оптичними методами. Довжина зв'язку залежить від розмірів взаємодіючих атомів і від ступеня перекривання їх електронних хмар. Наприклад, у молекулах галогеноводнів довжина зв'язку (нм) збільшується із зростанням радіуса атомів: HF – 0,092; HCl – 0,123; HBr – 0,142; HI – 0,162.

Визначення кутів між зв'язками має велике значення при встановленні просторової будови молекул. Наприклад, у молекулі BCl_3 зв'язок здійснюється трьома гібридизованими хмарами Бору і р-хмарами Хлору. Кути між зв'язками B – Cl дорівнюють 120° . З цього можна зробити висновок, що молекула BCl_3 являє собою трикутник (рис. 18).

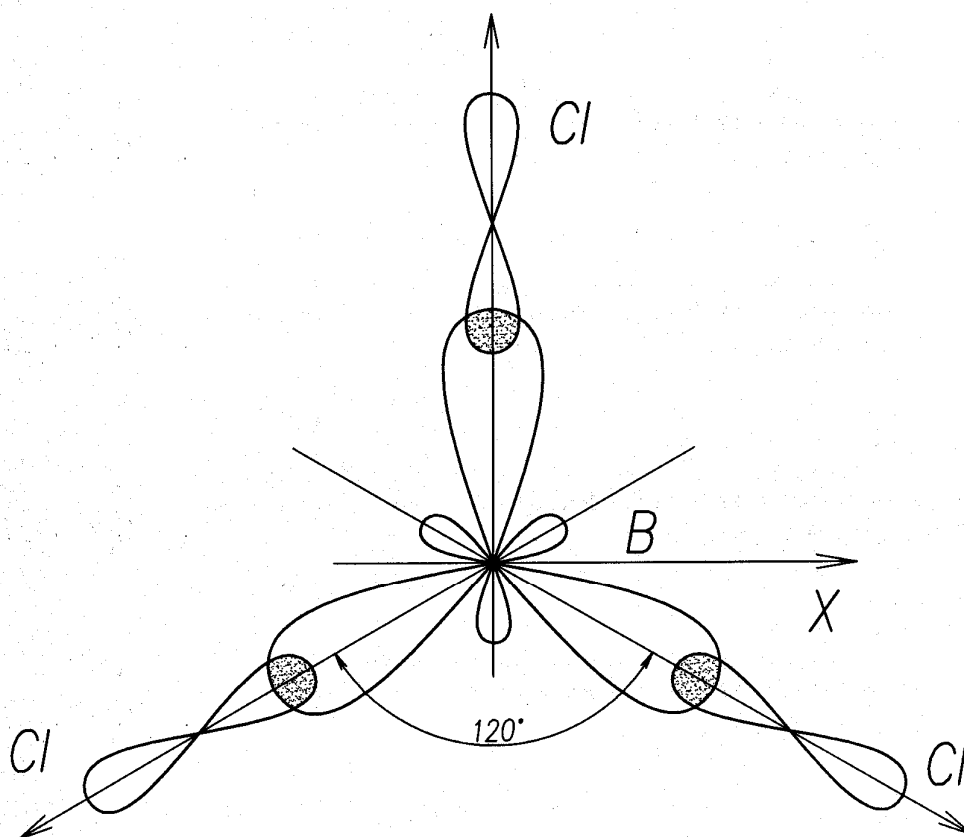


Рис. 18. Просторова будова молекули BCl_3

4.7. Типи взаємодії між молекулами

Молекули – це нейтральні частинки, здатні до самостійного існування. Але при зближенні молекул виникають помітні сили взаємного притягання, так звані **молекулярні** сили. При взаємодії молекул електронні хмари не перекриваються і хімічні зв'язки не утворюються. Виняток складають водневі й донорно-акцепторні зв'язки, тому їх відносять до хімічних зв'язків, а не до молекулярної взаємодії, хоча в їх утворенні беруть участь не атоми, а молекули.

Сили міжмолекулярної взаємодії мають назву **сил Ван-дер-Ваальса** (за ім'ям голландського вченого). Природа їх електростатична. Виділяють три

складові сил взаємодії Ван-дер-Ваальса: **орієнтувальну, індукційну та дисперсійну.**

Орієнтувальна взаємодія характерна для полярних молекул, що являють собою диполі: у сусідніх диполях різнойменно заряджені кінці притягуються, а однойменні – відштовхуються. Відбувається взаємна орієнтація (рис. 19).

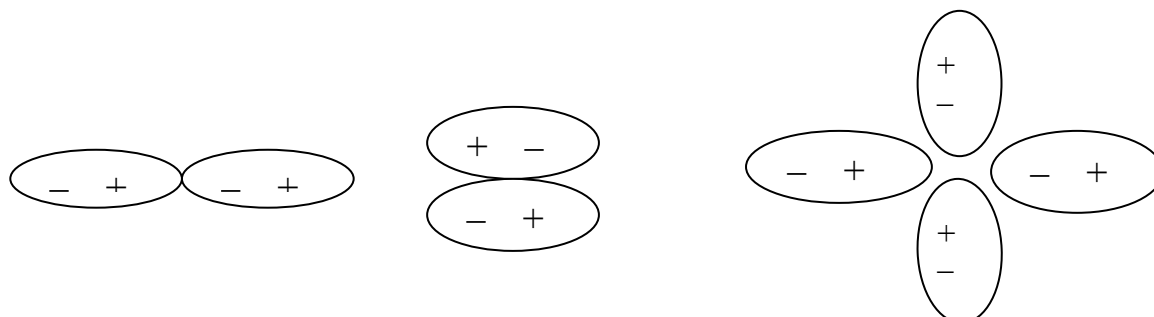


Рис. 19. Приклади орієнтувальної взаємодії

Індукційна взаємодія пов'язана з виникненням диполів у неполярних молекул або збільшенням диполів у полярних під дією електричного поля. Електронні хмари неполярної молекули, що попала в електричне поле, зміщуються у бік позитивного полюса, завдяки чому виникає індукційний диполь. Зовнішнє електричне поле для даної неполярної молекули може створювати сусідня полярна молекула. Утворення індукційних або збільшення сталих диполів під дією електричного поля називається **поляризацією молекули**. Легко поляризуються молекули, в атомах яких є велике число заповнених енергетичних рівнів. Індукційні диполі взаємодіють між собою подібно до сталих, тобто взаємно орієнтуються і притягуються один до одного.

Відома велика кількість речовин, наприклад інертні гази, молекули яких неполярні та мають незначну поляризованість. У цих випадках спостерігається дисперсійна взаємодія, яка обумовлена тим, що при русі електронів у атомах виникають миттєві диполі (рис. 20).

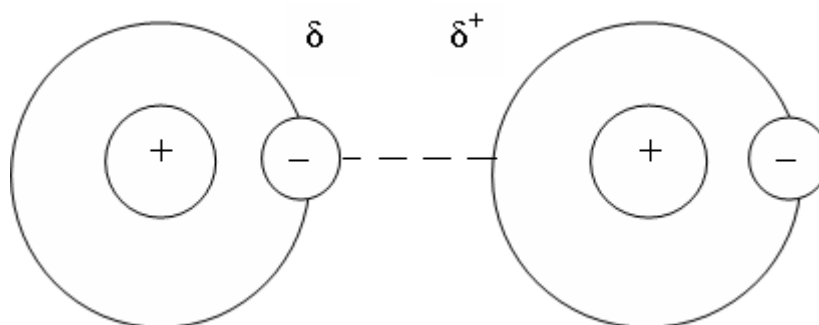


Рис. 20. Схема виникнення миттєвих диполів

Сили міжмолекулярної взаємодії порівняно з хімічним зв'язком характеризуються меншою енергією і з'являються на значно більшій відстані.

4.8. Типи хімічного зв'язку між частинками в кристалах

Коли речовина знаходиться у газоподібному стані, частинки газу хаотично рухаються і при цьому більшу частину часу знаходяться на великій (у порівнянні з їх власними розмірами) відстані одна від одної. Внаслідок цього сили взаємодії між ними дуже малі. Коли речовина знаходиться в конденсованому рідкому або твердому стані, відстані між молекулами незначні. Сили Ван-дер-Ваальса утримують частинки рідкого або твердого тіла одна біля одної. Тому речовина в конденсовану стані, на відміну від газів, має сталий при даній температурі об'єм.

Кристалічні речовини класифікуються за симетрією кристалів (кубічні, тетрагональні й т. п.) або за типом хімічного зв'язку (іонний, ковалентний, металевий, молекулярний). Обидва типи класифікації доповнюють один одного. Перший – більш зручний у випадку оцінки оптичних властивостей кристалів, а також їх каталітичної активності. Порівняльну оцінку теплоти плавлення, твердості, електропровідності, розчинності зручніше робити на підставі типу хімічного зв'язку між частинками в кристалі.

Структурними одиницями у кристалічній ґратці ковалентних (атомних) кристалів вважаються атоми одного або різних елементів, зв'язок між якими має ковалентний характер. Ковалентних кристалів небагато: алмаз, кремній, германій, кварц (SiO_2), цинку сульфід і деякі інші. Хімічний зв'язок між атомами, що знаходяться в кутах кристалічної ґратки, міцний, тому такі кристали мають твердість і високу температуру плавлення. Іонні кристалічні ґратки складаються з позитивних і негативних іонів, між якими діють електричні сили взаємодії. Іонні кристали утворюються при різкій різниці електронегативностей взаємодіючих елементів: NaCl , CaF_2 , KF і т. п.

Іонний кристал треба розглядати як одну гігантську молекулу, в якій кожен іон зазнає значної дії з боку всіх оточуючих його іонів. Енергія зв'язку в таких кристалах велика, тому іонні кристали мають високу міцність, температуру плавлення і т. п.

У вузлах кристалічної ґратки металу знаходяться його позитивнозаряджені іони, а між вузлами вільно переміщуються електрони – *електронний газ* із валентних електронів. Валентні електрони беруть участь в утворенні зв'язку одночасно з вісьмома або дванадцятьма атомами, кожен з яких у свою чергу входить до сусіднього угруповання. Наявністю *електронного газу* в кристалічній ґратці металу пояснюються характерні властивості металів: висока тепло- та електропровідність, пластичність, здатність до фотоефекту.

Структурні одиниці в молекулярних кристалах – це молекули. Між ними діють сили Ван-дер-Ваальса, які набагато слабкіші сил хімічної взаємодії. Тому кристали з молекулярним типом ґратки відрізняються незначною механічною міцністю, низькою температурою плавлення, високою леткістю та ін.

Питання для самоперевірки

1. Назвіть загальні ознаки ковалентного та іонного зв'язків.
2. За якою ознакою відрізняється між собою ковалентний неполярний, ковалентний полярний та іонний зв'язки?
3. Чим відрізняється водневий зв'язок від донорно-акцепторного?
4. Назвіть особливості металевого зв'язку.
5. Яким чином енергія і довжина зв'язку впливають на властивості молекул?
6. Як тип зв'язку між частинками в кристалі впливає на їх властивості?

Контрольні завдання

4.1. Який хімічний зв'язок називається ковалентним? Чим можна пояснити направленість ковалентного зв'язку? Як метод валентних зв'язків пояснює будову молекули води?

4.2. Скільки неспарених електронів має атом хлору в нормальному та збудженому станах? Розподіліть ці електрони за квантовими комірками.

4.3. Розподіліть електрони атома сірки за квантовими комірками. Скільки неспарених електронів мають її атоми в нормальному та збудженому станах? Чому дорівнює валентність сірки, що зумовлена неспареними електронами?

4.4. Що називається електричним моментом диполя? Яка з молекул HCl, HBr, HI має найбільший момент диполя? Чому?

4.5. Який хімічний зв'язок називається водневим? Поміж молекулами яких речовин він утворюється? Чому H₂O і HF з меншою молекулярною масою плавляться й киплять при більш високих температурах, ніж їх аналоги?

4.6. Складіть структурні формули молекул таких сполук: HNO₃, Al(OH)₃, NaHCO₃, (FeOH)₂SO₄.

Розглянутий навчальний матеріал дає можливість студентам мати уявлення про природу і властивості хімічного зв'язку, а також зрозуміти, що будова молекул, їх реакційна здатність у значній мірі залежить від типу й міцності хімічного зв'язку між атомами у молекулі.

5. ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Викладено визначення основних понять і законів термодинаміки, можливість протікання та напрям оборотних реакцій, наведено приклади розв'язування задач.

5.1. Основні поняття і визначення в термодинаміці

Наука, що встановлює закони взаємних перетворень різних видів енергії, обміну енергією між системою, що вивчається, і зовнішнім середовищем, а також визначає можливість та напрям мимовільного перебігу хімічних і фізико-хімічних процесів за певних умов, називається **хімічною термодинамікою**. Слово «*система*» грецького походження, буквально означає «ціле, складене з частин». У нашому викладенні термін «система» має відношення до тієї частини реального світу, яку ми вивчаємо. Це може бути посудина з газом, склянка з водою, хмара, машина, рослина, планета чи щось інше. Як правило, система визначається за допомогою її межі – уявної чи дійсної оболонки, якій можна надати будь-яку властивість. Вона має бути абсолютно жорсткою чи пружною, непроникною чи, навпаки, проникною для речовин, цілком теплоізолюючою чи такою, що проводить тепло. Межа не є матеріальною, тобто не додається до маси речовини системи й навколишнього середовища. Мабуть, зручно ототожнювати межу із замкненою геометричною поверхнею, з одного боку якої знаходиться система, а з другого – решта реального світу, тобто середовище.

Систему називають **відкритою**, коли через межу (реальну чи умовну), що розділяє систему і зовнішнє середовище, може здійснюватися обмін масою та енергією, наприклад рідина і її пара. **Закритою** називається система, в якій можливий обмін енергією тільки із зовнішнім середовищем, наприклад газ у балоні.

Обмін енергією між системою і зовнішнім середовищем може проходити у різних її формах (теплової, механічної, електричної, різних типів випромінювань). Під час хімічних реакцій найчастіше використовується енергія тепла та механічна у формі роботи. Фізичні фактори, які визначають стан системи, називають **параметрами стану** (температура, тиск, об'єм, склад системи). Величини, які характеризують енергетичний стан системи і зміни, що відбуваються в ній, є **функціями стану**. Вони залежать від параметрів стану, але не залежать від способу переходу системи з одного стану в інший. До них належать **внутрішня енергія (U)**, **ентальпія (H)**, **ентропія (S)** та **енергія Гіббса (G)**.

За характером зміни параметрів стану системи розрізняють такі процеси: при постійному тиску — **ізобарні**, при постійному об'ємі — **ізохорні**, при постійній температурі — **ізотермічні**.

Розділ хімії, який вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, називають **термохімією**. Теплові ефекти зумовлюються тим, що перебіг хімічних реакцій супроводжується розривом одних хімічних зв'язків, тобто витратою енергії, та утворенням інших, тобто виділенням енергії. Різниця тих енергій, що виділяються під час утворення одних хімічних зв'язків, і тих, що витрачаються на розрив інших зв'язків, називається **тепловим ефектом хімічної реакції**. Реакції, що супроводжуються виділенням теплоти, мають назву **екзотермічних** (в термодинаміці позначають як витратну зміну ентальпії $\Delta H < 0$, тобто знаком «-»), а ті, що відбуваються з поглинанням теплоти, — **ендотермічних** (позначають як прибуткову зміну ентальпії $\Delta H > 0$, тобто знаком «+»). Рівняння хімічних реакцій, в яких вказані теплові ефекти, називають **термохімічними**.

Теплові ефекти реакцій залежать від температури, а якщо реакція супроводжується зміною числа молів у системах за участю газів, то і від тиску. Тепловий ефект, який прийнято визначати за стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$; $P = 101,32 \text{ кПа}$), позначають ΔH° . Теплові ефекти реакцій залежать також і від фазових станів речовин, які вказуються в рівнянні разом з відповідними їм формулами: стан твердий (т), рідкий (р), газоподібний (г).

Розрахунки теплових ефектів хімічних реакцій ґрунтуються на оцінці енергетичного стану за певних умов, який у свою чергу характеризується її внутрішньою енергією (U). Однак абсолютне значення внутрішньої енергії визначити неможливо; тому йдеться не про значення U , а про величину зміни енергії під час процесів (ΔU). Отже, внутрішня енергія є функцією стану системи, коли її зміна визначається початковим і кінцевим станами системи, і не залежить від шляху здійснення процесу. При цьому збільшення U вважають позитивним ($\Delta U > 0$), якщо $U_1 < U_2$, тобто $\Delta U = + (U_2 - U_1)$, а зменшення — негативним ($\Delta U < 0$), якщо $U_2 < U_1$, тобто $\Delta U = - (U_2 - U_1)$.

Згідно з **першим законом термодинаміки** (закон збереження енергії за Джоулем, середина XIX ст.) як наслідком закону збереження енергії кількість енергії, яка виділяється або поглинається системою під час переходу з одного стану в інший у формі теплоти Q та роботи A , дорівнює зміні внутрішньої енергії системи ΔU , тобто:

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

Внутрішня енергія будь-якої системи U — це повна енергія, яка складається з енергії руху молекул, енергії руху ядер і електронів у молекулах та атомах, внутрішньоядерної, енергії молекулярної взаємодії і т. п. Звернемо увагу на те, що внутрішня енергія U не належить до безпосереднього вимірювання величин дослідним шляхом, коли можна заміряти тільки теплоту, поглинену або виділену системою, і визначити роботу, пов'язану з переходом з одного стану системи в інший.

Теплота — це стан безладного, хаотичного руху частинок, що утворюють дане тіло або систему тіл. **Робота** — це упорядкований рух тіл або частинок у наведеному силовому полі.

Припустімо, що деяка система за рахунок поглинання теплоти переходить зі стану 1 до стану 2. Узагалі, ця теплота витрачається на змінення внутрішньої енергії системи і на виконання роботи A проти зовнішніх сил:

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

При вивченні енергетики хімічних реакцій під роботою проти зовнішніх сил в основному розуміють роботу проти зовнішнього тиску. У першому наближенні вона дорівнює добутку тиску P на зміну об'єму ΔV системи, тобто

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

При ізохорному процесі ($V = \text{const}$) об'єм не змінюється і робота не виконується:

$$A = 0; (\Delta V = 0).$$

У цьому випадку

$$Q_v = U_2 - U_1,$$

де U_1 , U_2 – вихідний і кінцевий запаси енергії відповідно.

Усі системи прагнуть перейти в стан з найменшою енергією, і тому $U_1 > U_2$, а $U_2 - U_1$ – величина від'ємна. В хімії тепловий ефект реакції за величиною дорівнює термодинамічному теплу, але протилежний йому за знаком. Тому

$$Q_v = -\Delta U.$$

Таким чином, тепловий ефект реакції за умови постійних об'єму і температури при ізохорному процесі дорівнює зміні внутрішньої енергії системи, взятої з протилежним знаком. Прикладами ізохорних процесів є реакції у закритих реакторах (автоклавах), між твердими й рідкими речовинами без виділення газів та між газами, якщо їхня кількість не змінюється.

Для ізобарного процесу ($P = \text{const}$) тепловий ефект Q_p можна обчислити за формулами:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V;$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \quad \text{або} \quad Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Таким чином, виходячи з виразів Q_p і Q_v , отримаємо:

$$Q_p = Q_v + P\Delta V.$$

Позначимо $U + PV = H$, тоді $Q_p = H_2 - H_1$, отже, $Q_p = -\Delta H$. Величину H (суму $U + PV$) називають **ентальпією**, або повним тепловмістом системи, тобто енергетичною функцією стану. Таким чином, тепловий ефект ізобарного процесу дорівнює зміні ентальпії системи з протилежним знаком.

Ентальпія системи відрізняється від внутрішньої енергії на величину енергії зміни об'єму (PV).

Оскільки переважна більшість хімічних реакцій проходить при постійному тиску, ізобарним процесам надається особлива увага.

Взаємозв'язок цих форм передачі енергії математично виражається співвідношенням $Q = \Delta U + A = (U_2 - U_1) + A$, що є кількісною формою закону збереження енергії. Для більш детального вивчення енергетики хімічних реакцій сформулюємо **перший закон термодинаміки**:

1. Енергія не створюється і не зникає, а тільки переходить з однієї форми в іншу.

2. Кожна система має деякий запас внутрішньої енергії U , мірою зміни якої при оборотних процесах служить теплота Q , поглинена системою, і робота A , проведена системою над навколишнім середовищем. При оборотних змінах система знаходиться практично у рівновазі.

Співвідношення між величинами ΔU і ΔH як внутрішніми енергетичними характеристиками стану самої системи і значеннями теплоти (Q_v чи Q_p), а також як еквівалент обміну енергією між системою та зовнішнім середовищем визначається знаками згаданих величин.

При екзотермічній реакції ($\Delta H < 0$ чи $\Delta U < 0$):

якщо $Q_v > 0$, то $\Delta U < 0$ ($U_2 < U_1$);

якщо $Q_p > 0$, то $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$).

При ендотермічній реакції ($\Delta H > 0$ чи $\Delta U > 0$):

якщо $Q_v < 0$, то $\Delta U > 0$ ($U_2 > U_1$);

якщо $Q_p < 0$, то $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$).

Враховуючи, що $Q_p = \Delta H$, а $Q_v = \Delta U$, маємо співвідношення між ΔU і ΔH :

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

Отже, за умови ізохорного процесу тепловий ефект реакції дорівнює зміні внутрішньої енергії ΔU , а за умови ізобарного – зміні ентальпії системи ΔH . Додатна величина зміни ентальпії ($\Delta H > 0$) відповідає збільшенню ентальпії, або поглинанню теплоти системою, а від'ємна ($\Delta H < 0$) – зменшенню, або виділенню теплоти. Оскільки більшість хімічних реакцій проходить за умови постійного тиску, то енергетичні ефекти їх вимірюють саме величиною зміни ентальпії ΔH .

5.2. Термохімія. Термохімічні закони

Внутрішня енергія, як і ентальпія, є важливою термодинамічною функцією. Математичний зв'язок між ними відображує зміст основного принципу термодинаміки: **кількість теплоти ΔH , отриманої будь-якою системою, використовується на приріст її внутрішньої енергії ΔU та на виконання механічної роботи $P\Delta V$:**

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

Зміну ентальпії під час перебігу різних процесів визначають так само, як і зміну внутрішньої енергії, тільки з урахуванням постійного тиску.

Так, під час нагрівання речовини зміну її ентальпії визначають за теплоємністю цієї речовини при постійному тиску:

$$\Delta H = Q_p = nC_p\Delta T,$$

де n – кількість молів речовини; C_p – мольна теплоємність речовини при постійному тиску.

Зміна ентальпії в хімічних реакціях відповідає взятій з протилежним знаком величині теплового ефекту реакції, що проходить при постійних температурі й тиску.

Під час хімічних перетворень вивільнюється тільки частина енергії, яку мають речовини. Кількість виділеної або поглинутої теплоти називається **тепловим ефектом реакції**. Теплові ефекти хімічних процесів вивчає **термохімія**.

Тепловий ефект хімічної реакції ($\Delta_r H$) – це кількість теплоти, яка виділяється чи поглинається при утворенні чи перетворенні певної кількості речовини (як правило, 1 моль, індекс «r» означає «реакція» (reaction)). Він залежить від температури, а якщо в реакції беруть участь гази, то і від тиску.

Для спрощення розв'язування багатьох теоретичних та прикладних термохімічних задач уведено так звані стандартні умови: температура 25 °C або 298 K і тиск 101,3 кПа. **Тепловий ефект реакції, що відповідає стандартним умовам, позначається як $\Delta_f H^\circ$ (298 K)**. Надалі, коли мова буде йти про такі умови, температура (298 K) не буде вказуватися.

Важливою термодинамічною характеристикою хімічної сполуки є її **теплота утворення $\Delta_f H$** (для стандартних умов $\Delta_f H^\circ$, індекс «f» означає «утворення» (formation) – кількість теплоти, що виділяється чи поглинається при утворенні 1 моля сполуки із простих речовин. Якщо елемент утворює кілька простих речовин або якщо існують кілька поліморфних модифікацій простої речовини, то вибирають серед них найстійкішу за даних умов. Зрозуміло, що для останньої $\Delta_f H = 0$.

Значення теплоти утворення сполук при стандартних умовах можна знайти в довідковій літературі. Так, стандартна теплота утворення кальцій оксиду [$\Delta_f H^\circ(\text{CaO})$] становить – 635,1 кДж/моль. Це означає, що при утворенні 56 г (1 моль) кальцій оксиду в результаті реакції між 40 г (1 моль) кальцію та 16 г кисню (0,5 моль O_2) при температурі 25 °С і тиску 101,3 кПа виділяється 635,1 кДж теплоти. Ця реакція екзотермічна, її тепловий ефект записують із знаком мінус (теплова енергія виділяється, тобто втрачається реакційною системою). Для ендотермічної реакції значення теплового ефекту додатне і його записують із знаком плюс.

Тепловий ефект можна вказувати безпосередньо разом із рівнянням реакції. Відповідний запис називається **термохімічним рівнянням**. У ньому можуть бути і дробові коефіцієнти. Наприклад,

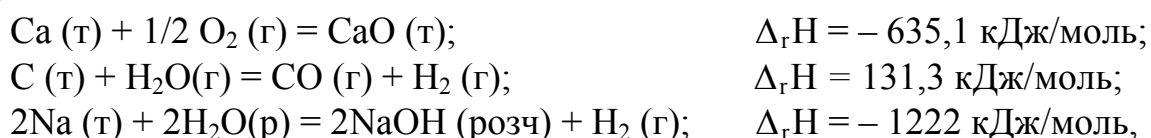


Внутрішня енергія, що виділяється лише під час перебігу хімічних реакцій, називається **хімічною**, а при вивільненні вона перетворюється на інші форми. Так, хімічна енергія сірки та кисню під час утворення сульфуру (IV) оксиду виділяється у вигляді теплоти і світла, тобто хімічна енергія перетворюється на теплову і світлову. Перетворення хімічної енергії на електричну має місце у гальванічних елементах. У момент вибуху хімічна енергія перетворюється на механічну, теплову, світлову. Отже, хімічна енергія може перетворюватися на теплову, світлову, електричну, механічну і, навпаки, всі види енергії можна перетворити на хімічну: розкладання сполук у процесі нагрівання, під дією електричного струму (електроліз), освітлення (фотоліз AgBr). Величезне значення має перетворення світлової енергії на хімічну для життєдіяльності рослин (фотосинтез).

Енергетичні зміни, що супроводжують перебіг хімічних реакцій, мають велике практичне значення. Термохімія оцінює стійкість сполук за тепловими ефектами їх утворення, а також ступінь енергетичної доцільності хімічних реакцій за певних умов.

Кількісні дослідження теплових ефектів різних речовин уперше виконали в 1780 – 1784 рр. А. Л. Лавуазьє і П. С. Лаплас.

Тепловий ефект реакції залежить від агрегатного стану речовин (для твердих кристалічних речовин – від поліморфної модифікації). Тому в термохімічних рівняннях вказують відповідні відомості про реагенти та продукти:



де (т), (р), (розч) – відповідно тверда, рідка та розчинена речовина; (г) – газ.

Обчислення теплових ефектів реакцій, у тому числі й тих, які в реальних умовах не проходять, а також розрахунки термохімічних характеристик

речовин проводять на підставі термохімічних законів, що є наслідками закону збереження енергії.

А.Л. Лавуазьє і П.С. Лаплас сформулювали **перший закон термохімії: теплота розкладання даної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак**. З цього закону випливає, що чим більше теплоти виділяється під час утворення тієї чи іншої сполуки, тим більше теплоти слід витратити на її розкладання.

Крім теплоти утворення, існують інші термохімічні характеристики речовин, такі як теплота розчинення (тепловий ефект процесу розчинення 1 моля речовини у достатній кількості розчинника), теплота згоряння (тепловий ефект реакції 1 моля речовини з надлишком кисню) та ін.

Важливою характеристикою речовин, що застосовуються як паливо, є їхня **питома теплота згоряння**, яку теж прийнято визначати відносно 1 моля речовини. Згідно з термохімічним рівнянням



отже, теплота згоряння одного моля ацетилену дорівнює 1300 кДж.

Оскільки більшість хімічних реакцій проходять при постійному тиску, основну увагу приділимо ізобарним процесам.

Для визначення теплових ефектів застосовують **калориметри**.

В основі термохімічних розрахунків лежить закон, відкритий російським ученим Г.І. Гессом у 1840 р. Цей закон іноді називають **другим законом термохімії**, який формулюється так: **тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового і кінцевого станів вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від проміжних стадій процесу**. Закон Гесса справедливий лише за умови постійного тиску або об'єму.

Закон Гесса дає змогу обчислювати теплові ефекти в тих випадках, коли їх неможливо виміряти безпосередньо. Із закону Гесса, який є одним із висновків закону збереження енергії, випливає два важливих твердження:

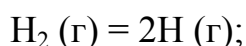
1) стандартний тепловий ефект реакції дорівнює різниці сум стандартних теплот утворення ($\Delta_{\text{f}}\text{H}$) продуктів реакції та стандартних теплот утворення вихідних речовин;

2) стандартний тепловий ефект реакції дорівнює різниці сум стандартних теплот згоряння ($\Delta_{\text{c}}\text{H}$) вихідних речовин та стандартних теплот згоряння продуктів реакції.

Перше твердження має загальне значення, друге – дуже важливе для органічних сполук.

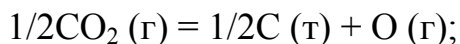
Розпад молекул на атоми супроводжується енергетичним ефектом: відбувається поглинання теплоти. Величина цього ефекту характеризує міцність (енергію) зв'язків між атомами.

Енергію хімічного зв'язку визначають за кількістю теплоти, яка поглинається при розриві $6,02 \cdot 10^{23}$ зв'язків (1 моль зв'язків), що відбувається у газовій фазі. Так, енергія зв'язку Н – Н відповідає тепловому ефекту процесу:



$$\Delta_f \text{H} = 436 \text{ кДж/моль},$$

а енергія зв'язку C = O – процесу:



$$\Delta_f \text{H} = 640 \text{ кДж/моль}.$$

Зауважимо, що зв'язок C = O є не тільки в молекулі карбон (IV) оксиду, але й у деяких інших сполуках, і його енергія виявляється неоднаковою (в кетонах та альдегідах, наприклад, вона трохи менша, ніж у CO₂). Те саме стосується і багатьох інших зв'язків (C – H, C=C, N – H, O – H тощо).

У термохімічних розрахунках часто використовують значення теплот утворення іонів, енергії кристалічних ґраток іонних сполук. Теплоту утворення іона визначають тепловим ефектом процесу перетворення простої речовини в 1 моль відповідних іонів. Енергія кристалічної ґратки – це величина, що дорівнює кількості теплоти, яка виділяється при утворенні 1 моля кристалічної іонної сполуки із вільних іонів.

Хімічні реакції можуть здійснюватися в різних умовах. При проведенні їх у замкненому (постійному) об'ємі зміна внутрішньої енергії речовин дорівнює тепловому ефекту реакції (за відсутності виділення чи поглинання інших видів енергії, крім теплової). Найчастіше реакції проводять у відкритому реакційному просторі (при постійному тиску). У цьому випадку внаслідок хімічного перетворення може змінюватися об'єм і виконуватися так звана робота розширення. Якщо система не буде виконувати ніякої іншої роботи, то загальна енергетична зміна складатиметься із зміни внутрішньої енергії речовин та роботи розширення. Ця величина називається **змінною ентальпії**. Зміна ентальпії відповідає тепловому ефекту хімічного перетворення, здійсненого при постійному тиску. Тому зміну ентальпії та тепловий ефект часто позначають однаково – ΔH. Зауважимо, що робота розширення набагато менша за тепловий ефект, тому нею будемо нехтувати.

За законом Гесса розраховано стандартні теплоти утворення багатьох сполук, обчислені теплові ефекти хімічних реакцій без проведення спеціальних досліджень. Закон Гесса відіграв велику роль у розвитку не тільки термохімії, а й у більш широкій галузі науки – хімічній термодинаміці.

5.3. Ентропія, енергія Гіббса та направленість процесів

Якщо хімічна реакція є екзотермічною, то вона здебільшого відбувається мимовільно і досить бурхливо. Отже, зменшення внутрішньої енергії для реакційної системи є сприятливою умовою. Однак тепловий ефект реакції сам по собі не може бути мірою хімічної спорідненості, визначати рушійну силу реакції, оскільки відомі ендотермічні реакції, що за певних умов також здійснюються мимовільно. В останньому випадку визначальною є інша

тенденція: досягнення реакційною системою найбільш імовірного стану, тобто стану, що реалізується найбільшою кількістю способів (мікростанів). Кожний мікростан речовини характеризується певним взаємним розташуванням атомів, молекул, іонів. Чим більше мікростанів, тим вища неупорядкованість атомів речовини.

Мірою неупорядкованості є **ентропія** S (за стандартних умов – S^0). Ентропію відносять до 1 моля речовини, виражається у Дж/(моль·К).

Серед трьох агрегатних станів речовини твердий стан має найменшу ентропію (найбільш упорядкований), а газоподібний – найбільшу (найменш упорядкований). Значення ентропій неоднакові для різних поліморфних модифікацій кристалічної речовини.

Зміна ентропії у ході реакції дорівнює різниці між сумою ентропій продуктів та сумою ентропій вихідних речовин з урахуванням їх стану та стехіометричних коефіцієнтів.

Чим більша ентропія, тим вищий ступінь неупорядкованості даної системи. Згідно з **постулатом Планка**, ентропія ідеального кристала індивідуальної речовини при температурі 0 К наближається до нуля. У разі переходу речовини з твердого стану в рідкий, і тим більше в газоподібний, ентропія її зростає. Отже, ентропія є мірою неупорядкованості стану системи.

Стан системи (сукупність частинок, між якими відбувається взаємодія) можна охарактеризувати двоюко, тобто зазначити:

1) безпосередньо виміряні властивості речовини, наприклад, температуру, тиск, об'єм, тобто навести характеристику макростану речовини;

2) миттєві характеристики кожної частинки – її положення в просторі, швидкість і напрямок переміщення, тобто характеристики мікростану речовини. Певному макростану відповідає величезна кількість різних мікростанів речовини, оскільки при незмінному її стані, наприклад температурі, положення частинок і швидкість їх руху безперервно змінюються.

Кількість мікростанів, що відповідає даному макростану речовини, називається **термодинамічною ймовірністю її стану** W . Отже, величина W – це кількість різних способів реалізації даного стану речовини. Ентропія S пов'язана з W таким співвідношенням (формула Больцмана):

$$S = \frac{R}{N_A} \ln W,$$

де R – універсальна газова стала; N_A – число Авогадро.

На відміну від ентальпії, абсолютні значення ентропії можна визначити експериментально. Для оцінки порядку величини S слід знати величину W .

У разі переходу речовин з вихідного стану в кінцевий зміна ентропії виражається рівнянням

$$\Delta S = S_{\text{кін}} - S_{\text{вих}} = R \ln(W_{\text{кін}}/W_{\text{вих}}).$$

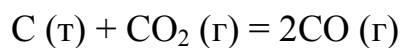
Так, під час плавлення кристалів (частинки розміщені у вузлах кристалічних ґраток) утворюється рідина з близьким порядком розміщення частинок. Це означає, що $W_p > W_k$, тому під час плавлення кристалів ентропія зростає на величину

$$\Delta S_{\text{пл}} = S_p - S_k = R \cdot \ln(W_p/W_k).$$

Отже, зміна ентропії як під час плавлення $\Delta S_{\text{пл}}$, так і у момент пароутворення $\Delta S_{\text{пар}}$ – позитивна.

Зміну ентропії в хімічних процесах обчислюють як різницю між ентропіями кінцевого і вихідного станів системи. Отже, розрахунок ΔS аналогічний обчисленню ΔH за законом Гесса. Однак слід мати на увазі, що для простих тіл $S \neq 0$ (на відміну від ΔH_{298}^0).

Наприклад, для процесу



$$\Delta S = 2S_{CO} - (S_C + S_{CO_2}),$$

зокрема, при $T = 1500 \text{ K}$ і $P = 101 \text{ кПа}$

$$\Delta S_{1500} = 2 \cdot 249 - (33 + 292) = 173 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Для того щоб значення ентропій можна було порівняти, їх прийнято відносити до певних умов. Найчастіше значення S подають при $P = 101,3 \text{ кПа}$. Ентропія за цих умов позначається літерою з індексом S° і називається **стандартною ентропією**. Слід зазначити, що величина S (S°) кожної речовини збільшується з підвищенням температури і в даному інтервалі температур тим більша, чим більша теплоємність речовини, а ΔS (ΔS°) із зміною температури змінюється мало.

Введення стандартних ентропій, уніфікація їх значень при температурі дає змогу встановити такі закономірності зміни ентропії:

1. Ускладнення молекул зумовлює зростання ентропії.
2. Чим більша твердість речовини, тим менша її ентропія.
3. Ентропія речовин, що перебувають в аморфному або склоподібному стані, більша, ніж ентропія кристалічних речовин.
4. У межах даної підгрупи елементів періодичної системи ентропія простих речовин зростає.
5. Ентропія простих речовин і сполук елементів – це періодична властивість.

Зміна ентальпії системи ΔH відображує в основному взаємодію атомів у молекулі, прагнення частинок до сполучення, а зміна ентропії ΔS – протилежну тенденцію: прагнення до неупорядкованості частинок. Перехід системи в стан з мінімальною енергією можливий лише тоді, коли $\Delta S = 0$; якщо $\Delta H = 0$, то система самовільно переходить у найбільш неупорядкований стан. Кожна з цих

протилежних тенденцій, виражених величинами ΔH і ΔS , залежить від природи речовини та умов перебігу процесу.

Оскільки ΔH вимірюється в кДж/моль, а ΔS – в кДж/моль·К, то для кількісного зіставлення тенденцій потрібно виразити чинники, що їх характеризують, в однакових одиницях вимірювання. Для цього потрібно ΔH поділити на T або ΔS помножити на T . Другий спосіб зручніший, оскільки обидва співмножники у виразі $T\Delta S$ відображають прагнення до безладдя. Добуток $T\Delta S$ (кДж/моль) є **ентропійним чинником процесу**, а ΔH – **ентальпійним**.

У стані рівноваги, коли ентальпійний ΔH та ентропійний $T\Delta S$ чинники компенсують один одного, справедлива рівність:

$$\Delta H = T\Delta S.$$

Для вирішення питання про можливість перебігу реакції потрібно мати кількісний критерій здійснення процесу в принципі.

У механіці велике значення має принцип прагнення потенційної енергії системи до мінімуму.

Хімічні процеси також характеризуються своїми певними потенціалами. Подібно до механічних потенціалів вони зменшуються в процесах, які відбуваються самі по собі. Потенціал, який є рушійною силою хімічних процесів, що відбуваються при постійних P і T , називають **енергією Гіббса G** на честь американського вченого Дж. У. Гіббса, який ввів у термодинаміку цю функцію. Цей потенціал також називають ізобарно-ізотермічним або вільною енергією при постійному тиску. Зміна енергії Гіббса дорівнює максимальній корисній роботі, яку система виконує в цьому процесі:

$$-\Delta G = A_{\max}.$$

Корисною роботою називають всю роботу, виконану в ході процесу, за винятком роботи проти сил зовнішнього тиску.

Умовою принципового здійснення процесу, тобто можливості самочинного перебігу реакції у прямому напрямку, є нерівність $\Delta G_{P,T} < 0$.

Іншими словами, за умови постійної температури і тиску реакції відбуваються довільно в бік зменшення енергії Гіббса.

Нерівність $\Delta G_{P,T} > 0$ означає принципову неможливість перебігу процесу.

Енергія Гіббса зв'язана з ентальпією, ентропією і температурою співвідношенням:

$$G = H - TS.$$

Зміна енергії Гіббса під час перебігу реакції при постійних тиску і температурі запишеться рівнянням $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, тобто зміна енергії Гіббса

ΔG відображає сумарний ефект двох протилежних тенденцій у процесах, що відбуваються при постійних температурі й тиску.

Подібно до ентальпії H енергію Гіббса G визначити неможливо, проте можна точно обчислити різницю ΔG для різних процесів.

Часто користуються величиною ΔG (аналогічною ΔH_f) – енергією Гіббса при утворенні сполук із простих речовин.

Значення ΔG реакції обчислюють за методом, аналогічним методу обчислення ΔH і ΔS реакцій. Перебігу процесів сприяють такі умови:

$$\Delta H < 0; \quad \Delta S > 0.$$

При низьких температурах множник T малий і абсолютне значення добутку $T\Delta S$ також мале. У цьому разі для реакцій, що відбуваються із значним тепловим ефектом $|\Delta H| \ll |T\Delta S|$, у виразі $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ можна знехтувати другим членом. Тоді

$$\Delta G \approx \Delta H.$$

Отже, при низьких температурах імовірність перебігу реакції визначається знаком і величиною ΔH . Зокрема, при звичайних температурах величина добутку $T\Delta S$ для більшості реакцій значно менша величини ΔH , тому екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) відбуваються самочинно, а ендотермічні ($\Delta H > 0$) – вимушено. За цих умов напрямок процесу визначається різницею міцності хімічних зв'язків у продуктах реакції і вихідних речовинах.

При достатньо високих температурах справедливе обернене співвідношення

$$|\Delta H| \gg |T\Delta S|,$$

тому в цьому разі $\Delta G \approx -T\Delta S$.

Це означає, що при високих температурах ентропійний чинник (прагнення до розриву зв'язків) пересилює ентальпійний (прагнення до утворення зв'язків).

Наведені вище наближені рівності показують, що критерієм напрямку самочинного перебігу реакції при низьких температурах може бути знак теплового ефекту реакції, а при високих – знак зміни ентропії, тобто за низьких температур самочинно можуть відбуватися екзотермічні реакції, а при високих – реакції, що супроводжуються збільшенням ентропії.

У разі проміжних температур (між високими і низькими) на знак і величину ΔG одночасно впливають ентальпійні та ентропійні чинники.

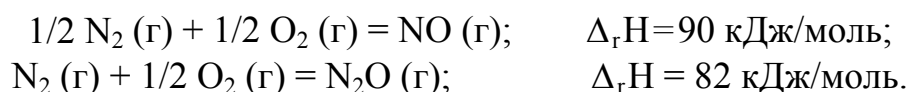
Зміну енергії Гіббса для процесів, у яких кожна з речовин перебуває за стандартних умов, прийнято позначати ΔG^0 (аналогічно ΔS^0), стан таких речовин називається **стандартним станом**. Введення стандартного стану досить зручне, оскільки при певній температурі величина ΔG відображає тільки специфіку реагентів. Подібно до таблиць теплових ефектів і ентропій складено

таблиці стандартних змін енергії Гіббса при утворенні речовин ΔG_f^0 (найчастіше $\Delta G_f^0_{298}$).

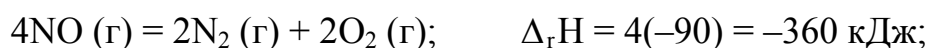
Зміна енергії Гіббса та ентропії системи, як і зміна ентальпії, не залежить від стадій процесу. Тому ΔG і ΔS дорівнюють різниці значень G і S відповідно продуктів реакції і вихідних речовин.

Приклади розв'язання типових задач

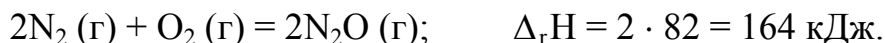
Приклад 1. Обчислити тепловий ефект реакції $4N(г) = 2N_2O(г) + O_2(г)$, використовуючи такі термохімічні дані:



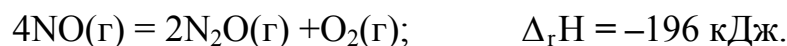
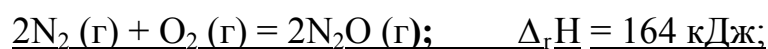
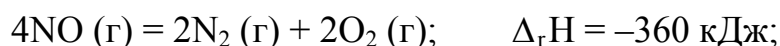
Розв'язання. Припускаємо, що реакцію з невідомим тепловим ефектом можна провести за стадіями. Спочатку розкладаємо 4 моля NO на кисень та азот:



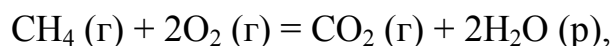
а потім синтезуємо з азоту та кисню 2 моля N_2O :



Після алгебраїчного додавання термохімічних рівнянь, що відповідають двом гіпотетичним стадіям перетворення, отримаємо:



Приклад 2. Обчислити зміну ентропії за стандартних умов для реакції:



використовуючи дані, вміщені у додатку 2.

Розв'язання. Обчислимо зміну ентропії за формулою:

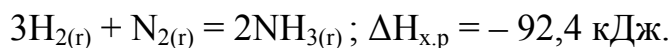
$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= 2S^0[H_2O(р)] + S^0[CO_2(г)] - S^0[CH_4(г)] - 2S^0[O_2(г)] = \\ &= 2 \cdot 70,1 + 213,7 - 186,3 - 2 \cdot 205,0 = -242,4 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \end{aligned}$$

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення величинам теплоти та роботи.
2. Розкажіть про перший закон термодинаміки.
3. Що вивчає термохімія?
4. Що таке теплота утворення?
5. Дайте визначення терміну «ентропія».
6. Що таке тепловий ефект хімічної реакції?

Контрольні завдання

5.1. Сформулюйте закон Гесса й обчисліть тепловий ефект реакції розкладу 560 дм³ аміаку, якщо термохімічне рівняння має вигляд:



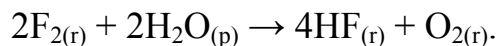
5.2. Обчисліть ΔH_{298}° реакції: $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{SiO}_{2(\text{к})} = \text{CaSiO}_{3(\text{к})}$. Яка це реакція: екзо- чи ендотермічна?

5.3. При взаємодії коксу і кисню утворюються вуглець (II) і (IV) оксиди. Обчисліть теплоту утворення CO, користуючись термохімічними рівняннями:



5.4. При згорянні 1 моля глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{т})}$ до газоподібних CO_2 і H_2O виділяється 253,6 кДж теплоти. Обчисліть $\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}$ глюкози. Як можна використати енергію цієї реакції?

5.5. В ізолюваній системі відбувається реакція:



Як змінюються: а) внутрішня енергія; б) ентальпія системи?

5.6. Як впливає температура на ентропійний фактор реакції? Обчисліть ΔS_{298}° реакції термічного розкладання кальцій карбонату.

Вивчення матеріалу цього розділу дозволить студентам мати чітке уявлення про закони термодинаміки і термохімії та використовувати набуті знання для розв'язування задач.

6. ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА РІВНОВАГА

Викладено питання хімічної кінетики і рівноваги хімічних реакцій, принцип Ле Шательє та фактори, що впливають на зміщення рівноваги.

6.1. Хімічна кінетика

Швидкість хімічної реакції визначається зміною концентрації реагуючих речовин за одиницю часу. У **хімічній кінетиці** звичайно користуються молярними концентраціями, які вказують, скільки молей речовини міститься в одному літрі розчину. Наприклад, швидкість хімічної реакції дорівнює 0,4 моль/л·хв. Це означає, що протягом однієї хвилини концентрація деякої речовини зменшилася на 0,4 моль/л.

Швидкість у **гомогенній (однорідній) системі** залежить від таких факторів: природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, а також наявності каталізатора. Якщо реакція проходить у розчині, то швидкість також залежить від властивостей розчинника.

Класична теорія хімічної кінетики виходить з припущення, згідно з яким швидкість хімічної реакції пропорційна концентраціям речовин, які беруть у ній участь. Дійсно, реакція проходить у результаті зіткнення молекул, тому цілковито природньо припустити, що число цих зіткнень пропорційно добутку концентрацій реагуючих речовин.

Розглянемо як приклад просту реакцію: $A + B = C + D$. Цей запис рівняння реакції означає таке: щоразу, коли молекула реагенту А стикається з молекулою реагенту В (А і В – вихідні речовини), з визначеною ймовірністю проходить реакція, в результаті якої утворюється одна молекула речовини С і одна молекула речовини Д (С і Д – продукти реакції). Зіткнення, при якому молекули підлягають такій сильній перебудові, називається ефективним. Звичайно, ефективні зіткнення складають незначну частку (наприклад $1/10^6$) від загального числа зіткнень. Здебільшого молекули при зіткненнях зберігають свою тотожність і лише обмінюються енергією.

Хімічна кінетика – це наука, яка вивчає зміни концентрації різних речовин, що беруть участь у реакції. Прийнято позначати концентрації реагуючих речовин квадратними дужками, наприклад, для наведеної вище схеми реакції – [А], [В], [С], [Д].

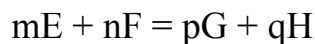
Швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин. Ця залежність називається **законом дії мас** або **законом Гульберга – Вааге** і виражається математичним рівнянням для наведеної реакції:

$$V = k [A] \cdot [B],$$

де V – швидкість реакції; [А] і [В] – концентрації вихідних речовин реакції; k – стала для даної реакції величина, що називається константою швидкості,

залежить від температури, тиску, наявності каталізатора і служить мірою частки ефективних зіткнень, в результаті чого виникатимуть відповідні реакції.

У наведеному прикладі щоразу при зникненні однієї молекули речовини А зникає також одна молекула речовини В й утворюється по одній молекулі речовин С і Д. Якщо стехіометричні коефіцієнти реакції відрізняються від одиниці, то закономірності будуть виражені відповідно. Для рівняння реакції



формула швидкості прямої реакції запишеться так:

$$V = k [E]^m \cdot [F]^n.$$

Закон дії мас строго має використовуватися тільки для газоподібних і розчинених речовин. Якщо поряд з ними в реакції беруть участь також і тверді речовини, концентрація яких стала, то швидкість реакції змінюється в залежності від концентрації газів або розчинених речовин. Наприклад, швидкість реакції горіння вуглецю ($C + O_2 = CO_2$) залежить тільки від концентрації кисню:

$$V = k [O_2].$$

Константа швидкості k тотожна швидкості реакції при концентрації кожної з реагуючих речовин, якщо вони або їх добуток дорівнюють одиниці.

Залежність швидкості реакції від температури (**правило Вант-Гоффа**) виражається в тому, що з **підвищенням температури на кожні 10 °С швидкість реакції звичайно збільшується у 2 – 4 рази**. Вплив температури позначається на константі швидкості реакції (більш активних зіткненнях молекул), а не на концентраціях реагуючих речовин, які при сталому об'ємі реагуючої суміші від температури не залежать.

Залежність швидкості реакцій від температури прийнято виражати через відношення константи швидкості при $(t^0 + 10)$ і константи тієї ж реакції при t^0 . Це відношення називається **температурним коефіцієнтом швидкості реакції**. Тоді

$$\gamma = \frac{k_{t_0+10}}{k_{t_0}} ; \quad \gamma = 2 \dots 4.$$

Якщо $\gamma = 2$, то при підвищенні температури на 100 °С швидкість реакції збільшується в $2^{10} = 1024$ рази, а при $\gamma = 3$ – в $3^{10} = 50049$ разів. Підвищення ж температури на декілька сот градусів може викликати значне збільшення швидкості реакції. Наприклад, при звичайній температурі водень з киснем практично не взаємодіють, але при 600 °С швидкість їх взаємодії настільки велика, що призводить до вибуху.

Відносно швидкості реакції вираз може бути записано таким чином:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \text{або} \quad \frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}.$$

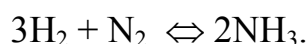
При збільшенні швидкості реакції зменшується час, необхідний на її закінчення. Між швидкістю й часом існує обернено пропорційна залежність:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

де τ_1, τ_2 – час закінчення реакції при t_1 і t_2 відповідно.

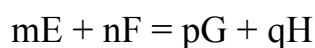
6.2. Хімічна рівновага

У розглянутому вище простому прикладі при активному зіткненні молекул вихідних речовин А і В утворюються продукти реакції С і Д, але активне зіткнення продуктів С і Д може призвести до зворотної реакції, в результаті якої з'являються вихідні речовини А і В. Реакції, які протікають у двох напрямках – прямому і зворотному – називаються **оборотними**. Більшість хімічних реакцій – оборотні. Приклад оборотної реакції:



Оборотність у рівняннях хімічних реакцій виражається протилежно направленими стрілками.

Система, в якій проходять хімічні реакції, сама по собі прагне до стану хімічної рівноваги. Яким би не був її початковий склад, система спонтанно досягає тієї кінцевої стадії (за даних умов), у якій прямі й зворотні реакції статистично компенсують одна одну і тому подальша зміна концентрації будь-якого реагенту припиняється. У стані рівноваги швидкості прямого й зворотного процесів дорівнюють одна одній. Отже, для системи



швидкість прямої реакції буде виражена формулою

$$\vec{V} = k_1 [\text{E}]^m \cdot [\text{F}]^n,$$

а швидкість зворотної реакції

$$\overleftarrow{V} = k_1 [\text{G}]^p \cdot [\text{H}]^q.$$

За умови рівноваги $\vec{V} = \overleftarrow{V}$ запишемо

$$k_1 \cdot [E]^m \cdot [F]^n = k_2 \cdot [G]^p \cdot [H]^q$$

або

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[G]^p \cdot [H]^q}{[E]^m \cdot [F]^n}$$

Відношення констант прямої і зворотної реакцій дорівнює константі рівноваги даного процесу, тобто

$$\frac{k_1}{k_2} = K_p$$

Отже, константа рівноваги

$$K_p = \frac{[G]^p \cdot [H]^q}{[E]^m \cdot [F]^n},$$

що також є законом дії мас для оборотних реакцій. Константа рівноваги є сталою величиною для даного процесу і визначених умов (температури та ін.) і не залежить від концентрацій реагуючих речовин.

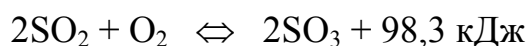
6.3. Принцип Ле Шательє

При зміні певних умов (температури, тиску, концентрації) рівновага порушується і концентрації реагуючих речовин починають змінюватися доти, поки не наступить новий стан рівноваги, що відповідає новим умовам.

Процес зміни концентрації, спричинений порушенням рівноваги, називають **зміщенням рівноваги**. Якщо при цьому підвищуються концентрації речовин продуктів реакції, то говорять, що рівновага зміщується праворуч, а при підвищенні концентрації вихідних речовин – ліворуч.

Напрямок, у якому зміщується рівновага, підкоряється принципу Ле-Шательє, який формулюється таким чином: **змінення однієї з умов (температури, тиску, концентрації), при якій система знаходиться у стані хімічної рівноваги, викликає перевагу того процесу, який зменшує призведені зміни**.

Викладені закономірності дозволяють робити розрахунки і розв'язувати типові хімічні задачі. Наприклад, у результаті реакції



можуть відбутися такі зміщення рівноваги:

1. При збільшенні концентрації SO_2 або O_2 чи при зменшенні концентрації SO_3 рівновага зміщується праворуч, оскільки при цьому концентрація сульфур (IV) оксиду й кисню знову зменшиться, а концентрація сульфур (VI) оксиду збільшиться. І навпаки, зменшення концентрації SO_2 або O_2 чи збільшення концентрації SO_3 викличе зміщення рівноваги ліворуч, що

супроводиться збільшенням концентрацій сульфур (IV) оксиду і кисню й одночасним зменшенням концентрації сульфур (VI) оксиду.

2. При зниженні температури рівновага зміститься праворуч, оскільки реакція утворення SO_3 супроводжується виділенням тепла, і, отже, вказане зміщення рівноваги знову підвищить температуру. Якщо, навпаки, підвищити температуру, то відбудеться зміщення рівноваги ліворуч, у напрямку реакції, що проходить з поглинанням тепла.

3. При збільшенні тиску шляхом стиснення суміші реагуючих речовин рівновага зміститься праворуч, оскільки при такому зміщенні тиск знову знизиться внаслідок зменшення загальної кількості молекул у суміші (з кожних двох молекул SO_2 та однієї молекули O_2 утворюються тільки дві молекули SO_3). Зменшення тиску викликає зміщення ліворуч із збільшенням загальної кількості молекул, унаслідок чого тиск знову підвищиться.

Таким чином, безпосередньою причиною зміщення рівноваги у нашому прикладі є порушення рівності швидкостей прямої та зворотної реакцій.

Якщо від зміни концентрацій, температури або тиску швидкість прямої та зворотної реакцій змінюється однаково, то ніякого зміщення рівноваги не відбувається. Якщо ж швидкість прямої реакції збільшується або зменшується у більше число разів, ніж швидкість зворотної, то рівновага не може зберігатися і починає зміщуватися у напрямку тієї реакції, швидкість якої є тепер більшою. Зміщення рівноваги продовжується доти, поки швидкість обох реакцій не зрівняється.

Таким чином, питання про зміщення рівноваги і про напрямок її зміщення у багатьох випадках може бути вирішено також і на основі розрахунку зміни швидкості прямої і зворотної реакцій.

Приклади розв'язання типових задач

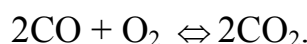
Приклад 1. У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури від 50 до 90 $^{\circ}\text{C}$? Температурний коефіцієнт реакції дорівнює 2,5.

Розв'язання. Згідно з правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}};$$

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = 2,5^{\frac{90 - 50}{10}} = 2,5^4 = 39,06.$$

Приклад 2. Написати математичний вираз швидкості прямої та зворотної реакцій:



Розв'язання. Для реакції $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ згідно із законом дії мас запишемо вирази швидкості прямої і зворотної реакцій:

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2],$$

де $k_{\text{пр}}$ – константа швидкості прямої реакції; $[\text{CO}]$ та $[\text{O}_2]$ – відповідно концентрації CO і O_2 ;

$$V_{\text{зв}} = k_{\text{зв}} [\text{CO}_2]^2,$$

де $k_{\text{зв}}$ – константа швидкості зворотної реакції; $[\text{CO}_2]$ – концентрація CO_2 .

Приклад 3. Дано рівняння оборотної реакції: $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$.

У стані рівноваги концентрації речовин, що беруть участь у реакції, мали такі значення:

$$[\text{A}] = 0,6 \text{ моль/л}; \quad [\text{B}] = 1,2 \text{ моль/л}; \quad [\text{C}] = 2,16 \text{ моль/л}.$$

Розрахувати константу рівноваги й вихідні концентрації речовин А і В.

Розв'язання. Для даної реакції запишемо рівняння константи рівноваги

$$K_p = \frac{[\text{C}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]^2}.$$

Підставляючи в це рівняння вказані в умові задачі величини концентрацій, отримуємо:

$$K_p = \frac{2,16}{0,6(1,2)^2} = 2,5.$$

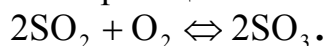
Щоб визначити вихідні концентрації речовин А і В, треба врахувати, що згідно з рівнянням реакції з одного молю А і двох молей В утворюється один моль С. Звідси виходить, що на утворення кожних 2,16 молей С пішло 2,16 молей А і $2,16 \cdot 2 = 4,32$ молей В. Таким чином, вихідні концентрації речовин А і В (число молей А і В на літр суміші) до початку реакції складали:

$$[\text{A}] = 0,6 + 2,16 = 2,76 \text{ моль/л};$$

$$[\text{B}] = 1,2 + 4,32 = 5,52 \text{ моль/л}.$$

Приклад 4. Змішують 8 молей SO_2 і 4 молі O_2 . Реакція протікає у закритій посудині при сталій температурі. На момент настання рівноваги в суміші залишається 20 % початкової кількості SO_2 . Визначити тиск газової суміші при рівновазі, якщо початковий тиск дорівнював 3 атм.

Розв'язання. Запишемо рівняння реакції:



Згідно з умовою завдання до моменту настання рівноваги залишається 20 % SO_2 , тобто 1,6 моль, отже, число молей SO_2 , що прореагували,

дорівнює 6,4. Оскільки, відповідно до рівняння на кожні 2 моля SO_2 витрачається 1 моль O_2 , число молей O_2 , що прореагували, повинно дорівнювати 3,2, а залишитися – 0,8. Число молей SO_3 , що утворилися в результаті реакції, дорівнює числу молей SO_2 , що прореагували, тобто 6,4. Таким чином, у стані рівновги загальне число молей усіх трьох речовин буде:

$$1,6 + 0,8 + 6,4 = 8,8 \text{ моль.}$$

У закритій посудині при постійній температурі тиск газу прямо пропорційний числу молей, що знаходяться у посудині. Початковий тиск газової суміші дорівнював 3 атм, а число молей – 12. Тиск (P) при рівновазі визначається з пропорції

$$12 : 8,8 = 3 : P,$$

тобто
$$P = \frac{8,8 \cdot 3}{12} = 2,2 \text{ атм.}$$

Приклад 5. Константа рівноваги реакції



при $t = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює одиниці. Вихідні концентрації вуглекислого газу й водню відповідно складають:

$$[\text{CO}_2] = 0,2 \text{ моль/л,} \quad [\text{H}_2] = 0,8 \text{ моль/л.}$$

Розрахувати, при яких концентраціях усіх чотирьох речовин установиться рівновага.

Розв'язання. Позначимо число молей CO_2 , що прореагували до моменту рівноваги на кожен літр суміші, через x . З рівняння реакції видно, що одночасно повинно прореагувати x молей H_2 . Таке саме число молей CO і H_2O повинно утворитися в результаті реакції. Тому концентрації усіх чотирьох речовин при настанні рівноваги можуть бути виражені так:

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = x; \quad [\text{CO}_2] = 0,2 - x; \quad [\text{H}_2] = 0,8 - x.$$

Підставляючи ці величини у формулу константи рівноваги даної реакції, отримаємо:

$$K_p = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{x^2}{(0,2 - x)(0,8 - x)} = 1.$$

Розв'язуючи це рівняння, знаходимо, що $x = 0,16$ моль/л. Отже, при настанні рівноваги

$$\begin{aligned} [\text{CO}] &= [\text{H}_2\text{O}] = 0,16 \text{ моль/л,} \\ [\text{CO}_2] &= 0,2 - 0,16 = 0,04 \text{ моль/л,} \end{aligned}$$

$$[\text{H}_2] = 0,8 - 0,16 = 0,64 \text{ моль/л.}$$

Приклад 6. Як зміниться швидкість прямої реакції $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$, якщо тиск збільшити втричі?

Розв'язання. Припустімо, що у початковий момент до підвищення тиску концентрації реагуючих речовин такі:

$$[\text{CO}] = a; [\text{O}_2] = b.$$

Швидкість реакції, яку визначають за законом дії мас, до збільшення тиску запишемо формулою:

$$V = k[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = ka^2b.$$

Згідно з рівнянням Менделєєва – Клапейрона $PV=nRT$ підвищення тиску в три рази призводить до підвищення концентрації кожного компонента також у три рази. Отже, після підвищення тиску концентрації реагуючих речовин стануть:

$$[\text{CO}] = 3a; [\text{O}_2] = 3b.$$

Швидкість реакції після підвищення тиску:

$$V_1 = k[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = k(3a)^2 \cdot 3b = 27ka^2b.$$

Підвищення швидкості реакції буде:

$$\frac{V_1}{V} = \frac{27ka^2b}{ka^2b} = 27.$$

Таким чином, при підвищенні тиску втричі швидкість даної реакції збільшуватиметься у 27 разів.

Приклад 7. У стані рівноваги системи $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при визначеній температурі концентрації речовин, що беруть участь у реакції, такі:

$[\text{N}_2] = 0,005$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,5$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0,04$ моль/л. Обчислити константу рівноваги цієї реакції.

Розв'язання. Запишемо рівняння константи рівноваги:

$$K_p = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}.$$

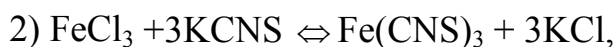
Підставимо до виразу значення рівноважних концентрацій:

$$K_p = \frac{0,04^2}{0,03 \cdot 0,5^3} = \frac{0,0016}{0,03 \cdot 0,125} = 0,427.$$

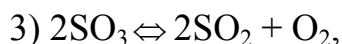
Приклад 8. У якому напрямі зміниться рівновага таких хімічних реакцій:



якщо збільшити температуру?



якщо збільшити концентрацію FeCl_3 ?



якщо збільшити тиск?

Розв'язання. 1. Збільшення температури зміщує хімічну рівновагу в напрямі ендотермічної реакції, а зменшення – у напрямі екзотермічної.

Для реакції $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{S}$, яка є ендотермічною ($\Delta H^0_{298} > 0$), збільшення температури зміщує рівновагу в бік прямої реакції.

2. Підвищення концентрацій однієї з речовин, яка бере участь у реакції, зміщує хімічну рівновагу в бік реакції, що зменшує концентрацію цієї речовини, і, навпаки, зменшення концентрацій однієї з речовин, яка бере участь у реакції, зміщує хімічну рівновагу в бік реакції, що збільшує концентрацію цієї речовини.

Для реакції $\text{FeCl}_3 + 3\text{KCNS} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3\text{KCl}$ збільшення концентрації FeCl_3 , що є вихідною речовиною, зміщує рівновагу в бік прямої реакції, що зменшує її концентрацію.

3. Збільшення тиску зміщує хімічну рівновагу в напрямі реакції, що спричиняє зменшення об'єму системи, тобто у бік реакції зі зменшенням числа газоподібних молекул.

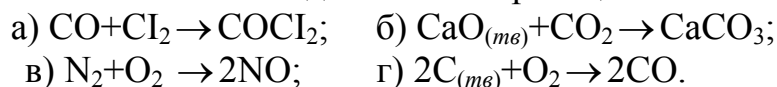
Для реакції $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ збільшення тиску зміщує рівновагу в бік зворотної реакції, тому що кількість молекул вихідних речовин (2 молекули SO_3) менша від кількості молекул продуктів реакції (2 молекули SO_2 і 1 молекула O_2 складають).

Питання для самоперевірки

1. Сформулюйте закон дії мас.
2. Назвіть факти, що впливають на швидкість хімічних реакцій.
3. Які реакції називаються оборотними?
4. Який стан оборотної реакції називається рівноважним?
5. Що таке константа хімічної рівноваги? Від яких факторів вона залежить?
6. Сформулюйте принцип Ле Шательє.

Контрольні завдання

6.1. Виразіть математично швидкість таких реакцій:



6.2. Швидкість реакції $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{AB}_2$ дорівнює 0,018 моль/л·с при $[\text{A}] = 0,5$ моль/л і $[\text{B}] = 0,6$ моль/л. Визначте константу швидкості реакції.

6.3. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,5. При якій температурі треба проводити реакцію для зниження її швидкості у 10 разів (початкова температура 50 °С)?

6.4. Швидкість деякої реакції при охолодженні системи з 60 до 30 °С зменшилась у 8 разів. Визначте температурний коефіцієнт швидкості цієї реакції.

6.5. Обидві реакції при 10 °С протікають з однаковою швидкістю ($v_1 = v_2$). Температурний коефіцієнт швидкості першої реакції дорівнює 2, а другої – 3. Як будуть співвідноситися швидкості реакцій, якщо першу з них провести при 50 °С, а другу – при 30 °С?

6.6. У скільки разів збільшиться швидкість хімічної реакції при підвищенні температури на 30 °С, якщо температурний коефіцієнт швидкості дорівнює: а) 1,5; б) 2,0; в) 3,0?

Наведений навчальний матеріал допоможе студентам вивчити хімічну кінетику та рівновагу хімічних реакцій, розв'язувати задачі на обчислення швидкості реакції та зміщення рівноваги.

7. ОСНОВНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗЧИНІВ

Розглянуто хімічні теорії розчинів та класифікація їх за різними ознаками. Наведено приклади розв'язання типових задач.

7.1. Загальні поняття про розчини. Дисперсні системи

Система, що утворена з двох або більше речовин, одна з яких розподілена у вигляді дуже малих частинок у другій, називається **дисперсною**. Розподілена речовина називається **фазою**, а речовина, в якій розподілена дисперсна фаза, – **дисперсійним середовищем**.

Гомогенність або гетерогенність дисперсної системи залежить від лінійних розмірів дисперсної фази. Гомогенна дисперсна система називається **істинним розчином** або **розчином**. В істинному розчині ступінь подрібнення дисперсної фази молекулярний або іонний, розміри частинок не перевищують розмірів окремих молекул чи іонів (до 1 нм). Розчини, в яких дисперсійним середовищем є вода, мають найбільше значення. Вода, яка зустрічається у природі, вміщує розчинені речовини. Природні водні розчини беруть участь у процесах новоутворення, утворення деяких мінералів. Складні фізико-хімічні процеси протікають у водних розчинах. Існує думка, що утворення білковоподібних сполук з неорганічних речовин, тобто виникнення життя на Землі, відбувається у водних розчинах.

7.2. Класифікація дисперсних систем

Гетерогенні дисперсні системи за ступенем дисперсності поділяються на:

- а) **грубодисперсні** (суспензії, емульсії) з розміром частинок більше 100 нм;
- б) **тонкодисперсні** (колоїдні розчини) з розміром частинок від 100 до 1 нм;
- в) **істинні розчини** – розмір частинок ≤ 1 нм.

Розчини однорідні у різних частинах об'єму. Цією властивістю вони нагадують хімічні сполуки, однак, на відміну від них, склад розчину може бути різноманітним. Крім того, в деяких випадках при змішуванні розчиненої речовини з розчинником в різних співвідношеннях (наприклад, спирт у воді) можна отримати розчини з різними властивостями. Таким чином, закон сталості складу і закон кратних відношень до розчинів не застосовуються, і тому вони не можуть бути віднесені до хімічних сполук.

Тривалий час стосовно природи розчинів існували дві точки зору – фізична й хімічна. Фізичний підхід до теорії розчинів розвивали Вант-Гофф, Арреніус, Оствальд. Згідно з фізичною теорією процес розчинення розглядався подібно випаровуванню. Поведінка розчиненої речовини порівнювалася з поведінкою газу, який розчинився в іншому газі. Хімічну теорію розвивали

російські хіміки на чолі з Д.І. Менделєєвим. У створенні сучасної фізико-хімічної теорії розчинів велику роль відіграли роботи Д.І. Менделєєва, І.А. Каблукова, Д.П. Коновалова, Н.А. Ізмайлова та ін.

7.3. Хімічна теорія розчинів Д.І. Менделєєва

Розчинення речовин проходить часто з виділенням або поглинанням тепла, а іноді зі зміною об'єму. Д.І. Менделєєв вважав, що ці явища, безумовно, вказують на якість взаємодії між розчинною речовиною й розчинником.

Хімічна теорія Менделєєва лежить в основі сучасного вчення про розчини, на користь якої свідчать кілька факторів:

- а) зміна кольору речовини при розчиненні у різних розчинниках;
- б) утворення кристалогідратів, наприклад $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- в) наявність теплового ефекту при розчиненні.

Згідно з хімічною теорією розчинів Д.І. Менделєєва, між розчиненою речовиною та розчинником відбувається хімічна взаємодія, яка знайшла відображення в таких положеннях:

1. Утворення та існування розчинів обумовлено дією між усіма частинками як вже існуючими, так і тими, що утворилися при розчиненні.

2. Розчин є динамічною системою, в якій сполуки, що розпадаються, знаходяться у рухомій рівновазі з продуктами розпаду відповідно до закону дії мас.

Таким чином, він розвивав думку, що в розчині молекули розчиненої речовини утворюють з розчинником хімічні сполуки, які отримали назву **сольватів**, а процес їх утворення – **сольватації**. Якщо розчинником є вода, то сполуки, що утворюються у розчині, називаються **гідратами**, а **процес** – **гідратацією**.

Сольватація, або в окремому випадку гідратація, обумовлена силами міжмолекулярної взаємодії (силами Ван-дер-Ваальса) розчинних речовин з розчинником. Сольватація протікатиме тим легше, чим більш полярні молекули розчинника, тобто води.

7.4. Класифікація істинних розчинів

1. За агрегатним станом виділяють дев'ять типів розчинів, оскільки розчинник і розчинена речовина можуть існувати у твердому, рідкому й газоподібному станах.

2. За електропровідністю розрізняють розчини неелектролітів та електролітів. **Неелектроліти** – це речовини, розчини яких не проводять електричний струм (цукор у воді), а водні розчини електролітів, навпаки, проводять, наприклад, розчини солей, кислот й основ (провідники 2-го роду).

3. За концентрацією розчини бувають: розведені, концентровані, ненасичені, насичені й пересичені.

7.5. Розчинність речовин

Здатність речовини розчинятися у рідині має кількісну характеристику – розчинність.

Розчинність речовини – це концентрація насиченого розчину, і тому її часто визначають масою речовини, що розчиняється у 100 г води при 25 °С. Вона залежить від природи розчиненої речовини і розчинника, а також від температури.

Неполярні або малополярні сполуки добре розчинні у неполярних або малополярних розчинниках і менш розчинні у високополярних. Наприклад, бром і йод – речовини неполярні, їх дипольний момент дорівнює 0, і тому у бензолі або сірковуглецю вони розчинюються краще, ніж у воді. Тоді як у воді добре розчиняються полярні сполуки, наприклад, аміак, етиловий спирт тощо.

Завдяки дипольній будови молекул, вода є добрим розчинником багатьох сполук, особливо з іонними зв'язками. Енергія, необхідна для руйнування іонної кристалічної ґратки, компенсується в значній мірі енергією утворення іон-дипольних зв'язків, тобто енергією утворення гідратованих іонів.

Розчинення – процес оборотний, і тому **насичені розчини** знаходяться у стані рівноваги з надлишком розчиненої речовини. Розчин, концентрація якого менша ніж у насиченого, називається **ненасиченим**. За принципом Ле-Шательє у нього швидкість розчинення речовини більша за швидкість осадження. Розчин, концентрація якого більша ніж у насиченого, називається **пересиченим** і у нього швидкість осадження більша за швидкість розчинення. Ці системи нестійкі.

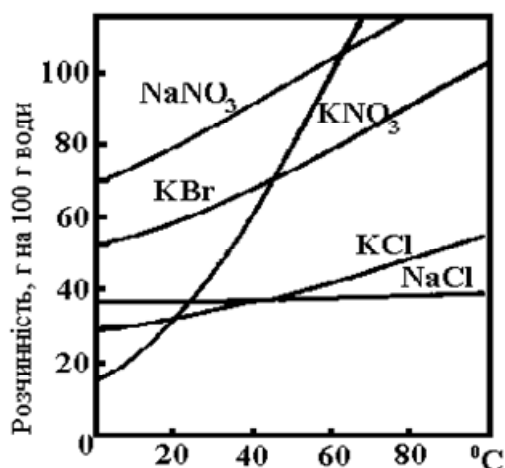


Рис. 21. Залежність розчинності деяких речовин від температури

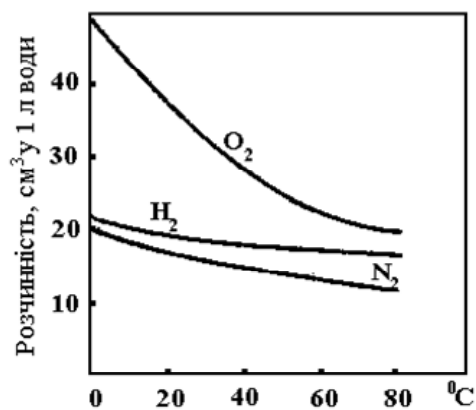


Рис. 22. Залежність розчинності деяких газів від температури

Залежність **розчинності твердих речовин** від температури зображається графіком кривих розчинності (рис. 21). Як правило, розчинення – це процес ендотермічний, і тому з підвищенням температури розчинність речовин

збільшується (KNO_3 , NaNO_3 тощо). Виключенням є, наприклад NaCl , розчинність якого практично не залежить від температури. Розчинення деяких речовин (Ca(OH)_2) – процес екзотермічний, отже, підвищення температури призводить до зниження розчинності.

Розчинність газів у воді також залежить від температури. Цей процес у більшості випадків екзотермічний, тому з підвищенням температури розчинність газів зменшується (рис. 22). Розчинність газів характеризується їх об'ємом, розчиненим в 1 л води. Маса розчиненого газу пропорційна тиску (закон Генрі):

$$m = kP.$$

При розчиненні суміші газів кожен з них розчиняється незалежно від інших прямо пропорційно своєму парціальному тиску (закон Дальтона):

$$m_i = k_i P_i.$$

7.6. Концентрація розчинів

Концентрацією розчинів називається кількість розчиненої речовини у певній масовій або об'ємній кількості розчину або розчинника. Найбільш уживані такі види концентрації розчинів:

1. **Процентна** концентрація (C_p) – число грамів розчиненої речовини у 100 г розчину. Наприклад, $C_p = 20\%$ KCl , тобто 20 г KCl міститься у 100 г розчину.

2. **Молярна** концентрація, або молярність (C_M), – число молів розчиненої речовини в 1 л розчину. Наприклад, $C_M = 0,1\text{M}$ HCl , тобто 0,1 моля HCl міститься в 1 л розчину.

3. **Нормальна** концентрація, або нормальність (C_N), – число молів еквівалентів розчиненої речовини, що вміщується в 1 л розчину. Наприклад, $C_N = 0,02\text{н}$. CuSO_4 , тобто 0,02 моля еквівалентів CuSO_4 міститься в 1 л розчину.

4. **Моляльна** концентрація, або моляльність (C_g), – число молів розчиненої речовини, що вміщується в 1 кг розчинника. Наприклад, $C_g = 0,5$ моля KOH , тобто 0,5 моля KOH міститься в 1 кг розчинника.

5. **Молярна доля** (N) дорівнює відношенню числа молів розчиненої речовини (n_B) до суми числа молів розчиненої речовини та розчинника (n_A)

6. **Титр** (T) – число грамів розчиненої речовини, що вміщується в 1 мл розчину. Наприклад, $T(\text{HCl}) = 0,0035$ г/мл, тобто 0,0035 г HCl міститься в 1 мл розчину.

7.7. Змінення ентальпії при розчиненні

Процес розчинення – це сукупність хімічних і фізичних явищ, що складаються головним чином з таких стадій:

1. Руйнування хімічних і молекулярних зв'язків у розчинюваних газах, рідинах та твердих тілах, що потребує витрати енергії.

Ентальпія системи при цьому зростає:

$$\Delta H_1 > 0 ; Q < 0.$$

При розчиненні у воді кристалів солей, частина яких утворена іонами, катіони та аніони взаємодіють з диполями води, відділяючись від кристалу.

2. Хімічна взаємодія розчинника з розчинюваною речовиною пов'язана з утворенням сольватів (гідратів) та супроводжується виділенням енергії (ентальпія системи при цьому зменшується) :

$$\Delta H_2 < 0; \quad Q_2 > 0.$$

3. Мимовільне перемішування розчину, або розподіл гідратів (сольватів) у розчиннику, пов'язане з дифузією і потребує енергії ззовні (ентальпія системи при цьому зростає) :

$$\Delta H_3 > 0; \quad Q_3 < 0.$$

Сумарний тепловий ефект хімічної реакції

$$\Delta H_{x.p} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3; \quad Q_{x.p} = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

може бути позитивним (поглинання тепла) або негативним (виділення тепла).

При розчиненні у воді газів або рідини енергія, що витрачається на розрив зв'язків, велика і процес розчинення супроводжується виділенням тепла ($\Delta H < 0$; $Q > 0$).

При розчиненні кристалічних речовин на їх подрібнення також витрачається значна кількість енергії, тому розчинення твердих речовин у воді часто проходить з поглинанням теплоти ($\Delta H > 0$; $Q < 0$) і має назву **ендотермічного процесу**.

Теплота розчинення залежить від кількості розчинника, наприклад:

m, г H ₂ O на 1 моль NH ₄ NO ₃	100	1000	10000	∞
ΔH ₂₉₈ ^o , кДж/моль	18,16	24,31	25,75	25,77

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Розрахувати процентну концентрацію розчину, отриманого при змішуванні 280 г води і 40 г цукру.

Розв'язання. Щоб обчислити процентну концентрацію, необхідно знати масу речовини та масу розчину, в якому вона розчинена:

$$m_{p-ну} = m_{p.p-ни} + m_{p-ка},$$

$$m_{p-ну} = 40 \text{ г} + 280 \text{ г} = 320 \text{ г}.$$

Відома кількість розчину і розчиненої речовини дають можливість скласти пропорцію:

$$\begin{array}{ll} 40 \text{ г цукру міститься} & \text{в } 320 \text{ г розчину} \\ x \text{ г цукру} & \text{– « – » в } 100 \text{ г розчину} \end{array}$$

$$x = \frac{40 \cdot 100}{320} = 12,5 \text{ г}, \quad \text{тобто } C_p = 12,5 \text{ \%}.$$

Цю задачу можна розв'язати по-іншому, якщо застосувати друге визначення процентної концентрації: процентна концентрація показує, скільки

процентів від маси всього розчину припадає на розчинену речовину. В цьому випадку масу розчину приймаємо за 100 %, тоді процентний вміст речовини, розчиненої в розчині, розраховуємо так:

$$C_p = \frac{40 \cdot 100}{320} = 12,5 \%$$

Приклад 2. Скільки грамів натрій сульфату потрібно для приготування 5 л 8%-ного розчину, густина якого дорівнює 1,075 г/мл.

Розв'язання. Потрібно визначити масу розчину, а також кількість розчиненої речовини. Для визначення маси розчину використовуємо співвідношення $m_{p-ну} = \rho V$. При цьому необхідно дотримуватися однієї умови: об'єм і густина розчину повинні бути виражені в одній системі одиниць. Густина розчину подана в г/мл, тому об'єм розчину потрібно виражати також у мл:

$$V = 5 \text{ л} = 5000 \text{ мл},$$

звідки

$$m_{p-ну} = 5000 \cdot 1,075 = 5375 \text{ г.}$$

Розчинена речовина складає 8 % від маси всього розчину:

$$m_{p.p-ни} = \frac{5375 \cdot 8}{100} = 430 \text{ г.}$$

Отже, для приготування 5 л 8 %-ного розчину потрібно взяти 430 г Na_2SO_4 .

Приклад 3. Яку кількість натрій нітрату треба взяти для приготування 300 мл 0,2 М розчину?

Розв'язання. Молярна концентрація означає, що в 1 л розчину знаходиться 0,2 моля NaNO_3 . Для того, щоб розрахувати масу NaNO_3 в грамах, потрібно спочатку обчислити молярну масу NaNO_3 :

$$M(\text{NaNO}_3) = 23 + 14 + 48 = 85 \text{ г/моль.}$$

Далі складаємо пропорцію:

$$1 \text{ моль } \text{NaNO}_3 \text{ має масу } 85 \text{ г}$$

$$0,2 \text{ моля } \text{NaNO}_3 \text{ — « — } m'_{p.p-ни}$$

$$m'_{p.p-ни} = \frac{0,2 \cdot 85}{1,0} = 17 \text{ г.}$$

Таким чином, 17 г NaNO_3 знаходяться в 1 л розчину. Кількість NaNO_3 в даному об'ємі розчину (300 мл) знайдемо за пропорцією

$$1000 \text{ мл вміщує } 17 \text{ г } \text{NaNO}_3$$

$$300 \text{ мл — « — } m_{p.p-ни}$$

$$m_{p.p-ни} = 300 \cdot 17 / 1000 = 5,1 \text{ г.}$$

Для приготування 300 мл 0,2 М розчину NaNO_3 потрібно взяти 5,1 г NaNO_3 .

Приклад 4. До 500 мл 32%-ного розчину нітратної кислоти, густина якого дорівнює 1,2 г/мл, додали 1 л води. Розрахувати процентну концентрацію одержаного розчину.

Розв'язання. Маса одержаного розчину дорівнює сумі мас первинного розчину і води. Оскільки кількість їх подано об'ємними одиницями, то ці величини потрібно виразити в одиницях маси. Знаходимо маси:

первинного розчину

$$m_{\text{р-ну}} = 500 \cdot 1,2 = 600 \text{ г};$$

води

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \cdot 1 = 1000 \text{ г};$$

одержаного розчину

$$m_{\text{р-ну}} = 600 + 1000 = 1600 \text{ г}.$$

Маса розчиненої речовини складає 32 % від маси первинного розчину:

$$m_{\text{р-ни}} = \frac{600 \cdot 32}{100} = 192 \text{ г}.$$

Знаходимо процентну концентрацію одержаного розчину:

$$\begin{array}{l} 192 \text{ г } \text{HNO}_3 \text{ міститься в } 1600 \text{ г розчину} \\ x \text{ г } \text{HNO}_3 \quad - \ll - \quad \text{в } 100 \text{ г розчину} \\ x = \frac{192 \cdot 100}{1600} = 12 \text{ г}, \quad \text{тобто } C_p = 12 \%. \end{array}$$

Приклад 5. До якого об'єму потрібно розбавити 500 мл 20%-ного розчину натрій хлориду (густина 1,152 г/мл), щоб одержати 4,5%-ний розчин густиною 1,029 г/мл.

Розв'язання. Для того, щоб розв'язати цю задачу, потрібно знайти масу NaCl , що міститься в початковому розчині.

Обчислимо спочатку масу розчину:

$$m_{\text{р-ну}} = \rho V = 1,152 \cdot 500 = 576 \text{ г}.$$

Далі складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{l} \text{в } 100 \text{ г розчину міститься } 20 \text{ г } \text{NaCl}; \\ \text{в } 576 \text{ г} \quad - \ll - \quad m \text{ г } \text{NaCl}. \end{array}$$

$$m(\text{NaCl}) = \frac{576 \cdot 20}{100} = 115,2 \text{ г}.$$

Знаючи кількість розчиненої речовини (115,2 г NaCl) і C_p одержаного розчину, можна розрахувати його масу:

4,5 г NaCl містяться в 100 г розчину;
 115,2 г NaCl — « — в $m_{p-ну}$;

$$m_{p-ну} = \frac{115,2 \cdot 100}{4,5} = 2560 \text{ г.}$$

Об'єм одержуваного розчину знаходимо за співвідношенням

$$V = \frac{m_{p-ну}}{\rho} = \frac{2560}{1,029} = 2488 \text{ мл.}$$

Вихідний розчин потрібно розбавити дистильованою водою до об'єму 2 488 мл.

Приклад 6. Скільки мілілітрів 2 н. розчину сульфатної кислоти потрібно для приготування 500 мл 0,5 н. розчину?

Розв'язання. Після розбавлення розчину кількість розчиненої речовини, вираженої в будь-яких одиницях (грамах, молях, молях еквівалентів), залишається постійною. У даному випадку наведені нормальні концентрації первинного й одержаного розчинів. Кількість молів еквівалентів дорівнює добутку нормальної концентрації на об'єм розчину (в літрах):

$$n_e = C_n V_{p-ну}; \quad n_{e1} = n_{e2}.$$

Отже, $C_{n1} V_1 = C_{n2} V_2$.

Підставимо в це співвідношення всі задані умовами задачі величини:

$$2V_1 = 0,5 \cdot 0,5,$$

$$V_1 = \frac{0,5 \cdot 0,5}{2} = 0,125 \text{ л.}$$

Приклад 7. Обчислити титр 40%-ного розчину H_2SO_4 , густина якого дорівнює 1,307 г/мл.

Розв'язання. Визначимо об'єм 100 г розчину, використовуючи значення його густини:

$$V_{p-ну} = \frac{100}{1,307} = 76,7 \text{ мл.}$$

Складаємо пропорцію:

у 76,7 мл розчину міститься 40 г H_2SO_4
 у 1 мл — « — x г H_2SO_4

$$x = \frac{1 \cdot 40}{76,7} = 0,52 \text{ г,}$$

тобто

$$T(H_2SO_4) = 0,52 \text{ г/мл.}$$

Питання для самоперевірки

1. З яких стадій складається процес розчинення?
2. Що таке розчинність речовини?
3. Які сполуки називаються сольватами?
4. Що таке концентрація розчинів?
5. Сформулюйте основні способи виразу концентрацій розчинів.
6. Як класифікуються істинні розчини за концентрацією?

Контрольні завдання

- 7.1. Обчисліть молярність 20%-ного розчину натрій гідроксиду.
- 7.2. Який об'єм 2 М розчину H_2SO_4 необхідно взяти для приготування 500 мл 0,5 н. розчину?
- 7.3. Який об'єм води необхідно додати до 100 мл 20%-ного розчину сульфатної кислоти ($\rho=1,14$ г/мл), щоб одержати 5%-ний розчин?
- 7.4. Обчисліть молярну й нормальну концентрації розчину H_2SO_4 , приготовленого розчиненням 5 г H_2SO_4 у такій кількості води, щоб отримати 200 мл цього розчину.
- 7.5. Обчисліть мольну долю HCl у розчині хлоридної кислоти, який містить 36 % HCl по масі.
- 7.6. Скільки необхідно взяти концентрованої (96%-ної) сульфатної кислоти ($\rho=1,86$ г/мл) для приготування 10 л 28%-ного розчину H_2SO_4 ($\rho=1,24$ г/мл)?

Вивчення цього розділу допоможе студентам зрозуміти основні положення сучасного вчення про розчини.

8. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Розглянуто властивості розчинів неелектролітів: тиск насиченої пари, температура кипіння і замерзання розчинів та осмотичний тиск, які описуються законами Рауля та рівнянням Вант-Гоффа.

Загальними (колігативними) є властивості розчинів, які залежать тільки від концентрації розчиненої речовини. Такі властивості притаманні **ідеальним розчинам**, в яких не відбуваються хімічні реакції між компонентами, а сили міжмолекулярної взаємодії однакові. За властивостями до ідеальних наближаються розбавлені розчини неелектролітів.

8.1. Тиск пари розчинів. Перший закон Рауля

Над будь-якою рідиною (розчином чи розчинником), що знаходиться у закритому просторі, встановлюється певний тиск, а між рідиною і парою – певна рівновага, при якій в одиницю часу випаровується стільки молекул, скільки їх переходить навпаки в рідину. Пара, що знаходиться у рівновазі з рідиною, називається **насиченою**, а її тиск на стінки посудини – **тиском насиченої пари даної речовини**. Кожній рідині притаманний певний тиск насиченої пари, який збільшується з підвищенням температури.

Тиск пари розчинника над розбавленими розчинами неелектролітів залежить від концентрації розчиненої речовини. Тому при одній і тій самій температурі тиск пари над розчином завжди нижчий за тиск насиченої пари над чистим розчинником (P_0). Інакше кажучи, розчинна речовина знижує тиск пари розчинника (рис. 24).

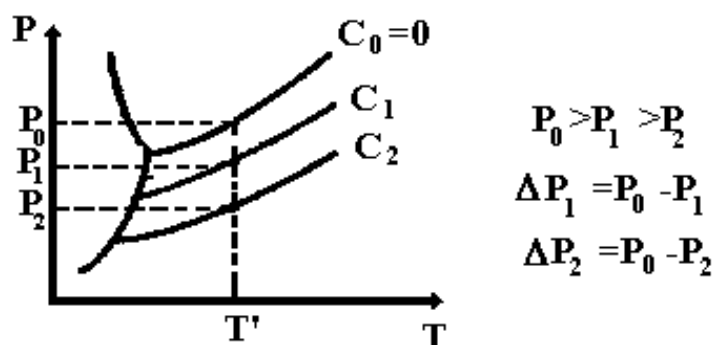


Рис. 24. Залежність тиску насиченої пари над розчинами неелектролітів від температури

Чим вища концентрація розчиненої речовини, тим нижчий тиск пари розчину ($C_2 > C_1$ і $P_2 < P_1$) при даній температурі (T').

Залежність зниження тиску пари від концентрації розчину встановлена Раулем (1886 р.): **відносне зниження тиску пари розчинника над розбавленими розчинами неелектролітів $\left(\frac{\Delta P}{P}\right)$ чисельно дорівнює відношенню числа молей розчиненої речовини ($n_{p,p}$) до суми молей розчинника (n) і розчиненої речовини ($n_{p,p}$), тобто:**

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{n_{p,p}}{n + n_{p,p}}; \quad \Delta P = P_0 - P,$$

де P_0 – тиск пари розчинника; P – тиск пари розчину; ΔP – абсолютне зниження тиску пари; $\frac{n_{p,p}}{n + n_{p,p}}$ – мольна частка розчиненої речовини.

Перший закон Рауля можна формулювати так: **відносне зниження тиску пари розчинника над розбавленими розчинами неелектролітів дорівнює мольній частці розчиненої речовини:**

$$\frac{\Delta P}{P} = N.$$

Для розведених розчинів величина $n_{p,p}$ незначна порівняно з величиною $n + n_{p,p}$, тому нею можна нехтувати, тоді закон Рауля набуде вигляду:

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{n_{p,p}}{n}.$$

Слід мати на увазі, що закон Рауля застосовний тільки для розведених розчинів малолетких неелектролітів.

8.2. Другий закон Рауля

8.2.1. Зниження температури замерзання розчинів

Саме явище зниження температури замерзання розчинів і зв'язок цієї величини з концентрацією були відкриті М. В. Ломоносовим, який в 1764 р. писав: „*Морози солоного розсолу не можуть у льод перетворити зручно, як перемагають прісну*”. Зниження температури замерзання розчину пов'язане зі зниженням тиску пари розчинника над розчином порівняно з чистим розчинником. Будь-яка рідина починає замерзати при тій температурі, при якій вона буде мати такий самий тиск насиченої пари, як і над льодом.

Із рис. 25 видно, що у точці А тиск пари над розчинником у рідкому стані і над льодом рівні між собою (криві пересікаються при $P = 0,61$ кПа). Ця температура і є точкою замерзання чистого розчинника (273 К).

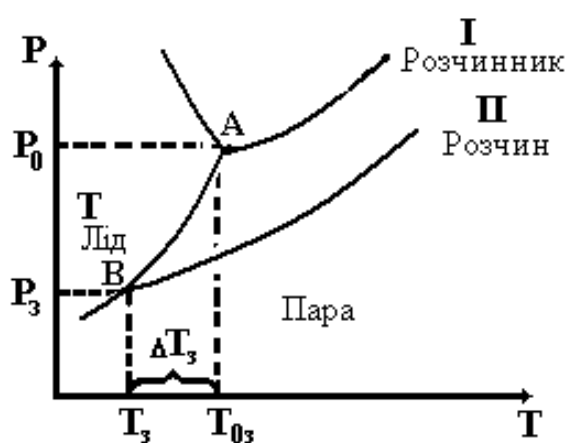


Рис.25. Залежність температури замерзання розчину й розчинника від тиску насиченої пари над льодом

Тиск пари над розчином досягає тиску пари над льодом у точці В. Таким чином, точка замерзання даного розчину відповідає температурі T_z , яка нижча за температуру замерзання розчинника на величину ΔT_z ,

$$\Delta T_z = T_{0z} - T_z.$$

Зниження температури замерзання розчину відносно чистого розчинника прямо пропорційно молярній концентрації розчиненої речовини (другий закон Рауля):

$$\Delta T_z = K_3 C_g,$$

де K_3 – стала замерзання, або кріоскопічна стала, яка залежить тільки від природи розчинника.; C_g – молярна концентрація розчину. Сталу замерзання розраховують за формулою:

$$K_3 = \frac{RT_{0z}^2}{1000 \lambda},$$

де λ – питома теплота плавлення. Для води вона становить:

$$K_3 = \frac{1,987 \cdot 273^2}{1000 \cdot 80} = 1,86 \text{ град/моль.}$$

У техніці для отримання рідин (антифризів), що замерзають при низьких температурах, застосовують водні розчини неорганічних солей (NH_4Cl , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , K_2CO_3) і спиртів (етиловий спирт, гліцерин, етиленгліколь). Використовуються антифризи для охолодження циліндрів двигунів узимку, а також для заповнення протипожежних трубопроводів у неопалюваних приміщеннях та ін.

8.2.2. Підвищення температури кипіння розчинів

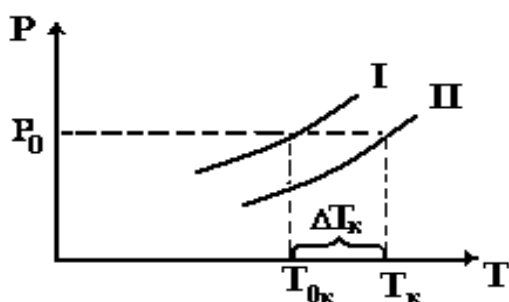


Рис. 26. Залежність температури кипіння розчину від тиску насиченої пари

Кипіння рідини можливе лише при досягненні рівності між тиском пари над розчином і атмосферним тиском. Таким чином, при тиску 101 кПа вода кипить при температурі 373 К. Із рис. 26 видно, що розчин кипить при цьому самому тиску і температурі T_k , яка на ΔT_k вища за температуру кипіння розчинника (T_{0k}). Отже,

$$\Delta T_k = T_k - T_{0k}.$$

Підвищення температури кипіння розчину відносно чистого розчинника пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини, другий закон Рауля обчислюється за формулою

$$\Delta T_k = K_k C_g,$$

де K_k – стала кипіння, або ебуліоскопічна стала; C_g – молярна концентрація розчину. Ебуліоскопічну сталу розраховують за формулою

$$K_k = \frac{RT_{0k}^2}{1000 \lambda}.$$

Для води

$$K_k = \frac{1,987 \cdot 373^2}{1000 \cdot 539} = 0,52 \text{ град/моль}.$$

Ебуліоскопічна стала залежить тільки від природи розчинника.

Закони Рауля дозволяють знаходити мольні маси розчинених речовин методами криоскопії та ебуліоскопії, використовуючи залежність:

$$\Delta T = K \cdot \frac{m(A) \cdot 1000}{m(B) M},$$

де $m(A)$, $m(B)$ – маса розчиненої речовини і розчинника.

8.3. Осмотичний тиск

Осмотичний тиск розчину – це такий тиск, який створила б розчинена речовина, коли б вона при тій самій температурі перебувала в газуватому стані та займала об'єм розчину. Якщо в ємність з концентрованим розчином будь-якої речовини, наприклад калій перманганату, обережно налити шар води, то через деякий час виявимо, що відбулася двобічна дифузія, тобто молекули розчиненої речовини і молекули води перемістилися в протилежних напрямках.

Коли ж розділити розчин і розчинник напівпроникною перегородкою (мембраною), яка вільно пропускає молекули розчинника, але затримує молекули розчиненої речовини, то спостерігається процес, що називається однобічною дифузією, або **осмосом**. При цьому сила, яка обумовлює осмос, приходиться на одиницю поверхні напівпроникної мембрани і має назву **осмотичного тиску**.

Кінцевим результатом осмосу і дифузії є вирівнювання концентрацій, причому способи, якими досягається це вирівнювання, різні.

У процесі дифузії рівність концентрацій досягається переміщенням молекул розчиненої речовини, а у випадку осмосу – молекул розчинника.

Механізм осмосу неможливо пояснити тільки тим, що мембрани відіграють роль решета з тонкими комірками, через які вільно проходять лише молекули розчинника. Тут багато що залежить від будови й складу мембрани.

Усі напівпроникні мембрани ділять на три групи: до першої відносять тканини тварин і рослин, до другої – штучно виготовлені органічні мембрани (плівка з колодію, желатину, полімеру тощо), третю складають плівки, вироблені з неорганічних речовин, так звані осадові мембрани.

Для вимірювання осмотичного тиску в посудину, дно якої являє собою напівпроникну перегородку, наливають досліджуваний розчин і занурюють її в ємність з чистою водою. При цьому буде спостерігатися одnobічна дифузія. Молекули розчинника вільно проходять через перегородку як в один, так і в іншій бік. На початку процесу розчинник потрапляє із зовнішньої ємності в посудину з більшою швидкістю, ніж із неї, тому рівень рідини в посудині буде підніматися, що створює гідростатичний тиск, який поступово збільшується в результаті осмосу, що служить мірою осмотичного тиску. Прилад для вимірювання осмотичного тиску називається *осмометром*.

Осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тому тиску, який учинила б розчинна речовина, знаходячись у газоподібному стані у тому самому об'ємі та при такій самій температурі, що й у розчині (закон Вант-Гоффа):

$$P_{\text{осм}} = C_{\text{м}}RT.$$

Осмотичний тиск відіграє велику роль у процесах життєдіяльності тварин і рослин.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Чому дорівнює тиск насиченої пари розчину, що містить 0,2 моля цукру у 450 г води при температурі 293 К?

Розв'язання. Розраховуємо, скільки молей складають 450 г води. Оскільки маса 1 моля води дорівнює 18 г, то обчислюємо число молів:

$$n = 450 : 18 = 25 \text{ молей.}$$

Тиск насиченої пари води $P_{\text{н.п}}$ при 293 К дорівнює 2,33 кПа, $n_{\text{цукру}} = 0,2$ моля. Підставляючи ці дані у наведене вище рівняння, знаходимо величину зниження тиску насиченої пари:

$$\Delta P_{\text{н.п}} = \frac{2,33 \cdot 0,2}{25 + 0,2} = 0,01849 \text{ кПа.}$$

Отже, визначаємо тиск насиченої пари розчину:

$$P_{\text{н.п}} = 2,33 - 0,01849 = 2,312 \text{ кПа.}$$

Приклад 2. При 323 К тиск насиченої пари розчину, який у 200 г C_2H_5OH містить 23 г розчиненої речовини, дорівнює 27,62 кПа. Тиск насиченої пари чистого спирту при такій самій температурі складає 29,3 кПа. Обчисліть молярну масу розчиненої речовини.

Розв'язання. Знаходимо зниження тиску насиченої пари спирту:

$$\Delta P = 29,3 - 27,62 = 1,68 \text{ кПа.}$$

Молярна маса спирту 46 г/моль, отже, визначимо число молей розчинника

$$n_p = 200 : 46 = 4,35 \text{ моля.}$$

Підставляючи ці величини в рівняння $\Delta P = P \frac{n}{N}$, знаходимо число молей розчиненої речовини ($n_{p,p}$):

$$1,68 = \frac{29,3n}{4,35} \Rightarrow n_{p,p} = \frac{1,68 \cdot 4,35}{29,3} = 0,25 \text{ моля.}$$

Згідно з умовою задачі 0,25 моля розчиненої речовини мають масу 23 г, отже, молярна маса її

$$M = 23 : 0,25 = 92 \text{ г/моль.}$$

Приклад 3. Визначте, при якій температурі повинен замерзати розчин, що містить у 250 г води 54 г глюкози $C_6H_{12}O_6$, якщо кріоскопічна константа води дорівнює 1,86 К/моль.

Розв'язання. За допомогою пропорції знаходимо, що на 1000 г води вміст глюкози у розчині буде дорівнювати 216 г. Молярна маса глюкози 180 г/моль, отже, молярна концентрація розчину

$$C_g = 216 : 180 = 1,2 \text{ моля/кг } H_2O.$$

Визначаємо зниження температури замерзання за формулою

$$\Delta T_3 = K_3 C_g,$$

$$\Delta T_3 = 1,86 \cdot 1,2 = 2,23 \text{ К.}$$

Таким чином, розчин буде замерзати при $T_3 = 273 - 2,23 = 270,77 \text{ К.}$

Приклад 4. При розчиненні 0,94 г фенолу в 50 г спирту точка кипіння останнього підвищилася на 0,232 К. Визначте молярну масу фенолу, знаючи, що ебуліоскопічна константа спирту дорівнює 1,16 град/моль.

Розв'язання. Знаходимо, скільки грамів фенолу припадає в розчині на 1000 г спирту:

$$0,94 : 50 = x : 1000;$$

$$x = 18,8 \text{ г.}$$

Якби у 1000 г спирту було розчинено 1 моль фенолу, то температура кипіння спирту підвищилася би на 1,16 град. Оскільки підвищення точки кипіння (при однаковій кількості розчинника) пропорційно кількості розчиненої речовини, то можна скласти пропорцію:

$$0,232 : 1,16 = 18,8 : M,$$

звідки $M = 94$ г/моль, тобто знайдено молярну масу фенолу.

Приклад 5. Чому дорівнює осмотичний тиск розчину, в одному літрі якого вміщується 0,2 моля неелектроліту:

а) при 273 К; б) при 290 К?

Розв'язання. Осмотичний тиск розчину, в одному літрі якого міститься 1 моль розчиненої речовини при 273 К, має дорівнювати 22,4 атм. Враховуючи те, що осмотичний тиск пропорційний концентрації розчину, складаємо таку пропорцію:

$$22,4 : x = 1 : 0,2,$$

звідки

$$x = 4,48 \text{ атм.}$$

Щоб підрахувати величину осмотичного тиску при 290 К, можна скористатися рівнянням Вант-Гоффа

$$P_{\text{осм}} = C_{\text{м}} RT.$$

За умови задачі $C_{\text{м}} = 0,2$ моля, $T = 290$ К. Підставляючи ці величини в наведене рівняння та приймаючи $R = 0,082$ атм/моль·К, отримаємо

$$P_{\text{осм}} = 0,2 \cdot 0,082 \cdot 290 = 4,76 \text{ атм.}$$

Приклад 6. Визначити молярну масу маніту, якщо осмотичний тиск розчину, що містить 9 г маніту в 250 мл, дорівнює 4,5 атм при 273 К.

Розв'язання. В одному літрі вказаного в задачі розчину вміщується 36 г маніту, або $36/M$ молей, де M – шукана молярна маса маніту. Застосовуючи рівняння Вант-Гоффа і вважаючи, що $C = 36/M$, отримаємо:

$$4,5 = \frac{36}{M} \cdot 0,082 \cdot 273,$$

звідки

$$M = \frac{36 \cdot 0,082 \cdot 273}{4,5} = 179,1 \text{ г/моль.}$$

Задачу можна розв'язати також шляхом складання пропорції:

$$36 : M = 4,5 : 22,4;$$

$$M = \frac{36 \cdot 22,4}{4,5} = 179,1 \text{ г/моль.}$$

Питання для самоперевірки

1. Що таке тиск насиченої пари ?
2. Від чого залежить тиск насиченої пари над розчином ?
3. Як концентрація розчиненої речовини впливає на тиск насиченої пари над розчином?
4. За яких умов розчин неелектроліту кипить та замерзає?
5. Чому дорівнюють ебуліоскопічна та кріоскопічна константи води?
6. Сформулюйте закони Рауля, напишіть їх математичні вирази.

Контрольні завдання

8.1. В одному літрі води розчинено 68 г перекису водню. Чому дорівнює температура замерзання отриманого розчину, якщо кріоскопічна константа води $K_k = 1,86$?

8.2. При розчиненні у 400 мл води 6,8 г речовини отримали розчин з температурою замерзання $-0,93^{\circ}\text{C}$. Обчисліть молекулярну масу розчиненої речовини (кріоскопічна константа води $K_k = 1,86$).

8.3. При розчиненні у 200 г циклогексану (C_6H_{12}) 7,8 г бензолу (C_6H_6) температура замерзання розчину виявилася на $10,1^{\circ}$ нижче, ніж температура плавлення чистого розчинника. Визначте кріоскопічну константу циклогексану.

8.4. Знайдіть молекулярну масу речовини, якщо відомо, що після розчинення 90 г її в 1 л води температура кипіння отриманого розчину дорівнює $100,258^{\circ}\text{C}$. Ебуліоскопічна константа води 0,516.

8.5. Ебуліоскопічна константа бензолу 2,57, температура його кипіння $80,2^{\circ}\text{C}$. При якій температурі буде кипіти розчин, що вміщує 12,3 г нітробензолу ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) в 500 г бензолу?

8.6. У 10 л розчину вміщується 7,5 моля речовини – неелектроліту. Визначте осмотичний тиск отриманого розчину.

Наведений навчальний матеріал допоможе студентам мати чітке уявлення про закони Рауля та використовувати їх для розрахунку температури кипіння й замерзання розчинів, тиску насиченої пари та осмотичного тиску.

9. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Розглянуто властивості розчинів електролітів, відхилення від законів Вант-Гоффа та Рауля, теорію електролітичної дисоціації, властивості сильних та слабких електролітів, закон розведення слабких електролітів.

9.1. Особливості води як розчинника

Розпад молекул електроліту на іони залежить від роду розчинника. Наприклад, HCl краще дисоціює у воді, гірше – в етанолі та майже не дисоціює у бензолі, в якому електричний струм практично не проходить.

Під впливом полярних молекул розчинника з високою діелектричною проникністю ϵ відбувається ще більша поляризація молекул розчиненої речовини, яка приводить до утворення гідратованих (сольватованих) іонів. При 25 °C ϵ (C₂H₅OH) = 24,2; ϵ (C₆H₆) = 2,3; ϵ (H₂O) = 78,5.

При розчиненні у воді полярних молекул дисоціація проходить через розрив високополярних зв'язків. Наприклад, молекула NH₄OH дисоціює за типом основи:



а молекула H₂SO₄ – за типом кислоти:



При розчиненні у воді кристалів солей, гратка яких утворена іонами, катіони та аніони взаємодіють з диполями води, відділяючись від кристалу. Чим більша ϵ розчинника, тим менше роботи потрібно для руйнування іонної ґратки.

9.2. Відхилення від законів Вант-Гоффа та Рауля у розчинах електролітів

При вивченні розчинів електролітів (кислот, солей, лугів) виявилось, що ці речовини викликають більш високий осмотичний тиск, ніж це виходить із закону Вант-Гоффа для неелектролітів. Такі дії відображаються і на інших властивостях розчинів: вони замерзають при більш низьких і киплять при більш високих температурах, ніж такі самі за концентрацією розчини неелектролітів. Отже, електроліти у розчині під дією осмотичного тиску поведуться так, наче вони містять більше частинок, ніж це відповідає числу молекул розчиненої речовини. Тому для електролітів Вант-Гофф увів поправковий коефіцієнт **ізотонічний (i)**. Він указує, у скільки разів реальні величини осмотичного тиску в розчині електроліту, підвищення температури кипіння і зниження

температури замерзання більші від таких самих величин, обчислених теоретично:

$$i = \frac{P'_{\text{осм}}}{P_{\text{осм}}} = \frac{\Delta T'_{\text{к}}}{\Delta T_{\text{к}}} = \frac{\Delta T'_3}{\Delta T_3},$$

де $P'_{\text{осм}}$, $\Delta T'_{\text{к}}$, $\Delta T'_3$ – експериментальні; P , $\Delta T_{\text{к}}$, ΔT_3 – розрахункові.

Коефіцієнт i для різних солей різних. Із розбавленням розчину він зростає, наближаючись до цілих чисел: 2 – для солей, утворених одновалентними металами й одноосновними кислотами; 3 – для солей, утворених двовалентними металами й одноосновними кислотами.

9.3. Теорія електролітичної дисоціації

У 1805 р. Ф. Гротгус висловив думку, що в розчинах електролітів електричні заряди переносяться вільними іонами. При цьому він припускав, що розпад розчинених частинок на іони проходить лише під дією електричного струму. Ці припущення були загальноприйнятні до 80-х років XIX століття.

Р. Ленц висловив думку (1878 р.), що молекули розчинених речовин уже при розчиненні можуть розпадатись або утворювати сполуки між собою або з молекулами розчинника. При розгляданні причин занадто високого осмотичного тиску в розчинах електролітів природньо було припустити, що молекули розчиненої речовини розпадаються на якісь більш дрібні частинки так, що загальне число частинок у розчині зростає. А оскільки осмотичний тиск залежить від числа частинок розчиненої речовини, то із збільшенням їх він підвищується. Таке припущення було вперше висунуто в 1887 р. шведським ученим С. Арреніусом і лягло в основу його теорії електролітичної дисоціації, яка пояснює поведінку кислот, основ та солей у водних розчинах. Водні розчини солей, кислот та основ проводять електричний струм, що обумовлено наявністю в розчинах носіїв електричного заряду. Речовини, що розпадаються в розчинах на іони, називають **електролітами**.

Суть **теорії електролітичної дисоціації** зводиться до такого:

1. При розчиненні у воді електроліти розпадаються (дисоціюють) на позитивно й негативно заряджені іони.
2. Під дією електричного струму позитивно заряджені іони рухаються до катоду, а негативно заряджені – до аноду.
3. Не всі електроліти в однаковому ступені розпадаються на іони. Повнота розпаду залежить від природи електроліту, його концентрації та температури.

Позитивно заряджені іони називають **катіонами**, наприклад H^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , негативно заряджені – **аніонами**, наприклад Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- . Як і молекули розчинника, іони у розчині знаходяться в стані неупорядкованого теплового руху. Процес електролітичної дисоціації зображають, у вигляді хімічного рівняння, наприклад:



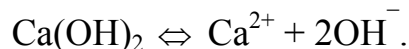
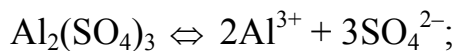
Розпад електролітів на іони пояснює відхилення від законів Вант-Гоффа і Рауля. Так, у розведеному розчині барій хлориду, який дисоціює за рівнянням



осмотичний тиск буде втричі більший від розрахованого за законом Вант-Гоффа, оскільки число частинок у розчині виявляється втричі більшим, ніж у випадку, коли б BaCl_2 знаходився в ньому у вигляді молекули.

Теорія електролітичної дисоціації пояснює багато явищ, але не враховує всієї складності їх у розчинах. Вона розглядає іони як вільні незалежні від молекул розчинника частинки. Теорії Арреніуса протистояла хімічна або гідратна теорія Менделєєва, в основі якої лежить уявлення про взаємодію розчиненої речовини з розчинником. У подоланні протиріччя, що виникло, велика заслуга належить російському вченому І.А. Каблукову, який уперше висловив припущення про гідrataцію іонів. Розвиток цієї ідеї спричинив об'єднання теорій С. Арреніуса і Д.І. Менделєєва.

Процес електролітичної дисоціації солей, кислот та основ є оборотним і зображається так:



Досвід показує, що розпад молекул солей, кислот і основ на іони відбувається тільки в розчинниках, молекули яких полярні, а властивостями електроліту володіють речовини із сильно полярними та іонними зв'язками.

Розглянемо дисоціацію речовини з іонною структурою (рис. 27).

Коли кристал солі, наприклад калій хлориду, потрапляє у воду, то розташовані на його поверхні іони притягують до себе молекули води (іон – дипольна взаємодія). До іонів калію молекули води притягуються своїми негативними полюсами, а до іонів хлору – позитивними.

Молекули води притягують до себе іони солі. Теплового коливання диполів води та іонів у ґратці електроліту виявляється достатньо для відриву іонів від **кристалічної ґратки** й переходу їх у розчин у вигляді гідрат-іонів (у загальному випадку – у вигляді сольват-іонів).

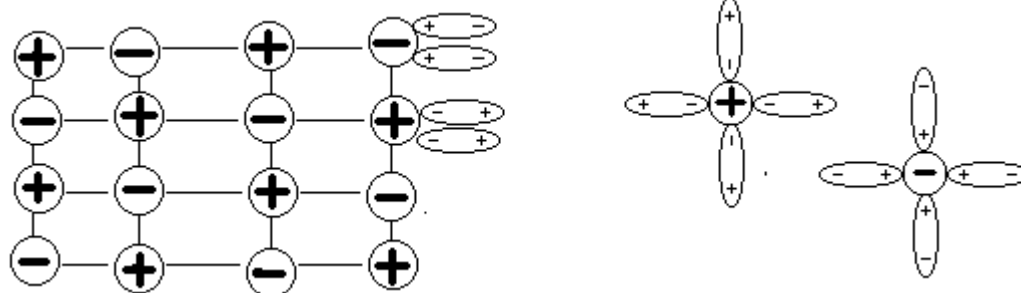


Рис. 27. Схема електролітичної дисоціації молекул калій хлориду у водному розчині

Інакше проходить дисоціація полярних молекул (рис. 28).

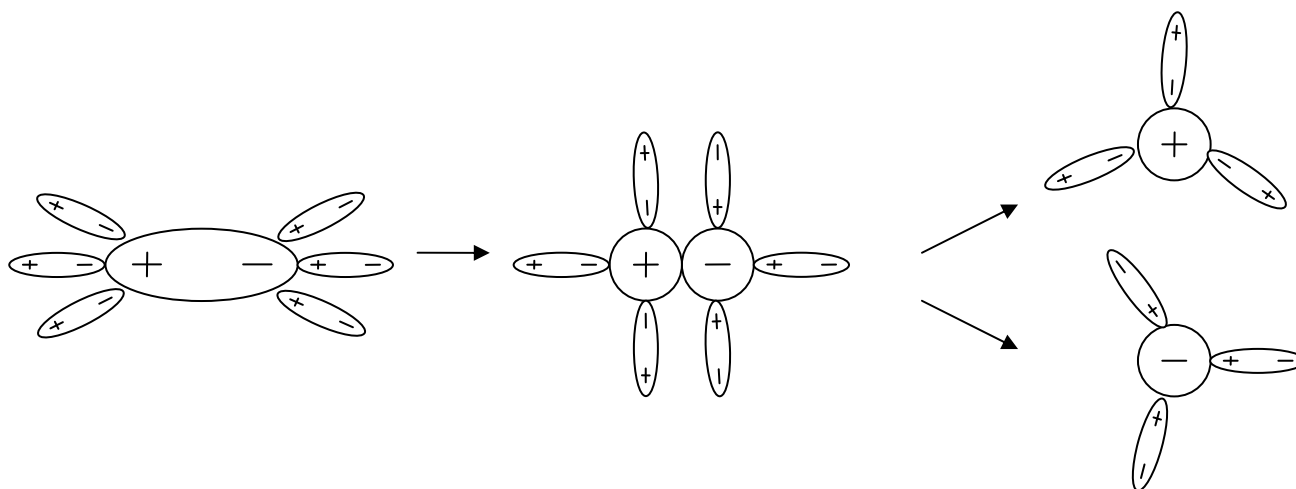


Рис. 28. Схема електролітичної дисоціації полярної молекули у водному розчині

Молекули води, що притягуються до кінців полярної молекули (диполь – дипольна взаємодія), викликають розходження її полюсів – поляризують молекулу. Така поляризація у сполученні з коливальним тепловим рухом атомів у розглянутій молекулі, а також з безперервним тепловим рухом молекул води, що її оточують, приводить зрештою до розпаду полярної молекули на іони. Як і у випадку розчинення іонного кристалу, ці іони гідратуються. При цьому іон H^+ виявляється міцно зв'язаним у іон гідроксонію H_3O^+ . Існують й інші форми гідроксонію: H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , H_9O_4^+ . Дисоціації речовин як іонної, так і молекулярної будови сприяє полярність молекул розчинника.

9.4. Ступінь дисоціації електролітів

У розчинах деяких електролітів дисоціює лише частина молекул. Для кількісної характеристики повноти електролітичної дисоціації ввели поняття ступеня дисоціації.

Ступенем дисоціації називають відношення числа молей речовини, яка розпалася на іони (x), до загального числа молей розчиненої речовини (n), тобто

$$\alpha = \frac{x}{n}, \quad \text{звідки} \quad x = n\alpha.$$

Ступінь дисоціації α може бути в таких межах:

$$0 \leq \alpha \leq 1, \text{ або } 0 \leq \alpha \leq 100\%.$$

Поняття ступеня дисоціації дозволяє розкрити суть ізотонічного коефіцієнта. Для цього вводимо позначення:

N – число молей електроліту в розчині;

α – ступінь дисоціації електроліту;

αN – число молей електроліту, що продисоціювали;

$(N - \alpha N)$ – число молей електроліту, що не продисоціювали;

k – число іонів, утворених при дисоціації одного моля електроліту;

$k\alpha N$ – загальне число іонів, що утворилося при дисоціації αN молекул електроліту.

З визначення ізотонічного коефіцієнта витікає

$$i = \frac{\text{загальне число частинок у розчині}}{\text{вихідне число молекул електроліту в розчині}}.$$

Підставляємо введені позначення:

$$i = \frac{(N - \alpha N) + kN\alpha}{N},$$

звідки ступінь дисоціації електроліту

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}.$$

9.5. Сильні та слабкі електроліти

За ступенем дисоціації в розчинах усі електроліти поділяються на дві групи: сильні та слабкі.

Сильні електроліти при розчиненні у воді починають розпадатися на іони, ступінь дисоціації їх дорівнює або близький до 1 і фактично не залежить від концентрації розчину. До них відносять майже всі солі, багато мінеральних кислот: HCl , H_2SO_4 , HMnO_4 , HClO_4 ; основи лужних і лужноземельних металів.

Слабкі електроліти при розчиненні у воді лише частково дисоціюють на іони. До них відносять майже всі органічні й деякі мінеральні (H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , HClO) кислоти, багато основ металів (основи p-, d- і f-елементів), а також NH_4OH , H_2O .

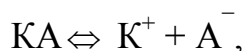
Ступінь дисоціації їх менший за одиницю і значно залежить від концентрації розчину.

Між цими двома типами електролітів нема ніякої межі, оскільки одна й та сама речовина в одному розчиннику виявляє властивості сильного, а в другому – слабого електроліту. Наприклад, NaI у воді проявляє себе як сильний електроліт, а в ацетоні – як слабкий.

9.6. Константа дисоціації слабкого електроліту. Ступінчаста дисоціація

Для порівняння сили електроліту користуватися значенням α незручно, оскільки для цього необхідно мати розчини тільки однакових концентрацій. Значно зручніше характеризувати здатність електроліту до дисоціації, яка не залежить від концентрації розчину.

У розчинах слабких електролітів ($\alpha \ll 1$) встановлюється рівновага, до якої можна застосувати закони хімічної рівноваги. Загальний вигляд цієї рівноваги запишеться формулою:



де K^+ – катіон; A^- – аніон.

Відповідно до закону діючих мас швидкість дисоціації при постійній температурі визначиться рівнянням:

$$v_1 = k_1[KA],$$

а швидкість зворотного процесу асоціації – рівнянням

$$v_2 = k_2[K^+][A^-].$$

У стані рівноваги $v_1 = v_2$, або

$$k_1[KA] = k_2[K^+][A^-],$$

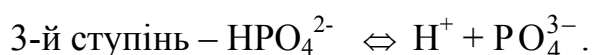
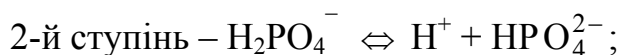
звідси

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = K_d.$$

Константа дисоціації слабкого електроліту K_d показує відношення добутку рівноважних концентрацій іонів у розчині слабкого електроліту до рівноважної концентрації недисоційованих молекул, а також є величиною сталою при даній температурі й не залежить від концентрації. Вона характеризує здатність даної кислоти або даної основи розпадатися на іони: чим більша K_d , тим легше електроліт дисоціює, тобто вона може слугувати критерієм для поділу електролітів на більш сильні та більш слабкі.

Слабкі багатоосновні кислоти і багатокислотні основи при розчиненні у воді дисоціюють на іони **ступінчасто**, поступово, послідовно віддаючи у розчин 1 – 2 або більше іонів H^+ або OH^- . У розчинах цих речовин встановлюються складні рівноваги, у яких беруть участь іони різного заряду.

Наприклад, трьохосновна ортофосфорна кислота дисоціює:

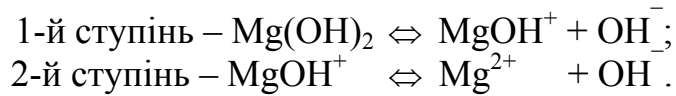


Для кожного ступеня рівноважного стану існує своя константа дисоціації, яка зменшується від першого до останнього ступеня:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,1 \cdot 10^{-3}; \quad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^{2-}]} = 6,2 \cdot 10^{-8};$$

$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,4 \cdot 10^{-13}.$$

Дисоціація двоокисної основи магній гідроксиду відбувається таким чином:



Константи дисоціації визначаються за формулами

$$K_1 = \frac{[\text{MgOH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Mg(OH)}_2]}; \quad K_2 = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{MgOH}^+]}$$

9.7. Закон розведення слабких електролітів

Розглянемо дисоціацію розчину слабкої кислоти НА. Для цього вводимо позначення:

C – вихідна концентрація слабкої кислоти;

α – ступінь дисоціації цієї кислоти;

αC – кількість молей кислоти, що продисоціювали;

$(C - \alpha C)$ – кількість молей кислоти, що не продисоціювали.

	HA	\Leftrightarrow	H^+	$+$	A^-
Вихідний стан	C		0		0
Дисоціація	αC		αC		αC
Рівновага	$(C - \alpha C)$		αC		αC

Рівняння сталої дисоціації (K_d) для процесу дисоціації слабкої кислоти має вигляд:

$$K_d = \frac{[H^+]_p \cdot [A^-]_p}{[HA]_p}, \quad \text{звідки при введенні позначень}$$

$$K_d = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} \Rightarrow K_d = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Це рівняння є математичним виразом **закону розведення Оствальда**. При $\alpha \ll 1$ рівняння спрощується, оскільки значенням α у знаменнику можна знехтувати:

$$K_d = C\alpha^2.$$

Звідси ступінь дисоціації буде мати формулу

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}.$$

Таким чином, закон розведення Оствальда формулюється так: **із збільшенням розведення слабого електроліту (зменшенням концентрації) ступінь дисоціації його зростає.**

9.8. Стан сильних електролітів у розчині

У водних розчинах сильні електроліти як правило повністю дисоційовані, тому кількість іонів у них більше, ніж у розчинах слабких електролітів тієї ж концентрації. Тому властивості таких розчинів суттєво залежать від ступеня взаємодії вхідних у їх склад іонів як одне з одним, так і з полярними молекулами розчинника. Взаємодія іонів у розчинах сильних електролітів приводить до того, що катіони та аніони зазнають взаємного притягання, а іони одного знаку відштовхуються один від одного. Тому в розчині кожний довільно вибраний іон буде оточений переважно протилежно зарядженими іонами, наприклад, в іонних кристалах.

Однак енергія теплового руху іонів у рідині вища, ніж у кристалах. Тому іони, що взаємодіють з будь-яким центральним іоном, розташовуються навколо нього у вигляді сфери, яка називається **іонною атмосферою** (рис. 29). Ця назва вперше була запропонована Дебаєм і Гюккелем.

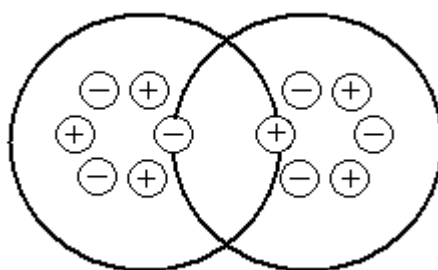


Рис. 29. Схематичне зображення іонної атмосфери

Іонні атмосфери мають таку особливість: до їх складу входять катіони та аніони. Однак переважають іони, протилежні за знаком заряду центрального іона. Сумарний заряд іонної атмосфери дорівнює за величиною заряду центрального іона і протилежний йому за знаком. Усі іони в розчині рівноправні, тому кожен з них є центральним іоном і одночасно входить до складу іонної атмосфери іншого іона. За рахунок теплового руху такі іони

іонної атмосфери постійно обмінюються місцями з іонами, що знаходяться за її межами, що свідчить про статичний характер іонної атмосфери. Якщо подіяти на розчин сталим електричним полем, то різнойменно заряджені іони будуть переміщуватись у протилежному напрямку. Крім того, атмосфера, що оточує іон, намагатиметься рухатись у бік, протилежний руху іона, внаслідок чого спрямований рух іона уповільнюється, зменшується сила струму, що проходить через розчин. Чим більша концентрація розчину, тим більше проявляється гальмівна дія іонної атмосфери на електропровідність розчину. Ступінь дисоціації калій хлориду, розрахований за електропровідністю його розчинів, вказує, що з ростом концентрації солі α падає:

концентрація KCl (C_n)	0,01	0,1	1;
ступінь дисоціації (α)	94,2	86,2	75,6.

Падіння ступеня дисоціації пояснюється не результатом утворення молекул, а збільшенням гальмівної дії іонної атмосфери. У зв'язку з цим визначуваний таким чином ступінь дисоціації називають **уявним ступенем дисоціації**.

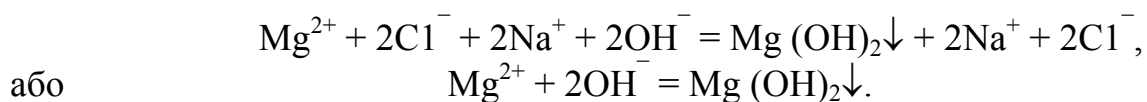
9.9. Іонні реакції та рівновага

Реакції у розчинах електролітів проходять між іонами розчинених речовин. Для перебігу будь-якої хімічної реакції необхідно зіткнення молекул реагуючих речовин, тобто наближення їх до відстані, на якій можливі електронні переходи. Оскільки швидкість руху іонів у розчині значно перевищує швидкість руху молекул, то власне іони визначають реакційну здатність розчинів не тільки сильних, але й слабких електролітів.

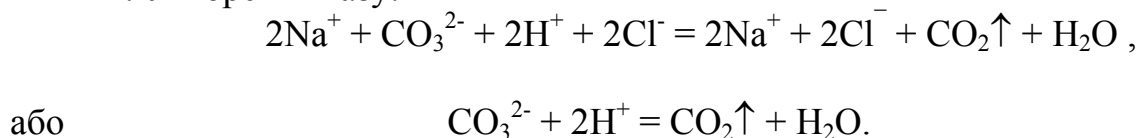
Іонообмінні реакції у більшості своїй – необоротні. Однак рівновага, яка встановлюється при взаємодії різних електролітів, буває зміщена в той чи інший бік. Згідно з принципом Ле-Шательє вона зміщується в бік утворення найменш дисоційованої сполуки – важкорозчинної речовини, газу, слабого електроліту, комплексного іону.

Рівняння хімічних реакцій між електролітами записують в іонній формі за таким правилом: слабкі електроліти пишуть у молекулярній формі, а сильні – у вигляді іонів, на які вони розпадаються. Наприклад,

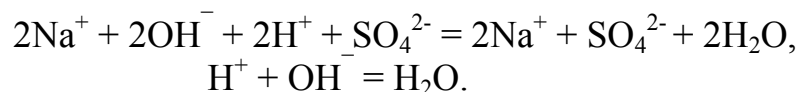
1. Утворення осаду:



2. Утворення газу:



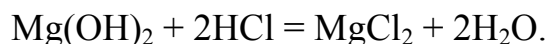
3. Утворення слабого електроліту:



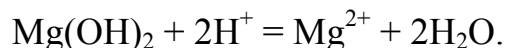
або



Обмінні реакції у розчинах електролітів проходять при розчиненні важкорозчинних речовин, наприклад:



Оскільки абсолютно нерозчинних речовин не існує, то рідина над осадом $\text{Mg}(\text{OH})_2$ містить деяку кількість Mg^{2+} і OH^- . При додаванні до такого розчину хлоридної кислоти іони кислоти H^+ реагують з іонами OH^- і утворюють слабкодисоційовані молекули H_2O . Іонне рівняння розчинення $\text{Mg}(\text{OH})_2$ буде мати вигляд:



Таким чином, щоб розчинити осад, треба змінити концентрацію іонів хоча б однієї з реагуючих речовин у насиченому розчині, пов'язуючи їх в малодисоційовану сполуку.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Розчин, що вміщує 0,85 г цинк хлориду (ZnCl_2) в 125 г води, замерзає при $T = 272,77$ К. Визначити ступінь дисоціації ZnCl_2 у цьому розчині.

Розв'язання. Виражаємо насамперед концентрацію розчину в молях на 1000 г води. Оскільки молярна маса ZnCl_2 дорівнює 136 г/моль, то

$$C_g = \frac{0,85 \cdot 1000}{125 \cdot 136} = 0,05 \text{ моля}.$$

Знаходимо теоретичну величину зниження точки замерзання ΔT_3 для даного розчину за формулою

$$\Delta T_3 = K_3 C_g.$$

Для води $K_3 = 1,86$, підставимо це значення у формулу

$$\Delta T_3 = 1,86 \cdot 0,05 = 0,093 \text{ К}.$$

Розраховуємо ізотонічний коефіцієнт, маючи на увазі, що за умовою задачі

$$\Delta T'_3 = 0,23 \text{ К};$$

$$i = \frac{\Delta T'_3}{\Delta T_3} = \frac{0,23}{0,093} = 2,47.$$

Знаходимо ступінь дисоціації

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1} = \frac{2,47 - 1}{2} = 0,735 = 73,5 \%$$

Приклад 2. Обчислити осмотичний тиск 0,5%-ного розчину магній хлориду при $T = 291 \text{ K}$, якщо густина розчину дорівнює $1,01 \text{ г/мл}$, ступінь дисоціації 75% , $R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$.

Розв'язання. Осмотичний тиск розчину електроліту розраховуємо за рівнянням:

$$P_{\text{осм}} = iC_MRT.$$

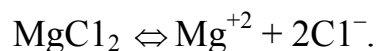
Знайдемо всі величини, що входять до цієї формули.

Ізотонічний коефіцієнт обчислимо за виразом:

$$i = 1 + (k - 1) \alpha,$$

де k – кількість іонів, що утворюється в результаті дисоціації однієї молекули електроліту.

Магній хлорид при розчиненні дисоціює на три іони:



Отже, $k = 3$. Тепер підставимо числові значення

$$i = 1 + (3 - 1) 0,75 = 2,5.$$

Молярну концентрацію C_M обчислимо за формулою перерахунку з процентної концентрації:

$$C_M = \frac{C_p \cdot 10 \rho}{M_{\text{MgCl}_2}},$$

де C_p – процентна концентрація (за умовою задачі); M_{MgCl_2} – молярна маса розчиненої речовини

$$M_{\text{MgCl}_2} = 24 + 35,5 \cdot 2 = 95 \text{ г/моль},$$

тоді

$$C_M = \frac{0,5 \cdot 10 \cdot 1,01}{95} = 0,053 \text{ моль/л.}$$

Отже, визначаємо осмотичний тиск розчину

$$P_{\text{осм}} = 2,5 \cdot 0,053 \cdot 8,31 \cdot 291 = 320,41 \text{ кПа.}$$

Приклад 3. При розчиненні 2,05 г натрій гідроксиду в 100 г води температура кипіння розчину підвищилася на 0,496 °С. Визначити ступінь дисоціації розчиненої речовини, якщо $K_k = 0,52$ К/моль.

Розв'язання. Ступінь дисоціації α обчислюємо за формулою

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1},$$

де i – ізотонічний коефіцієнт; k – кількість іонів, що утворюється при дисоціації однієї молекули електроліту.

Натрій гідроксид при розчиненні дисоціює на два іони:



отже, $k = 2$.

Збільшення температури кипіння розчину (ΔT_k) порівняно з температурою кипіння чистого розчинника виражається формулою

$$\Delta T_k = i K_k C_g,$$

де C_g – моляльна концентрація розчину.

Звідки

$$i = \frac{\Delta T_k}{K_k C_g}.$$

Для розрахунку i треба обчислити C_g .

Моляльна концентрація – це кількість молей розчиненої речовини в 1000 г розчинника.

За умовою задачі в 100 г води розчинено 2,05 г натрій гідроксиду. Складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{l} 2,05 \text{ г NaOH} - 100 \text{ г H}_2\text{O} \\ m \text{ г NaOH} - 1000 \text{ г H}_2\text{O}, \end{array}$$

звідки

$$m = \frac{2,05 \cdot 1000}{100} = 20,5 \text{ (г)}.$$

Знаходимо число молей у 1000 г розчинника (C_g):

$$C_g = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})},$$

де $M(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$ г/моль.

Тоді

$$C_g = \frac{20,5}{40} = 0,51 \text{ моль/кг}.$$

Обчислюємо ізотонічний коефіцієнт

$$i = \frac{0,496}{0,52 \cdot 0,51} = 1,87.$$

Підставляємо числові значення i і визначаємо ступінь дисоціації NaOH:

$$\alpha = \frac{1,87 - 1}{2 - 1} = 0,87 = 87\%.$$

Приклад 4. Ступінь дисоціації оцтової кислоти в 0,1М розчині дорівнює $1,32 \cdot 10^{-2}$. Знайти константу дисоціації кислоти.

Розв'язання. Підставляємо наведені в задачі дані в рівняння закону розведення

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C_{\text{м}}}{1 - \alpha} = (1,32 \cdot 10^{-2}) \cdot 0,1 / (1 - 0,0132) = 1,77 \cdot 10^{-5}.$$

Розрахування за наближеною формулою

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 C_{\text{м}}$$

приводить до приблизного значення

$$K_{\text{дис}} = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Приклад 5. Константа дисоціації ціановодневої (синильної) кислоти дорівнює $7,9 \cdot 10^{-10}$. Знайти ступінь дисоціації HCN в 0,001М розчині.

Розв'язання. Оскільки константа дисоціації HCN дуже мала, то для розрахування можна скористатися наближеною формулою:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_{\text{м}}}} = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}}} = 8,9 \cdot 10^{-4}.$$

Питання для самоперевірки

1. У чому суть теорії електролітичної дисоціації?
2. Дайте визначення ізотонічного коефіцієнта.
3. Що називається ступенем дисоціації електроліту?
4. Які електроліти сильні, а які слабкі?
5. Константа дисоціації слабого електроліту, її визначення.
6. Сформулюйте закон розведення слабких електролітів, напишіть його математичний вираз.

Контрольні завдання

9.1. Знайдіть ізотонічний коефіцієнт для розчину, що вміщує 0,1 моля MgCl_2 у 1000 г води, враховуючи, що цей розчин замерзає при $-0,461\text{ }^\circ\text{C}$.

9.2. Осмотичний тиск 0,1 н. розчину поташу K_2CO_3 дорівнює 2,69 атм при $0\text{ }^\circ\text{C}$. Визначте ступінь дисоціації K_2CO_3 в розчині.

9.3. Знайдіть ізотонічний коефіцієнт для молярного розчину електроліту, молекула якого дисоціює на три іони, знаючи, що 1 л цього розчину вміщує $6,38 \cdot 10^{23}$ частинок (молекул та іонів) розчинної речовини.

9.4. Яким повинен бути осмотичний тиск 0,1 н. розчину калій хлориду, якщо ступінь дисоціації KCl у цьому розчині дорівнює 80 %?

9.5. При якій температурі повинен замерзати розчин, що вміщує 2 моля натрій хлориду на 1000 г води, якщо ступінь дисоціації NaCl у цьому розчині дорівнює 70 %?

9.6. Осмотичний тиск 0,04М розчину електроліту дорівнює 2,15 атм при $0\text{ }^\circ\text{C}$. Ступінь дисоціації електроліту в цьому розчині 70 %. На скільки іонів дисоціює молекула електроліту?

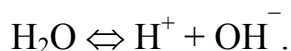
Вивчення цього матеріалу допоможе студентам зрозуміти закономірності властивостей розчинів електролітів, мати уявлення про ступінь та константу дисоціації слабких електролітів.

10. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Розглянуто питання електролітичної дисоціації води, поняття іонного добутку води, водневого та гідроксильного показників, процеси гідролізу для різних типів солей, кількісні характеристики гідролізу.

10.1. Електролітична дисоціація води

Якщо до ланцюга для визначення провідності дистильованої води ввімкнути чутливий гальванометр, то він покаже наявність електричного струму. Вода – дуже слабкий електроліт і, подібно основам, солям і кислотам, частково дисоціює на іони:



Утворений іон H^+ одразу ж гідратується і, приєднуючи до себе молекулу H_2O , утворює іон гідроксонію H_3O^+ . Для простоти замість іону гідроксонію використовують водневий іон H^+ . У хімічно чистій воді при температурі 298 К концентрація іонів Гідрогену складає 10^{-7} моль/л. Таким чином, у 10 млн л води у дисоційованому стані знаходиться 1 моль або 18 г, тобто з 550 млн молекул води дисоціює на іони лише одна молекула.

Згідно із законом діючих мас константа дисоціації води K виражається рівнянням:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

10.2. Іонний добуток води

Константа дисоціації води дуже мала і при температурі 295 К вона дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16}$. Внаслідок незначної концентрації H^+ і OH^- концентрацію недисоційованих молекул води можна прийняти за сталу величину. Виражаємо її в молях на 1 л:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

З рівняння константи дисоціації води отримаємо вираз

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}]K = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14},$$

який називають іонним добутком води K_B , тобто:

$$K_B = [H^+] \cdot [OH^-].$$

Отже, добуток концентрацій іонів Гідрогену та гідроксид-іонів є величина стала при постійній температурі, він має назву іонного добутку води.

Це рівняння використовують як для чистої води, так і для розведених водних розчинів незалежно від їх складу.

Електролітична дисоціація води – процес ендотермічний, і тому при підвищенні температури величина K_B швидко зростає:

T, K	273	283	293	295	303	313	323	333	343	353	373
$K_B \cdot 10^{-14}$	0,13	0,36	0,86	1	1,89	3,80	5,94	12,6	21	34	74

Оскільки при дисоціації утворюється однакове число іонів H^+ і OH^- , концентрація кожного з цих іонів при $T = 295\text{ K}$ буде

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Ступінь дисоціації води при $T = 295\text{ K}$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{55,56} = \frac{10^{-7}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-9}.$$

Величина іонного добутку залишається сталою при незмінній температурі не тільки у воді, але й у будь-якому розбавленому водному розчині кислот, лугів та солей.

Концентрацію іонів Гідрогену у водному розчині електроліту можна визначити через концентрацію гідроксид-іонів і навпаки:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{або} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

З цих рівнянь видно, що з водного розчину не можуть цілковито зникнути ні іони Гідрогену, ні гідроксид-іони.

10.3. Водневий показник

Розчин називається *нейтральним*, якщо $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_B} = 10^{-7}$ моль/л, *кислим*, якщо $[H^+] > [OH^-] > 10^{-7}$ моль/л, *лужним*, якщо $[H^+] < [OH^-] < 10^{-7}$ моль/л.

Для характеристики реакцій розчину досить знати концентрацію H^+ , тому що концентрація OH^- може бути розрахована із співвідношення:

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

Концентрація H^+ , з якою доводиться мати справу на практиці, звичайно виражається малими числами. Використовування таких чисел не завжди зручно, тому впроваджена особлива одиниця виміру концентрації H^+ , яка називається *водневим показником* і позначається символом рН. Водневий показник – це негативний десятковий логарифм концентрацій іонів Гідрогену:

$$pH = -\lg[H^+]$$

Для чистої води при 22 °С $pH = -\lg 10^{-7} = 7$. Для кислих розчинів $pH < 7$, для лужних – $pH > 7$. Змінам $[H^+]$ у геометричній прогресії відповідає протилежна зміна рН в арифметичній прогресії, наприклад, зменшення $[H^+]$ від 1 до 0,1 моль/л супроводжується збільшенням рН від 0 до 1, а збільшення $[H^+]$ від 10^{-4} до 10^{-3} моль/л – зменшенням рН від 4 до 3.

Концентрацію іонів OH^- можна охарактеризувати через *гідроксильний показник* рОН:

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

Якщо прологарифмувати іонний добуток води $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ і змінити знаки на протилежні, то отримаємо

$$pH + pOH = 14.$$

Знаючи рН, легко встановити рОН і навпаки.

Характер середовища, який виражено через рН і рОН, можна показати так:

$$\begin{array}{ll} pH = 7, & pOH = 7 - \text{нейтральне;} \\ pH < 7, & pOH > 7 - \text{кисле;} \\ pH > 7, & pOH < 7 - \text{лужне.} \end{array}$$

10.4. Буферні розчини

У багатьох технологічних процесах, а також при проведенні хімічних аналізів, потрібна стала рН розчину.

Буферні суміші підтримують майже незмінним рН середовища навіть при введенні в неї сильної кислоти або сильної основи. Звичайно буферні розчини являють собою системи, які утворюються із суміші слабкої кислоти (або слабкої основи) і солі цієї кислоти (або основи), наприклад, оцтова буферна суміш $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, амонійна буферна суміш $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

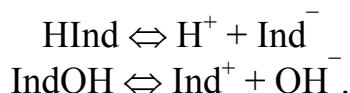
Розглянемо дію ацетатної буферної суміші. Оцтова є слабкою кислотою, тому в присутності натрій ацетату її дисоціація пригнічується майже повністю іонами CH_3COO^- . У розчині знаходяться молекули CH_3COOH , аніони CH_3COO^- , катіони Na^+ та лише в дуже малій кількості іони H^+ . При додаванні кислоти H^+ -іони цієї кислоти взаємодіють з аніонами CH_3COO^- , утворюючи молекули слабкодисоційованої оцтової кислоти CH_3COOH , тому концентрація іонів H^+ у розчині практично не змінюється.

При додаванні лугу його OH^- -іони взаємодіють з іонами H^+ , що знаходяться у розчині в незначній кількості. З утворенням слабкодисоційованих молекул води посилюється дисоціація оцтової кислоти, при цьому концентрація іонів H^+ (рН розчину) майже не змінюється.

10.5. Хімічні індикатори

Для визначення рН розчинів найчастіше використовують індикатори.

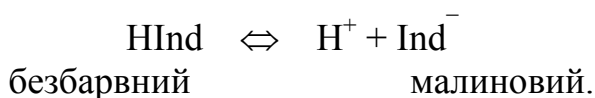
Індикатори – це слабкі органічні кислоти або основи, у яких недисоційовані молекули іншого кольору, ніж у аніонів або катіонів, що утворюються при дисоціації. Умовно формули індикаторів можна записати як HInd і IndOH , а рівняння дисоціації для них:



Для першого індикатора у кислому розчині, тобто при значній концентрації H^+ -іонів, за принципом Ле-Шательє рівновага реакції зміщується у бік недисоційованих молекул і у ньому буде знаходитися лише невелика кількість кольорових аніонів Ind^- . Тому розчин, що вміщує цей індикатор, набуває кольору недисоційованих молекул.

У лужному розчині H^+ -іони індикатора зв'язуються з його OH^- -іонами, рівновага реакції зміщується в бік продуктів дисоціації і розчин набуває кольору аніонів індикатора Ind^- . Таким чином, HInd – кислотна, а Ind^- – лужна форми індикатора.

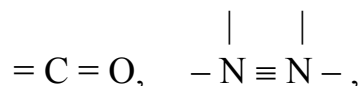
Розглянемо зміщення рівноваги індикатора фенолфталеїну.



Якщо до розчину фенолфталеїну додати кислоту, то внаслідок збільшення концентрації H^+ рівновага зміщується вліво, в бік утворення безкольорових

молекул HInd . Додавання лугу, тобто збільшення OH^- , викликає зв'язування іонів водню, а отже, зміщує рівновагу вправо, в бік утворення кольорових іонів Ind^- .

Наразі встановлено, що механізм зміни кольору індикатора залежить не тільки від зміщення рівноваги дисоціації індикатора, а й від присутності в них хромофорів (носіїв кольоровості), тобто особливих груп атомів із подвійними або потрійними зв'язками



в яких відбуваються внутрішньомолекулярні перегрупування при зміні реакції середовища.

Сучасна **іонно-хромофорна теорія індикаторів** враховує ці два чинники і формулюється так: *при зміні кислотності розчину одночасно відбувається зміщення рівноваги дисоціації індикатора і перегрупування хромофорних груп.*

Повна зміна кольору індикаторів від HInd до Ind^- проходить приблизно впродовж двох одиниць рН. Значення рН, при якому відбувається найбільш різка зміна забарвлення індикатора, називається **показником титрування**, що розраховується за формулою

$$\text{pT} = -\lg K_{\text{дис. інд}}.$$

Розпізнана оком зміна забарвлення індикаторів називається **інтервалом переходу забарвлення індикатора**, який визначається як $\text{pT} \pm 1$.

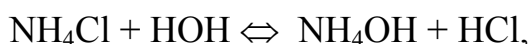
Наприклад, інтервал переходу забарвлення фенолфталеїну лежить у межах $\text{pH} = 8,2 \dots 10$, метилоранжу – $\text{pH} = 3,1 \dots 4,4$, лакмусу – $\text{pH} = 6,0 \dots 8,0$.

10.6. Гідроліз солей

Гідролізом солі називається хімічна взаємодія іонів розчинної солі з іонами H^+ і OH^- води, яка супроводжується зміною рН розчину. Гідроліз – це приватний випадок загального явища, що називається **сольволізом**.

Гідроліз є оборотною реакцією нейтралізації. Гідроліз збільшується з розбавленням розчину і підвищенням температури. Залежно від того, якою кислотою та основою утворена сіль, можливі різні випадки її гідролізу:

а) сіль, що утворена сильною кислотою та однокислотною слабкою основою, гідролізується в один ступінь



в іонній формі:

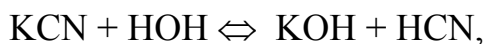


або

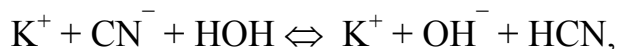


іони Гідрогену, що утворилися внаслідок гідролізу, створили кисле середовище;

б) сіль, що утворена сильною основою та одноосновною слабкою кислотою гідролізується також в один ступінь

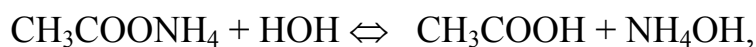


в іонній формі:



у результаті утворилися надлишкові іони OH^- , які створили лужне середовище;

в) сіль, яка утворена слабкою основою і слабкою кислотою, гідролізується двобічно: з водою реагують і катіони, і аніони солі



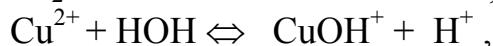
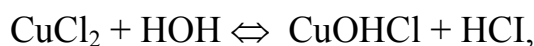
в іонній формі:



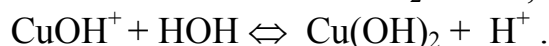
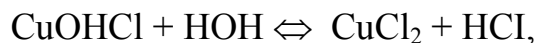
при цьому утворюються малодисоційовані слабкі кислоти і малорозчинні слабкі основи. Залежно від співвідношення констант дисоціації, утворених при гідролізі кислоти та основи, розчини солей цього типу можуть мати слабкокисло, слабколужну або близьку до нейтральної реакції;

г) сіль, яка утворена багатоосновною кислотою (Na_2CO_3) або багатокислотою основою (CuCl_2), гідролізується в декілька ступенів. Гідроліз за кожним наступним ступенем значно менший від попереднього.

Наприклад, CuCl_2 гідролізує сильніше за першим ступенем:



на відміну від гідролізу за другим ступенем:



Кількісно гідроліз солі може бути визначений *ступенем гідролізу*, який дорівнює відношенню концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації, а також *константою гідролізу* K_r , яка є константою рівноваги реакції гідролізу.

Наприклад, для реакції $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$,

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Константа гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою (або основою) і сильною основою (або кислотою), дорівнює частці від ділення іонного добутку води K_w на константу дисоціації кислоти $K_{д\text{кисл.}}$ (або основи $K_{д\text{осн.}}$):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{д\text{кисл.}}(\text{осн.})}$$

Отже, чим більша K_{Γ} , тим менша $K_{д\text{кисл.}}$ або $K_{д\text{осн.}}$, тобто тим слабкіший утворений при гідролізі слабкий електроліт.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Визначте рН розчину CH_3COOH , якщо концентрація кислоти дорівнює 0,15 моль/л, $\alpha = 1,2\%$.

Розв'язання. Концентрація іонів H^+ у розчинах слабких одноосновних кислот дорівнює її молярній концентрації, помноженій на ступінь дисоціації кислоти в цьому розчині:

$$[\text{H}^+] = C_m \alpha,$$

отже,

$$[\text{H}^+] = 0,15 \cdot 0,012 = 0,0018 \text{ моль/л;}$$

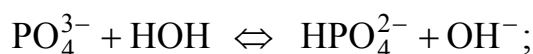
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1,8 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,8 = 3 - 0,255 = 2,745 = 2,75.$$

Приклад 2. Складіть рівняння гідролізу солей K_3PO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, KCl . Як змінюється рН під час розчинення у воді цих речовин?

Розв'язання. 1. Гідроліз K_3PO_4 відбувається ступінчасто (за трьома ступенями), причому в основному за першим ступенем.

Перший ступінь:

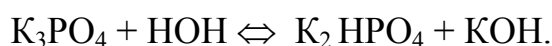
а) рівняння гідролізу в скороченому іонному вигляді:



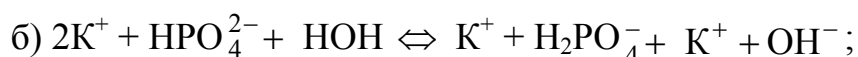
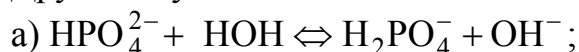
б) рівняння гідролізу в повному іонному вигляді:



в) рівняння гідролізу у молекулярному вигляді:



Другий ступінь:



Третій ступінь:

- а) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HOH} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$;
 б) $\text{K}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HOH} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}^+ + \text{OH}^-$;
 в) $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{HOH} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH}$.

Унаслідок гідролізу K_3PO_4 за першим і другим ступенями утворюються кислі солі, а розчин має $\text{pH} > 7$.

2. Гідроліз $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ відбувається ступінчасто в основному за першим ступенем з утворенням основної солі.

Перший ступінь:

- а) $\text{Cd}^{2+} + \text{HOH} \Leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$;
 б) $\text{Cd}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + \text{HOH} \Leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$;
 в) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{HOH} \Leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$;

Другий ступінь:

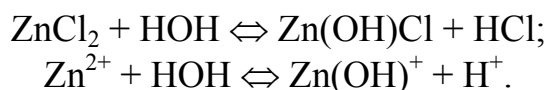
- а) $\text{Cd}(\text{OH})^+ + \text{HOH} \Leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}^+$;
 б) $\text{Cd}(\text{OH})^+ + \text{NO}_3^- + \text{HOH} \Leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$;
 в) $\text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{HOH} \Leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + \text{HNO}_3$.

Унаслідок гідролізу концентрація іонів Гідрогену H^+ перевищує концентрацію гідроксид-іонів OH^- , отже, $\text{pH} < 7$.

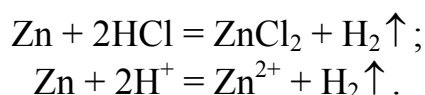
3. Сіль KCl , утворена сильною кислотою і сильною основою, гідролізу не піддається, отже, $\text{pH} = 7$.

Приклад 3. У нагрітий розчин ZnCl_2 помістили попередньо зачищений шматок цинку. Який газ виділяється при цьому? Напишіть рівняння реакцій.

Розв'язання. Нагрівання зумовлює зміщення рівноваги у розчині в бік продуктів гідролізу:



Утворювані іони Гідрогену взаємодіють із металевим цинком з виділенням водню:



Приклад 4. Маса OH^- -іонів у 1 л розчину становить 0,053 г. Визначити рН розчину.

Розв'язання. Молярна маса OH^- -іонів складає 17 г/моль. Визначаємо молярну концентрацію OH^- -іонів:

$$[\text{OH}^-] = \frac{m(\text{OH}^-)}{M(\text{OH}^-)} = \frac{0,053}{17} = 0,0031 \text{ моль/л.}$$

Округляючи значення логарифму до 0,01, отримаємо:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 0,0031 = -\lg 3,1 \cdot 10^{-3} = -(\lg 3,1 + \lg 10^{-3}) = \\ &= -(0,49 - 3) = 2,51. \end{aligned}$$

Оскільки $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, то $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,51 = 11,49$.

Приклад 5. Визначити рН розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$, молярна концентрація якого дорівнює 0,0256 моль/л, ступінь дисоціації електроліту в ньому складає 79 %.

Розв'язання. Концентрацію OH^- -іонів визначаємо за формулою

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{м}} \alpha k,$$

де $k = 2$, оскільки 1 моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при дисоціації утворює 2 молі іонів OH^- .

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 0,0256 \cdot 0,79 \cdot 2 = 0,0404 \text{ моль/л.} \\ \text{pOH} &= -\lg 0,0404 = -\lg 4,04 \cdot 10^{-2} = 2 - 0,606 = 1,39. \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - 1,39 = 12,61. \end{aligned}$$

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення іонного добутку води. Як він змінюється з підвищенням температури?
2. Що таке водневий і гідроксильний показники?
3. Сформулюйте сучасну теорію індикаторів.
4. Що таке показник титрування та інтервал переходу забарвлення індикатору?
5. Для чого потрібні буферні суміші? З чого вони складаються і як діють?
6. Дайте визначення гідролізу. Які солі підлягають гідролізу?

Контрольні завдання

- 10.1. Обчисліть $[H^+]$ та $[OH^-]$ в розчині, рОН якого дорівнює 6,2.
- 10.2. Яких іонів H^+ чи OH^- і у скільки разів більше в розчині з рН = 5?
- 10.3. Визначте $[H^+]$ та $[OH^-]$ в розчині натрій гідроксиду, якщо рОН = 2,25.
- 10.4. рН = 9,98. Визначте масу кальцій гідроксиду у 3 л розчину, якщо $\alpha = 43\%$.
- 10.5. Напишіть рівняння ступінчастого гідролізу у молекулярній та іонно-молекулярній формах для солей: $CuSO_4$, $FeCl_3$, Na_3PO_4 .
- 10.6. Складіть іонні та молекулярні рівняння гідролізу таких солей: $Pb(NO_3)_2$, Na_2CO_3 , $CoCl_2$. Яке значення рН (більше або менше 7) мають розчини цих солей?

Вивчення цього матеріалу допоможе студентам мати чітке уявлення про електролітичну дисоціацію води, дію буферних розчинів та індикаторів у кислих та лужних середовищах, засвоїти механізм гідролізу солей та розраховувати водневий і гідроксильний показники.

11. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Наведено визначення ступенів окиснення елементів, методика рівняння окисно-відновних реакцій, типи цих реакцій, важливіші окисники та відновники, окисні властивості кислот.

11.1. Ступінь окиснення елементів

У багатьох хімічних реакціях утворення речовин відбувається внаслідок переміщення електронів від одних частинок до інших. Залежно від ступеня такого переміщення виникають сполуки з різним типом хімічного зв'язку – від іонного до ковалентно-неполярного. Для характеристики стану електронів у хімічних сполуках впроваджено поняття ступеня окиснення.

Ступенем окиснення елемента називається формальний заряд, який визначається числом електронів, зміщених від атома або до атома даного елемента у сполуці.

Позитивний ступінь окиснення означає число електронів, яке зміщується від даного атома, а негативний – число електронів, яке зміщується до даного атома.

З цього витікає, що у сполуках з неполярним зв'язком ступінь окиснення елементів дорівнює нулю.

У простих іонних сполуках ступінь окиснення елементів відповідає електричному заряду (заряду іона), оскільки при утворенні цих сполук відбувається практично повний перехід електронів від одного атома до іншого. У сполуках з полярними ковалентними зв'язками ступінь окиснення визначається величиною електронегативності. Елементи з більшою електронегативністю мають негативний ступінь окиснення, а з меншою – позитивний.

Необхідно запам'ятати ті випадки, коли елементи мають постійний ступінь окиснення.

Ступінь окиснення елемента у простій сполуці та в елементарному стані дорівнює нулю: O_2 , N_2 , Al , S , Ca , Na .

У молекулах складних речовин ступінь окиснення Гідрогену (окрім гідридів металів) +1, а Оксигену –2: H_2O , H_2SO_4 . Ступінь окиснення елементів головних підгруп I, II і III груп періодичної системи у сполуках завжди позитивний і дорівнює номеру групи: $NaCl$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $AlCl_3$.

У сполуках з металами і Гідрогеном ступінь окиснення галогенів F, Cl, Br, I дорівнює –1: HF , $CaCl_2$, KI , а Сульфур –2: H_2S .

У сполуках з киснем максимальний позитивний ступінь окиснення Сульфуру, Фосфору, Нітрогену, Хлору дорівнює номеру групи:
 $\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_3, \overset{+5}{\text{P}}_2\text{O}_5, \overset{+5}{\text{N}}_2\text{O}_5, \overset{+7}{\text{Cl}}_2\text{O}_7$.

Ступінь окиснення металів у сполуках із сульфуром, галогенами та іншими неметалами відповідає заряду іона металу:



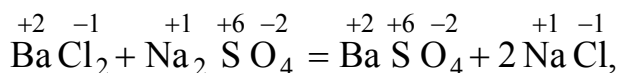
Слід мати на увазі, що, позначаючи ступінь окиснення, спочатку ставлять знак, а після нього – число. Заряд іона записують зворотнім порядком: спочатку ставлять число, а потім – знак. При цьому ступінь окиснення пишуть над символом елемента, а заряд іона – справа від нього.

Більшість елементів може виявляти різний ступінь окиснення у сполуках. При його визначенні користуються правилом, згідно з яким **сума ступенів окиснення в електронейтральних молекулах дорівнює нулю, а у складних іонах – заряду цих іонів.**

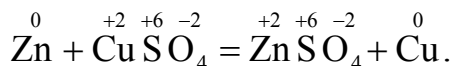
11.2. Поняття про окисно-відновні реакції

Усі хімічні реакції можна розподілити на дві групи. У реакціях першої групи ступінь окиснення всіх елементів, що входять до складу речовин, залишається незмінним, а у реакціях другої групи – змінюється.

Як приклад реакцій першої групи можна навести реакцію у розчинах електrolітів



а прикладом реакцій другої групи може служити взаємодія цинку з купрум (II) сульфатом:

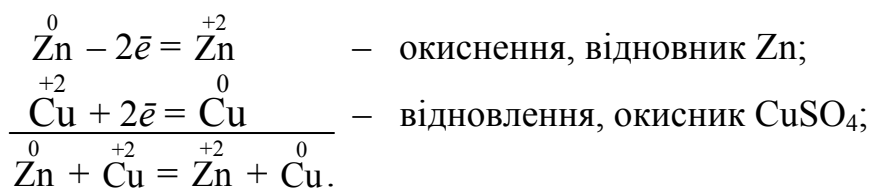


Якщо у реакції першої групи жоден елемент не змінює ступеня окиснення, то у реакції другої групи ступінь окиснення Цинку змінюється від 0 до +2, а Купруму – від +2 до 0.

Реакції, унаслідок яких змінюються ступені окиснення елементів, називаються **окисно-відновними.**

Слід звернути увагу на те, що окисно-відновні процеси надзвичайно поширені у природі (засвоєння вуглекислого газу рослинами, корозія металів та ін.) і відіграють важливу роль у практичній діяльності людини (вилучення металів і неметалів з руд, використання хімічних джерел струму, боротьба з корозією, виробництво хімічних продуктів і т. п.).

З електронної точки зору окисно-відновний процес пов'язаний з переміщенням електронів від одних частинок (атомів, молекул, іонів) до інших. Так, у наведеній реакції електрони від атомів Цинку переходять до іонів Купруму:



Процес втрати частинкою електронів називається окисненням, а процес приєднання електронів до частинки – відновленням. Отже, у розглянутій реакції Цинк окиснюється, а іон Купруму – відновлюється. У цій реакції обидва процеси протікають одночасно.

Речовина, до складу якої входить елемент, що окиснюється (тобто елемент, який втрачає електрони), називається відновником, а речовина, яка містить елемент, що відновлюється (тобто елемент, який приєднує електрони), – окисником.

У наведеному прикладі CuSO_4 – окисник, а Zn – відновник.

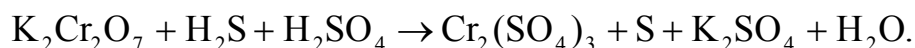
З рівнянь окиснення та відновлення видно, що атом Цинку втрачає два електрони, а іон Купруму їх приєднує.

Слід відзначити, що в окисно-відновних реакціях загальне число електронів, що віддає відновник, повинно дорівнювати загальному числу електронів, що приєднує окисник. На цій підставі засновано існуючі методи визначення коефіцієнтів у окисно-відновних реакціях: електронного та іонно-електронного балансів.

11.2.1. Метод електронного балансу

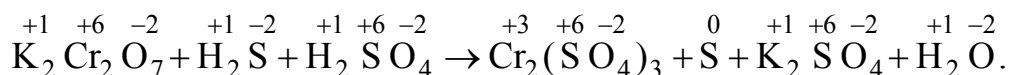
Для запису рівняння окисно-відновної реакції треба знати властивості взаємодіючих речовин. Питання про продукти реакції може бути вирішено експериментально. Наприклад, при взаємодії сірководню з калій дихроматом у кислому середовищі колір розчину змінюється з оранжевого на зелений, характерний для сполук тривалентного Хрому, крім того, розчин мутніє внаслідок випадання сірки в осад.

Запис вихідних речовин і продуктів реакції виглядає так:



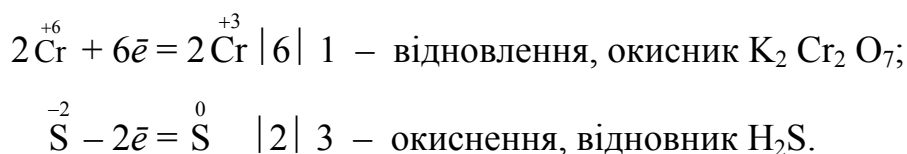
Коли відомі вихідні й кінцеві продукти реакції, визначення коефіцієнтів у рівнянні цієї реакції відбувається за допомогою **методу електронного балансу**, який виконується в наведеній далі послідовності.

1. Визначають ступінь окиснення елементів у речовинах лівої і правої частин рівняння:



Позначають елементи, ступінь окиснення яких у ході реакції змінився. У нашому випадку такими елементами є Хром і Сульфур.

2. Складають рівняння електронного балансу з урахуванням загального числа атомів, які окиснилися і відновилися. У $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (окисник) два атоми хрому приєднують 6 електронів (відновлення), а у H_2S (відновник) атом сульфуру втрачає 2 електрони (окиснення):



Виходячи з того, що число електронів, яке віддає відновник (6), повинно дорівнювати числу електронів, отриманих окисником (6). За правилом найменшого загального кратного визначають у рівнянні реакції основні коефіцієнти для відновника (3) та окисника (1), які у подальшому залишаються незмінними:



3. Потім визначають основні коефіцієнти і число атомів інших елементів. Далі перевіряють число атомів металів, що не змінюють ступінь окиснення (калію), кислотних залишків (груп SO_4^{2-}) і встановлюють коефіцієнти для K_2SO_4 (1) і H_2SO_4 (4).

4. За числом атомів Гідрогену у вихідних речовинах (14) знаходять число молекул води, що утворилися (7), і записують рівняння реакції в остаточному вигляді:



5. Правильність визначення коефіцієнтів у рівнянні реакції перевіряють за числом атомів Оксигену в обох його частинах.

Описана вище методика складання рівнянь може бути застосована до більшості окисно-відновних реакцій. Проте існують спеціальні випадки, що потребують додаткових пояснень.

11.2.2. Окремі випадки складання рівнянь окисно-відновних реакцій

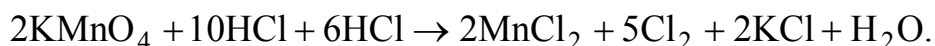
Розглянутий вище приклад належить до типу *міжмолекулярних* реакцій, у яких окисник, відновник і середовище являють собою різні речовини. Серед реакцій подібного типу зустрічаються такі, у яких окисник або відновник одночасно є і середовищем. Ось, приміром, реакція взаємодії калій перманганату з концентрованою хлоридною кислотою:



Оскільки HCl є одночасно і відновником, і середовищем, у якому протікає процес, то в рівнянні реакції доцільно формулу хлоридної кислоти записати двічі:



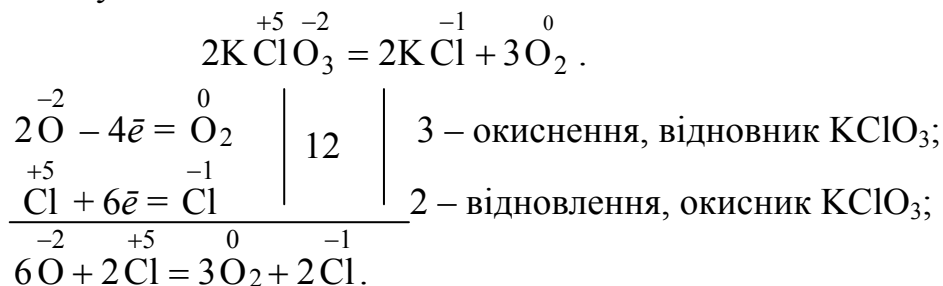
За числом атомів Калію у KMnO_4 знаходять число молекул KCl (2), а за числом атомів Хлору (6) у правій частині, що не змінили ступеня окиснення, – коефіцієнт перед HCl -середовищем (6):



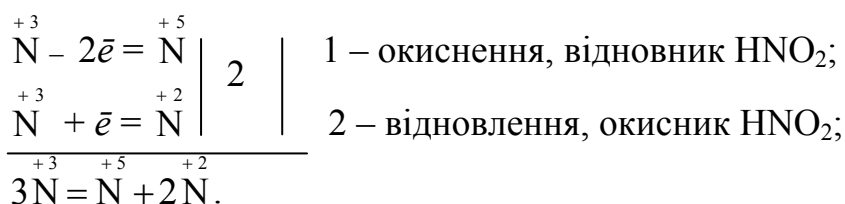
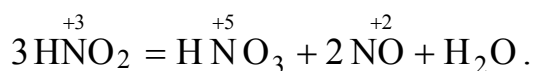
Визначають число молекул води (8) та остаточно записують рівняння :



До *внутрішньомолекулярних* реакцій належать такі, у яких змінюються ступені окиснення атомів у одній і тій самій молекулі. Наприклад, це реакції термічного розкладу:



У реакціях **диспропорціювання** (самоокиснення – самовідновлення) відбувається збільшення і зменшення ступеня окиснення одного й того самого елемента:



11.3. Окисники і відновники

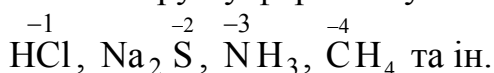
Окисно-відновну здатність елементів якісно можна оцінювати за їх положенням у періодичній системі Д.І. Менделєєва і за величинами енергії іонізації та електронегативності. Необхідно знати, що згідно з окисно-відновною функцією елементи розподіляють на три групи:

- тільки відновники;
- тільки окисники;
- окисники або відновники залежно від умов.

11.3.1. Відновники

Тільки відновниками можуть бути:

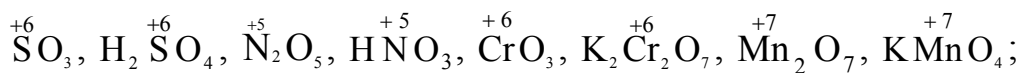
- вільні атоми металів усіх сімейств: s, p, d, f;
- хімічні сполуки, що містять неметалеві елементи головних підгруп IV – VII груп у формі існування з найбільш негативним ступенем окиснення:



11.3.2. Окисники

Тільки окисниками є:

- хімічні сполуки, що містять атоми елементів з найвищим позитивним ступенем окиснення:



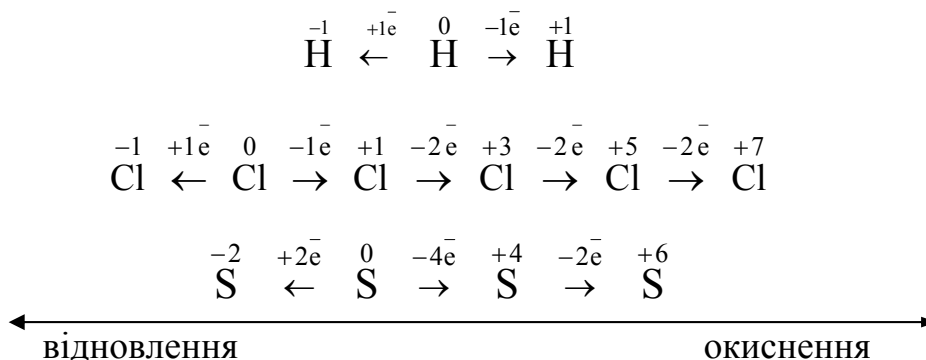
- атоми і молекули Флуору й Оксигену (крім сполук з Флуором $\overset{+2}{\text{OF}}_2$).

11.3.3. Елементи, що виявляють окисні й відновні властивості

Слід запам'ятати, що в окисно-відновних реакціях деякі елементи можуть виступати залежно від умов і окисниками, і відновниками.

До них відносять:

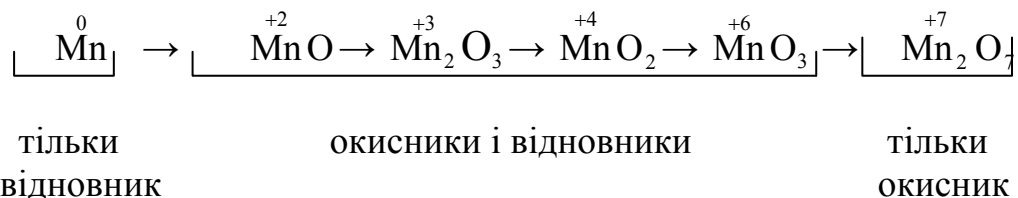
– атоми і молекули неметалів головних підгруп IV – VII груп, а також Бор і Гідроген, наприклад:



– атоми елементів у сполуках з проміжним (між нижчим і вищим)

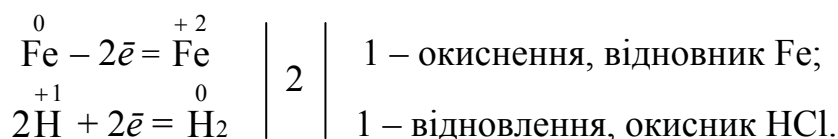
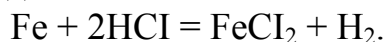
ступенем окиснення: $\overset{+3}{\text{KNO}_2}$, $\overset{+2}{\text{SnCl}_2}$, $\overset{+4}{\text{MnO}_2}$ та ін.

Окисно-відновні властивості елементів і їх сполук зручно простежити на прикладі сполук Мангана:



11.3.4. Окисні властивості кислот

Усі кислоти (крім HNO_3 і концентрованої H_2SO_4) є окисниками за рахунок водневих іонів H^+ , що утворюються при дисоціації кислот у водних розчинах. Взаємодія цих кислот з відновниками супроводжується виділенням газоподібного водню:



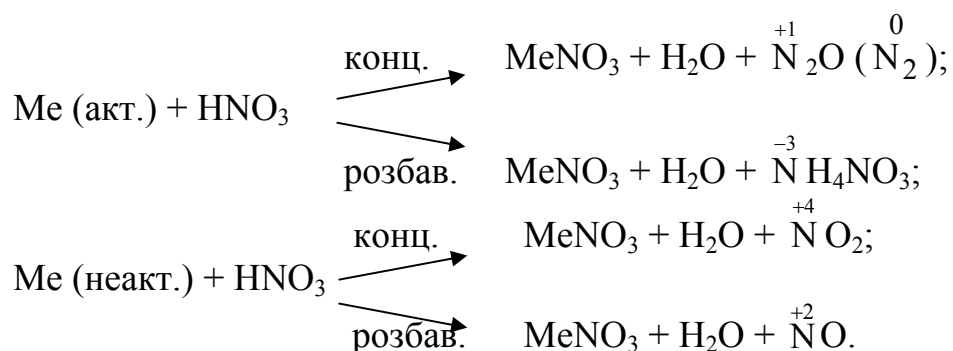
За такою схемою протікають реакції між вказаними кислотами і металами, що знаходяться у ряду активності до Гідрогену.

В аніонах нітратної і концентрованої сульфатної кислот центральні атоми $\overset{+5}{\text{N}}$ і $\overset{+6}{\text{S}}$ є більш сильними окисниками, ніж іон H^+ . Тому при їх взаємодії з металами або неметалами водень не виділяється, а утворюються речовини з меншим ступенем окиснення: Нітрогену від $\overset{+5}{\text{N}}$ до $\overset{-3}{\text{N}}$ і Сульфору від $\overset{+6}{\text{S}}$ до $\overset{-2}{\text{S}}$.

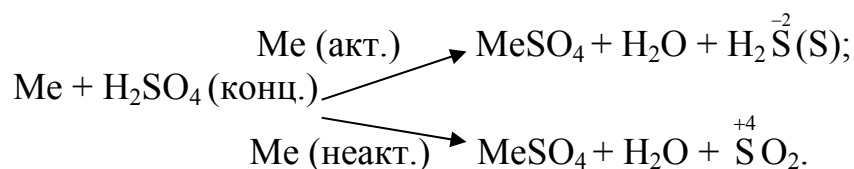
При взаємодії металів з нітратною кислотою утворюється сіль, вода і продукт відновлення Нітрогену $\overset{+5}{\text{N}}$, тип якого визначається активністю металу і концентрацією кислоти по відношенню до $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$ і HNO_3 .

Усі метали, що знаходяться в ряду активності, умовно можна розбити на дві групи: від літію до феруму – активні метали, від феруму (включно) і далі – неактивні.

Активні метали залежно від концентрації кислоти відновлюють Нітроген $\overset{+5}{\text{N}}$ до $\overset{+1}{\text{N}}$, $\overset{-3}{\text{N}}$, а неактивні – до $\overset{+4}{\text{N}}$, $\overset{+2}{\text{N}}$.

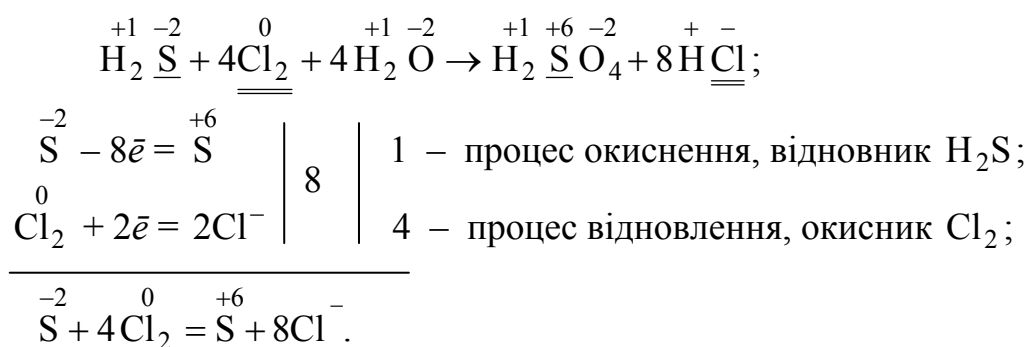


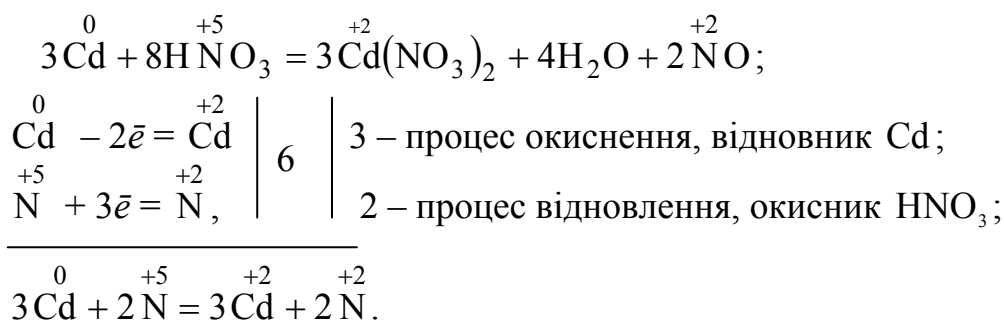
Взаємодія активних металів з концентрованою сульфатною кислотою приводить до утворення H_2S або S , а неактивних – SO_2 .



Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Визначте коефіцієнти в окисно-відновній реакції, укажіть процеси, а також напишіть, яка речовина є окисником, яка відновником.



Приклад 2. Закінчіть окисно-відновну реакцію**Питання для самоперевірки**

1. Умови й характер перебігу окисно-відновного процесу. Як залежить перебіг окисно-відновного процесу від реакції середовища? Наведіть приклади.
2. Перелічіть типи окисно-відновних реакцій.
3. Що спільного між ступенем окиснення та валентністю і в чому відмінність між ними?
4. Що таке окиснення та відновлення?
5. У чому суть методу електронного балансу?
6. Що означає ступінь окиснення елемента? Чим треба користуватися при обчисленні ступеня окиснення елемента у сполуці?

Контрольні завдання

Проставити коефіцієнти в рівняннях окисно-відновних реакцій:

- 11.1. $\text{Co} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O};$
- 11.2. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
- 11.3. $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O};$
- 11.4. $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Se} + \text{S} + \text{H}_2\text{O};$
- 11.5. $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{HBrO}_3 + \text{H}_2\text{O};$
- 11.6. $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{PbSe} + \text{N}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O};$
- 11.7. $\text{TeO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_6\text{TeO}_6 + \text{KNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2;$
- 11.8. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O};$
- 11.9. $\text{Br}_2 + \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO} + \text{AgBr} + \text{H}_2\text{SO}_4;$
- 11.10. $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$

Наведений навчальний матеріал дає можливість студенту вивчити окисно-відновні процеси, навчитися рівняти окисно-відновні реакції методом електронного балансу та складати рівняння реакцій розчинення металів у кислотах-окисниках.

12. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

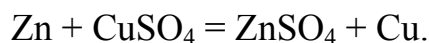
Завданням цього розділу є розгляд питання перетворення енергії хімічних реакцій в електричну енергію в пристроях, які називаються хімічними джерелами струму або гальванічними елементами. У розділі наведена схема роботи гальванічного елемента, механізм виникнення електродних потенціалів, поняття стандартного електродного потенціалу та його вимір.

12.1. Основні поняття

Гальванічними елементами називаються пристрої, за допомогою яких хімічна енергія окисно-відновних реакцій, що відбувається в них, перетворюється в електричну. Гальванічний елемент складається з двох електродів та іонного провідника між ними.

Гальванічний елемент служить джерелом електрохімічної енергії. Перш ніж перейти до розгляду гальванічних елементів, що мають практичне застосування, необхідно розібратися в електрохімічних принципах їхньої дії.

Якщо занурити цинкову пластину в розчин купрум (II) сульфату, то поверхня цинку покриється плівкою металевої міді. Це пояснюється окисно-відновною реакцією, що описується рівнянням:



У цій реакції відбувається перенесення електронів від цинка до іонів купруму, інакше кажучи, окиснення цинка і відновлення купруму. Якщо тепер фізично розділити ці дві напівреакції, зануривши цинкову пластину в розчин цинк сульфату, а мідну – в розчин купрум (II) сульфату, потім з'єднати ці два напівелементи «соляним містком» і металевими провідниками, ми одержимо електрохімічний гальванічний елемент, зображений на рис. 30.

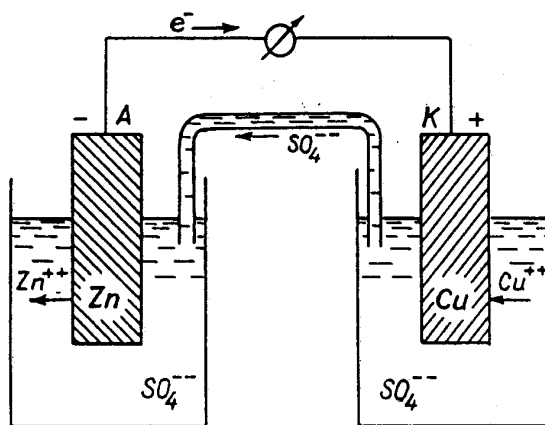
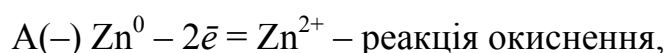


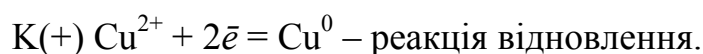
Рис. 30. Схема гальванічного елемента

У ньому, як і раніше, відбуваються окиснення і відновлення, однак ці дві напівреакції фізично відділені одна від одної, так що електрони мають рухатися в зовнішньому колі, і це дозволяє вимірювати енергію перенесення електронів від цинку до купруму. Соляний місток, що з'єднує два напівелементи, являє собою електричний провідник, по якому іони можуть переміщатися з одного напівелемента в другий. Він складається із скляної трубки, заповненої агар-агаром (рослинна желеподібна речовина), змішаним з KCl. Соляний місток створює контакт між двома розчинами. Металеві провідники, що з'єднують електроди з вольтметром, замикають електричне коло.

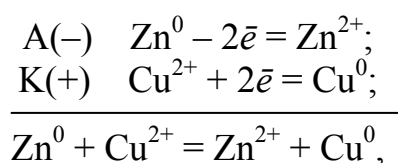
Електрод, на якому відбувається реакція окиснення, називається **анодом**:



а електрод, на якому відбувається реакція відновлення, – **катодом**:

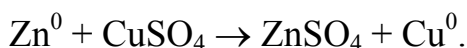


Напруга елемента, вимірювана вольтметром, є мірою енергії, з якою відбуваються ці реакції при реально існуючих у розчині іонних концентраціях. Сумарна реакція, що характеризує роботу купрум-цинкового елемента, може бути отримана шляхом алгебраїчного додавання двох реакцій, що протікають на електродах:



де Zn^0 – відновник, а Cu^{2+} – окисник.

Молекулярне хімічне рівняння виглядає так:



Таким чином, у розглянутому гальванічному елементі використовується окисно-відновна реакція між цинком і купрумом.

12.2. Схема роботи гальванічного елемента

Для позначення гальванічних елементів часто використовується символічний запис, що надзвичайно спрощує їх описування. Наприклад, для позначення цинково-мідного елемента, зображеного на рис. 30, використовується запис:



Зміст такого запису, якщо читати його зліва направо, полягає в такому: анод, тобто цинковий електрод, занурений у розчин, що містить іони двовалентного цинка; сольовий місток з'єднує перший напівелемент із розчином, утримуючим іони двовалентного купруму; катод, що являє собою мідь, завершує цей гальванічний елемент. У зовнішньому ланцюзі електрони переміщуються від анода до катода.

Здатність кожного хімічного елемента піддаватися в гальванічному елементі окисненню чи, навпаки, відновленню може бути встановлена за допомогою електродних потенціалів: катод, потенціал якого має більш високу алгебраїчну величину (більш додатне значення), є позитивним полюсом зовнішнього ланцюга гальванічного елемента, а анод – електрод з меншою величиною цього потенціалу (більш від'ємним значенням) – негативним полюсом.

Перед початком роботи гальванічного елемента в обох розчинах кількість катіонів строго відповідає кількості аніонів. При роботі гальванічного елемента в розчин $ZnSO_4$ безупинно надходять катіони Zn^{2+} , унаслідок чого аніонів недостатньо для утворення молекулярної речовини, а з розчину $CuSO_4$ катіони Cu^{2+} постійно відновлюються на мідному катоді й тому утворюється надлишок аніонів, які рухаються по сольовому містку або електрохімічному ключу з розчину $CuSO_4$ до розчину $ZnSO_4$.

При замиканні провідником двох електродів між двома металами виникає потенціал, названий контактним.

Електрорушійна сила такого елемента (ЕРС) дорівнює різниці потенціалів електродів, причому від більш позитивного потенціалу віднімають більш негативний. Таким чином, **ЕРС елемента – це різниця потенціалів електродів:**

$$ЕРС = \varphi_k - \varphi_a > 0,$$

де φ_k – рівноважний електродний потенціал катода, φ_a – рівноважний електродний потенціал анода. Одиниця виміру ЕРС – вольт (В).

12.3. Механізм виникнення електродних потенціалів

Якщо пластинку металу, наприклад цинку, занурити в чисту воду чи розведений розчин цинкової солі, то іони цинку, що знаходяться в поверхневому шарі пластинки, під дією полярних молекул води частково переходять у розчин, а вільні електрони, що знаходяться в ґратках металу, залишаються на поверхні пластинки, заряджаючи її негативно. Пластинка при цьому стає негативним електродом.

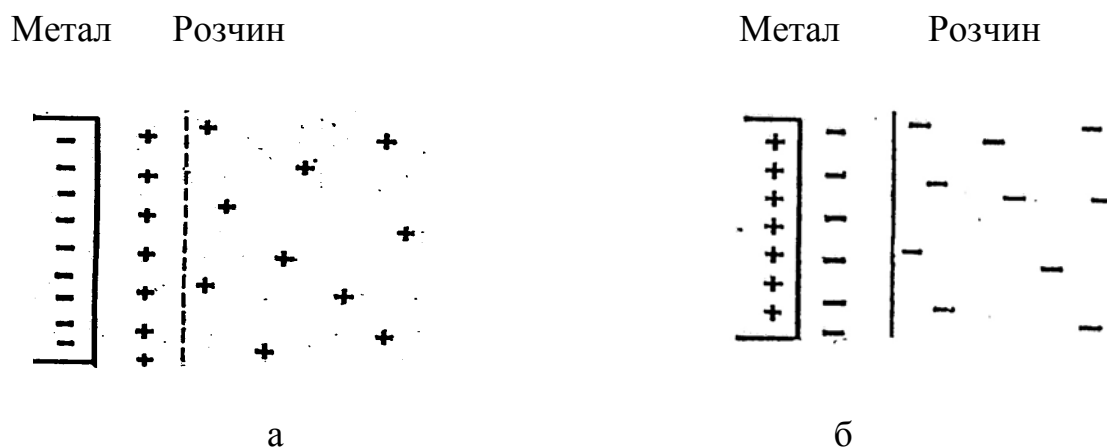
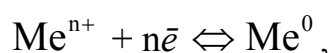


Рис. 31. Утворення подвійного електричного шару

Гідратовані іони цинку електростатично притягуються до пластинки й утворюється подвійний електричний шар (рис. 31, а). Між цими двома зарядженими шарами існує різниця потенціалів чи, як часто говорять, скачок потенціалу, чи просто електродний потенціал.

Величина потенціалу залежить від природи металу, концентрації його іонів у розчині та природи розчинника. При великій концентрації іонів металу в розчині вони можуть переходити на металеву пластину, надбудовуючи кристалічну ґратку металу. Для нейтралізації заряду цих іонів вільних електронів не вистачає і металева пластинка одержує позитивний заряд. У цьому випадку аніони електроліту електростатично притягаються до пластинки й утворюється подвійний електричний шар із протилежним розподілом зарядів (рис. 31, б). Процес переходу іонів металу в розчин чи з розчину продовжується до того часу, поки встановиться стан рівноваги між металом і розчином його солі.

Таким чином, у загальному вигляді при зануренні металевого електрода в розчин, що містить однойменні з металом іони, на поверхні розподілу двох фаз встановлюється динамічна рівновага:



де n – число електронів, що беруть участь в електродному процесі. Між металом і розчином утворюється **подвійний електричний шар**, що характеризується певним стрибком потенціалу – **електродним потенціалом** ($\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}$). Величина електродного потенціалу залежить від природи і концентрації іонів, що беруть участь в електродному процесі, а також від температури. Ця залежність виражається **рівнянням Нернста**:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}],$$

де $[\text{Me}^{n+}]$ – концентрація іонів металу в розчині, моль/л;

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ – стандартний електродний потенціал, В.

Концентрацію іонів металу в розчині можна визначити за формулою:

$$[\text{Me}^{n+}] = C_M \alpha k,$$

де C_M – молярна концентрація розчину електроліту, моль/л; α – ступінь електролітичної дисоціації електроліту, в долях одиниці; k – кількість іонів металу, що утворюється при дисоціації однієї молекули електроліту.

12.4. Стандартний електродний потенціал

Стандартним електродним потенціалом металу називається його електродний потенціал у розчині з концентрацією однойменних іонів, що дорівнює 1 моль/л.

Значення електродного потенціалу металу можна вимірювати за допомогою **водневого електрода**, наведеного на рис. 32.

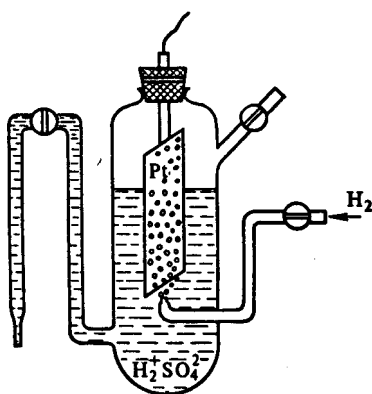


Рис. 32. Схема водневого електрода

Для цього складають гальванічний елемент з електрода порівняння та електрода, потенціал якого вимірюється. За умовний еталон прийнято **стандартний водневий електрод**, який являє собою платинову пластину вкриту платиновою черню і занурену в розчин H_2SO_4 з концентрацією іонів H^+ 1 моль/л. Платинова пластинка насичена газоподібним H_2 при тиску 101,3 кПа і температурі 298 К.

На стандартному водневому електроді протікає реакція



Оскільки електрохімічний потенціал цієї оборотної реакції залежить від концентрації катіонів і температури, ясно, що стандартний елемент повинен діяти у строго визначених умовах. Стандартному водневому елементу умовно приписується потенціал 0,00 В.

Стандартні потенціали металів, розташовані в порядку зростання алгебраїчної величини, утворюють **ряд електрохімічних потенціалів металів**. Чим більше від'ємне значення стандартних потенціалів, тим більше відновна здатність металів (здатність віддавати електрони) і тим менша окиснювальна здатність їхніх іонів (здатність приєднувати електрони) у ході електродної реакції.

Потенціал водневого електрода:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \cdot \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{ рН},$$

де $[\text{H}^+]$ – концентрація іонів водню в розчині.

Окисно-відновний потенціал інертного електрода, на якому протікають різні окисно-відновні процеси, визначається таким виразом:

$$\varphi_{\text{Ox}/\text{Red}} = \varphi_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\text{Ox}}{\text{Red}},$$

де $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ – добуток концентрацій речовин, що беруть участь у процесі в окисній (Ox) і відновній (Red) формах.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Обчисліть електродний потенціал цинку, зануреного у розчин його солі з концентрацією іонів Zn^{2+} 0,01 моль/л.

Розв'язок. Обчислення електродного потенціалу робимо з рівняння Нернста

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}].$$

Стандартний електродний потенціал цинку $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$. Звідси

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,76 - 0,059 = -0,819 \text{ В}.$$

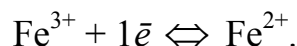
Приклад 2. Визначте електродний потенціал заліза, що знаходиться у 0,1М розчині FeSO_4 , якщо ступінь електролітичної дисоціації солі $\alpha = 60 \%$.

Розв'язок. Визначаємо концентрацію іонів Fe^{2+} у розчині:
 $[\text{Fe}^{2+}] = C_M \alpha k = 0,1 \cdot 0,6 \cdot 1 = 0,06 \text{ моль/л}$.

Електродний потенціал заліза:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 6 \cdot 10^{-2} = -0,44 + \frac{0,059}{2} (-1,2218) = -0,476 \text{ В.}$$

Приклад 3. Потенціал, що визначає процес, який протікає на платиновому електроді, виражається рівнянням:



Визначте окисно-відновний потенціал, якщо $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1$ моль/л, а $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Розв'язок. Визначаємо окисно-відновний потенціал даної системи за рівнянням Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,1}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,847 \text{ В.}$$

Приклад 4. Визначте потенціал водневого електрода, зануреного у розчин з $\text{pH} = 2,4$.

Розв'язок. Потенціал водневого електрода

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 2,4 = -0,142 \text{ В.}$$

Приклад 5. Визначте знаки електродів, анод та катод у гальванічному елементі, утвореному електродами $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+}$ і $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}$, якщо $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}] = 1$ моль/л.

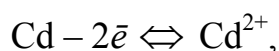
Розв'язок. З ряду електрохімічних потенціалів визначаємо стандартні потенціали нікелевого та мідного електродів:

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,23 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В.}$$

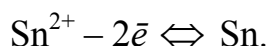
Оскільки потенціал нікелевого електрода більш негативний, ніж мідного, то у даному гальванічному елементі нікелевий електрод є анодом зі знаком (-), а мідний – катодом зі знаком (+).

Приклад 6. Визначте, які електродні процеси протікають у гальванічному елементі, утвореному електродами $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+}$ і $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+}$. Складіть схему цього елемента.

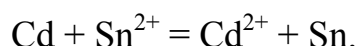
Розв'язок. За величиною стандартного електродного потенціалу визначаємо, що в елементі кадмієвий електрод буде анодом, а олов'яний – катодом. Отже, на кадмієвому електроді протікає процес окиснення металу



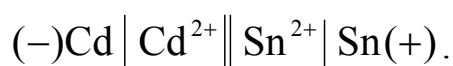
а на олов'яному – процес відновлення іонів до металевого стану



У цілому реакція виражається рівнянням



Даний елемент має таку схему:



Приклад 7. Гальванічний елемент складається з металевого свинцю, зануреного у 0,025М розчин свинцю нітрату, ступінь дисоціації якого $\alpha_1 = 72\%$, і металевого магнію, зануреного у 0,005М розчин магнію нітрату, ступінь дисоціації якого $\alpha_2 = 88\%$. Обчисліть ЕРС елемента, напишіть рівняння електродних процесів, складіть схему елемента.

Розв'язок. Для визначення ЕРС елемента треба обчислити електродні потенціали. Для цього з ряду електрохімічних потенціалів знаходимо значення стандартних електродних потенціалів свинцю $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13$ В і магнію $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -0,13$ В й визначаємо концентрації іонів Pb^{2+} і Mg^{2+} у розчинах :

$$[\text{Pb}^{2+}] = C_1 \alpha_1 k = 0,025 \cdot 0,72 \cdot 1 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

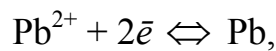
$$[\text{Mg}^{2+}] = C_2 \alpha_2 k = 0,005 \cdot 0,88 \cdot 1 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Потім розраховуємо значення Φ з рівняння Нернста

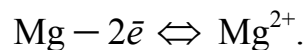
$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} &= \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Pb}^{2+}] = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 1,8 \cdot 10^{-2} = -0,13 + 0,03(-1,74) = \\ &= -0,13 - 0,05 = -0,18 \text{ В}; \end{aligned}$$

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Mg}^{2+}] = -2,36 + \frac{0,059}{2} \lg 4,4 \cdot 10^{-3} = -2,36 + 0,03(-2,36) = -2,36 - 0,07 = -2,43 \text{ В.}$$

Оскільки $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} > \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}$, то в елементі свинцевий електрод є катодом і на ньому протікає процес відновлення:



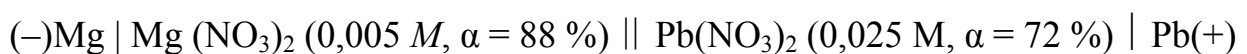
а магнієвий електрод є анодом, на якому протікає процес окиснення:



ЕРС елемента

$$E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -0,18 - (-2,43) = 2,25 \text{ В.}$$

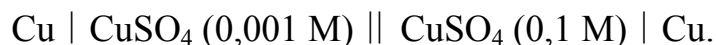
Схема даного елемента виглядає таким чином:



або в іонній формі:



Приклад 8. Визначте ЕРС гальванічного елемента



У якому напрямку будуть переміщуватися електрони у зовнішньому колі?

Розв'язок. Елемент, складений з однакових електродів, занурених у розчини одного й того ж електроліту з різною концентрацією, називається **концентраційним гальванічним елементом**. ЕРС такого елемента дорівнює різниці потенціалів електродів, що його складають. Стандартний електродний потенціал міді $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = + 0,34 \text{ В}$. За рівнянням Нернста розраховуємо потенціал лівого

$$\varphi_1 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = 0,34 - 0,09 = 0,25 \text{ В}$$

і правого електродів:

$$\varphi_2 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = 0,34 - 0,03 = 0,31 \text{ В.}$$

Оскільки $\varphi_2 > \varphi_1$, то лівий електрод буде слугувати негативним полюсом елемента, електрони у зовнішньому колі переміщуються від лівого електрода до правого.

Питання для самоперевірки

1. *Що таке стандартний електродний потенціал?*
2. *Від яких факторів залежить електродний потенціал?*
3. *Які властивості металів узяті за основу складання ряду електрохімічних потенціалів металів?*
4. *Що таке концентраційна поляризація гальванічного елемента?*
5. *Що таке подвійний електричний шар? Як він утворюється?*
6. *Що таке електрорушійна сила?*

Контрольні завдання

12.1. Визначте електродні потенціали міді у 0,001; 0,01; 0,1 М розчинах сульфату міді. $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В.}$

12.2. Електродний потенціал манганового електрода, вміщеного у розчин солі (Mn^{2+}), дорівнює 1,1 В. Яка концентрація іонів мангану в розчині, якщо $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0$?

12.3. Електродний потенціал мангану в розчині його солі дорівнює 1,22 В. Обчисліть концентрацію іонів мангану в цьому розчині, якщо стандартний електродний потенціал мангану – 1,19 В.

12.4. Збільшиться, зменшиться або залишиться без зміни маса цинкової пластинки при взаємодії її з розчинами солей: AgNO_3 , MgSO_4 , CuSO_4 ? Чому? Складіть електронні та молекулярні рівняння відповідних реакцій.

12.5. При якій концентрації іонів цинку потенціал цинкового електрода буде на 0,015 В менший від його стандартного електродного потенціалу?

12.6. Потенціал срібного електрода в розчині AgNO_3 складає 95 % від значення його стандартного електродного потенціалу. Чому дорівнює концентрація іонів Ag^+ в молях на літр (моль/л)?

Вивчення даного матеріалу допоможе студентові скласти схеми гальванічних елементів, визначати напрямок електричного струму та розраховувати електрорушійну силу цих елементів.

13. ЕЛЕКТРОЛІЗ

Викладені питання хімічного перетворення за рахунок зовнішньої електричної енергії в електролізерах: електроліз розплавів і водних розчинів електролітів з розчинним та нерозчинним анодом, закони електролізу, практичне застосування електролізу.

13.1. Загальні поняття про електроліз

Електролізом називається сукупність процесів, що відбуваються на електродах електролізера під дією постійного електричного струму.

Під час електролізу електрична енергія зовнішнього джерела перетворюється на хімічну енергію утворених продуктів.

Електролізер складається з двох електродів, занурених у розплав або розчин електроліту. Електрод, на якому відбувається процес відновлення – **катод**, підключений до (–) полюса зовнішнього джерела постійного струму. Електрод, на якому відбувається процес окиснення – **анод**, підключений до (+) полюса джерела постійного струму.

В умовах відсутності струму в ланцюзі напруга на електролізері буде дорівнювати різниці рівноважних потенціалів анода (Φ_{pa}) і катода (Φ_{pk}):

$$E = \Phi_{pa} - \Phi_{pk}.$$

При проходженні електричного струму через електролізер потенціал електродів змінюється. Зміна потенціалу електрода під дією електричного струму називається **електродною поляризацією**:

$$\Delta\Phi = \Phi_i - \Phi_p,$$

де $\Delta\Phi$ – поляризація електрода; Φ_i – потенціал електрода при проходженні струму; Φ_p – рівноважний потенціал електрода. Тоді $\Phi_i - \Phi_p = \Delta\Phi$. Тому різниця потенціалів електродів при проходженні струму $E_i = \Phi_{ia} - \Phi_{ik}$ буде більше E .

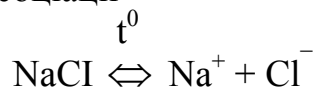
Розрізняють анодну $\Delta\Phi_a$ і катодну $\Delta\Phi_k$ поляризації. Виникнення електродної поляризації пов'язано з утрудненнями протікання процесів у приелектродному просторі або, власне, на електроді.

Електрохімічний процес складається з кількох стадій: дифузія іонів до електрода і розклад іонів на поверхні електрода. Якщо уповільненою стадією буде дифузія іонів, то має місце концентраційна поляризація, якщо уповільнено електрохімічний розряд іонів, то відбувається електрохімічна поляризація або перенапруга.

13.2. Послідовність електродних процесів

13.2.1. Електроліз розплавів електролітів

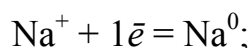
Розглянемо електроліз розплаву NaCl з нерозчинним (інертним) анодом. Як наслідок реакції термічної дисоціації



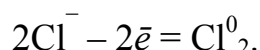
у розплаві присутні тільки іони Na^+ і Cl^- .

При проходженні струму через електролізер з графітовими електродами в електроліті почнеться направлений рух іонів і на електродах будуть протікати такі реакції:

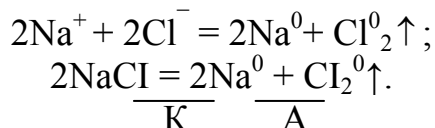
катод (–) – відновлення іонів Na^+ до металевого натрію:



анод (+) – окиснення іонів Cl^- до газоподібного хлору:



Сумарна реакція має такий вигляд:



13.2.2. Електроліз водних розчинів електролітів

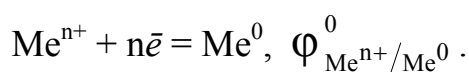
У водних розчинах, окрім катіонів і аніонів електроліту, присутні іони H^+ , OH^- і молекули H_2O . При наявності в розчині різних видів і частинок іонів можливе здійснення декількох електродних реакцій.

Послідовність їх протікання на катоді та аноді буде залежати від значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

Із кількох можливих процесів протікатиме лише той, здійснення якого поєднано з мінімальною втратою енергії.

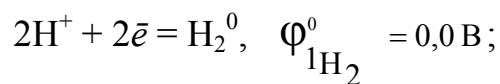
На катоді при електролізі водних розчинів можуть протікати такі реакції:

1. Відновлення катіонів металів:



2. Відновлення (виділення) водню:

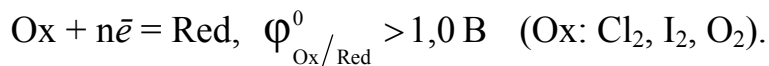
– у кислому середовищі



– у нейтральному та лужному середовищах



3. Відновлення інших речовин (окисників):



Відповідно на катоді в першу чергу буде відновлюватися більш сильний окисник, тобто та окисна форма, якій відповідає найбільш позитивне значення електродного потенціалу.

За послідовністю відновлення на катоді всі окисники можна розподілити на три групи:

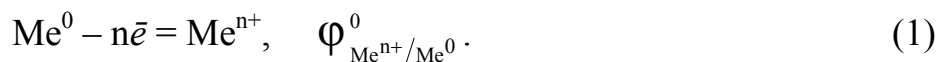
1. Катіони лужних та лужноземельних металів, алюмінію, що стоять вище (лівіше) алюмінію у ряді електрохімічних потенціалів металів і мають потенціали набагато негативніші, ніж $-0,41 \text{ В}$. У водних розчинах розряд цих іонів на катоді не відбувається, а виділяється водень.

2. Катіони Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} та інші, що знаходяться у ряді електрохімічних потенціалів між алюмінієм і воднем, потенціали яких близькі до $-0,41 \text{ В}$. Залежно від умов електролізу (щільності струму, температури, складу розчину та його концентрації) можливе як відновлення іонів металу, так і виділення іонів водню. Частіше спостерігається сумісне виділення металу і водню.

3. Катіони Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} , платинових металів, що мають потенціали набагато позитивніші, ніж $-0,41 \text{ В}$, а також окисники O_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , що відновлюються в першу чергу. Виділення H_2 при цьому не відбувається.

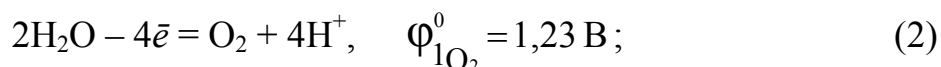
На **аноді** при електролізі водних розчинів можуть протікати такі процеси:

1. Окиснення (розчинення) металу анода (анод розчинний):

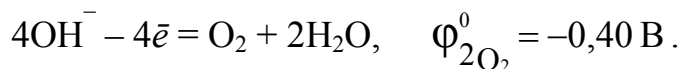


2. Окиснення OH^- і H_2O з виділенням O_2 (анод нерозчинний):

– у кислому та нейтральному середовищах



– у лужному середовищі



3. Окиснення інших відновників (S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), що присутні в розчині (анод нерозчинний):



На аноді протікає реакція окиснення, тобто віддача електронів відновником. Тому на аноді в першу чергу буде окиснюватися найбільш активний з них, тобто та відновлена форма, якій відповідає найбільш негативний потенціал.

Якщо потенціал, що відповідає реакції (1), більш негативний, ніж потенціал $\varphi_{1\text{O}_2}^0 = 1,23 \text{ В}$, то відбувається розчинення металу анода. При цьому протікає електроліз із розчинним анодом.

У випадку, коли $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ має більш позитивне значення, ніж $\varphi_{1\text{O}_2}^0$ або $\varphi_{2\text{O}_2}^0$, електроліз протікає з нерозчинним анодом. Як нерозчинні (інертні) аноди використовують графіт, золото, платинові метали.

У випадку нерозчинного аноду при наявності у розчині сульфід-іона S^{2-} і галогенід-іонів Cl^- , Br^- , I^- відбувається їх окиснення за рівнянням (3).

Іони NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} на аноді не окиснюються, тому в їх присутності у кислому та нейтральному розчинах на інертному аноді протікає лише реакція виділення кисню за рівнянням (2).

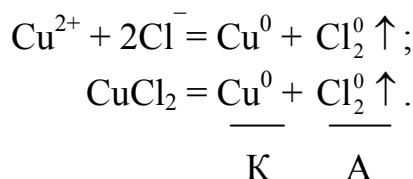
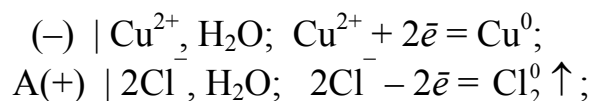
Розглянемо декілька типових випадків електролізу водних розчинів електролітів.

Електроліз розчину CuCl_2 з інертним анодом



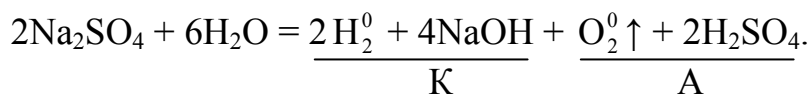
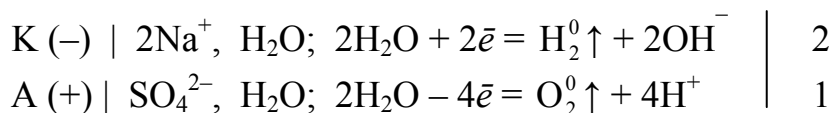
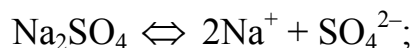
Крім того, в розчині є молекули води, що можуть брати участь як в анодному, так і в катодному процесах. Купрум належить до третьої групи катіонів, які, в першу чергу, відновлюються на катоді. Біля анода в даному випадку будуть окиснюватися аніони Cl^- до газоподібного Cl_2 .

Схема електролізу CuCl_2 :



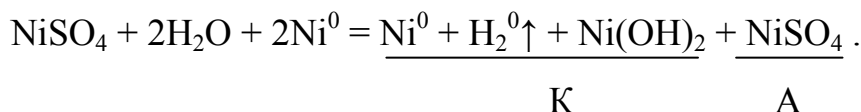
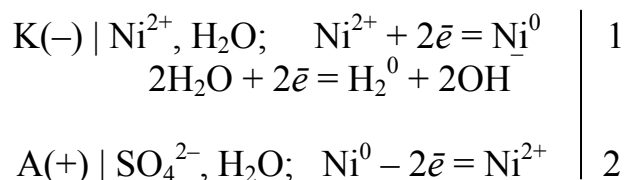
Електроліз розчину Na_2SO_4 з інертним анодом

Натрій належить до катіонів першої групи, тому біля катода буде відбуватися утворення газоподібного водню й накопичення іонів OH^- , а біля анода – утворення газоподібного кисню й накопичення іонів H^+ . При цьому біля катода буде накопичуватися луг, а біля анода – кислота:

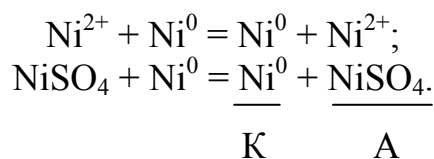
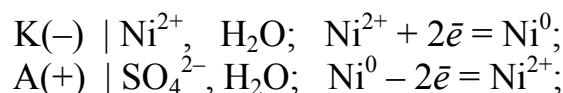


Електроліз розчину NiSO_4 з нікелевим анодом

Нікель належить до групи металів, що відновлюються на катоді разом з воднем. На аноді відбувається процес окиснення металу:



За певних умов на катоді відбувається здебільшого розряд іонів Ni^{2+} . Тоді схема електролізу буде мати такий вигляд:



Таким чином, у цьому випадку електроліз обмежується розчиненням металу анода і виділенням його на катоді. Цей процес використовується для електрохімічної очистки (рафінування) нікелю.

13.3. Закони електролізу

Кількісна характеристика процесів електролізу визначається законами, встановленими М. Фарадеєм.

Перший закон Фарадея. Маса речовини, що підлягає перетворенню на електродах при електролізі, а також маси утворюваних на електродах речовин прямо пропорційні кількості електрики, що використана на електроліз:

$$m = \frac{M_{\text{ек}}}{F} I t,$$

де m – маса речовини, г; $M_{\text{ек}}$ – молярна маса еквівалента, г/моль; I – сила струму, А; t – час, с; F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль, тобто кількість електрики, необхідної для електрохімічного перетворення одного еквівалента речовини.

При умові $Q = I t$ (де Q – кількість електрики, Кл)

$$m = \frac{M_{\text{ек}}}{F} Q .$$

Другий закон Фарадея. При постійній кількості електрики, що пішла на електроліз ($Q = \text{const}$), маси утворюваних на електродах речовин відносяться одна до одної як їх молярні маси еквівалентів:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{ек}1}}{M_{\text{ек}2}} .$$

Якщо при електролізі на електроді протікає кілька процесів, то частка загальної кількості електрики, що витрачається на утворення одної з речовин, називається **виходом за струмом** цієї речовини:

$$\eta_i = \frac{Q_i}{Q} 100 \% ,$$

де η_i – вихід за струмом i -ї речовини; Q_i – кількість електрики, що витрачається на утворення цієї речовини; Q – загальна кількість електрики, що пройшла через електрод.

13.4. Практичне застосування електролізу

Найважливіше застосування електролізу знаходиться в металургійній, хімічній промисловостях та гальванотехніці.

Електролізом розчинів солей (гідрометалургія) одержують мідь, цинк, кадмій, нікель, кобальт, манган та інші метали.

На катоді відбувається розряд іонів металу із розчинів, що утворюються при фізичній і хімічній обробці руд. Електроліз проводять з нерозчинним анодом.

Метод електролізу використовують для очистки (рафінування) металів: міді, золота, срібла, свинцю, олова й ін. При цьому анодом служить очищувальний метал (електроліз із розчинним анодом). На аноді розчиняються основний метал і домішки, потенціал яких більш негативний. Домішки здебільшого з позитивним потенціалом випадають з анода у вигляді шламу. На катоді в першу чергу буде виділятися метал переважно з позитивним потенціалом (Cu, Au, Pb, Sn), а домішки будуть залишатися в розчині.

Електролізом розплавів сполук одержують метали й сплави, які з водних розчинів отримати неможливо: алюміній, літій, натрій, магній, берилій, кальцій.

Електроліз використовується для нанесення металевих покриттів на метали і пластмаси (гальванічні покриття) з метою надання поверхні твердості, захисту від корозії, а також у декоративних цілях.

У хімічній промисловості методом електролізу одержують різні продукти, такі як фтор, хлор, їдкий натр, водень високого ступеня чистоти, пероксид водню та ін.

Приклади розв'язання типових задач

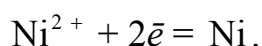
Приклад 1. Через водний розчин нікель сульфату пропустили струм силою 8,0 А протягом 3,0 годин. Обчисліть кількість виділеного на катоді металу ($\eta_{\text{Ni}} = 100\%$). Напишіть рівняння електродних реакцій, якщо анод нерозчинний.

Розв'язок. Згідно із першим законом Фарадея

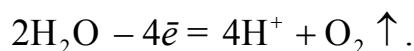
$$m = \frac{M_{\text{ек}} \cdot I \cdot t}{96500}$$

Молярна маса еквівалента нікелю у NiSO_4 : $58,72 : 2 = 29,36$ г/моль. Підставляючи у формулу $M_{\text{ек}} = 29,36$ г/моль, $I = 8,0$ А, $t = 3 \cdot 3600 = 10800$ с, отримуємо $m(\text{Ni}) = \frac{29,36 \cdot 8 \cdot 10800}{96500} = 26,29$ г.

Якщо $\eta_{\text{Ni}} = 100\%$, то на катоді протікає відновлення лише катіонів нікелю



На аноді протікає електрохімічне окиснення води, що супроводжується виділенням кисню



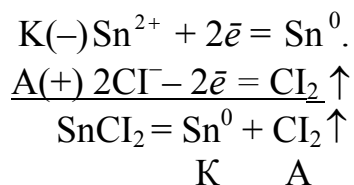
Приклад 2. При проходженні струму силою 2,5 А крізь розчин хлориду двовалентного металу за 30 хв на катоді виділяється 2,77 г металу ($\eta_{\text{Me}} = 100\%$). Визначте, який це метал, напишіть рівняння електродних реакцій.

Розв'язок. Розв'язуємо рівняння згідно із першим законом Фарадея відносно молярної маси еквівалента $M_{\text{ек}} = \frac{m F}{I t}$ і підставляємо у нього дані завдання:

$$m = 2,77 \text{ г}, I = 2,5 \text{ А}, t = 30 \text{ хв} = 1800 \text{ с}, F = 96500 \text{ Кл/моль}.$$

$$M_{\text{екMe}} = \frac{2,77 \cdot 96500}{2,5 \cdot 1800} = 59,4 \text{ г/моль}.$$

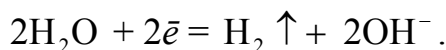
Знаючи, що молярна маса металу $M(\text{Me}) = M_{\text{екMe}} \cdot \nu$, де ν – валентність металу, знаходимо $M(\text{Me}) = 59,4 \cdot 2 = 118,8 \text{ г/моль}$. Отже, $A = 118,8 \text{ а.о.м.}$, тобто металом, що виділяється на катоді, є олово.



На аноді протікає окиснення іонів Cl^- до газоподібного Cl_2 .

Приклад 3. Крізь водний розчин натрій йодиду пропустили струм силою 2,5 А протягом 4,0 годин. Обчисліть об'єм газу, що виділяється на катоді при нормальних умовах.

Розв'язок. Унаслідок електрохімічного відновлення води при електролізі NaI на катоді виділиться водень



Оскільки потрібно визначити об'єм водню, що виділився при нормальних умовах, то у формулі $\frac{m}{M_{\text{ек}}} = \frac{I t}{F}$ співвідношення $m/M_{\text{ек}}$ замінюємо на $\frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{ек}(\text{H}_2)}}$, де

V_{H_2} – об'єм водню, що виділяється, л; $V_{\text{ек}(\text{H}_2)}$ – молярний об'єм еквівалента водню, л.

Тоді $V_{H_2} = \frac{V_{ек(H_2)} I t}{F}$. Підставляючи $V_{ек(H_2)} = 11,2$ л/моль; $I = 2,5$ А, $t = 4,0$ год = 14400 с, знаходимо $V_{H_2} = \frac{11,2 \cdot 2,5 \cdot 14400}{96500} = 4,18$ л.

Приклад 4. При електролізі цинк сульфату протягом 1 год 40 хв на катоді виділилося 7,8456 г металу. Вихід за струмом $\eta_{Zn} = 77,2\%$. Чому дорівнювала сила струму?

Розв'язок. При $\eta_{Zn} = 77,2\%$ маса цинку, яка повинна була б виділитися на катоді,

$$m(Zn) = \frac{7,8456 \cdot 100\%}{77,2\%} = 10,1627 \text{ г.}$$

Молярна маса еквівалента цинку у $ZnSO_4$: $M_{екZn} = 65,4 : 2 = 32,7$ г/моль. Розв'язуємо рівняння згідно із першим законом Фарадея відносно сили струму і підставляємо у нього дані ($m = 10,1627$ г; $M_e = 32,7$ г/моль, $t = 1$ год 40 хв = 6000 с):

$$I = \frac{m F}{M_{ек} t} = \frac{10,1627 \cdot 96500}{32,7 \cdot 6000} = 5,00 \text{ А.}$$

Приклад 5. При електролізі купрум сульфату на аноді виділилося 600 мл кисню при нормальних умовах. Яка кількість міді виділилася на катоді?

Розв'язок. Еквівалент кисню при нормальних умовах займає об'єм 5,6 л.

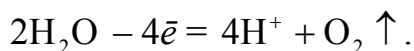
Отже, 600 мл складає $\frac{0,6}{5,6} = 0,107$ екв. Яка кількість еквівалентів міді виділилася

на катоді? Молярна маса еквівалента міді $CuSO_4$: $63,54 : 2 = 31,77$ г/моль. Звідси маса міді, що виділяється на катоді:

$$m = 31,77 \cdot 0,107 = 3,40 \text{ г.}$$

Приклад 6. Яка маса калій гідроксиду утворилася біля катоду при електролізі розчину K_2SO_4 , якщо на аноді виділилося 44,8 л газу (н.у.)?

Розв'язок. На аноді внаслідок окиснення молекул води утворюється кисень



Молярний об'єм еквівалента кисню (н.у.): $22,4 : 4 = 5,6$ л/моль. Отже, 44,8 вміщує $44,8 : 5,6 = 8$ молярних мас еквівалента кисню. Стільки ж молярних мас еквівалента КОН утворилося біля катоду, тобто $m(KOH) = 56,11 \cdot 8 = 448,88$ г (56,11 г/моль – молярна маса еквівалента КОН).

Питання для самоперевірки

1. Що таке електроліз?
2. Чим відрізняється електроліз розчинів електролітів від електролізу розплавів?
3. Які знаки мають катод та анод у гальванічних елементах та при електролізі?
4. Які метали неможливо отримати шляхом катодного відновлення з водних розчинів і чому?
5. Які процеси відбуваються на катоді при електролізі розчинів?
6. Що таке розчинний анод? Які процеси відбуваються на розчинному аноді?

Контрольні завдання

- 13.1. Які процеси відбуваються на катоді та аноді під час електролізу водного розчину нікель (II) хлориду, якщо а) анод нікелевий, б) анод графітовий?
- 13.2. Яка кількість міді виділиться на катоді під час електролізу водного розчину CuSO_4 протягом 16 хв 40 с при силі струму 1,5 А?
- 13.3. Які речовини і в яких кількостях утворяться на електродах і в приелектродному просторі при електролізі $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, якщо пропустити струм силою 8 А протягом 3 год?
- 13.4. Скільки грамів води розклалося під час електролізу розчину калій сульфату при силі струму 7 А протягом 5 год?
- 13.5. Електроліз розчину цинк сульфату проводили протягом 4 год унаслідок чого виділилося 5,5 л кисню (н.у.). Обчислити силу струму.
- 13.6. Під час електролізу розчину AgNO_3 маса срібного анода зменшилася на 5,1 г. Скільки кулонів електрики витрачено на цей процес?

Вивчення цього матеріалу допоможе студенту засвоїти механізм процесу електролізу та розв'язувати задачі на цю тему.

14. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Наведено найбільш перспективні способи одержання електричної енергії за рахунок перетворення хімічної енергії в електричну в хімічних джерелах струму.

14.1. Гальванічні первинні елементи

Одним з найбільш перспективних способів одержання електричної енергії у сучасній енергетиці є електрохімічне перетворення хімічної енергії в електричну в *хімічних джерелах струму*. До переваг останніх слід віднести високий ККД, безшумність, нешкідливість, можливість використання у космосі, під водою, в переносних пристроях, на транспорті та ін.

До хімічних джерел струму (ХДС) відносять гальванічні елементи, акумулятори і паливні елементи.

Гальванічними первинними елементами називають пристрої для прямого перетворення хімічної енергії вміщених реагентів у електричну енергію. Реагенти (окисник і відновник) витрачаються повністю й необоротно в процесі роботи елемента. Тому такі елементи є джерелами струму одноразової дії.

Гальванічний елемент характеризується ЕРС, напругою, ємністю та енергією, яку він може віддати у зовнішнє коло. ЕРС елемента визначається термодинамічними функціями процесів, що протікають у ньому. Напруга елемента U менше ЕРС внаслідок поляризації електродів і омичних втрат:

$$U = E - IR_{\text{вн}} - \Delta E,$$

де E – ЕРС елемента; I – сила струму; $R_{\text{вн}}$ – внутрішній опір елемента; ΔE – поляризація елемента.

Ємність елемента – це кількість електрики, що джерело струму віддає при розрядці.

Вона визначається кількістю запасених в елементі реагентів, їх еквівалентом і ступенем перетворення.

Питома енергія – енергія, віднесена до одиниці маси або об'єму елемента.

Високу питому енергію можна одержувати в елементі з великим значенням ЕРС, малою поляризацією, незначним електрохімічним еквівалентом і високим ступенем перетворення реагентів. З цією метою в елементах як аноди застосовуються електроди з оксидів металів (мангану, міді, ртуті, срібла) і хлоридів (міді та свинцю).

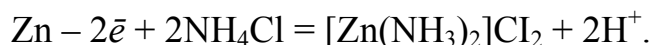
Розглянемо роботу сухого *мангано-цинкового елемента*, який застосовують для живлення радіоапаратури, апаратури зв'язку, кишенькових ліхтариків та ін.

Анодом служить цинковий електрод (стакан), а катодом – електрод із суміші манган оксиду MnO_2 з графітом С. Струмівідводом катода є графітовий

стрижень. Як електроліт використовується паста, що складається з розчину амоній хлориду NH_4Cl з домішкою загусника (мука або крохмаль). Схема елемента



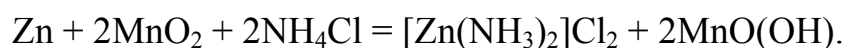
На аноді відбувається окиснення цинку з утворенням діамінцинк дихлориду:



На катоді Mn^{+4} відновлюється до Mn^{+3} з утворенням манган гідрооксиду:



Сумарне рівняння струмоутворюючої реакції:



Напруга елемента 1,4 – 1,6 В, питома енергія 10 – 15 Вт·год/кг. В елементах з такими ж електродами, але з лугом як електролітом (KOH) одержують більш високу питому енергію – 20 – 80 Вт·год/кг.

Ртутно-цинкові елементи мають високу питому енергію та довго зберігаються в робочому стані. Напруга елемента 1,0 – 1,3 В, питома енергія 50 – 130 Вт·год/кг.

Елементи використовуються в портативних радіопристроях, слухових апаратах, кардіостимуляторах тощо. Підвищити ЕРС елемента можна, використовуючи металеві аноди з більш негативним потенціалом, наприклад магній у мідно-магнієвому елементі.

З метою усунення корозії магнію у водному розчині елемент зберігають у сухому стані, а водою заливають перед уведенням у дію. Використовуючи як аноди літій та інші активні метали, їх корозію запобігають застосуванням неводних розчинів електролітів. Елементи з такими анодами мають високу розрядну напругу (2,0 – 3,0 В) і високу питому енергію (200 – 500 Вт·год/кг).

14.2. Акумулятори

Акумулятором називається пристрій для накопичення електричної енергії з метою його подальшого використання.

Процеси накопичення хімічної енергії під дією зовнішнього джерела струму називаються **зарядкою** акумулятора, а процеси перетворення хімічної енергії в електричну – **розрядкою** акумулятора. При зарядці акумулятор працює як електролізер, при розрядці – як гальванічний елемент.

Процеси зарядки і розрядки здійснюються багато разів, тому акумулятори є вторинними джерелами струму багаторазової дії.

Найбільше поширення одержали кислотні (свинцеві) та лужні (залізонікелеві, кадмієво-нікелеві, цинково-срібні та ін.) акумулятори.

14.2.1. Свинцевий акумулятор

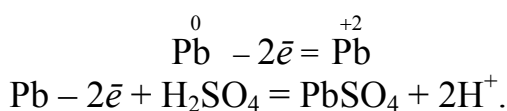
У практиці як електроди використовуються ґратчасті свинцеві пластини, що заповнені активною масою і занурені у 32 – 39%-ний розчин H_2SO_4 ($\rho = 1,24 - 1,30 \text{ г/см}^3$). У зарядженому стані активною масою позитивних пластин є плюмбум оксид (IV) PbO_2 , а негативних – губчастий свинець.

Схематичне зображення акумулятора:

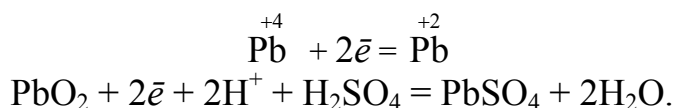


Розрядка акумулятора. При розрядці акумулятор діє як гальванічний елемент, тому на негативній пластинці відбувається процес анодного окиснення, а на позитивній – катодного відновлення відповідних активних мас:

Анод (-) – окиснення



Катод (+) – відновлення



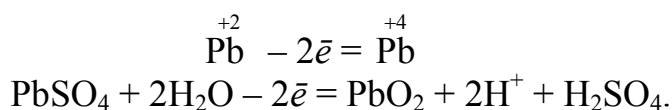
Підсумовуючи рівняння, одержимо повне рівняння реакції, що протікає при розрядці акумулятора:



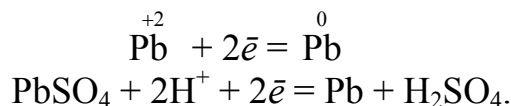
При розрядці акумулятора зменшується густина електроліту (H_2SO_4) та його напруга. Початкова напруга змінюється відносно небагато. Проте при напрузі нижче 1,7 В ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) відбувається швидке необоротне її падіння. При цьому на електродах утворюється неактивна плівка PbSO_4 особливої кристалічної структури (сульфатування), яка ізолює активну масу електрода від електроліту. Тому не рекомендується проводити розрядку акумулятора до напруги нижче 1,7 В.

Зарядка акумулятора. При зарядці на негативній пластині відбувається відновлення, а на позитивній – окиснення PbSO_4 до вихідних речовин.

Анод (+) – окиснення



Катод (-) – відновлення



Підсумкове рівняння процесу зарядки:



Протягом зарядки густина електроліту і напруга акумулятора зростають. У кінці зарядки напруга досягає значення, достатнього для електролізу води з виділенням водню. Тому виділення бульбашок газу (“кипіння” електроліту) служить ознакою закінчення процесу зарядки акумулятора.

Свинцевий акумулятор має ряд переваг: високий ККД (близько 80 %), високу ЕРС (~ 2,1 В), доступність і низьку вартість.

Недоліки: невисока питома енергія (20 – 30 Вт·год/кг), саморозрядка акумулятора при зберіганні та незначний термін служби (2 – 5 років). Свинцеві акумулятори широко використовуються на автомобільному й залізничному транспорті, підводних човнах, літаках та ін.

14.2.2. Залізонікелевий лужний акумулятор

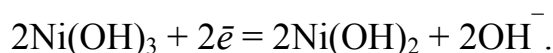
Електродами служать залізні ґратчасті пластини, заповнені активною масою і занурені у 21 – 28%-ний розчин КОН. Активною масою позитивних пластин є Ni(OH)₃, а негативних – губчасте залізо. Схематичне позначення акумулятора:



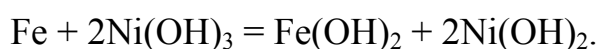
Розрядка акумулятора. На аноді (-) відбувається окиснення Fe⁰ до Fe⁺²:



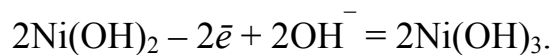
На катоді (+) – відновлення Ni⁺³ до Ni⁺²:



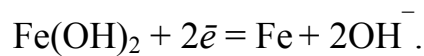
Сумарне рівняння процесу розрядки:



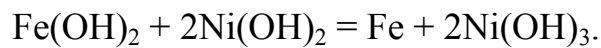
Зарядка акумулятора. Під час зарядки спостерігається регенерація вихідних речовин на позитивних і негативних пластинах. На аноді (+) відбувається окиснення Ni⁺² до Ni⁺³:



На катоді $(-)\overset{+2}{\text{Fe}}$ відновлюється до $\overset{0}{\text{Fe}}$:



Сумарне рівняння процесу зарядки:



До переваг залізонікелевого акумулятора слід віднести великий термін служби (до 10 років), високу механічну міцність, до недоліків – невисокі ККД (60 – 65 %) і ЕРС (~ 1,3 В).

Акумулятори застосовуються для живлення апаратури зв'язку, радіоприймачів, магнітофонів і різної електронної апаратури.

У лужних цинково-срібних акумуляторів відновником є цинк, а окисником – оксид срібла (I). Питома енергія цього акумулятора відносно велика (60 – 100 Вт·год/кг). Проте через високу вартість він має обмежене застосування.

14.3. Паливні елементи та електрохімічні генератори

Паливними елементами називаються пристрої, у яких хімічна енергія відновлювача (палива) та окиснювача, безперервно та роздільно направлених до електродів, безпосередньо перетворюється в електричну енергію.

Відновниками служать рідкі й газоподібні речовини: водень, вуглець, гідразин N_2H_4 , метанол CH_3OH , а окисниками – кисень, пероксид водню H_2O_2 та ін.

14.3.1. Киснево-водневий паливний елемент

Електроди елемента пористі, виготовлені з порошоків металів. Для зниження поляризації електродів вони містять каталізатори – метали групи Pt, а також Ni, Co, Ag та ін. Електролітом служить розчин КОН.

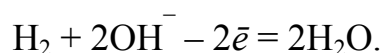
До анода підводиться відновник – водень, до катода – окисник, чистий кисень.

Схема киснево-водневого елемента може бути така:

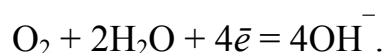


де Me – метал, що відіграє роль каталізатора електродного процесу й струмовідводу.

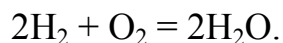
На аноді елемента протікає реакція окиснення водню:



На катоді відбувається відновлення кисню:



Рівняння струмоутворюючої реакції буде мати такий вигляд:



ЕРС киснево-водневого паливного елемента дорівнює 1,23 В. Паливні елементи, що працюють при низьких температурах, називаються **низькотемпературними**.

У них неможливо використовувати природні види палива: нафту та нафтопродукти, природний газ. Проблема використання цих видів палива вирішується застосуванням **високотемпературних** елементів і попередньої хімічної обробки палива для одержання електрохімічно активних речовин.

14.3.2. Електрохімічні генератори

Система, що складається з батареї паливних елементів, пристроїв для підведення палива й окисника, виводу продуктів реакції, підтримання і регулювання температури, називається **електрохімічним генератором**.

Потужність сучасних електрохімічних генераторів досягає 1000 кВт, питома енергія, що залежить від виду і кількості палива в ємності для зберігання – 400 – 800 Вт·год/кг, а ККД – 60 – 70 %.

Найсучасніші киснево-водневі генератори застосовуються на космічних кораблях. Вони забезпечують космічний корабель і космонавтів не тільки електроенергією, а й водою, яка є продуктом реакції в паливному елементі.

Питання для самоперевірки

1. Які хімічні джерела струму існують?
2. Що таке паливний елемент? Яка його особливість?
3. Які процеси відбуваються в акумуляторі при зарядці та при розрядці?
4. Наведіть приклад лужного акумулятора.
5. Які недоліки має свинцевий акумулятор?

Вивчення матеріалу сформує у студента уявлення про сучасні джерела електричного струму.

15. КОРОЗИЯ МЕТАЛІВ

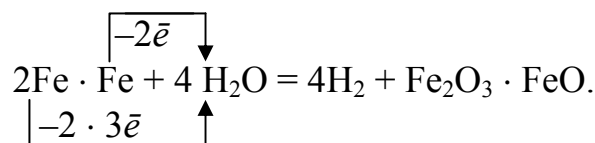
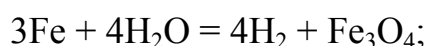
Розглянуто питання хімічної та електрохімічної корозії: види корозій; фактори, що впливають на швидкість корозії; методи захисту металів від корозії.

Руйнування металів під впливом хімічної та електрохімічної дії навколишнього середовища називається **корозією** (від лат. corrōsio – роз’їдання). Унаслідок корозії метал переходить в окиснений стан і витрачає характерні для нього механічні властивості. Корозія – це хімічний окисно-відновний процес. Залежно від механізму процесу корозію поділяють на хімічну та електрохімічну.

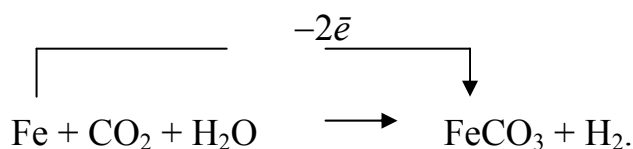
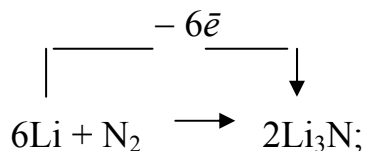
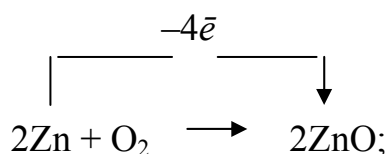
15.1. Хімічна корозія

Хімічна корозія – це процес руйнування металів у агресивних середовищах за рахунок хімічної взаємодії з навколишнім середовищем.

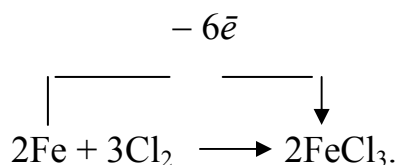
Наприклад, завдяки дії водяної пари на залізо при високих температурах відбувається його хімічна корозія. Схематично це виглядає так:



Хімічна корозія буває газовою і рідинною. **Газова корозія** – процес окиснення металів сухими газами (SO_2 , Cl_2 , N_xO_y , O_2 , N_2 , CO_2 та ін.) Наприклад, цинк – киснем, літій – азотом та залізо вуглекислим газом:



Особливо швидко розвивається корозія під дією таких газів, як флуор та хлор:



Плівки деяких оксидів та інших сполук, що утворюються при корозії, захищають метал (Al, Ti, Be) від подальшого руйнування.

Рідинна корозія – руйнування металу в розчинах неелектролітів, наприклад, корозія свинцю в бензині, цинку в хлороформі та ін.

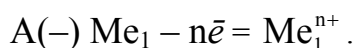
15.2. Електрохімічна корозія

Електрохімічна корозія виникає в середовищах, що мають іонну провідність: вологі газ, повітря, ґрунт та розчини електролітів.

Усі метали, що застосовуються в техніці, мають домішки інших металів. Це означає, що на поверхні металу є ділянки, де стикаються кристали двох різних металів (Me_1 , Me_2). При цьому утворюються мікрогальванічні елементи, які називаються **корозійними**:



Метал, потенціал якого нижчий, є анодом. Він окиснюється, тобто відбувається його розчинення (**корозія**) за схемою:



На катоді корозійного елемента відбувається процес відновлення окисника, який називається **деполяризацією**.

Розглянемо процес електрохімічної корозії, що виникає у кислому середовищі при контакті заліза та міді (рис. 33).

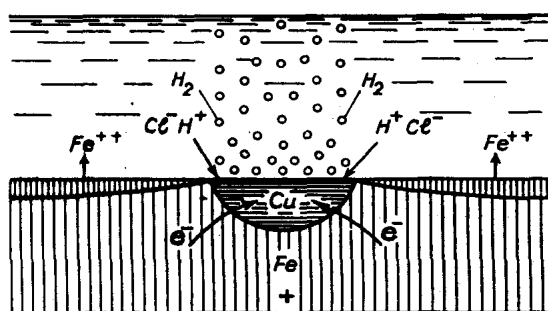
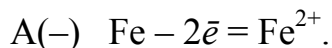


Рис. 33. Корозійний елемент

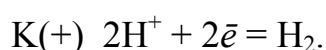
Схема корозійного елемента має вигляд:



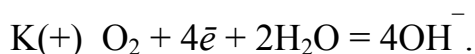
Ферум, як більш активний метал, є анодом, тому на ньому відбувається корозія за схемою:



Ферум посилає електрони Купруму. Анод (Fe) заряджається позитивно, катод (Cu) – негативно, відбувається поляризація корозійного елемента. Якщо не буде ніяких частинок, що поглинають електрони, то негативний заряд, який накопичується на міді, заважатиме подальшому переходу електронів і корозійний елемент перестане діяти. Але якщо в середовищі є частинки, здатні поглинати електрони, корозійний елемент продовжує працювати, відбувається його деполяризація. Катіони H^+ підходять до негативно зарядженого катода і відновлюються, відбувається процес **водневої деполяризації** за схемою:



У реальних умовах деполяризація може бути воднева, киснева або окисна. **Киснева деполяризація** протікає за схемою:

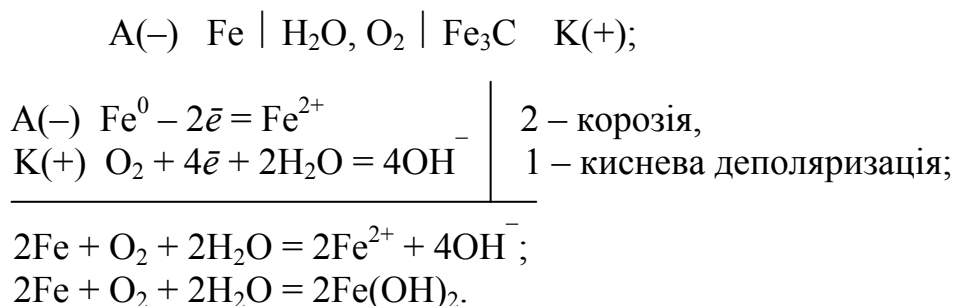


Воднева деполяризація проходить в кислому середовищі, а киснева – в нейтральному та лужному. Таким чином, при електрохімічній корозії анодний процес є корозією більш активного металу, а катодний – це деполяризація.

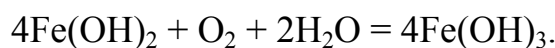
15.3. Корозія сталі у вологому повітрі

У сталі вуглець знаходиться або в елементарному вигляді, або у вигляді карбїду Fe_3C (цементит).

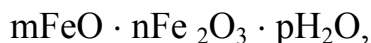
На поверхні сталі спостерігається велика кількість точок (місцин), у яких залізо знаходиться в контактї з кристалами цементиту. У кожній такїй точці виникає мікрогальванічний елемент, схема якого така:



На повітрі відбувається подальше окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} :



Продукт корозії сталі – **іржа**, вона являє собою суміш гідроксидів:



де m , n , p – коефіцієнти, які варіюють у широких межах залежно від умов корозії.

15.4. Види корозії

Згідно з характером навколишнього середовища розрізняють три види корозії: атмосферну, ґрунтову і корозію в розчинах електrolітів.

Атмосферна – це корозія у вологому повітрі або вологих газах. На поверхні металу за рахунок адсорбції водяної пари утворюється плівка вологи. Інтенсивність корозії залежить від товщини цієї плівки і наявності у повітрі таких речовин, як CO_2 , SO_2 , H_2S та ін.

Ґрунтова – це корозія металевих конструкцій, що знаходяться в ґрунті. Ця корозія залежить від структури ґрунту, яка обумовлює інтенсивність надходження O_2 до металу. Крім того, при ґрунтовій корозії потрібно враховувати вплив мікроорганізмів (деякі з них спричиняють корозію дуже інтенсивно).

До **корозії в розчинах електrolітів** належить корозія в прісній та морській воді. Поряд із загальними факторами впливу на корозію велике значення має повнота і періодичність занурення металевих конструкцій у розчини електrolітів.

За характером руйнування розрізняють такі типи корозійного ушкодження металів, рис. 34: а – рівномірне, б – точкове, в – плямисте, г – пітинг, д – міжкристалічне, е – розтріскувальне; ж – селективне.

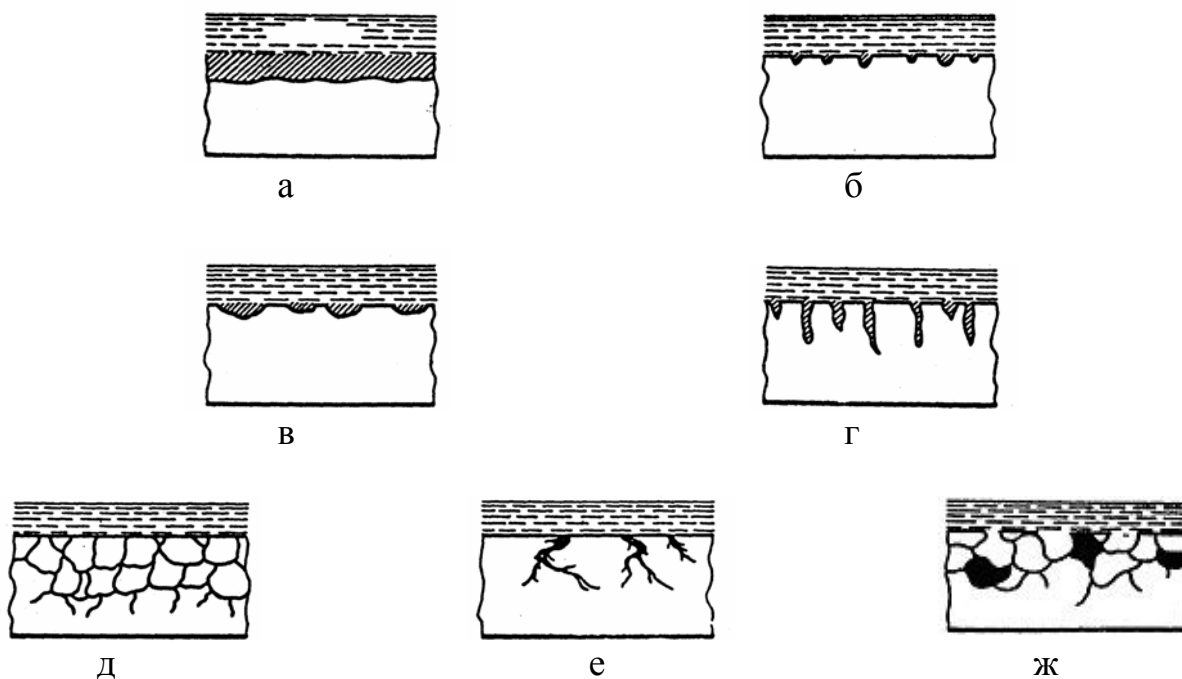


Рис. 34. Типи корозійного ушкодження металів

Під час рівномірної корозії точками або плямами (ри. 34, а, б, в) руйнування металу йде на поверхні, при цьому механічні властивості металевих конструкцій суттєво не порушуються.

Чотири останніх типи корозії (рис. 34, г, д, е, ж) небезпечні – унаслідок порушення механічних характеристик (міцності, гнучкості й т. п.), оскільки корозія охоплює весь об'єм металу.

15.5. Фактори, що впливають на швидкість корозії

Швидкість корозії може характеризуватися одним з таких способів:

- втратою маси металу за одиницю часу з одиниці площі;
- зменшенням товщини металу за одиницю часу;
- силою корозійного струму, яка віднесена до одиниці поверхні металу.

На швидкість корозії впливають сім факторів.

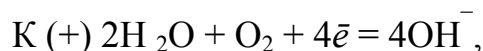
1. Чистота металу. Чим чистіший метал, тим менше на його поверхні мікрогальванічних елементів і тим повільніше йде корозія.

2. Взаємне розташування металів, які складають корозійний елемент, в ряду електрохімічних потенціалів. Чим далі в ряду електрохімічних потенціалів знаходяться один від одного метали, з яких утворюється корозійний елемент, тим швидкість корозії більша.

3. Стан поверхні металу. Гладкі поверхні корозують повільніше, ніж шорсткі, оскільки іони металу, що знаходяться на виступних частинах шорсткої поверхні, не так міцно з'єднані з основною масою металу і корозія починається на цих виступах.

4. рН середовища. Відносно рН середовища спостерігаються два випадки:

а) при корозії металів, гідроксиди яких є основами, інтенсивність корозії зменшується із збільшенням рН середовища. Це пов'язано з тим, що на катоді відбувається процес кисневої деполяризації:



при якому утворюються іони OH^- і згідно з принципом Ле-Шательє процес корозії зменшується в лужному середовищі ($pH > 7$);

б) при корозії металів, гідроксиди яких мають амфотерні властивості, інтенсивність корозії найповільніша в нейтральному середовищі, особливо збільшується в лужному ($pH = 8 - 10$) та кислому ($pH < 2$).

5. Концентрація кисню. Залежність швидкості корозії від концентрації O_2 складна. Кисень у корозійних процесах виконує дві найважливіші функції:

- деполяризатор;
- пасиватор.

Пасиватори – це речовини, які окиснюють метал на поверхні, при цьому утворюється міцна плівка оксиду металу, яка захищає його від подальшої корозії.

При зростанні концентрації кисню збільшується швидкість корозії. При подальшому збільшенні цієї концентрації поверхня металу насичується киснем і відбувається процес пасивації, при цьому швидкість корозії стає повільнішою.

6. Вологість. При атмосферній корозії зі збільшенням вологості збільшується швидкість корозії (процес деполяризації іде більш інтенсивно). При ґрунтовій – підвищення вологості спричиняє спочатку збільшення швидкості корозії, а потім зниження її, що починається в той момент, коли пори в ґрунті заповнюються водою – це перешкоджає доступу кисню до поверхні металу.

7. Газу в повітрі й домішки у воді. Газу, що викидаються промисловими підприємствами (N_xO_y , сполуки S, Cl_2 , CO_2 та ін.), прискорюють корозію металу. В непромисловій місцевості корозія проходить повільніше.

Багато домішок у природній воді прискорюють корозію металевих споруд, що знаходяться під водою, особливо шкідливі речовини, що сприяють розчиненню оксидної плівки. Ці речовини називаються **активаторами** або **стимуляторами**. Прикладом таких речовин є іони хлору (Cl^-).

15.6. Методи захисту металу від корозії

Для захисту металу від корозії застосовується багато різних методів, але немає єдиної класифікації, тому використовуємо одну з найбільш зручних, у якій всі методи поділені на чотири групи: захисні покриття; зміна складу металу; зміна складу середовища; електрохімічний захист.

15.6.1. Захисні покриття

Захисні покриття поділяють на три типи: неметалеві, металеві та хімічні.

Неметалеві покриття – це покриття, які наносяться лаком, полімерними плівками, асфальтом, гумою та ін.

Металеві покриття – це шар стійкого до корозії металу, який знаходиться на поверхні основного металу і захищає його від корозії. Способи нанесення захисного металу на поверхню основного:

- гальванопокриття (за допомогою електролізу);
- розпилення розплавленого захисного металу по поверхні основного;
- занурювання основного металу в розплавлений захисний метал;
- сукупний прокат двох металів.

Металеві покриття поділяють на два типи:

1) анодне (метал захисту більш негативний, рис. 35):

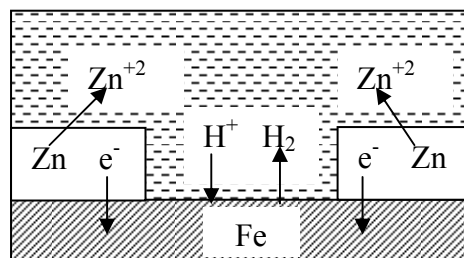
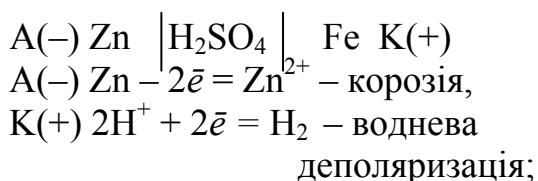


Рис. 35. Анодне покриття

2) катодне (метал захисту більш позитивний, рис. 36):

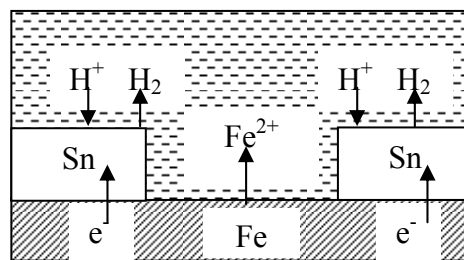
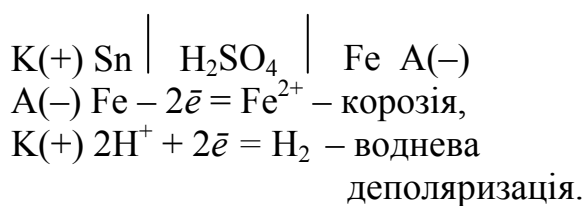


Рис. 36. Катодне покриття

Анодні покриття на відміну від катодних після появи тріщин продовжують захищати метал від корозії.

Хімічними є покриття, що утворюються на поверхні металу при обробці її різними хімічними реагентами. Це процеси: фосфатування, оксидування, борування, азотування та ін.

Наприклад, при фосфатуванні поверхню металу обробляють сумішню **мажеф** ($\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$). При взаємодії цієї суміші з поверхнею утворюється густа міцна плівка сполуки фосфору, яка надійно захищає метал від корозії.

Під час оксидування на поверхні металу також утворюється міцна плівка оксиду, яка виконує захисну функцію.

15.6.2. Зміна складу металу

Зміну складу металу з метою запобігання від корозії можна здійснювати в трьох напрямках:

- очищення металу;
- антикорозійні добавки, наприклад, індій додають у невеликій кількості в сплави кольорових металів. При цьому підвищується корозійна стійкість металу; талій у сплавах оберігає метал від корозії в кислому середовищі;
- створення сплавів, стійких до корозії (нержавіюча сталь – 12 % Cr, 8 % Ni).

15.6.3. Зміна складу середовища

До змін середовища відносять:

- видалення з розчинів шкідливих домішок;
- регулювання рН;
- використання інгібіторів корозії.

Інгібітори – це речовини, що уповільнюють швидкість корозії.

Анодні інгібітори – це речовини, що пасивують анод (створюють оксидні плівки на аноді).

Катодні інгібітори – це сполуки, що адсорбуються на поверхні катода й уповільнюють процес деполяризації.

Екрануючі інгібітори – це такі, що збираються навколо поверхні металу й уповільнюють процеси на електродах.

Леткі інгібітори використовуються для перевезення металевих конструкцій, ними заповнюється простір контейнера, і корозія металу йде повільніше.

15.6.4. Електрохімічний захист

Існують **протекторний і катодний** електрохімічні захисти, які застосовуються тільки в середовищах, що проводять електричний струм.

Протекторний захист

До металоконструкції на певній відстані приєднують пластину більш активного металу (Zn, Mg) (рис. 37). При цьому утворюється гальванічний елемент, схема якого має вигляд:

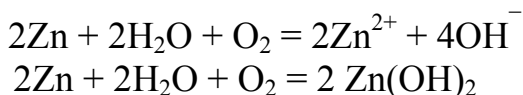
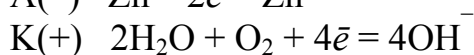
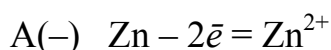
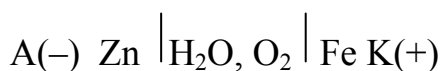
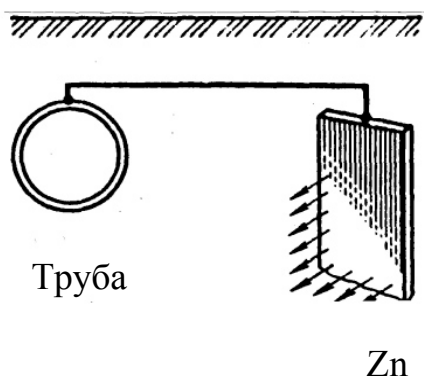
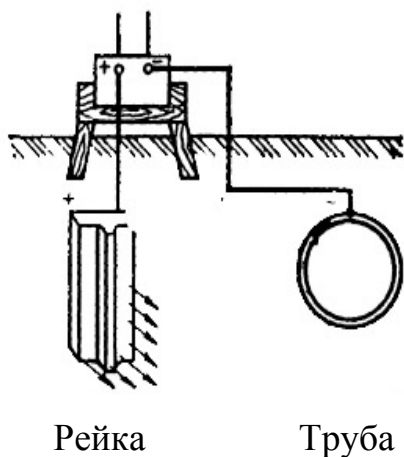


Рис. 37. Схема протекторного захисту

Розчиняється більш активний метал – протектор, а на поверхні основного відбувається процес деполаризації. Термін роботи протектора в ґрунті близько 10 років. Радіус дії протекторного захисту до 50 м.

Катодний захист



Для нього використовуються джерела постійного струму. Постійний струм підводять до металевої конструкції (труби) так, щоб вона була катодом, до анода приєднується рейка (рис. 38). Відбувається процес електролізу з розчинним анодом. Руїнується металобрухт, але конструкція не страждає від корозії. Радіус катодного захисту до 2 км.

Рис. 38. Схема катодного захисту

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Як протікає корозія мангану, що знаходиться у контакті з міддю у кислому середовищі (HCl)? Складіть рівняння анодного та катодного процесів. Дайте схему утвореного при цьому гальванічного елемента.

Розв'язання. За величиною стандартного електродного потенціалу $\Phi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ В}$, $\Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$ знаходимо, що в утвореній гальванічній парі манган буде анодом, а мідь – катодом.

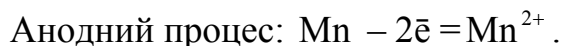
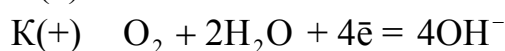
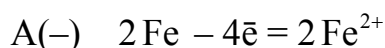


Схема гальванічного елемента:

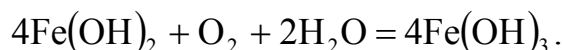


Приклад 2. Визначте, які корозійні процеси протікають у нейтральному середовищі при ушкодженні срібного покриття, нанесеного на залізо.

Розв'язання. У місці ушкодження срібного покриття утворюється гальванічна пара срібло – залізо, у якій анодом буде залізо ($\Phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), а катодом – срібло ($\Phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$). При цьому на аноді розчиняється залізо, а на катоді відновлюється кисень:



Утворений нерозчинений гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ згодом окиснюється до $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Приклад 3. При порушенні поверхневого шару мідного покриття на цинку протікає корозія внаслідок роботи гальванопари



За 35 с роботи гальванопари на катоді виділилося 0,07 л водню (н. у.). Скільки грамів цинку розчинилося за цей час і яку силу струму дає ця гальванопара?

Розв'язання. Максимальна сила струму, яку може дати гальванічний елемент, визначається співвідношенням:

$$I = m F / M_{\text{ек}},$$

де I – сила струму; m – маса розчиненого за секунду металу на аноді або речовини, що виділилася на катоді, г; F – стала Фарадея, Кл/моль; $M_{\text{ек}}$ – молярна маса еквівалента металу, з якого виготовлено анод, або молярна маса еквівалента елемента, що виділився на катоді, г/моль.

За секунду на катоді виділяється $0,07 : 35 = 0,002$ л водню.

Відомо, що

$$\frac{m}{M_{\text{ек}}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{ек}(\text{H}_2)}},$$

де V_{H_2} – об'єм водню, що виділився за секунду на катоді, л; $V_{\text{ек}(\text{H}_2)}$ – молярний об'єм еквівалента водню, л/моль.

Гальванічний елемент дає струм

$$I = 0,002 \cdot 96500 / 11,2 = 17,2 \text{ А.}$$

Молярна маса еквівалента цинку дорівнює 32,7 г/моль. Визначаємо, скільки цинку розчинилося за 35 с роботи гальванопари

$$m(\text{Zn}) = \frac{32,7 \cdot 17,2 \cdot 35}{96500} = 0,204 \text{ г.}$$

Питання для самоперевірки

1. У чому суть хімічної та електрохімічної корозії металів?
2. Що таке воднева і киснева деполяризації?
3. Які фактори впливають на швидкість корозії?
4. Для яких металів може становити небезпеку лужне середовище?
5. Як здійснюється захист металів від корозії? Наведіть приклади електрохімічного захисту від корозії металів у промисловості.
6. Чим відрізняються анодні та катодні металеві покриття? Які процеси відбуваються при порушенні цих покриттів у кислому середовищі?

Контрольні завдання

15.1. Як відбувається атмосферна корозія лудженого й оцинкованого заліза при порушенні покриття? Складіть рівняння катодного та анодного процесів.

15.2. Мідь не витискує водень із розведених кислот. Чому? Однак, якщо до мідної пластинки, зануреної у розчин кислоти, доторкнутися цинковою, на міді почнеться бурхливе виділення водню. Поясніть це явище, склавши рівняння

анодного й катодного процесів. Напишіть рівняння хімічної реакції, що протікає при цьому.

15.3. Залізний виріб покрили нікелем. Яке це покриття – анодне чи катодне? Чому? Складіть електродні рівняння анодного та катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі й у хлоридній кислоті. Які продукти корозії утворюються у першому і другому випадках?

15.4 Складіть електронні рівняння анодного й катодного процесів з кисневою та водневою деполяризацією при корозії пари металів магній-нікель. Які продукти корозії утворюються у першому і другому випадках?

15.5. Чому хімічно чисте залізо більш стійке до корозії, ніж технічне? Складіть електронні рівняння анодного й катодного процесів, які проходять при корозії технічного заліза у вологому повітрі й у кислому середовищі.

15.6. Залізний виріб покрили кадмієм. Яке це покриття – анодне чи катодне? Чому? Складіть електронні рівняння анодного й катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі й хлоридній кислоті. Які продукти корозії утворюються в кожному випадку?

Вивчення матеріалу дозволить студентам мати чітке уявлення про процеси хімічної і електрохімічної корозії та використовувати ці знання у виборі методів захисту металів від корозії.

16. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Розглянуто фізичні та хімічні властивості металів; форми знаходження металів у природі; способи отримання; хімічні властивості оксидів і гідроксидів металів.

16.1. Метали

Характерною ознакою металів є здатність їх атомів утворювати позитивні іони, і тому з елементами, що мають високу електронегативність, вони утворюють солі.

Метали складають 75 % від усіх відомих хімічних елементів. Метали утворюють різноманітні хімічні сполуки. Більшість неорганічних сполук – це сполуки металів.

З металів починаються всі періоди (окрім першого). Чим вищий номер періоду, тим більше у ньому металів. Класифікація відбувається за групами періодичної системи: лужні метали, лужноземельні й т. п.

У промисловості зберігся розподіл на чорні й кольорові метали. До **чорних** металів належать залізо та його сплави і метали, які застосовуються, головним чином, у цих сплавах (Mn, Cr); до **кольорових** – мідь і її сплави, платина, золото, титанові метали та ін.

Рідкісні – це ті, які мало поширені у природі (побічна підгрупа III групи, лантаніди та ін.).

16.2. Фізичні властивості металів

У вузлах кристалічної ґратки металів розташовані позитивні іони, а між ними знаходяться вільні електрони, які переміщуються в усьому об'ємі металу. Металевий зв'язок, що виявляється при усупільненні зовнішніх електронів, є одним з видів хімічного зв'язку. Він відрізняється від ковалентного тим, що в нього усупільнюються електрони всіх атомів металу, а у ковалентного – лише двох сусідніх. Характерні властивості металів (електро- і теплопровідність, термоелектронна емісія, пластичність та ін.) обумовлені присутністю в їх ґратках вільних рухливих електронів.

Вільні електрони при накладанні електричного поля отримують направлений рух. Тому метали мають високу **електропровідність**. З підвищенням температури електропровідність металів зменшується, тому що посилюється коливальний рух іонів у вузлах кристалічної ґратки, який заважає направленому руху електронів. При температурах, близьких до абсолютного нуля, у багатьох металів спостерігається надпровідність. Найбільшу електропровідність мають срібло, мідь.

У металів спостерігається **фотоелектричний ефект**. Гладка поверхня металів віддзеркалює падаючі промені світла, тому метали мають металевий

блиск. Для металів характерна висока теплопровідність, що, як і електропровідність, зумовлена присутністю вільних електронів.

Густина металів коливається в дуже широких межах (від 0,53 г/см³ у літію до 22,5 г/см³ в осмію).

До легких належать лужні й лужноземельні метали, крім того, берилій, алюміній, магній, скандій, ітрій та ін. До важких – усі останні. Легкі метали мають густину < 5 г/см³, важкі – > 5 г/см³.

Характерна властивість металів – **пластичність**. Під пластичністю розуміють здатність тіл під впливом зовнішніх сил підпадати під деформацію, яка залишається після припинення дії. Пластичність металів зумовлена тим, що під впливом зовнішніх сил шари іонів, які утворюють кристалічні ґратки, зсовуються один відносно одного без розриву зв'язку.

Найбільш твердими є метали групи хрому, найменш твердими – калій, рубідій, цезій.

Тугоплавкі метали: $t_{\text{пл}} \geq 1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$; легкоплавкі метали: $t_{\text{пл}} \leq 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$:
 $t_{\text{пл}} (\text{Hg}) = -38,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{пл}} (\text{W}) = 3360 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

16.3. Хімічні властивості металів

16.3.1. Відновна здатність

Характерною особливістю металів є їх **відновна властивість** – здатність віддавати валентні електрони і перетворюватися у позитивно заряджені іони.

Відновну здатність металів кількісно характеризують **енергією іонізації** їх атомів (I).

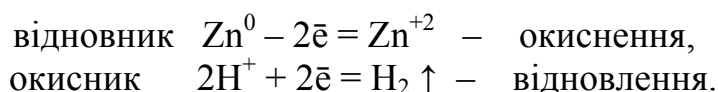
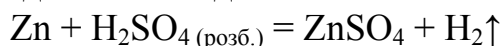


Відновна здатність у водних розчинах кількісно характеризується значенням стандартних електродних потенціалів металів.

16.3.2. Взаємодія металів з кислотами

У кислотах, аніони яких не мають окисних властивостей, у ролі окисника виступають іони H^+ . З такими кислотами реагують лише ті метали, які мають негативні значення стандартних електродних потенціалів (до водню).

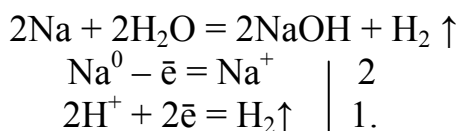
Реакція протікає з виділенням водню:



Метали, що знаходяться у ряду електрохімічних потенціалів після водню, не витісняють водень з кислот і розчиняються лише у кислотах, аніони яких виявляють окисні властивості (наприклад, у HNO_3 або у концентрованій H_2SO_4).

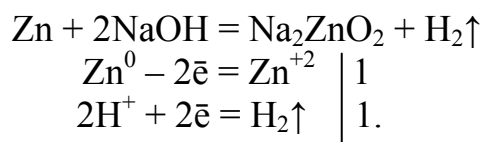
16.3.3. Взаємодія металів з водою

Вода діє на метали подібно кислотам, з яких метали витісняють водень. Але з водою реагують тільки найактивніші метали – лужні та лужноземельні:



16.3.4. Взаємодія металів з лугами

З лугами реагують метали, гідроксиди яких виявляють амфотерні властивості. З лугів ці метали витісняють водень:



16.3.5. Оксиди і гідроксиди металів

Оксиди металів виявляють основні, амфотерні або кислотні властивості залежно від активності металу і його ступеня окиснення.

Ступінь окиснення: +1;(+2) – основні оксиди;

ступінь окиснення: (+2); +3; +4 – амфотерні оксиди;

ступінь окиснення: > +5 – кислотні оксиди.

Оксиди лужних та лужноземельних металів і деякі з кислотних оксидів (CrO_3 , Mn_2O_7 та ін.) розчинні у воді.

В одного й того ж металу зі збільшенням ступеня окиснення зростають кислотні властивості оксидів і зменшуються основні:

MnO – основний;

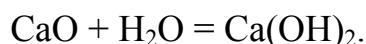
Mn_2O_3 – амфотерний з перевагою основних властивостей;

MnO_2 – амфотерний з перевагою кислотних властивостей;

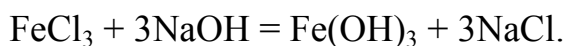
MnO_3 —————> кислотні оксиди.

Mn_2O_7 —————>

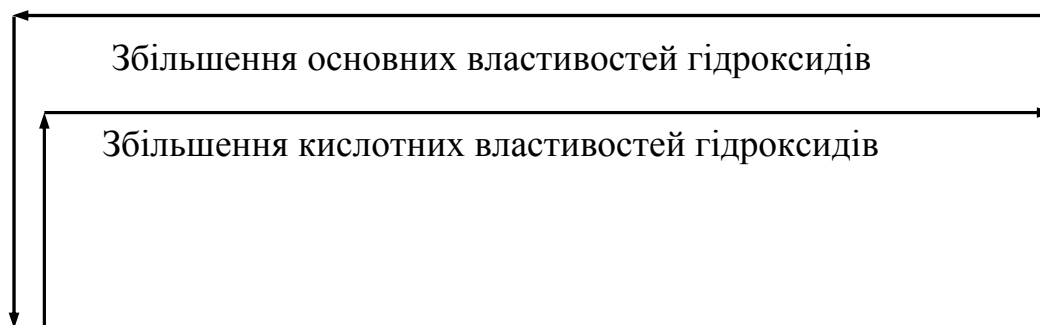
Гідроксиди лужних та лужноземельних металів можна отримати безпосередньо взаємодією оксидів з водою:



Основні гідроксиди інших металів і амфотерні гідроксиди можуть бути отримані тільки побічним (непрямим) шляхом (дією лугу на розчини солей):



Основні властивості гідроксидів залежно від положення металу в періодичній системі змінюються таким чином:



Кислотні властивості гідроксидів змінюються у зворотному порядку. Добре розчинними у воді є тільки основні гідроксиди лужних і лужноземельних металів і деякі кислоти ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HMnO_4 та ін.).

16.4. Форми знаходження металів у природі

З металів найбільш поширений у природі алюміній. Далі йдуть Fe, Ca, Na, K.

Здебільшого метали знаходяться у вигляді всіляких сполук і тільки найменш активні, такі як Au, Hg, Ag, Pt, зустрічаються у самородному стані.

Найчастіше в природі зустрічаються оксиди металів, наприклад, гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4 , куприт Cu_2O , корунд Al_2O_3 , рутил TiO_2 , піролюзит MnO_2 , каситерит SnO_2 тощо.

Часто зустрічаються сульфіди ZnS , PbS , FeS_2 та ін. (ZnS – цинкова обманка, PbS – галеніт, FeS_2 – пірит).

Ще також часто зустрічаються у природі галіти, хлориди: HCl , NaCl , MgCl_2 ; CaF_2 – кальцій флюорит, KCl – сильвін, NaCl – кам'яна сіль, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова сіль, CaCO_3 – кальцит, вапняк, мармур.

Поширені також солі кисневмісних кислот: карбонати (CaCO_3), сульфати (Na_2SO_4), силікати ($[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6]$), фосфати [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$].

Розчинні солі металів частково знаходяться у розчиненому стані у воді океанів, морів, озер, підземних джерел.

16.5. Отримання металів

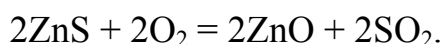
Руди майже завжди бувають забруднені так званою пустою породою. Тому металеві руди часто підлягають очищенню від пустої породи або збагаченню.

Для збагачення металевих руд застосовують різні методи: механічні, електромагнітні, фізико-хімічні.

До кінця XIX ст. металургія розвивалася майже виключно на основі пірометалургійних переробок, тобто процесів відновлення, що протікають при високих температурах.

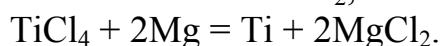
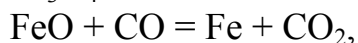
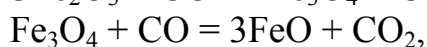
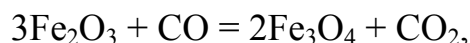
Пірометалургійні процеси підрозділяються на випал, плавку, дистиляцію (сублімацію).

Випал проводиться при температурах, недостатніх для плавлення рудної сировини. Найчастіше проводять окисний випал – взаємодія сировини з киснем повітря. Прикладом є випал мідних, цинкових і свинцевих концентратів для виведення сірки у вигляді SO_2 і перетворення сульфідних мінералів у оксиди:



Плавка здійснюється при температурі, достатній для розплавлення всієї сировини або її частини.

Основними відновними плавками є доменний процес, а також свинцева, олов'яна та інші плавки, у яких відбуваються процеси відновлення металів з їх оксидів та інших сполук. Відновниками служать вуглець (карботермія) або активні метали (металотермія) Al, Mg та ін.:



Дистиляція – випал або плавка, при яких метали або їх сполуки випаровуються, а потім концентруються з газів у вигляді рідини або кристалів. Цей спосіб застосовують для витягання Hg, Cd, As та деяких інших корисних елементів.

Гідрометалургія – видобування металів з руд, концентратів і відходів різних виробництв у вигляді їх сполук з водними розчинами хімічних реагентів з подальшим виділенням металів з розчинів. Ця галузь металургії отримала розвиток на межі XIX – XX ст. Відновлення металів у водних розчинах проводять або більш активними металами, або шляхом виділення їх на катод при електролізі.

Процеси катодного відновлення металів з розчинів або розплавів називаються **електрометалургією**. Електролізом водних розчинів можуть бути отримані лише порівняно малоактивні метали. Активними ж є лужні, лужноземельні; алюміній отримують виключно електролізом розплавлених солей.

Питання для самоперевірки

1. Як змінюються металеві властивості елементів у періодах, групах і підгрупах? Як залежить активність металу від його положення в періодичній системі та значень потенціалів іонізації?
2. Основні методи отримання металів.
3. Які метали взаємодіють з водою, а які з лугами? Наведіть приклади реакцій.
4. Які продукти відновлення HNO_3 утворюються при взаємодії концентрованої кислоти з активними металами?
5. У яких формах частіше зустрічаються метали у природі?
6. Як змінюються основні та кислотні властивості гідроксидів у періодах і групах періодичної системи?

Контрольні завдання

16.1. Складіть електронні та молекулярні рівняння реакцій взаємодії: а) кальцію з водою; б) магнію з нітратною кислотою, враховуючи максимальне відновлення останньої.

16.2. Який ступінь окиснення виявляють мідь, срібло та золото у сполуках? Який ступінь окиснення більш характерний для кожного з них? Іодид калію відновлює іони міді (+2) у сполуках міді зі ступенем окиснення +1. Складіть електронні та молекулярні рівняння реакцій взаємодії KI з сульфатом міді.

16.3. Складіть рівняння реакцій, які треба провести для здійснення таких перетворень: $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{CrCl}_3$. Рівняння окисно-відновних реакцій напишіть на основі електронних рівнянь.

16.4. Як змінюється ступінь окиснення мангану при відновленні KMnO_4 у кислому, нейтральному і луговому середовищах? Складіть електронні та молекулярні рівняння реакцій взаємодії KMnO_4 з KNO_2 у нейтральному середовищі.

16.5. Які з перелічених металів можуть бути використані для отримання водню з хлоридної кислоти: Cu, Al, Fe, Mg, Hg? Який з них при однаковій масі витісняє найбільшу кількість водню?

16.6. Назвіть важливіші способи отримання металів з руд.

Вивчення матеріалу допоможе студенту зрозуміти закономірність фізичних і хімічних властивостей металів, залежність відносно їх розташування у періодичній системі Д.І. Менделєєва, розчинність металів у кислотах, воді, властивості оксидів і гідроксидів металів.

17. ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

Стисло розглянуто фізичні й хімічні властивості основних елементів головних та побічних підгруп усіх груп періодичної системи Д.І. Менделєєва; форми знаходження їх у природі; способи отримання; фізичні та хімічні властивості їх оксидів, гідроксидів та солей.

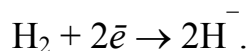
17.1. Елементи першої групи

Головну підгрупу першої групи періодичної системи складають s-елементи: Гідроген і лужні метали. Побічну – метали підгрупи міді (d-елементи).

17.1.1. Гідроген

Положення Гідрогену у періодичній системі Д.І. Менделєєва

Гідроген відносять як до першої, так і до сьомої групи періодичної системи. Електронна формула Гідрогену – $1s^1$, тобто на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться 1s-електрон. Гідроген схильний віддавати цей електрон, як і лужні метали, тому він виявляє "відновні" властивості, отже, його можна віднести до першої групи. Але до повністю заповненого зовнішнього рівня Гідрогену не вистачає одного електрона, тому він може приймати цей електрон і перетворюватися в однозарядний негативний іон:



Це зближує Гідроген з галогенами. Крім того, при відновленні водню утворюються солетворні речовини – гідриди, схожі за властивостями на галогеніди. Тому Гідроген вміщують також у сьому групу.

Атоми Гідрогену існують у вигляді трьох нуклідів: Протію ^1H , Дейтерію ^2H (Д) і Тритію ^3H (Т).

Протій і Дейтерій – стабільні нукліди. Нормальний ізотопний склад природних сполук Гідрогену відповідає співвідношенню Д : Н = 1 : 6800 (за числом атомів). Тритій – бета-радіоактивний елемент з періодом напіврозпаду 12,26 року.

Гідроген широко розповсюджений у природі, входить до складу води, нафти, різних органічних речовин. У вільному стані Гідроген у вигляді водню (H_2) знаходиться у природних і вулканічних газах, високих шарах атмосфери. У космосі Гідроген являє собою найрозповсюдженіший елемент.

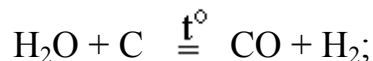
Водень – безкольоровий газ без запаху і смаку, найлегший з усіх газів, має низькі температури кипіння ($-252,6$ °С) і плавлення ($-259,1$ °С). Слабо

розчиняється у воді й органічних розчинниках. При дуже високому тиску H_2 переходить у металевий стан.

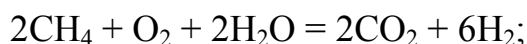
Отримання водню

У промисловості водень отримують:

– з коксового газу дією розжареного вугілля на водяну пару:

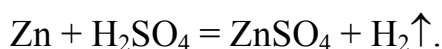


– з природного газу:



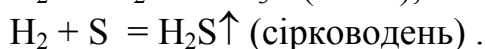
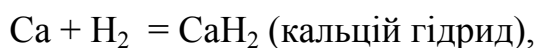
– розкладанням води електричним струмом.

У лабораторії його отримують дією розбавлених кислот на цинк:

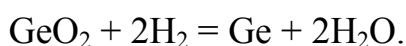


Хімічні властивості водню

При звичайних умовах водень малоактивний. При високих температурах взаємодіє з лужними металами і неметалами:



Водень виявляє відновні властивості, при високих температурах відновлює багато оксидів, наприклад:

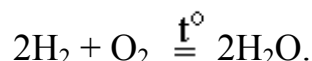


Особливо активний водень під час виділення, оскільки в цей момент він складається з окремих атомів – **атомарний** водень (атомарно-водневе зварювання приблизно при 4000°C).

Водень застосовують для синтезу аміаку, хлоридної кислоти, моторного палива, для гідрогенізації жирів, при отриманні деяких металів тощо.

Кисневі сполуки Гідрогену

Суміш двох об'ємів водню з одним об'ємом кисню називається **гримучим газом**, тому що ця суміш вибухає при попаданні іскри або вогню:



У присутності каталізатора (подрібненої платини) гримучий газ перетворюється у воду без вибуху.

Основною сполукою Гідрогену є вода. Вода належить до числа найбільш поширених у природі речовин. Вона вкриває близько 4/5 площі земної поверхні

й відіграє важливу роль у природі, життєдіяльності рослин, тварин і людини. Виключна роль води в природі та техніці обумовлена її властивостями.

Вода – термодинамічно стійка сполука. Константа дисоціації водяної пари на водень та кисень дуже мала:



Константа дисоціації наближається до одиниці лише при температурі вище 4000 К. Температура кипіння води 100 °С, плавлення льоду – 0 °С, а густина при 20 °С – 0,998 г/см³. Властивості води досить відмінні від властивостей її аналогів (H₂S, H₂Se, H₂Te). Вода за звичайних умов – це рідина, тоді як її аналоги – гази. Температура кристалізації та випаровування води значно вища, ніж водневих сполук елементів VI групи. Максимальну густину вода має при t = 4 °С, що також незвичайно. На відміну від інших речовин густина води при кристалізації не зростає, а зменшується. При T = 298 К діелектрична стала води дорівнює 78,5 (порівняйте, для H₂S діелектрична стала менше 10).

Вода – добрий розчинник полярних рідин та сполук з іонними зв'язками. Незвичайні властивості води обумовлені полярним характером її молекули, наявністю неподілених пар електронів у атома Оксигену та утворенням водневого зв'язку.

Молекула води має кутову будову. Довжина зв'язку О – Н складає 0,096 нм, а кут між зв'язками – 104,5°. Зв'язок О – Н має полярний характер, молекула води також полярна, тому вона добре розчиняє полярну рідину і сполуки з іонними зв'язками. Наявність неподілених пар електронів в Оксигену і зміщення поділених електронних пар від атомів Гідрогену до атому Оксигену обумовлює утворення водневих зв'язків між ними.

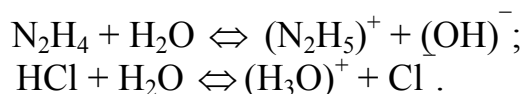
Водневі зв'язки сприяють асоціації молекул води в рідкому стані й деяким аномальним властивостям її, тобто високій температурі плавлення льоду і пароутворення, великій діелектричній сталій, максимальній густині при t = 4 °С, а також особливій структурі льоду.

У кристалах льоду молекула води утворює чотири водневі зв'язки з іншими молекулами води, що вибудовує тетраедричну кристалічну структуру льоду, і тому він має відносно невелику густину. При плавленні льоду структура його частково порушується, молекули води зближуються і густина зростає. Максимального значення (1 г/см³) вона досягає при температурі 4 °С. При подальшому нагріванні посилюється рух молекул води й густина її знижується.

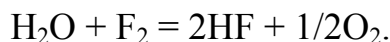
В рідкому стані молекули води асоційовані, тобто з'єднані в надмолекулярні комплекси, які містять багато молекул – **асоціативів**. Наявність їх підвищує температуру кристалізації та випаровування, а також діелектричну сталу. При підвищенні температури зростає доля вільних молекул води. При випаровуванні асоціативи руйнуються і водяна пара при невеликому тиску складається з вільних молекул H₂O.

Хімічні властивості води

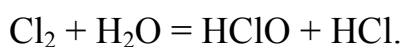
Вода – амфотерна сполука, вона може виявляти властивості як кислоти, так і основи, наприклад:



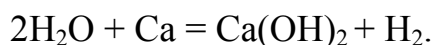
Вода може бути як окисником, так і відновником. Сильні окисники окиснюють її з виділенням кисню:



При взаємодії води з хлором утворюються кислоти HCl і HClO:



Сильні відновники відновлюють воду з виділенням водню, наприклад:



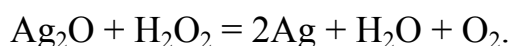
При підвищеній температурі водяна пара взаємодіє з карбон (II) оксидом, метаном тощо. Вода взаємодіє з аніонами слабких кислот і катіонами слабких основ (гідроліз). Вона може бути каталізатором багатьох реакцій. У воді добре розчиняються полярні й дисоціюючі на іони сполуки, які утворюють з водою водневі зв'язки (SO₂, NH₃, C₂H₅OH та ін.). Розчинність у воді малополярних речовин низька.

Важливе значення має також пероксид H₂O₂ (H-O-O-H), який являє собою безкольорову в'язку рідину, що змішується з водою в будь-яких співвідношеннях, має властивості слабкої кислоти.

Водень пероксид – сполука нестійка й розкладається навіть на холоді; в розбавлених водних розчинах вона більш стійка, але під впливом каталізаторів (MnO₂, лугів та ін.) швидко розкладається на воду й атомарний кисень:



Завдяки цьому пероксид є сильним окисником і застосовується для відбілювання шовку й хутра, реставрації картин, дезінфекції ран. У деяких реакціях водень пероксид може відігравати роль відновника:



Водень пероксид отримують електролізом сульфатної кислоти і випускають у продаж у вигляді 3%-ного водного розчину (останній називається **пергідроль**).

17.1.2. Лужні метали

Електронні формули і ступені окиснення

Li	[He] 2s ¹	Rb	[Kr] 5s ¹ ;
Na	[Ne] 3s ¹	Cs	[Xe] 6s ¹ ;
K	[Ar] 4s ¹	Fr	[Rn] 7s ¹ .

На зовнішньому енергетичному рівні всіх металів цієї підгрупи знаходиться один електрон, який вони легко віддають (ступінь окиснення + 1), тобто мають низьку енергію іонізації, яка зменшується в підгрупі зверху донизу. Послаблення зв'язку електрона з ядром зумовлено зростанням радіусів атомів і екрануванням позитивно заряджених ядер електронами внутрішніх шарів. Тому лужні метали легко утворюють катіони, електронна оболонка яких відповідає оболонці інертних газів.

Усі ці елементи – активні метали, вони дуже сильні відновники, їх стандартні електродні потенціали мають великі негативні значення. У ряду Li – Fr металеві властивості посилюються. Отже, найактивнішим з лужних металів є францій. Зв'язок у більшості сполук лужних металів близький до іонного. У розплавленому стані вони іонізовані й здатні проводити електричний струм.

Розповсюдження та природні сполуки

Лужні метали Na та K належать до поширених елементів (їх вміст у земній корі становить по 2,5 %), решта лужних металів є менш поширеними. Li, Rb і Cs вважаються рідкісними елементами. Fr належить до штучно отриманих елементів.

Лужні метали фарбують безкольорове полум'я пальника у певний колір (літій – у кармінно-червоний, натрій – у жовтий, калій – у фіолетовий).

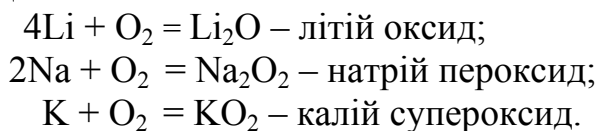
У природі лужні метали знаходяться тільки у вигляді сполук в мінералах: NaCl – кам'яна сіль; Na₂SO₄·10H₂O – глауберова сіль; KCl·NaCl – сильвініт; KCl·MgCl₂·6H₂O – карналіт; KCl – сильвін; LiAlSi₂O₆ – сподумен; Cs₂Al₂Si₄O₁₂·H₂O – полуцит. Rb – супутник калію і натрію.

Отримання металів

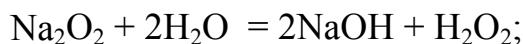
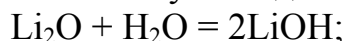
Li і Na отримують електролізом розплавлених солей, K – дією металевого натрію на розплав

**Хімічні властивості металів та їх сполук**

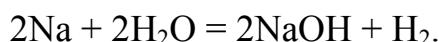
Лужні метали, з'єднуючись з киснем повітря, утворюють оксиди, пероксиди або супероксиди:



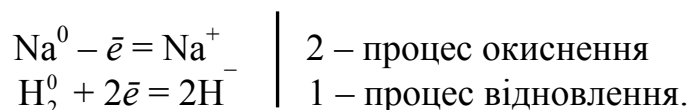
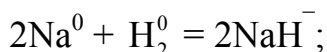
При взаємодії цих кисневих сполук з водою утворюються луѓи:



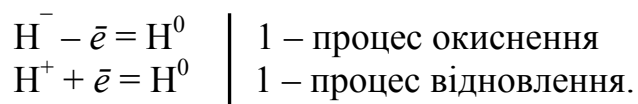
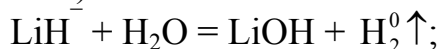
Луѓи утворюються також при взаємодії лужних металів з водою, так, реакція рубідію та цезію з водою протікає з вибухом, калію – зі спалахом утвореного водню, а натрію й літію – без спалаху, наприклад:



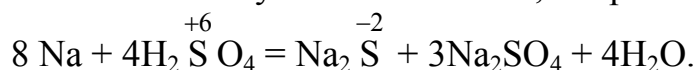
Лужні метали з'єднуються з воднем, утворюючи гідриди:



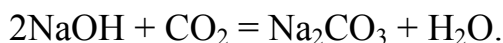
При взаємодії гідридів з водою утворюється водень. Ця властивість гідридів використовується для отримання водню (наприклад, у рятувальних поясах, де застосовується LiH):



З кислотами лужні метали взаємодіють дуже активно, відновлюючи їх центральний атом до найнижчого ступеню окиснення, наприклад:



Луѓи як у твердому стані, так і у водних розчинах взаємодіють з оксидами кислотного характеру (CO_2 , SO_2), утворюючи відповідні солі:



Водні розчини лугів взаємодіють з галогенами, при цьому утворюються солі двох кислот, наприклад:

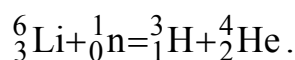


NaOCl – натрій гіпохлорит; NaCl – натрій хлорид.

Майже всі солі лужних металів добре розчинні у воді. Меншою розчинністю, порівняно з іншими металами цієї групи, відрізняється літій у вигляді карбонатів і фосфатів.

Застосування металів та їх сполук

Літій входить до складу деяких сплавів з Mg і Al для поліпшення міцності та корозійної стійкості. Він використовується в хімічних джерелах струму, в термоядерних реакціях для отримання тритію:



Натрій використовують при синтезах органічних сполук, а сплав Na з K – як теплоносій у ядерних реакторах. Рубідій і цезій застосовують у фотоелементах.

Широке використання знаходять солі лужних металів: сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 , їдкий натр NaOH , хлористий натрій NaCl , питна сода NaHCO_3 . Більше 90 % добутих сполук калію йдуть на виробництво мінеральних добрив. Як калійні добрива використовують природні мінерали Калію, наприклад сильвініт $\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$, а також солі, які отримують при переробці мінеральної сировини.

17.1.3. Метали підгрупи Купруму

Підгрупу Купруму складають елементи Купрум (Cu), Аргентум (Ag) і Аурум (Au).

Електронні формули елементів	Характерні ступені окиснення
Cu $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$	+2, +1, (+3);
Ag $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$	+1, (+2, +3);
Au $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$	+1, +3.

У скобках наведені нестійкі ступені окиснення Купруму та Аргентуму.

На зовнішньому енергетичному рівні у цих металів знаходиться по одному s-електрону. Але у хімічному зв'язку можуть брати участь і d-електрони передзовнішнього рівня. Тому всі ці елементи виявляють у сполуках не одну, а декілька ступенів окиснення.

Знаходження у природі

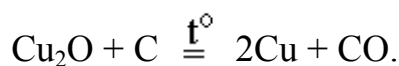
Найважливіші мінерали Купруму: CuFeS_2 – мідний колчедан, Cu_2S – мідний блиск, Cu_2O – куприт, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – малахіт.

Найважливіша сполука Аргентуму Ag_2S знаходиться у вигляді домішок у мідних, свинцевих та інших рудах.

Мідь і срібло у самородному стані зустрічаються іноді, а золото – майже завжди.

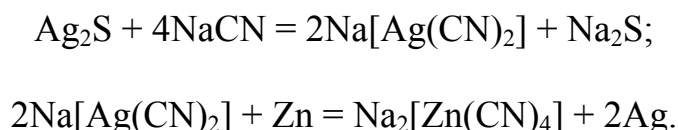
Отримання металів

Мідь з окисних руд отримують шляхом відновлення оксидів вугіллям:

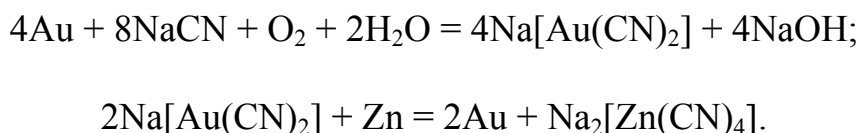


Сульфідні руди міді піддають спочатку окисному випалу для виділення сірки у вигляді SO_2 , а потім відновлюють оксиди Купруму. Очищають чорнувату мідь шляхом електролізу з розчинним анодом.

Одним з методів отримання срібла є обробка подрібненої руди розчином натрій ціаніду з подальшим осадженням срібла цинком:



На аналогічних реакціях засновано також видобування золота з руд:

**Активність металів, стійкість на повітрі**

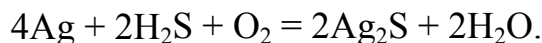
Метали побічної підгрупи за хімічними властивостями різко відрізняються від лужних металів.

Так, Cu , Ag , Au – це малоактивні метали, які не витісняють Гідроген з кислот, а розчиняються тільки у кислотах-окисниках та їх сумішах.

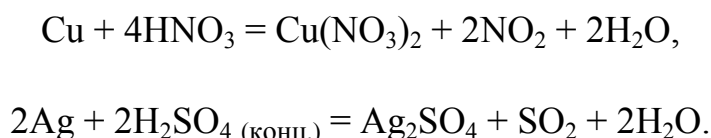
У сухому повітрі мідь практично стійка, а у вологому – вкривається зеленим нальотом купрум (II) гідроксокарбонату:



Срібло стійке до корозії. Під дією H_2S , що знаходиться у повітрі, срібло чорніє – утворюється плівка Ag_2S за реакцією:



Мідь та срібло розчиняються у нітратній і концентрованій сульфатній кислотах:

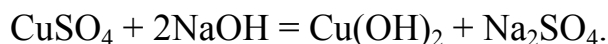


Золото цілком стійке до корозії. В окремих кислотах воно не розчиняється (виняток становить селенова кислота H_2SeO_4), а розчиняється у «царській водці» за реакцією:

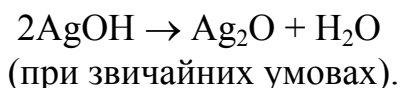
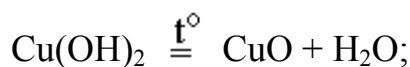


Оксиди, гідроксиди, солі

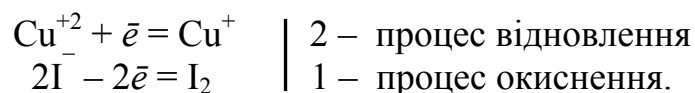
Оксиди металів підгрупи Купруму не взаємодіють з водою. Тому відповідні основи можна отримати лише дією лугів на солі металів:



Основи цих металів важкорозчинні у воді. У той час як гідроксиди лужних металів не розкладаються на воду і метал навіть при температурах кипіння (вище 1300 °С), гідроксиди Cu, Ag, Au – нестійкі до нагрівання й розпадаються на оксид і воду навіть у водному розчині:

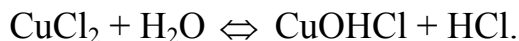


Іони Купруму й Ауруму можуть мати змінний ступінь окиснення, тому Cu^{+1} і Au^{+1} іноді виявляють відновні властивості, а Cu^{+2} і Au^{+3} – окисні:



Розчинність солей

При гідролізі солей лужних металів середовище стає лужним (сіль сильної основи). При гідролізі солей металів підгрупи Купруму утворюються основні солі й середовище стає кислим (солі слабкої основи):



Взагалі, всі сполуки Au важкорозчинні у воді й лише його комплексні сполуки можуть існувати у водних розчинах. З усіх цих металів із звичайних солей важкорозчинні у воді карбонати, фосфати, сульфіді. Для Cu добре розчинні нітрати, сульфати, хлориди; для Ag – лише нітрати.

Елементи підгрупи Cu схильні до утворення комплексних сполук з речовинами, які вміщують Нітроген, Сульфур, Оксиген.

Застосування металів

Велика кількість міді йде на виготовлення електричного проводу, кабелю, а також на виробництво сплавів: бронзи (CuSn), латуні (CuZn), мельхіору

(CuNi) та ін. Срібло використовується як гальванічне покриття, золото – як еквівалент вартості в ювелірній справі, у радіотехніці й т. п.

Із сполук металів використовуються аргентум галогеніди як світлочутливі матеріали, оксиди й хлориди Ag та Cu – в джерелах струму, купрум оксид – для фарбування скла та емалі, мідний купорос – для боротьби зі шкідниками.

Питання для самоперевірки

1. Які сполуки Натрію і Калію найбільш розповсюджені в природі?
2. Чому елементи I групи головної підгрупи носять назву лужних металів?
3. У вигляді яких іонів може входити Гідроген до складу хімічних сполук?
4. За допомогою яких способів можна одержати водень?
5. Як можна одержати натрій та калій оксиди?
6. Чому срібло за тривалого зберігання на повітрі тьмяніє?

Контрольні завдання

17.1.1. Скільки літрів водню необхідно для повного відновлення 1 г купрум (II) оксиду?

17.1.2. Як можна отримати із натрій гідроксиду натрій сульфат трьома способами? Складіть рівняння реакцій.

17.1.3. Як можна одержати гідриди лужних металів? Наведіть рівняння.

17.1.4. Зробіть розрахунок маси 100 см³ металевого літію.

17.1.5. Який метал з елементів першої групи вміщує найбільше атомів у 1 см³ об'єму?

17.1.6. Як можна перетворити питну соду в натрій карбонат, не використовуючи нагрівання?

17.2. Елементи другої групи

17.2.1. Загальна характеристика елементів

Елементи цієї групи діляться на дві підгрупи – головну та побічну. До **головної** підгрупи належать s-елементи: Берилій (Be), Магній (Mg), Кальцій (Ca), Стронцій (Sr), Барій (Ba) та Радій (Ra). Кальцій і його аналоги (підгрупа Кальцію) називають ще **лужноземельними металами**, оскільки їх оксиди (землі) утворюють з водою луги. Всі ці елементи, окрім Берилію, мають яскраво виражені металеві властивості, причому активність металів зростає від Be до Ra, про що свідчить зменшення енергії іонізації по групі. У вільному стані це сріблясто-білі речовини, більш тверді ніж лужні метали з досить високими температурами плавлення. За густиною вони, окрім Ra, належать до легких металів.

На зовнішньому електронному рівні елементи цієї підгрупи мають по два s-електрони, а на передзовнішньому – у Берилію знаходяться два електрони, а у решти елементів – по вісім. Обидва електрони зовнішнього рівня досить легко відщеплюються від атома і тому характерний ступінь окиснення для елементів другої групи буде +2. За хімічною активністю вони дещо поступаються лужним металам (за виключенням Be та Mg). Берилій досить помітно відрізняється за властивостями від інших елементів цієї підгрупи за рахунок того, що має лише два енергетичних рівні та внаслідок цього – слабкоекрановане ядро. Він утворює сполуки переважно з ковалентними зв'язками, а Магній – ще й з іонними.

Берилій за властивостями наближається до Алюмінію, а Магній виявляє подібність з елементами побічної підгрупи, особливо з Цинком.

До побічної підгрупи належать d-елементи підгрупи Цинку: Цинк (Zn), Кадмій (Cd) і Меркурій (Hg). Це метали, які мають по два електрони на зовнішньому рівні та вісімнадцять – на передзовнішньому. Відновні властивості елементів цієї підгрупи слабкіші, ніж елементів головної. Це обумовлюється меншими радіусами атомів і відповідно більш високими енергіями іонізації. В атомів Zn, Cd, Hg d-підрівень передзовнішнього рівня повністю заповнений і стабільний, тому ці елементи в сполуках виявляють ступінь окиснення лише +2, Меркурій також утворює сполуки, але зі ступенем окиснення +1.

Характерною особливістю елементів підгрупи Цинку є їх схильність до комплексоутворення.

17.2.2. Елементи головної підгрупи

Природні сполуки

Найважливіший мінерал, який містить Берилій, – берил $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$. Магній зустрічається у природі, головним чином, у вигляді мінералів: доломіту $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, магнезиту MgCO_3 і карналіту $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Сполуки Магнію містяться також у морській воді.

Кальцій зустрічається у природі у вигляді CaCO_3 – вапно, крейда, мармур; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гіпс; CaSO_4 – ангідрит; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ входить до складу фосфоритів і апатитів. Барій у вигляді важкого шпату – BaSO_4 . Стронцій – SrCO_3 , SrSO_4 . Радій дуже розсіяний у природі, усі його ізотопи радіоактивні.

Отримання металів

Берилій отримують електролізом суміші розплавлених хлоридів берилію та натрію. Магній – електролізом зневодненого й розплавленого карналіту, кальцій – електролізом розплавленого CaCl_2 , а барій – відновленням його оксиду за допомогою алюмінію (алюмінотермія):

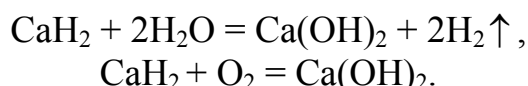


Активність металів, стійкість на повітрі

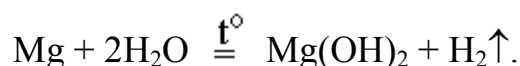
Усі метали цієї підгрупи активні метали. Вони знаходяться у *ряді електрохімічних потенціалів* металів до водню.

Берилій і магній на повітрі хімічно стійкі, тому що покриваються плівкою оксиду. Магній при нагріванні на повітрі легко запалюється. Горіння супроводжується випромінюванням світла і виділенням тепла.

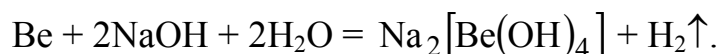
Кальцій, стронцій і барій окиснюються киснем повітря й покриваються плівкою оксиду та карбонату, легко реагують з Гідрогеном, утворюючи гідриди MeH_2 . Це кристалічні речовини, які взаємодіють з водою та окиснюються киснем:

**Взаємодія металів з водою, кислотами, лугами**

Лужноземельні метали енергійно взаємодіють з водою. Магній взаємодіє з водою повільно, а при нагріванні – досить інтенсивно:

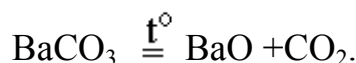


У кислотах усі ці метали легко розчиняються, у лугах – лише берилій:

**Оксиди і гідроксиди**

При окисненні s-елементи другої групи утворюють оксиди складу MeO . BeO має амфотерні властивості, решта оксидів – основні.

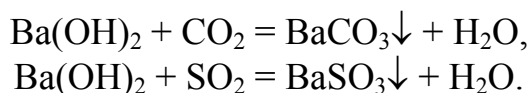
Оксиди цих металів утворюються також при термічному розкладанні солей кисневмісних кислот:



Оксиди лужноземельних металів раніше називали “землями”. При розчиненні “земель” у воді утворюються луи. Звідси й виникла назва “лужноземельні метали”. MgO , CaO , SrO , BaO розчиняються у воді з утворенням гідроксидів $\text{Me}(\text{OH})_2$. BeO у воді практично не розчиняється.

$\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерний гідроксид, решта гідроксидів – основи. Від Mg до Ba основні властивості зростають: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – слабка основа; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і $\text{Sr}(\text{OH})_2$ – середньої сили; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – близька до лугу.

Водні розчини гідроксидів лужноземельних металів енергійно взаємодіють з оксидами кислотного характеру, утворюючи відповідні солі:



При надлишку кислотного оксиду утворюються кислі солі, наприклад барій гідрокарбонат:



Розчинність солей

Добре розчинними солями розглянутих металів є нітрати, хлориди, ацетати та гідрокарбонати. Сульфати лужноземельних металів, середні карбонати й фосфати – важкорозчинні у воді.

Солі слабких кислот легко гідролізуються. Гідроліз приводить до того, що сульфідні розглянутих металів не можуть існувати при контакті з водою і навіть з вологим повітрям. Вони повністю гідролізуються за реакцією:



Застосування металів та їх сполук

Берилій найбільше застосування знаходить у сплавах – берилієвих бронзах, з яких виготовляють деталі інструментів для роботи з легкозаймистими речовинами, у вибухонебезпечних приміщеннях (не дає іскри), зокрема шахтарські молотки, прес-форми для вулканізації каучуку. Чистий берилій застосовується для виготовлення віконць у рентгенівських трубах.

BeO – вогнетривкий матеріал.

Магній використовують у виготовленні легких сплавів для авіації, автомобільній промисловості та машинобудуванні, його застосовують у освітлювальних ракетах, запалювальних снарядах (приладах). При взаємодії концентрованого розчину MgCl_2 з оксидом MgO утворюється тверда маса – «магнезіальний цемент», що використовується для отримання звуконепрохідного матеріалу ксилоліту (тирса + MgO + MgCl_2 конц.).

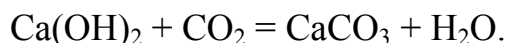
CaCO_3 , MgCO_3 – доломіт, використовується як будівельний матеріал і як флюс у доменному процесі.

Велике практичне значення мають природні сполуки магнію – азбест ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

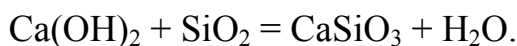
CaO – негашене вапно, отримується при випалі вапняку:



При взаємодії CaO з водою утворюється гашене вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Суміш $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з піском і водою називається **вапняковим розчином**. Застосовується у будівництві як в'язучий матеріал. На повітрі цей розчин твердіє внаслідок реакції з атмосферним вуглекислим газом:



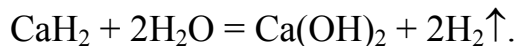
Пісок також взаємодіє з вапном:



Ця реакція протікає значно повільніше.

Будівельний гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ застосовується як в'язуча речовина.

Кальцій гідрид CaH_2 (гідроліт) використовують для отримання водню в польових умовах:



Твердість води

Твердість води обумовлена присутністю у воді багатьох катіонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} та ін. Усі катіони, окрім Ca^{2+} і Mg^{2+} , звичайно знаходяться у воді в незначних концентраціях. Тому твердість води визначають за вмістом Ca^{2+} і Mg^{2+} . Ці катіони можуть утворювати сполуки з аніонами $(\text{HCO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{Cl})^-$ і $(\text{HSiO}_3)^-$.

Тверда вода малоприсадатна для застосування в побуті та ряді технологічних процесів, тому що катіони, які містяться у цій воді, утворюють важкорозчинні осади з багатьма аніонами.

Прийнято розрізняти: твердість, що зумовлена присутністю розчинних гідрокарбонатів, – **карбонатна** (тимчасова $T_{\text{тимч}}$), а твердість, що зумовлена присутністю сульфатів та хлоридів, – **некарбонатна** (постійна $T_{\text{пост}}$). Сума тимчасової і постійної твердості називається **загальною** твердістю води ($T_{\text{заг}}$):

$$T_{\text{заг}} = T_{\text{тимч}} + T_{\text{пост}}.$$

Твердість води вимірюється кількістю **міліеквівалентів (мекв)** іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , що знаходяться в літрі води.

Приклад. У 200 л води міститься 81 г кальцій гідрокарбонату $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Обчислити $T_{\text{тимч}}$.

Розраховуємо молярну масу еквівалента кальцій гідрокарбонату:

$$m_e(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = M/2 = 162/2 = 81 \text{ г/моль}.$$

Знаходимо масу $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в 1 л води:

$$\begin{array}{l} 200 \text{ л } \text{H}_2\text{O} - 81 \text{ г } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \\ 1 \text{ л } \text{H}_2\text{O} - m \text{ г } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2, \end{array}$$

тоді $m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 81/200 = 0,405 \text{ г} = 405 \text{ мг}.$

Далі за пропорцією визначаємо $T_{\text{тимч}}$: 1 мекв – 81 мг
x мекв – 405 мг;

$$x = 405 / 81 = 5 \text{ мекв / л, тобто } T_{\text{тимч}} = 5 \text{ мекв/л}.$$

Твердість природних вод коливається в широких межах, тому розрізняють воду м'яку, середньої твердості, тверду та дуже тверду (табл. 5).

Таблиця 5

Характеристика твердості природних вод

Твердість загальна, мекв/л	Характеристика води	Твердість зразків природних вод, мекв/л
До 4	М'яка	Нева, Печора – 0,5 Лена, Єнісей – 1,5
4 – 8	Середньої твердості	Волга, Дніпро, Дон – 4 – 6
8 – 12	Тверда	Сіверський Донець – 8 – 9
Більше 12	Дуже тверда	Чорне море – 65,5 Каспійське море – 66,4 океан – 130

При підготовці природної води для технічних цілей практикується так зване водозм'якшення, тобто видалення солей, що зумовлюють твердість води. Досягти цього можна осадженням та іонним обміном.

Методи усунення твердості води

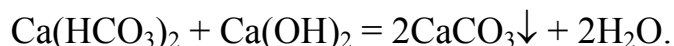
Процеси, які знижують твердість води, називаються пом'якшенням. Тимчасову твердість води можна усунути декількома способами.

Шляхом кип'ятіння. У воді, що містить гідрокарбонати Ca і Mg, існує рівновага:



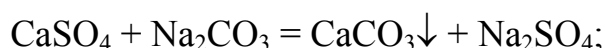
Для зміщення рівноваги вправо необхідно виділити із системи CO_2 , що і відбувається при кип'ятінні води, а CaCO_3 і MgCO_3 випадають в осад.

Додаванням гашеного вапна:

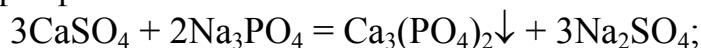


Постійну твердість води усувають дією:

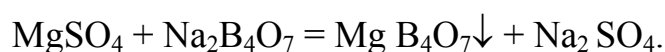
– соди



– розчинних фосфатів



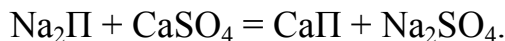
– тетраборату натрію



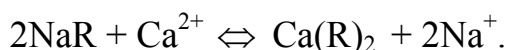
Наразі широко застосовують для усунення твердості **метод іонообмінної сорбції**. Сорбент поглинає з води катіони Ca^{2+} або Mg^{2+} і обмінює їх на іони, які містяться у ньому.

Із неорганічних сорбентів використовується пермутит – штучно виготовлений зернистий алюмосилікат $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, у якого обмінними є катіони натрію (схематична формула $\text{Na}_2\text{П}$).

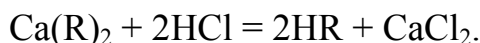
Наприклад:



Таким чином, вода стає пом'якшеною. Однак неорганічні сорбенти мають невелику сорбційну ємність, тому в промисловості широко застосовуються іонообмінні смоли (іоніти). Це високомолекулярні органічні речовини з великою сорбційною ємністю. Вони поділяються на **катіоніти** та **аніоніти**. Наприклад, тверду воду пропускають крізь шар катіоніту, який здатен обмінювати іони Na^+ або H^+ на Ca^{2+} і Mg^{2+} :



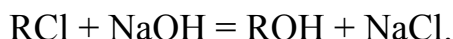
Ця реакція оборотна, тому катіоніти легко піддаються регенерації концентрованим розчином HCl :



Для видалення аніонів воду пропускають через шар аніонітів (іоніт в OH -формі):



Таким чином, проводиться не тільки пом'якшення води, а і її знесолення. Для регенерації відпрацьований аніоніт обробляють концентрованим розчином лугу:



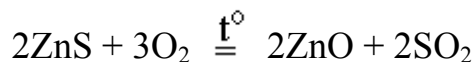
17.2.3. Метали підгрупи Цинку

Форми знаходження у природі

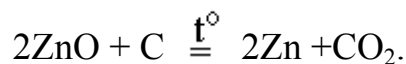
Цинк знаходиться у земній корі, головним чином, у вигляді сульфїду ZnS (цинкова обманка) і карбонату ZnCO_3 . Окремо кадмієвих руд у природі майже немає. Найчастіше Кадмій зустрічається у вигляді сполук у цинкових рудах, Меркурій – у вигляді кіноварі HgS .

Отримання металів з руд

Цинк отримують випалом цинкової обманки ZnS :

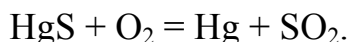


з подальшим відновленням цинк оксиду вугіллям:



Другий спосіб – розчинення цинку в сульфатній кислоті з подальшим електролізом водного розчину ZnSO_4 . Цинк очищують перегонкою.

Металевий кадмій отримують звичайно з відходів цинкового виробництва або із солей кадмію шляхом електролізу. Ртуть – окиснювальним обміном кіноварі HgS :

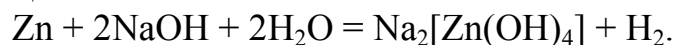


Стійкість металів на повітрі

Цинк і кадмій цілком стійкі по відношенню до атмосферної корозії. Цинк покривається тонкою білою плівкою основних карбонатів та іншими сполуками, а кадмій – плівкою оксиду, яка захищає цей метал від корозії. Тому обидва метали використовують як металеві антикорозійні покриття. Ртуть також стійка на повітрі.

Взаємодія металів з водою, лугами та кислотами

З водою Zn , Cd , Hg не взаємодіють. У концентрованих розчинах лугів розчиняється лише цинк:



При нагріванні сполука $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ втрачає воду, переходить у сіль цинкової кислоти – Na_2ZnO_2 . Реакція протікає з достатньою швидкістю при підвищеній температурі.

Активність металів зменшується від Цинку до Меркурію (у ряду електрохімічних потенціалів металів).

Цинк і кадмій витісняють водень з кислот-неокисників. Hg розчиняється лише у нітратній кислоті та в концентрованій сульфатній при нагріванні.

Оксиди і гідроксиди

ZnO – амфотерний оксид білого кольору;

CdO – основний оксид коричневого кольору;

HgO – основний оксид жовто-червоного кольору;

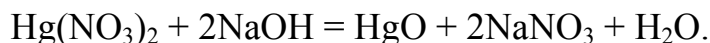
Hg_2O – основний оксид чорного кольору.

Меркурій в обох оксидах двовалентний:

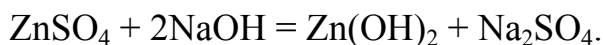


але у HgO ступінь окиснення Меркурію +2, а у Hg_2O – +1.

Усі ці оксиди нерозчинні у воді. Обидва оксиди Меркурію не утворюють гідроксидів. При дії луку на розчин $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ одразу ж утворюється оксид Hg :

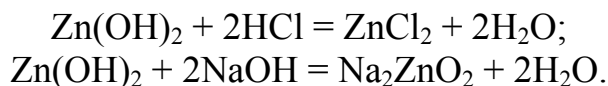


Гідроксиди Цинку і Кадмію отримують непрямим шляхом:

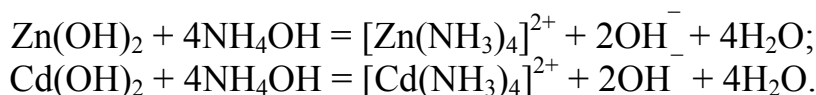


$\text{Cd}(\text{OH})_2$ – основний гідроксид білого кольору;

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ – амфотерний гідроксид білого кольору, який взаємодіє як з кислотами, так і з лугами:



Взаємодіючи з розчинами лугів, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ утворює гідроксоцинкати $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, під час сплавлення з лугами – **цинкати** (Me_2ZnO_2). Гідроксиди Zn і Cd розчинні також у водному розчині аміаку (амоній гідроксиду) з утворенням комплексних сполук:



Таким чином, Кадмій, Цинк і Меркурій схильні до утворення комплексних сполук з координаційними числами 4 або 6.

Солі

Добрерозчинними солями цих металів є хлориди, нітрати, сульфати. Меншу, порівняно з іншими солями, розчинність мають солі катіона Hg^{2+} , а добру розчинність – Меркурій (II) нітрат. Важкорозчинні карбонати, фосфати, сульфідні. Сульфідні мають характерний колір: ZnS – білий; CdS – від жовтого до червоного; HgS – чорний.

Водні розчини деяких солей Hg слабо проводять електричний струм, тобто є слабкими електролітами, наприклад HgCl_2 (сулема), $\text{Hg}(\text{CN})_2$ – меркурій (II) ціанід. Ці солі, як і пара ртуті, надзвичайно отруйні. Отруйними є також і розчинні солі кадмію.

Застосування металів та їх сполук

Цинк. Більша частина цинку йде на покриття (цинкування) виробів зі сталей з метою захисту їх від корозії. З цинку виготовляють протектори для захисту менш активних металів від корозії у морській воді, ґрунті тощо, а також електроди гальванічних елементів. Він входить до складу багатьох сплавів. Найбільш відомий сплав з міддю – латунь.

Цинк використовується як відновник при виділенні Ag і Au з розчинів ціанідних комплексів при їх збагаченні.

ZnO застосовують як білу фарбу (цинкові білила), як наповнювач для гуми і пластмас, ZnS – у люмінофорах. ZnS у суміші з BaSO_4 – біла фарба "літопон".

$ZnCl_2$ використовують для очищення поверхні металів від оксидів, для насичення деревини (захист від гниття). $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – цинковий купорос – при фарбуванні тканин і в електротехніці.

Кадмій. Кадмієві електроди входять до складу багатьох гальванічних елементів і акумуляторів. Його застосовують як гальванічні покриття (найчастіше для сталі); у легкоплавких сплавах; у вигляді стрижня в атомних реакторах (регулює потік нейтронів); CdS – пігмента в олійних фарбах і лаках, у люмінофорах і напівпровідниках.

Ртуть широко застосовується в барометрах, термометрах, вакуумних насосах, випрямлячах (як рідкий провідник електричного струму); сплави із ртуттю – амальгами – утворюють багато металів (окрім Fe і Pt). Амальгаму із золотом використовують для витяжки золота з породи. Амальгама натрію – сильний відновник.

Питання для самоперевірки

1. Чим пояснюється відмінність хімічних властивостей Берилію від властивостей інших елементів головної підгрупи II групи?

2. У чому відмінність гідридів лужноземельних металів від водневих сполук галогенів?

3. Які катодні та анодні процеси відбуваються при електролізі водного розчину та розплаву $CaCl_2$?

4. Поясніть, чому магній, що горить, не можна гасити водою?

5. Наявністю яких іонів зумовлена твердість води? Назвіть способи її усунення.

6. Напишіть структурну формулу меркурій (I) нітрату.

Контрольні завдання

17.2.1. Напишіть рівняння реакції розчинення берилію:

а) у хлоридній кислоті; б) у концентрованій нітратній кислоті.

17.2.2. Напишіть у молекулярній та іонній формах рівняння реакції гідролізу кальцій цинкату.

17.2.3. Закінчіть рівняння реакцій, розставте коефіцієнти:



17.2.4. Яку масу гашеного вапна необхідно додати до 25 м^3 води, щоб усунути її тимчасову твердість, що дорівнює 8 мекв/л ?

17.2.5. Вода, що містить тільки гідрокарбонат магнію, має твердість $3,5 \text{ мекв/л}$. Скільки грамів солі міститься в $0,6 \text{ м}^3$ води?

17.2.6. Чому дорівнюватиме твердість води, якщо для її усунення до 100 м^3 води додали $42,4 \text{ г}$ соди?

17.3. Елементи третьої групи

17.3.1. Загальна характеристика елементів

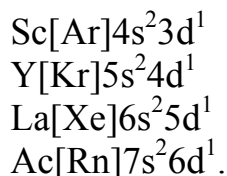
Третя група періодичної системи охоплює дуже велику кількість хімічних елементів, тому що в її склад, крім елементів головної і побічної підгруп, входять елементи з порядковими номерами 58 – 71 (лантаніди) і 90 – 103 (актиніди).

Елементи *головної* підгрупи – Бор (В), Алюміній (Al), Галій (Ga), Індій (In) і Талій (Tl) – це р-елементи, які характеризуються наявністю трьох електронів на зовнішньому електронному рівні (ns^2np^1).

У сполуках усі елементи головної підгрупи виявляють ступінь окиснення +3, але вони можуть виявляти і нижчий ступінь окиснення (+1). Так, для Талію більш стійкими є сполуки зі ступенем окиснення +1.

Металеві властивості елементів підгрупи Бору помітно посилюються від В до Tl, про що свідчить зменшення енергії іонізації зі зростанням протонних чисел їх атомів, так Бор – неметал, оксид його має кислотний характер і є ангідридом боратної кислоти. Оксиди і гідроксиди Алюмінію, Галію та Індію – амфотерні сполуки, а оксид і гідроксид Талію – основні.

До *побічної* підгрупи третьої групи належать 32 елементи, всі вони є металами. Це найчисельніша підгрупа періодичної системи. Її складають Скандій (Sc), Ітрій (Y), Лантан (La) з 14-ма лантанідами й Актиній (Ac) з 14-ма актинідами:



Усі чотири елементи мають на зовнішньому енергетичному рівні 2s-електрони і на передзовнішньому – один d-електрон. Це зумовлює той факт, що ступінь окиснення цих елементів у сполуках +3. У лантанідів і актинідів відбувається заповнення f-підрівня. Оскільки атоми лантанідів відрізняються будовою лише третього зовнішнього електронного рівня, то всі вони виявляють дуже схожі з Лантаном властивості. Це дозволило об'єднати їх в одну родину, що справедливо і відносно актинідів, з тією лише різницею, що розбіжність у хімічних властивостях окремих актинідів значно більша.

Деякі лантаніди виявляють також ступінь окиснення +2 (наприклад, Eu) і +4 (наприклад, Ce).

Актиніди виявляють різноманітні ступені окиснення, наприклад Уран, Нептуній і Плутоній +3, +5, +4, +6. Торій (Th) дуже схожий за хімічними властивостями на d-елементи четвертої групи; Протактиній (Pa) – на d-елементи п'ятої, а Уран (U) – на d-елементи шостої.

Усі елементи побічної підгрупи третьої групи є розсіяними. Лантаніди разом з Лантаном і супутнім Ітрієм названі рідкоземельними металами.

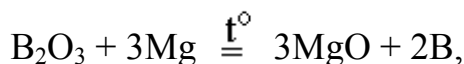
17.3.2. Бор

Масова частка Бору в земній корі становить $1,3 \cdot 10^{-3} \%$. Бор зустрічається у природі у вигляді сосоліну H_3BO_3 і бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ тощо.

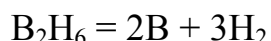
Бор має декілька модифікацій. Його атоми поєднані у групування B_{12} . Кристалічний бор чорного кольору, тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 2075 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 3700 \text{ }^\circ\text{C}$). У кристалі атоми Бору поєднані між собою ковалентним зв'язком, тому всі його модифікації діамагнітні. За твердістю кристалічний бор займає друге місце серед простих речовин після алмазу.

У Бора на зовнішньому електронному рівні знаходяться два s-електрони та один p-електрон. У збудженому стані один s-електрон переходить на p-орбіталь, тому Бор здатен утворювати три рівноцінні sp^2 -гібридизовані зв'язки. Отже, для нього найхарактернішими є сполуки зі ступенем окиснення +3. Валентна p-орбіталь зовнішнього рівня дозволяє Бору бути акцептором при утворенні зв'язків за донорно-акцепторним механізмом.

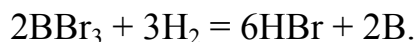
Бор отримують відновленням борного ангідриду магнієм:



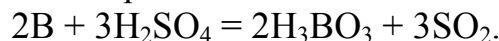
більш чистий бор – крекінгом його водневих сполук:



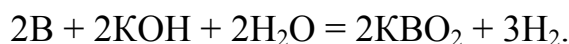
або відновленням галогенідів бору при температурі $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ в присутності каталізатора тантала воднем:



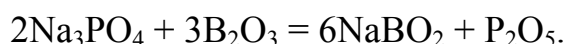
За звичайних умов бор досить інертний і безпосередньо взаємодіє тільки з флюором, при високих температурах – із сіркою, хлором, азотом, вуглецем і металами, з концентрованими розчинами HNO_3 і H_2SO_4 та «царською водкою» з утворенням боратної кислоти за реакцією:



Аморфний бор реагує з концентрованими розчинами лугів:



Киснем повітря бор окиснюється при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ з утворенням бор (III) оксиду B_2O_3 . Це малолетка речовина, тому при сплавленні її з солями кисневмісних кислот вона витісняє інші кислотні оксиди:



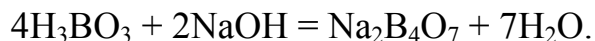
Оксид B_2O_3 гігроскопічний, у воді розчиняється з утворенням **боратної** (ортоборатної) кислоти:



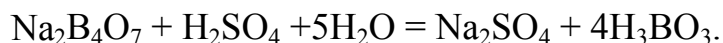
За звичайних умов H_3BO_3 – біла кристалічна м'яка речовина, малорозчинна у воді. Це слабка кислота. При нагріванні вона втрачає воду й переходить спочатку в полімерну метаборатну кислоту HBO_2 , а потім – в оксид:



Крім орто- і метаборатної кислот, бор може утворювати ізополікислоти загального складу $xB_2O_3 \cdot yH_2O$. Однією із важливих солей ізокислоти $H_2B_4O_7$ є бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. При дії лугу на ортоборатну кислоту внаслідок гідролізу викристалізуються тетраборати:



При дії сульфатної кислоти на натрій тетраборат утворюється ортоборатна кислота:



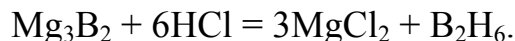
Бінарні сполуки Бору

Під час взаємодії бору з металами при високих температурах утворюються **бориди** різного складу, наприклад: Mg_3B_2 , Mn_4B , Cr_3B_4 тощо. Більшість боридів не відповідає валентним формам вихідних елементів.

З азотом бор утворює нітрид BN , який існує в двох модифікаціях. При взаємодії простих речовин утворюється модифікація з гексагональною структурою типу графіту. З неї при тиску 6 – 8 ГПа і нагріванні до 1800 °С утворюється друга модифікація, яка має кристалічну ґратку типу алмазу і називається **боразоном**. Він за твердістю майже не поступається алмазу.

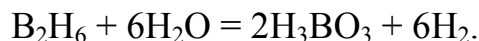
При взаємодії з вуглецем бор утворює карбід B_4C (або $B_{12}C_3$), що за твердістю є другою речовиною після алмазу.

Бороводні (**борани**) утворюються при дії хлоридною кислоти на бориди, наприклад:



З виділених у вільному стані боранів найпростішими представниками є B_2H_6 , B_4H_{10} – гази, B_6H_{10} – рідина, $B_{10}H_{14}$ – тверда речовина. На повітрі борани самозаймаються і згоряють, виділяючи велику кількість теплоти.

Борани розкладаються водою, спиртами і лугами з виділенням водню:



Більшість боранів дуже отруйні.

Застосування

Карбід бору використовується в ядерній енергетиці як регулюючі стрижні в реакторах. Борани – це ракетне паливо та вихідна речовина при виробництві полімерів.

Чистим бором насичують поверхні сталевого виробу для підвищення твердості та корозійної стійкості – борування сталей.

Нітрид та карбід бору – абразивні матеріали, ортоборатна кислота та бура – дезінфікуючі засоби. Бура використовується також для виготовлення спеціальних марок скла, а боратна кислота – для виготовлення емалей, при обробці шкіри тварин.

17.3.3. Алюміній

За поширенням у земній корі *Алюміній* посідає четверте місце серед елементів (після O, H, Si) і перше серед металів; масова частка його становить 8,05 %. Важливішими мінералами алюмінію служать корунд Al_2O_3 , боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ і кріоліт Na_3AlF_6 . Багато алюмінію міститься також в алюмосилікатах (ортоклаз, слюда, нефелін, каолін), які складають основну масу земної кори.

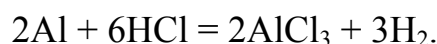
Алюміній отримують з глинозему Al_2O_3 , який спочатку розчиняють у розплавленому кріоліті, а потім цей розплав піддають електролізу з вугільними електродами (при $t = 950\text{ }^\circ\text{C}$).

Алюміній – сріблясто-білий метал густиною $2,7\text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 660\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2500\text{ }^\circ\text{C}$; кристалізується у гранецентрованій кубічній ґратці, радіус його атома дорівнює $0,143\text{ нм}$.

Це один з найважливіших технічних металів, якому властиві легкість, міцність, корозійна стійкість, здатність утворювати сплави з цінними властивостями. Al характеризується високою пластичністю, добре кується, прокатується на тонкі листи товщиною $< 0,01\text{ мм}$. Фольгу алюмінію використовують у харчовій промисловості, для виготовлення конденсаторів. Завдяки високій електропровідності (60 % від Cu) з алюмінію виготовляють електричні проводи, які вдвічі легші за мідні.

Алюміній у сполуках виявляє ступінь окиснення +3. Утворює координаційні сполуки з координаційним числом 4 або 6, завдяки sp^3 - та sp^3d^2 -гібридації його валентних орбіталей.

Al – активний метал, в ряду напруг знаходиться між Mg і Zn. За звичайних умов у хімічних реакціях він пасивується з утворенням тонкої (10^{-5} мм) та міцної плівки. При взаємодії алюмінію з кислотами-неокисниками виділяється водень:



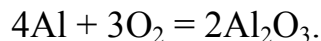
Концентровані кислоти H_2SO_4 та HNO_3 алюміній пасивують, а розчини цих кислот середньої концентрації його розчиняють:



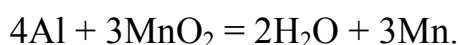
Алюміній взаємодіє також з лугами, наприклад:



При нагріванні алюміній згоряє яскравим білим полум'ям з утворенням *алюміній оксиду* Al_2O_3 :

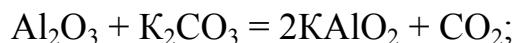


Реакція протікає з виділенням великої кількості тепла. На цій властивості заснований спосіб отримання менш активних металів з їх оксидів. Для цього суміш порошку або стружки Al з потрібним оксидом підігривають, доки не почнеться реакція. Кількості тепла, що виділяється при згорянні Al , вистачає для подальшого протікання реакції відновлення Me , наприклад:



Такі реакції називаються *алюмінотермією*. Суміш порошку алюмінію з оксидами іншого металу називають *термітом*.

Алюміній оксид виявляє амфотерні властивості, нерозчинний у концентрованих розчинах лугів та сильних кислот. При сплавленні Al_2O_3 з карбонатами або гідроксидами активних металів, із солями $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, KHSO_4 утворюються розчинні у воді солі алюмінію:



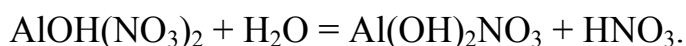
Основне застосування Al_2O_3 – електролітичне отримання алюмінію. Деякі алюмінати (KAlO_2) застосовують на практиці як будівельний матеріал.

Алюміній гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ – полімерна сполука. Його можна отримати при дії на розчини солей алюмінію лугом. $\text{Al}(\text{OH})_3$ – це біла драглиста маса, яка розчиняється в сильних кислотах і лугах. При відстоюванні осад згодом перетворюється на кристалічний $\text{Al}(\text{OH})_3$ і втрачає свою активність – «старіє». При прожарюванні $\text{Al}(\text{OH})_3$ втрачає воду, так отримують одну з форм дегідратованого гідроксиду – *алюмогель*. Його використовують як адсорбент.

При взаємодії $\text{Al}(\text{OH})_3$ з розчинами сильних лугів утворюються *гідроксоалюмінати*:



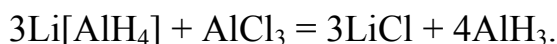
Основні та кислотні властивості $\text{Al}(\text{OH})_3$ виражені досить слабо, тому всі його солі у водному розчині гідролізують:



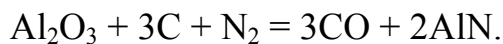
Гідратовані солі алюмінію застосовують на практиці, наприклад $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – для очищення води.

Бінарні сполуки алюмінію

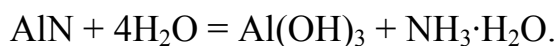
Алюміній гідрид утворюється лише в етерному розчині за реакцією:



При сильному нагріванні порошку алюмінію з азотом, сіркою та вуглецем утворюються сполуки AlN , Al_2S_3 , Al_4C_3 . У промисловості **алюміній нітрид** отримують при нагріванні суміші Al_2O_3 з вугіллям до $t = 1700^\circ\text{C}$ (в атмосфері азоту):



Алюміній нітрид – білий порошок, стійкий при нагріванні до $t = 1800^\circ\text{C}$. Кристалічний AlN не взаємодіє із сильними кислотами; кристали його дуже тверді, термостійкі, електропровідні. Їх використовують для виготовлення абразивних матеріалів. У вигляді пухкого порошку алюміній нітрид досить активний і взаємодіє з водою:



Алюміній сульфід Al_2S_3 – це білі голчасті кристали з $t_{\text{пл}} = 1120^\circ\text{C}$, повністю розкладається водою на $\text{Al}(\text{OH})_3$ і H_2S .

Алюміній карбід Al_4C_3 отримують нагріванням до $t = 2000^\circ\text{C}$ алюміній оксиду з вугіллям. Він розкладається водою на $\text{Al}(\text{OH})_3$ та CH_4 .

Застосування

Алюміній використовують при виготовленні труб для нафтової промисловості, збірних башт для зберігання зерна і побутових речей. З алюмінієвого порошку виготовляють сріблясті фарби. Алюмінієм насичують поверхні сталевих виробів (**алітування**) для захисту від корозії. Al відновлює оксиди металів (**алюмотермія**) з отриманням металів (Cr , Mn , V і т. п.).

Основне застосування алюмінію – виробництво сплавів, які характеризуються легкістю, твердістю, міцністю. Важливим серед сплавів Al є **дюраль** (94 % Al , 4 % Cu , по 0,5 % Mg , Mn , Fe та Si), який використовують в авіа- і суднобудуванні та для виготовлення металевих конструкцій.

Питання для самоперевірки

1. Скільки елементів третьої групи періодичної системи відомо?
2. Чому для Бору найбільш характерний ступінь окиснення +3?
3. Які речовини і методи використовують для одержання бору?
4. Яку реакцію на лакмус мають у розчині солі алюмінію?
5. Як протікає гідроліз солей алюмінію, яке середовище мають розчини?
6. Яка основність боратної кислоти? Напишіть математичний вираз її константи дисоціації.

Контрольні завдання

17.3.1. Напишіть рівняння реакції взаємодії алюмінію:

- а) з хлоридною кислотою; б) з нітратною кислотою (розбавленою);
в) з розчином натрій гідроксиду.

17.3.2. Напишіть рівняння взаємодії алюміній оксиду з кислотами та лугами.

17.3.3. Напишіть у молекулярній та іонній формах рівняння реакцій розчинення алюміній гідроксиду: а) у хлоридній кислоті; б) у сульфатній кислоті; в) у розчині калій гідроксиду.

17.3.4. Напишіть рівняння реакції взаємодії бору з сульфатною кислотою.

17.3.5. Закінчіть рівняння реакцій:



17.3.6. Напишіть рівняння реакції гідролізу алюміній нітрату.

17.4. Елементи четвертої групи

17.4.1. Загальна характеристика елементів

До *головної підгрупи* четвертої групи періодичної системи належать Карбон (С), Силіцій (Si), Германій (Ge), Станум (Sn) і Плюмбум (Pb). На зовнішньому енергетичному рівні вони мають 2s- і 2p-електрони. Ці електрони можуть брати участь в утворенні хімічного зв'язку, як правило, спочатку p-, потім s-електрони. Тому елементи цієї підгрупи виявляють ступінь окиснення від -4 до +4.

Щоправда, С і Si майже завжди чотиривалентні, за винятком їх оксидів CO і SiO. Германій частіше чотиривалентний. Sn приблизно однаково часто зустрічається як у чотири-, так і у двовалентному стані. Для свинцю більш характерний ступінь окиснення +2.

На зовнішньому енергетичному рівні у цих елементів розташовано чотири електрони – це половина від стійкого октету. Тому тенденції віддачі та приєднання електронів для них майже однакові. Через малу електронну спорідненість і велику енергію іонізації С і Si утворюють здебільшого сполуки

з ковалентним зв'язком. Здатність до утворення позитивних іонів з'являється у Ge і підвищується у Sn і Pb.

Іони Sn^{2+} і Pb^{2+} існують у водних розчинах. Від C до Pb спостерігається зростання металевих властивостей. Це пов'язано із зростанням радіусів атомів та зменшенням енергії іонізації. C і Si – типічні неметали. Ge за деякими властивостями можна віднести до металів. Sn і Pb – типічні метали. Оксиди і гідроксиди, у яких ці елементи мають ступінь окиснення +4, проявляють кислотні властивості. Наприклад, H_2CO_3 та H_2SiO_3 – кислоти. Гідроксид германію $\text{Ge}(\text{OH})_4$ має амфотерні властивості з перевагою кислотних, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ – теж амфотерний гідроксид, але кислотні та основні властивості виражені приблизно однаково.

Елементи **побічної підгрупи** – Титан (Ti), Цирконій (Zr), Гафній (Hf) та Резерфордій (Rf). На зовнішньому енергетичному рівні вони мають 2s-електрони і добудовують на передостанньому енергетичному рівні d-підрівень, на якому знаходяться 2 електрони. У цих елементів ступінь окиснення дорівнює +4. Але іноді може проявлятися і +2 (найбільш характерний для Ti). Двовалентні сполуки Цирконію та Гафнію – нестійкі. Металеві властивості цих елементів зверху донизу по групі зменшуються. Гідроксиди їх амфотерні з підвищенням кислотних властивостей.

17.4.2. Карбон

Карбон C – $[\text{He}] 2s^2p^2$ – неметал, ступені окиснення від –4 до +4.

Вміст Карбону у земній корі становить 0,14 %. Карбон утворює декілька алотропних модифікацій: алмаз, графіт, карбін та фулерен.

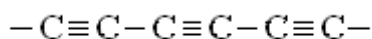
Алмаз – тверда кристалічна речовина з атомною координаційною кубічною граткою. sp^3 -гібридизація створює сильний ковалентний δ -зв'язок з чотирма сусідніми атомами Карбону, які знаходяться на однаковій відстані (0,154 нм) один від одного. Це обумовлює міцність алмазу, яка в 10 разів більша за графіт.

Алмаз – безбарвна прозора речовина, яка здатна сильно заломлювати світлові промені. Огранені прозорі алмази називають діамантами, маси яких виражають у каратах (1 карат = 0,2 г). Алмази завдяки високій твердості використовують для різки скла, як алмазні коронки для бурів, для витягання дроту. Алмаз дуже стійкий до дії хімічних реагентів.

Графіт – м'яка пошарова кристалічна речовина з гексагональною структурою. Атоми Карбону розташовані шарами у верхівках правильних шестикутників на відстані 0,142 нм. Відстань між шарами 0,34 нм.

Графіт добре проводить тепло та електрику. В чистому кисні запалюється при температурі вище 690 °C. Під дією високого тиску і температури з графіту отримують синтетичні алмази.

Карбін – це лінійний полімер Карбону, який являє собою чорний дрібнокристалічний порошок, що має напівпровідникові властивості, хімічно інертний. Це найбільш стабільна форма Карбону. У карбіні атоми Карбону в стані sp -гібридизації пов'язані між собою одинарними та потрійними зв'язками



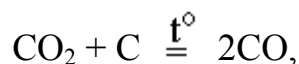
Фулерен (бакибол) – кристалічна речовина чорного кольору, стійка на повітрі. Його кристали мають сферичну (фулеренову) структуру, C_{60} , форма яких нагадує футбольний м'яч.

Звичайне **чорне вугілля** складається з найдрібніших кристалів графіту, які мають велику питому поверхню, тому він більш спроможний до реакцій з іншими елементами, ніж алмаз і графіт. При нагріванні вугілля інтенсивно поєднується з киснем, на цьому засноване його застосування в пірометалургії у ролі відновника.

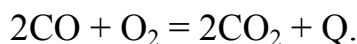
Карбон є складовою всіх органічних речовин, входить до складу мінералів у вигляді солей карбонатної кислоти ($CaCO_3$, $MgCO_3$ і т. п.).

Карбон утворює два оксиди: CO – несолетворний і CO_2 – кислотний.

CO утворюється при пропусканні CO_2 над розжареним вугіллям:



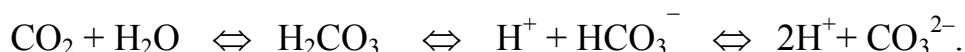
CO – безкольоровий газ, отруйний, горить з великим виділенням тепла:



Застосовується як газоподібне паливо (генераторний та водяний газ).

CO_2 – безкольоровий газ, без запаху. Під тиском 6078 кПа переходить у рідкий стан. При сильному охолодженні замерзає й утворює “сухий лід”, що сублимується при температурі $-78,5^\circ C$.

При розчиненні у воді встановлюється рівновага:

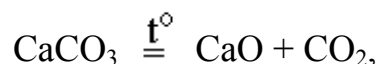


CO_2 застосовують для виробництва соди, при цукроварінні, для газування води, “сухий лід” – для охолодження.

Карбонатна кислота H_2CO_3 – слабка двоосновна кислота, утворює два типи солей – карбонати (CO_3^{2-}) і гідрокарбонати (HCO_3^-).

З середніх солей утворюються добре розчинні карбонати натрію, калію, амонію. Карбонати інших металів важкорозчинні у воді. Усі гідрокарбонати легкорозчинні у воді.

При нагріванні карбонати всіх металів, окрім лужних, розкладаються на оксид металу і двооксид карбону:

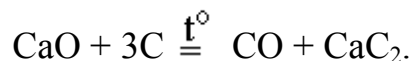


це промисловий спосіб отримання CO_2 .

З сіркою Карбон утворює дисульфід CS_2 . Ця токсична рідина застосовується для екстракції жирів та масел, для боротьби із шкідниками сільського господарства.

HCN – **ціановодень**, водні розчини якого називають ціанідною або синильною кислотою. Вона належить до слабких кислот. Солі цієї кислоти мають назву ціаніди. Вони застосовуються для вилучення з руд золота і срібла, у гальванотехніці.

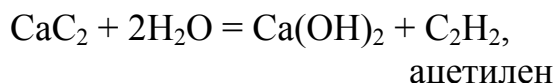
Сполуки Карбону з металами та іншими елементами називаються **карбідами**. Більшість карбідів утворюється взаємодією металів або їх оксидів з вуглецем. Наприклад, при нагріванні кальцій оксиду з вугіллям отримують кальцій карбід (CaC_2):



При прожарюванні суміші піску з вугіллям отримують силіцій карбід SiC



Карбіди поділяються на ті, що розкладаються водою і кислотами (CaC_2 , BeC_2 та ін.):



і ті, що не розкладаються кислотами (Cr_3C , WC та ін.).

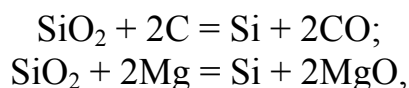
Карбіди широко використовують у промисловості. Наприклад, CaC_2 – для отримання ацетилену. Карбіди Бору і Силіцію – як абразивні матеріали. Карбіди деяких d-металів характеризуються антикорозійною здатністю і високою температурою плавлення.

17.4.3. Силіцій

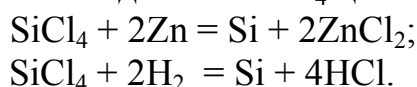
Si – $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$, ступені окиснення $-4, +4$.

Силіцій – дуже розповсюджений елемент земної кори у вигляді $(\text{SiO}_2)_n$ – кварц, пісок, пісковик, – а також силікатів. Вміст Силіцію у земній корі становить понад 27 %. Силіцій має одну стійку модифікацію, тому що для нього характерна лише повна sp^3 -гібридизація електронних орбіталей. Алмазоподібна модифікація силіцію тугоплавка і має високу твердість. Це речовина темно-сірого кольору зі сталевим блиском. Чистий без домішок силіцій є напівпровідником.

У вільному стані Силіцій отримують відновленням SiO_2 коксом або магнієм:

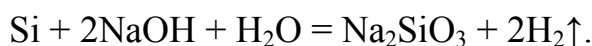


а чистий Si – відновленням газоподібного SiCl_4 цинком або воднем:



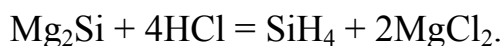
Отриманий таким чином Si додатково очищують зонною плавкою. З F_2 силіцій взаємодіє при звичайній температурі, утворюючи газоподібний SiF_4 .

Силіцій взаємодіє з лугами з виділенням водню:



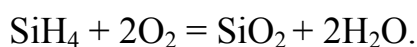
Si не реагує з водою і кислотами. При нагріванні взаємодіє з багатьма металами та неметалами, причому з металами утворюються бінарні сполуки силіциди, наприклад Mg_2Si – магній силіцид.

При дії розбавленої HCl на силіциди виділяються сполуки Силіцію – силани: SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 і т. п., наприклад:

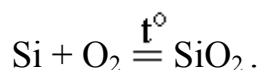


моносилан

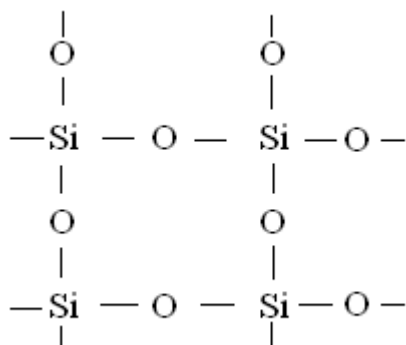
Силани мають характерний запах, вони отруйні, самозаймаються на повітрі за реакцією:



Силіцій на повітрі згоряє за реакцією:

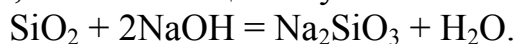


Атоми силіцію в оксиді утворюють кристалічну ґратку, у якій кожен атом



силіцію оточений чотирма атомами Оксигену по осях тетраедра. Таким чином, силіцій (IV) оксид являє собою полімер $(\text{SiO}_2)_n$, у якому нема окремих молекул SiO_2 .

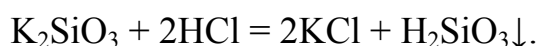
Унаслідок такої будови SiO_2 є тверда тугоплавка речовина, яка не розчиняється у воді й кислоті, а лише в міцних лугах:



Природний SiO_2 – кварц, пісок. Чистий пісок білого кольору (дрібні зерна кварцу), а

домішки сполук заліза фарбують його у жовтий колір. З кварцу виготовляють посуд, який має низький коефіцієнт теплового розширення і тому не розтріскується при різкій зміні температур. Кварцове скло пропускає ультрафіолетові промені.

З силікатів розчинні лише Na_2SiO_3 і K_2SiO_3 , їх називають розчинним склом, а розчини цих солей – рідким склом. При дії кислот на рідке скло в осад випадає слабка силікатна кислота:



Вона має змінний склад – $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

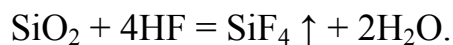
Солі силікатної кислоти, що зустрічаються у природі, це найчастіше солі алюмінію – алюмосилікати. Їх склад зручно зображати у вигляді основних і кислотних оксидів:

ортоклаз (польовий шпат) – $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$;

слюда – $K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$;

каолін – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

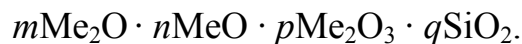
При дії на SiO_2 плавикової кислоти відбувається роз'їдання скла за реакцією:



Сполуки Силіцію знаходять надзвичайно широке застосування: кераміка, скло, цемент, рідке скло, карборунд, силікони.

Кераміка – це вироби з глини ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Груба кераміка – це вогнетривкі матеріали, цегла, черепиця тощо; тонка – фарфор, фаянс.

Скло. Наближена формула звичайного скла $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Основною сировиною для отримання скла є пісок, вапняк і сода. В залежності від різноманітності домішок оксидів металів виробляють спеціальні марки скла: кришталеве – з додаванням PbO ; тугоплавке – з K_2O ; ізумрудно-зелене – з Cr_2O_3 тощо. Загальна формула різноманітних марок скла має вигляд:



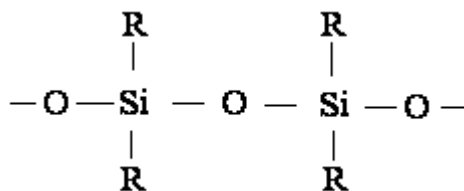
Цемент отримують випалом суміші глини і вапняку з утворенням клінкера, який потім розмелюють у порошок. Змішування його з водою дає тістоподібну масу, яка згодом перетворюється на цементний камінь. Суміш цементу з піском і водою – це будівельний в'язучий матеріал.

Штучний камінь, що утворюється при твердінні суміші цементу, води та наповнювача (піску, гравію, щебеню), називається **бетоном**.

Рідке скло використовується для виготовлення вогнетривких матеріалів, кислотостійких цементу і бетону, для просочення деревини та тканини з метою надання їм вогнестійкості, для закріплення ґрунтів.

Карборунд (SiC) – це речовина, що за твердістю наближається до алмазу, використовується для виготовлення абразивів, електродів для електропечей.

Силікони – полімерні сполуки Силіцію, Оксигену та органічних радикалів:



Силікони термічно стійкі, не окиснюються при високих температурах, інертні до дії сонячного світла й озону. Їх застосовують у хлібопекарній промисловості замість жирових мастил. Широко використовують в авіації, автомобільній та інших галузях виробництва, у медицині – як покриття для медичної техніки. На основі силіцій діоксиду виготовляють ентеросорбенти для лікування отруєнь та ін.

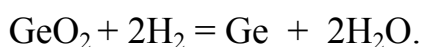
17.4.4. Метали підгрупи Германію

До головної підгрупи належать: Германій (Ge), Станум (Sn) та Плюмбум (Pb) – це мало розповсюджені у природі елементи.

Форми знаходження в природі та отримання

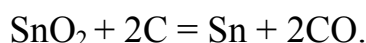
Мінерали Германію: германіт $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS} \cdot \text{GeS}_2$ і аргіродит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$. Джерелом сполучень Германію є також зола деяких сортів кам'яного вугілля. Важливіші мінерали Стануму та Плюмбуму: каситерит SnO_2 (олов'яний камінь) та галеніт PbS (свинцевий блиск).

Германій – це розсіяний елемент. Для отримання Германію з мінералів спочатку одержують оксид GeO_2 , який потім відновлюють воднем за реакцією:

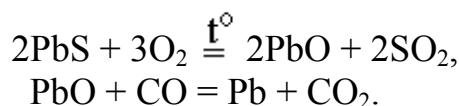


Виділення Германію високої чистоти для напівпровідникової техніки здійснюють зонною плавкою.

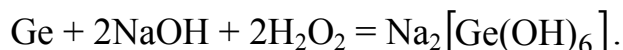
Станум отримують з каситериту за реакцією:



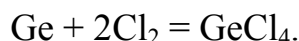
Плюмбум одержують шляхом випалу галеніту до PbO з подальшим відновленням його до Pb:

**Хімічні властивості та використання**

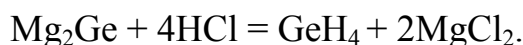
Германій – метал сріблясто-білого кольору з металевим блиском, твердий та крихкий. На повітрі не змінюється, енергійно взаємодіє з киснем при температурі 800 °С. Розчинюється в кислотах-окисниках та «царській водці». Взаємодіє з розчином луку тільки в присутності окисника за реакцією:



При взаємодії Германію з галогенами утворюються галогеніди:



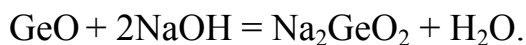
Сполуки Ge з металами називаються германідами. З них отримують германи аналогічно силанам, наприклад:



GeH_4 – герман (газ), Ge_2H_6 , Ge_3H_8 (рідини). Всі германи нестійкі речовини.

Германій утворює два оксиди – GeO та GeO₂, які є амфотерними, причому GeO виявляє більш основний характер, а GeO₂ – більш кислотний.

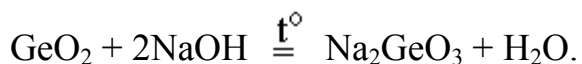
З водою вони не реагують, взаємодіють тільки з кислотами та лугами. GeO реагує з лугами при нагріванні до утворення германітів:



натрій германіт

Германіти – солі германітної кислоти (H₂GeO₂) є сильними відновниками.

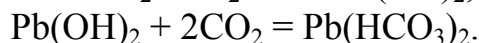
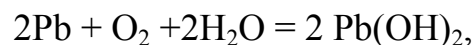
GeO₂ при сплавленні з лугами утворює германати (солі германатної кислоти H₂GeO₃):



натрій германат

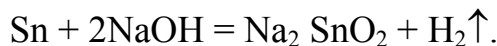
Германатна кислота – слабка, їй відповідає загальна формула GeO₂·nH₂O. Германій використовується як напівпровідник та в медицині; GeO₂ – для виробництва оптичного скла.

Станум та Плюмбум – це м'які легкоплавкі метали. Sn на повітрі стійкий, Pb вкривається оксидною плівкою. Плюмбум у вологому повітрі в присутності CO₂ кородує за схемою:

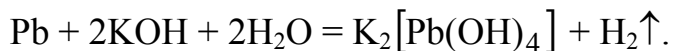


З водою Sn і Pb не взаємодіють, розчиняються в кислотах та лугах.

Станум розчиняється в концентрованому лузі з утворенням станітів за реакцією:



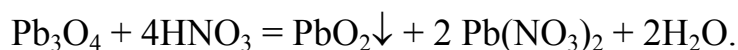
Плюмбум розчиняється в розбавлених розчинах лугів при підвищеній температурі з утворенням гідроксоплюмбітів:



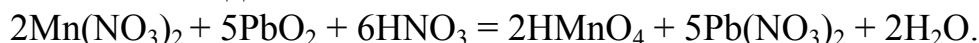
В присутності окисників розчинення Sn і Pb в лузі йде з утворенням K₂[Sn(OH)₆] та K₂[Pb(OH)₆].

Станан і **плюмбан** (SnH₄ і PbH₄) – нестійкі сполуки, які неможливо виділити у вигляді окремих речовин.

При нагріванні в присутності кисню Sn (IV) утворює оксид SnO₂. Плюмбум (IV) оксид таким способом отримати неможливо. При нагріванні свинцю на повітрі утворюється PbO (жовтого кольору) та Pb₃O₄ (сурик яскраво-червоного кольору), який можна розглядати як сіль ортоплюмбатної кислоти (Pb₂⁺²(PbO₄)). При дії нітратної кислоти на Pb₃O₄ утворюється PbO₂:



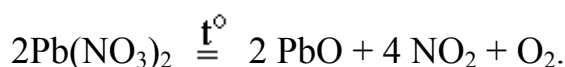
PbO_2 – темно-коричневий порошок, він сильний окисник, може окиснювати Mn^{+2} до Mn^{+7} :



PbO_2 та SnO_2 – амфотерні оксиди з перевагою кислотних властивостей.

Гідратований оксид $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ існує у вигляді α - і β -форм. α -станатна кислота розчиняється в кислотах і лугах на відміну від β -форми, з часом вона перетворюється в β -станатну.

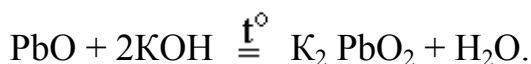
SnO отримують нагріванням $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в струмені азоту, а PbO – за реакцією:



PbO та SnO у воді практично нерозчинні, з кислотами утворюють солі, наприклад:



У лугах вони розчиняються лише при нагріванні:



Солі кислот H_2SnO_2 та H_2PbO_2 називаються відповідно **станітами** та **плюмбітами**. Станіти – сильні відновники.

Олово використовується для виготовлення олов'яної фольги, луженого заліза, сусального золота SnS_2 . Станум (IV) хлор застосовують при фарбуванні тканин; SnO_2 – як домішка до скла та емалі для надання їм білого кольору.

Свинець широко використовують для ізоляції кабелів, для виготовлення акумуляторів. PbO входить до складу оптичного скла та кришталю. Деякі сполуки свинцю – це пігменти (наповнювачі олійних фарб): Pb_3O_4 – яскраво-червоний сурик, PbCrO_4 – хромовий жовтий та ін. Тетраетілсвинець $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ – антидетонатор, підвищувач октанового числа бензинів.

Питання для самоперевірки

1. Як пояснити відмінності фізичних властивостей CO_2 та SiO_2 ?
2. Як можна отримати CCl_4 ?
3. Які молекули та іони знаходяться у водному розчині вуглекислого газу?
4. Чому для Германію переважають сполуки Германію (IV), тоді як для Плюмбуму (IV) вони нестійкі? Як це пояснити відносно розташування цих елементів у періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва?
5. Наведіть приклади окисно-відновних процесів за участю сполук підгрупи Германію із сильнішими окисниками та відновниками.

6. Поясніть, чому метали підгрупи Титану стійкі проти корозії.

Контрольні завдання

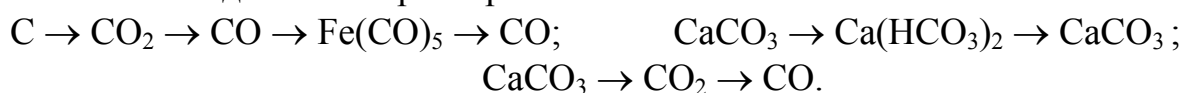
17.4.1. Що утвориться при кип'ятінні сірковуглецю з розчином натрій гідроксиду?

17.4.2. Як взаємодіє Силіцій з розчином лугів?

17.4.3. Як взаємодіє Германій з кислотами: а) хлоридною; б) сульфатною; в) нітратною?

17.4.4. Як отримати натрій станат з металевого олова?

17.4.5. Здійсніть перетворення за такими схемами:



17.4.6. Допишіть рівняння реакцій: а) $\text{Sn} + \text{HNO}_3_{\text{розб}} \rightarrow$; б) $\text{PbO} + \text{O}_2 \rightarrow$.

17.5. Елементи п'ятої групи

17.5.1. Загальна характеристика елементів

Головна підгрупа містить Нітроген (N), Фосфор (P), Арсен (As), Стийбій (Sb), Бісмут (Bi). Це р-елементи, у яких всі валентні електрони знаходяться на зовнішньому рівні, на s-підрівні – 2 електрони і на p-підрівні – 3.

Перші два елементи Нітроген і Фосфор – типові неметали. Арсен, Стийбій, Бісмут відрізняються від N та P тим, що їх передзовнішній енергетичний рівень складається з 18 електронів, їх атоми мають більші радіуси й менші значення енергії іонізації та електронегативності. У зв'язку з цим у них спостерігається послаблення ознак неметалевих елементів і посилення ознак металевих. Арсен та Стийбій проявляють в однаковій мірі як металеві, так і неметалеві властивості, у Бісмута металеві властивості значно переважають над неметалевими.

Елементи **побічної підгрупи** – Ванадій (V), Ніобій (Nb), Тантал (Ta) належать до підгрупи Ванадію. Це d-елементи, у яких 5 валентних електронів розподілені на s-підрівні зовнішнього рівня та на d-підрівні передзовнішнього енергетичного рівня. При збільшенні порядкового номера ущільнюються електронні оболонки атомів, про це свідчить зростання в ряду V– Nb – Ta енергії іонізації і характер зміни атомних та іонних радіусів. Унаслідок лантанідного стиснення атомні та іонні радіуси Nb та Ta практично однакові, тому Ніобій і Тантал за властивостями ближче один до одного, ніж до Ванадію.

Ванадій у сполуках має ступінь окиснення +2, +3, +4 і +5. Для Ніобію і Танталу, як і для інших 4d- і 5d-елементів, найбільш стійкий вищий ступінь окиснення +5.

Хімічна активність металів у ряду V – Nb – Ta послаблюється, знижується здатність утворювати сполуки з низькими ступенями окиснення.

Вищі оксиди металів підгрупи Ванадію (V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) виявляють кислотні властивості, які зменшуються від Ванадію до Танталу.

V_2O_5 з водою утворює декаванадатну кислоту ($H_6V_{10}O_{28}$), у кристалічному стані існують гідрати $H_2V_4O_{11}$ (тетраванадатна кислота) та HVO_3 (метаванадатна кислота).

Гідроксиди п'ятивалентних Ніобію і Танталу отримують тільки непрямим шляхом. Це амфотерні сполуки, основні властивості яких дуже слабкі.

V, Nb і Ta та їх сплави входять до складу важливіших матеріалів сучасної техніки. Ванадій – один з легуючих металів спеціальних сталей для придання ковкості й високого опору удару. Ніобій і Тантал – це добавки для виготовлення швидкорізальних та корозійностійких сталей. Сплави Nb і Ta використовують у реактивній і космічній техніці. Зі сплавів Nb виготовляють обмотки надпровідних магнітів.

Сполуки Ванадію використовують як каталізатори у виробництві H_2SO_4 , при окисненні спирту тощо.

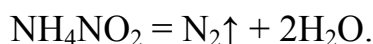
17.5.2. Нітроген. Властивості азоту

Нітроген є найпоширенішим серед елементів V групи. У природі він знаходиться здебільшого у вигляді простої речовини азоту N_2 .

Масова частка Нітрогену у земній корі – 0,04 %. Основна його маса зосереджена в атмосфері: об'ємна частка азоту в повітрі становить 78,03 %.

Найпоширенішим мінералом, що містить Нітроген, є чилійська селітра $NaNO_3$, рідше трапляється калійна селітра KNO_3 . Значна кількість Нітрогену входить до складу органічних сполук.

У промисловості азот добувається фракційною перегонкою рідкого повітря. У лабораторних умовах – термічним розкладанням нітриту амонію:

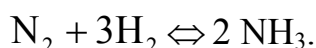


У молекулі N_2 потрійний зв'язок (σ - і 2π -зв'язки), завдяки чому молекула азоту виключно стійка. Навіть при температурі 3000 °C ступінь дисоціації молекулярного азоту на атоми досягає лише 0,1 %.

N_2 – безбарвний газ без запаху, з температурою кипіння $-195,8$ °C, важко розчиняється у воді та інших розчинниках. За звичайних умов безпосередньо взаємодіє лише з літієм, утворюючи нітрид (Li_3N), при високих температурах виявляє окисні властивості, взаємодіє з металами та неметалами з утворенням нітридів (BN , AlN , Si_3N_4 , Ge_3N_4 тощо), які являють собою тверді полімерні сполуки при високій температурі плавлення (2000 – 3000 °C) з властивостями діелектриків або напівпровідників.

Відновні властивості N_2 виявляє лише при взаємодії з фтором і киснем.

Важливою сполукою азоту є **аміак** NH_3 , де Нітроген має ступінь окиснення (–3):



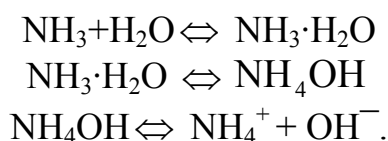
Реакція ця оборотна, тому згідно з принципом Ле-Шательє утворенню аміаку будуть сприяти високий тиск та низька температура, але у відсутності каталізатора реакція буде йти дуже повільно. Тому в промисловості синтез аміаку здійснюється при температурі 380 – 450 °С та тиску 20 МПа на залізному каталізаторі з активуючими домішками (Al₂O₃, K₂O тощо), які називаються промоторами. Промотори – це речовини, які підвищують активність каталізаторів.

NH₃ – безбарвний газ з різким запахом, досить легкий, з температурою плавлення 78 °С і температурою кипіння 33 °С.

Атом Нітрогену в молекулі аміаку знаходиться в стані sp³-гібридизації. Із чотирьох sp³-гібридизованих орбіталей три – беруть участь в утворенні трьох σ-зв'язків N – H, а четверту орбіталь займає розпушувальна двохелектронна хмара, чітко орієнтована в просторі, тому молекула NH₃ – донор електронної пари.

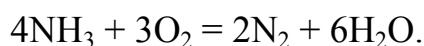
Полярність зв'язку N – H обумовлює між молекулами NH₃ наявність водневого зв'язку, тому аміак легко зріджується і має велику теплоту випаровування.

Аміак добре розчиняється у воді. Наприклад, в одному об'ємі води можна розчинити 700 об'ємів NH₃, при цьому в розчині має місце рівновага:

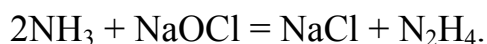


Друга реакція йде повільно, основна частина NH₃ в розчині знаходиться у вигляді гідрату аміаку NH₃·H₂O. Тому, хоча NH₄OH дисоціює майже повністю, його умовно вважають слабкою основою, константа дисоціації якої дорівнює 1,79 · 10⁻⁵.

Аміак використовують для отримання HNO₃, солей амонію, як відновник в окисно-відновних реакціях, а також для окиснювання його різними окисниками: KMnO₄, O₂, нітратами, нітритами тощо, наприклад:



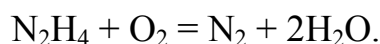
При обережному окисненні аміаку гіпохлоритом утворюється *гідразин* N₂H₄ за реакцією:



Гідразин – безбарвна рідина, яка має відновні властивості:

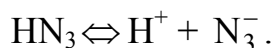


На повітрі N₂H₄ горить з виділенням великої кількості тепла за реакцією:



Використовується гідразин як відновник для виділення кисню з води на електростанціях та як ракетне паливо.

З гідрогеновмістних сполук Нітрогену важливе значення має також азидна кислота (HN_3) та її похідні. HN_3 – це слабка кислота ($K_d = 3 \cdot 10^{-5}$), водний розчин якої дисоціює :

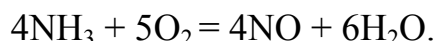


Азидна кислота – нестійка речовина, яка розкладається з вибухом. Плюмбум азид ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$) використовується у виробництві вибухівок і боеприпасів.

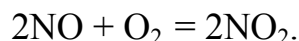
Нітроген з Оксигеном утворює шість оксидів N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 . Вони досить стійкі, за винятком N_2O_3 , який розкладається на NO та NO_2 . Всі оксиди Нітрогену, окрім N_2O , токсичні.

Несолетворний оксид N_2O – це безбарвний газ із досить приємним запахом, який використовувався в медицині для загального наркозу.

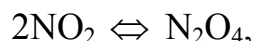
Несолетворний оксид NO – це безбарвний газ, який отримують у промисловості окисненням аміаку на платиново-родієвому каталізаторі:



Цей оксид виявляє як окисні, так і відновні властивості, але переважають відновні. Він легко окиснюється киснем до NO_2 :

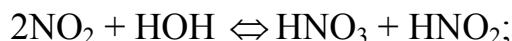


Кислотний оксид NO_2 – це бурий газ, який досить легко зріджується у рідину, температура кипіння якої дорівнює $-21,3$ °С. В газоподібному та рідкому NO_2 відбувається димеризація:



це процес екзотермічний, тому при охолодженні рідкого NO_2 утворюються безбарвні кристали N_2O_4 з температурою плавлення -11 °С.

При взаємодії з водою та розчинами лугів NO_2 диспропорціонує за реакціями:

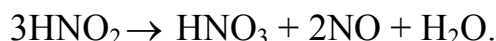


NO_2 – хімічно активна речовина, яку використовують для отримання безводних нітратів, в її атмосфері горить вугілля, сірка, фосфор.

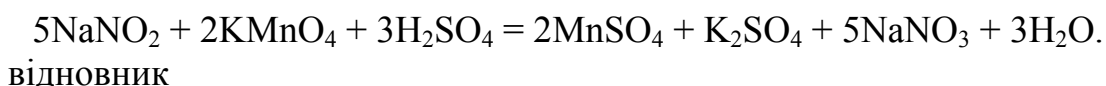
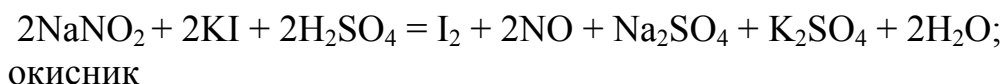
В лабораторії NO_2 одержують взаємодією міді з концентрованою нітратною кислотою за реакцією:



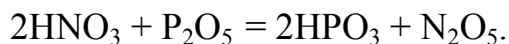
Кислотний оксид N_2O_3 – рідина синього кольору, з якої при замерзанні ($-100\text{ }^\circ\text{C}$) отримують блакитні кристали. При розчиненні N_2O_3 у воді утворюється **нітритна кислота** HNO_2 , яка являє собою слабкий електроліт ($K_d = 4 \cdot 10^{-4}$). Вона нестійка і розкладається за реакцією:



Її солі, нітрити, дуже токсичні, використовуються як окисники і відновники:



Кислотний оксид N_2O_5 – біла кристалічна речовина, яку отримують обережним зневодненням HNO_3 фосфор (V) оксидом за реакцією:



Це нестійка речовина, яка за звичайних умов розкладається на NO_2 і O_2 . N_2O_5 – дуже сильний окисник. Органічні речовини в його середовищі навіть займаються.

При розчиненні N_2O_5 у воді утворюється **нітратна кислота** HNO_3 – безбарвна рідина, що «димить» на повітрі й кипить при температурі $86\text{ }^\circ\text{C}$. Її водневий розчин – сильний електроліт.

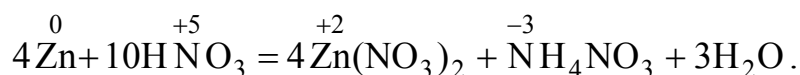
Нітратну кислоту в промисловості отримують окисненням аміаку на платиново-родієвому каталізаторі з утворенням NO з подальшим окисненням до NO_2 і розчиненням його у воді за реакцією:



HNO_3 виявляє сильні окисні властивості. Вона руйнує тваринні й рослинні тканини, окиснює майже всі метали і неметали. Концентрована нітратна кислота «пасивує» метали Al , Fe , Co , Ni , Cr з утворенням малорозчинної оксидної плівки і не розчиняє лише Au , Pt , Rh , Ir , Ti , Ta .

При взаємодії HNO_3 з металами чи неметалами можливе утворення різноманітних продуктів відновлення кислоти. Це залежить від концентрації кислоти, природи відновника, температури тощо. Частіше серед продуктів

відновлення переважають NO та NO₂. Наприклад, активні метали (Mg, Zn, Na та ін.) відновлюють розбавлену кислоту до утворення NH₄NO₃ за реакцією:



Солі нітратної кислоти (нітрати) отримують дією HNO₃ на метали, оксиди, гідроксиди або карбонати.

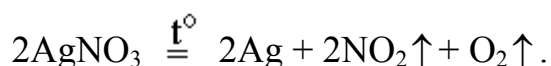
При нагріванні нітрати розкладаються. Солі лужних металів перетворюються на нітрити:



а солі інших металів – на оксиди:



При розкладанні нітратів металів, що мають нестабільні оксиди, утворюється вільний метал:



Застосування

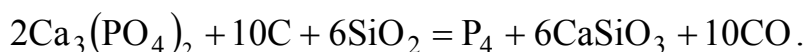
Азот – найдешевший хімічно інертний газ, його використовують при проведенні органічних та неорганічних синтезів, які потребують відсутності кисню. Рідкий азот застосовують для підтримки низьких температур. Найбільша кількість азоту йде на синтез аміаку, з якого отримують HNO₃ та інші нітрогеновмісні хімічні сполуки.

Велике значення мають нітрати калію, натрію, амонію тощо, які використовуються як мінеральні добрива. Майже всі вибухові речовини – це нітрогеновмісні сполуки або суміші.

17.5.3. Фосфор

Фосфор у чистому вигляді не зустрічається у природі, тому що він хімічно активний елемент. З природних сполук найбільше значення має кальцій фосфат Ca₃(PO₄)₂, який є складовою частиною мінералів фосфориту та апатиту. Відомі одинадцять алотропних форм фосфору; найбільш вивчені білий (жовтий), червоний та чорний фосфор. Атоми фосфору об'єднуються в двохатомні (P₂), чотирьохатомні (P₄) та полімерні молекули.

Білий фосфор отримують шляхом нагрівання в електропечах суміші фосфориту, піску та вугілля при 1500 °C за реакцією:



Фосфор виділяється у вигляді пари, яка конденсується під водою.

Білий фосфор – це кристалічна легкоплавка ($t_{\text{пл}}=44,1$ °С), летка речовина, яка розчиняється в органічних розчинниках, дуже токсична. Він легко окиснюється, тому зберігається під водою в темряві. Температура займання приблизно 40 °С. На світлі білий фосфор перетворюється на червоний.

Червоний фосфор – темно-червона дрібнокристалічна малолетка речовина, нерозчинна в органічних розчинниках. Його отримують з білого фосфору при тривалому нагріванні (280 – 340 °С) без доступу повітря.

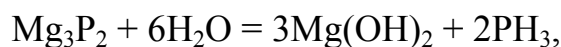
Червоний фосфор майже неотруйний і менш вогнебезпечний, ніж білий. Температура займання ~240 °С. З окисниками утворює вибухові суміші.

Найбільш стійка форма Фосфору – це **чорний фосфор**, який утворюється з білого при 200 °С і тиску ~ 1,2 ГПа. За виглядом і властивостями він нагадує графіт – легко розділяється на лусочки. Чорний фосфор є напівпровідником, хімічно малоактивний, неотруйний, температура займання 490 °С.

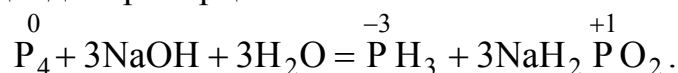
У сполуках Фосфор виявляє ступені окиснення від – 3 до +5. Він легко реагує з галогенами, сіркою, багатьма металами з утворенням фосфідів, розчиняється у концентрованій HNO_3 :



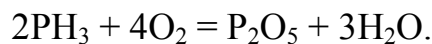
З воднем фосфор безпосередньо не реагує, тому фосфін (PH_3) отримують гідролізом фосфідів металів, наприклад:



або нагріванням білого фосфору з концентрованим розчином лугу, при цьому здійснюється реакція диспропорціювання:



Фосфін – газ з неприємним запахом, малорозчинний у воді, дуже отруйний і окиснюється, утворюючи P_2O_5 :



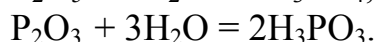
Подібно до аміаку PH_3 утворює солі, які називаються солями фосфонію:



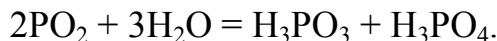
Ці солі утворюються при взаємодії PH_3 тільки із сильними кислотами.

З Оксигеном Фосфор утворює сполуки: P_2O_5 , P_2O_3 , PO_2 . Тверді кисневі сполуки Фосфору мають молекулярну ґратку, у вузлах якої містяться молекули P_4O_{10} , P_4O_6 та P_2O_4 .

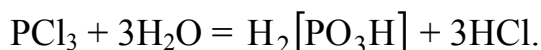
P_2O_5 та P_2O_3 – **кислотні оксиди**, які утворюють відповідно **фосфатну** (H_3PO_4) та **фосфітну** (H_3PO_3) кислоти:



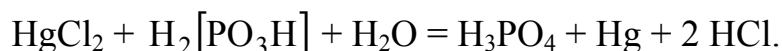
Розчинення PO_2 у воді дає суміш фосфітної та фосфатної кислот за реакцією:



H_3PO_3 – безбарвна, гігроскопічна, легкокорозчинна у воді тверда речовина. У водному розчині це двоосновна фосфітна кислота $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$. Належить до кислот середньої сили. Її отримують гідролізом PCl_3 за реакцією:

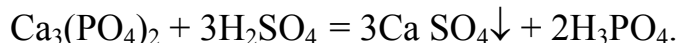


Вона має досить сильні відновні властивості, наприклад, відновлює малоактивні метали із розчинів їх сполук:



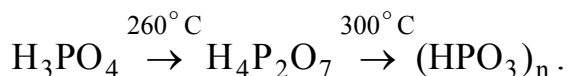
H_3PO_4 – тверда речовина з температурою плавлення 42°C . Зазвичай використовують її 80% -ний в'язкий розчин.

Фосфатну кислоту отримують взаємодією P_2O_5 з водою або з фосфоритів за реакцією:



Це кислота середньої сили, утворює одно-, дво- і тризаміщені солі.

При зневодненні H_3PO_4 утворюються поліфосфатні кислоти – **дифосфатна** (пірофосфатна) кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та **поліметафосфатні** кислоти $(\text{HPO}_3)_n$. Це відбувається таким чином:



Застосування

Фосфор використовується для отримання P_2O_5 , H_3PO_4 , в органічному синтезі, в сірниковому виробництві. Фосфор міститься в деяких сплавах (фосфористий чавун, бронза тощо).

Найбільша кількість сполук Фосфору йде на виробництво добрив.

Фосфати та поліфосфати лужних металів входять до складу миючих засобів. Поліфосфати використовують як зм'якшувачі води та інгібітори корозії металів.

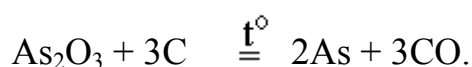
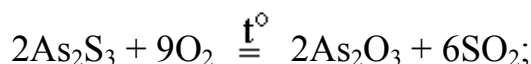
Хлориди фосфору використовуються для синтезу різних фосфорорганічних сполук, які мають біологічну активність і тому застосовуються як лікарські препарати і засоби для боротьби із шкідниками у сільському господарстві.

17.5.4. Підгрупа Арсену

Арсен (As), Стибій (Sb) і Бісмут (Bi) – повні електронні аналоги з конфігурацією s^2p^3 . Вони мають ступені окиснення $-3, +3, +5$. Внаслідок значної стійкості електронної конфігурації $6s^2$ для Бісмуту найбільш характерна ступінь окиснення $+3$.

Ці елементи зазвичай зустрічаються у вигляді сульфідних мінералів: As_2S_3 – аурипігмент, As_4S_4 – реальгар, Sb_2S_3 – антимоніт, Bi_2S_3 – бісмутин, $FeAsS$ – арсенопірит.

Добувають ці елементи методом пірометалургії, наприклад Арсен отримують за реакціями:



Арсен і Стибій мають декілька алотропних модифікацій. Стійкі в звичайних умовах модифікації – сірий Арсен, сірий Стибій та Бісмут мають металевий вигляд, проводять електричний струм. Вони ізоморфні, мають шарувату структуру, схожу на структуру чорного фосфору.

За звичайних умов металеві модифікації цих елементів стійкі до повітря та води. При взаємодії з концентрованою HNO_3 Арсен утворює **арсенатну кислоту**:



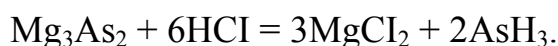
Стибій у цих умовах переходить в $HSbO_3$ ($Sb_2O_5 \cdot nH_2O$).

Бісмут у концентрованій HNO_3 пасивується, а в розбавленій – утворює нітрати, тобто поводить себе як метал:



З Гідрогеном Арсен, Стибій та Бісмут утворюють **гідриди**: арсин AsH_3 , стибін SbH_3 , бісмутин BiH_3 . Це токсичні газоподібні речовини з різким запахом, при нагріванні легко розпадаються з утворенням простих речовин (As, Sb, Bi). Всі вони сильні відновники.

Отримують гідриди дією розбавленої HCl на арсеніди, стибіди та бісмутіди, наприклад, арсин утворюється за реакцією:

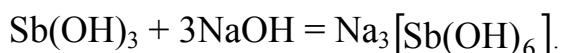
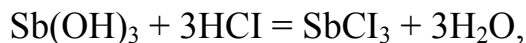


При взаємодії As, Sb, Bi з Оксигеном утворюються оксиди типу E_2O_3 . Це кристалічні речовини.

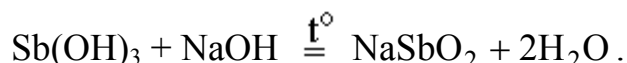
As_2O_3 розчиняється у воді з утворенням слабкої метаарсенітної кислоти $HAsO_2$. Ця кислота та її солі – сильні відновники, наприклад:



Оксиди Sb_2O_3 і Bi_2O_3 у воді нерозчинні. Гідроксиди $\text{Sb}(\text{OH})_3$ та $\text{Bi}(\text{OH})_3$ отримують дією лугів на розчини солей. $\text{Sb}(\text{OH})_3$ – амфотерна сполука, яка взаємодіє з кислотою та лугом:



При сплавленні $\text{Sb}(\text{OH})_3$ з лугом утворюються **стибіти**:



Солі Sb^{3+} легко гідролізуються з утворенням **оксосолей**:



Для $\text{Bi}(\text{OH})_3$ характерні основні властивості. Солі Bi^{3+} менш гідролізовані в розчинах, при гідролізі також утворюються оксосолі:



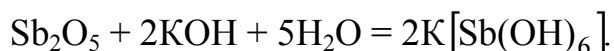
Стойкість оксидів (V) зменшується від Арсену до Бісмуту. Bi_2O_5 легко розкладається на Bi_2O_3 та O_2 . Ці оксиди не утворюються при безпосередньому окисненні елементів.

As_2O_5 отримують зневодненням при 120°C **арсенатної кислоти** H_3AsO_4 , яка утворюється дією сильних окисників на As_2O_3 , наприклад HNO_3 :



H_3AsO_4 – кислота середньої сили, її солі – **арсенати** – подібні до фосфатів.

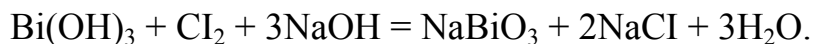
При дії концентрованої HNO_3 на Стибій утворюється білий осад гідратованого оксиду $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, який є слабкою кислотою. При його розчиненні у лугах під час нагрівання отримують солі **гексагідроксостибатної кислоти**:



У кислому середовищі Sb_2O_5 виявляється сильним окисником, наприклад:



Похідні Bi^{5+} отримують за допомогою сильних окисників, наприклад, натрій бісмутат утворюється при дії хлору на $\text{Bi}(\text{OH})_3$ у лужному середовищі за реакцією:



Застосування

Арсен та Стибій використовуються головним чином як домішки до свинцю для надання йому підвищеної твердості. Склоподібний сплав арсену із сіркою – це матеріал для виготовлення інфрачервоної оптики. Багато сполук Арсену та Стибію використовують у напівпровідниковій техніці.

Бісмут входить до складу легкоплавких сплавів, наприклад сплав Вуда ($t_{\text{пл}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$). Сульфіди арсену використовують у виробництві шкіри, мінеральних фарб, у піротехніці; сульфіди стибію – у виробництві гуми, сірників тощо.

Арсенати та арсеніти, наприклад, Na_3AsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ та інші використовуються як інсектициди.

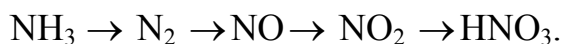
As_2O_3 , KAsO_2 та інші входять до складу медичних препаратів для лікування недокрів'я, виснаження, у стоматологічній практиці тощо.

Питання для самоперевірки

1. Назвіть найбільш поширені у природі сполуки Нітрогену та Фосфору.
2. Чому молекулярний азот є пасивною речовиною? Відповідь обґрунтуйте.
3. Як можна одержати оксиди нітрогену з найнижчим та найвищим ступенем окиснення?
4. Що являє собою «царська водка»?
5. У яких сполуках фосфор має максимальну ступінь окиснення?
6. Опишіть найголовніші хімічні властивості нітратної кислоти.

Контрольні завдання

- 17.5.1. Скільки літрів аміаку можна отримати з 10 л азоту за н.у.?
- 17.5.2. Які оксиди азоту реагують з розчином лугу? Напишіть рівняння реакцій.
- 17.5.3. Складіть рівняння реакції гідролізу алюміній нітрату.
- 17.5.4. Складіть хімічні реакції перетворення:



- 17.5.5. Яким чином можна отримати фосфін? Складіть рівняння реакцій.
- 17.5.6. Як взаємодіє Арсен з концентрованою нітратною кислотою?

17.6. Елементи шостої групи

17.6.1. Загальна характеристика елементів

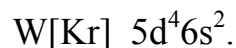
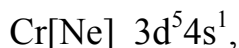
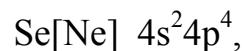
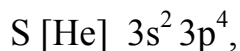
Елементи цієї групи підрозділяються на дві підгрупи за будовою електронних оболонок атомів:

– p-елементи головної підгрупи: Оксиген (O), Сульфур (S), Селен (Se), Телур (Te), Полоній (Po);

– d-елементи побічної підгрупи: Хром (Cr), Молібден (Mo), Вольфрам (W), Сіборгій (Sg).

Елементи Оксиген, Сульфур, Селен і Телур називають *халькогенами* (творцями земної кори) тому, що вони входять у склад багатьох мінералів.

Атоми елементів шостої групи мають різну будову зовнішнього і передостаннього енергетичного рівнів, наприклад:



Елементи *головної підгрупи* за винятком Po – неметали, в яких на зовнішньому енергетичному рівні знаходяться шість електронів. Усі ці елементи у реакціях з воднем і металами виявляють ступінь окиснення –2. З воднем утворюють сполуки: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te ; в сполуках з киснем можуть виявляти ступені окиснення +4, +6. Загальна формула їх оксидів EO_2 і EO_3 . Це кислотні оксиди, яким відповідають кислоти H_2SeO_3 – селенитна; H_2SeO_4 – селенатна; H_2TeO_3 – телуритна; H_2TeO_4 – телуратна. Солі – селеніти і селенати, телурити і телурати.

У міру збільшення порядкового номера за підгрупою зверху донизу нарастають металеві властивості. Так, Телур має деякі металеві властивості: проводить струм, має металевий блиск. З галогенами утворює солеподібні сполуки.

Полоній – радіоактивний елемент, який був відкритий у 1898 р. П. Кюрі та М. Склодовською–Кюрі. Він названий на честь батьківщини Марії Склодовської–Кюрі Польщі. Масова частка Полонію у земній корі – $2 \cdot 10^{-14} \%$. Відомі природні та штучні ізотопи, з яких найчастіше зустрічається $^{210}_{84}\text{Po}$.

Полоній – м'який сріблясто-білий метал густиною $9,4 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 254 \text{ }^\circ\text{C}$. За фізичними властивостями він близький до металів бісмуту і свинцю. Полоній окиснюється на повітрі, утворюючи сполуки, в яких виявляє різні ступені окиснення: –2, +2, +4, +6, розчиняється в концентрованій нітратній та хлоридній кислотах; утворює солі: $\text{Po}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, PoCl_4 , PoBr_4 тощо. Найстійкішими є сполуки Po(IV).

Елементи *побічної підгрупи* – метали. На зовнішньому енергетичному рівні ці елементи вміщують 2 s-електрони, а на передзовнішньому – 4 d-електрони. Максимальний ступінь окиснення цих елементів +6.

Сіборгій – штучно отриманий радіоактивний метал.

17.6.2. Оксиген

Оксиген (O) – $[\text{He}]2s^22p^4$ – неметал, ступінь окиснення -2 . Відомі також сполуки Оксигену зі ступенями окиснення $+2$ (OF_2), $+1$ (O_2F_2), -1 (H_2O_2). Оксиген найпоширеніший у природі хімічний елемент. Вміст його у земній корі становить приблизно 50 %. Більша частина Оксигену перебуває у зв'язаному стані (неорганічні сполуки з Si, Al тощо), а менша – у вільному (масова частка у повітрі становить 23,1 %).

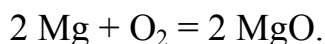
Оксиген відіграє дуже важливу роль у природі. Хімічна активність Оксигену зумовила певні форми існування всіх інших сполук на Землі. Особлива біологічна роль Оксигену пов'язана зі здатністю підтримувати дихання живих істот і брати участь у розкладанні продуктів життєдіяльності (процеси тління та окиснення).

Кисень (O_2) – безбарвний газ, без запаху й смаку. В рідкому стані це біло-блакитна рідина з низькою температурою кипіння (-183 °C). Кисень мало розчиняється у воді (1 : 20), але цього достатньо для підтримання життєдіяльності всіх організмів.

У промисловості кисень отримують зрідженням повітря з подальшою багатостадійною перегонкою. В лабораторії кисень виділяють при термічному розкладанні солей, оксидів і пероксидів, наприклад калій перманганату:



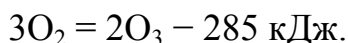
Кисень – це один з найсильніших окисників. Він безпосередньо реагує з багатьма елементами. За звичайних умов кисень не взаємодіє з благородними газами, азотом, йодом, хлором і флуором. Активні метали (Mg, Na, K) у кисні горять з утворенням оксидів, наприклад:



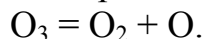
З благородними металами (Au, Pt, Ir) кисень безпосередньо не взаємодіє, хоча відомі їх оксиди. Як окисник кисень реагує з багатьма неорганічними та органічними сполуками. Здебільшого це реакції горіння з виділенням значної кількості теплоти (горіння нафти, природного газу та ін.).

Друга алотропна модифікація Оксигену – це **озон** (O_3), молекула якого трьохатомна. Озон – газ блакитного кольору; у малих концентраціях має приємний запах (свіжого повітря). У рідкому стані – синя рідина, а у твердому – темно-фіолетові кристали. Температура кипіння озону $-111,9$ °C. Озон добре розчиняється у воді (1:2). У природі він утворюється під час грози, а також в атмосфері на висоті 10 – 30 км. Таке повітря (озонове) містить до 10 % озону.

У лабораторіях озон отримують в озонаторах дією електричного розряду на повітря або кисень за реакцією:



Озон – екзотермічна речовина, легко розкладається за реакцією:



Він хімічно активний, більш сильний окисник, ніж кисень. Наприклад, з KI кисень не реагує, а озон окиснює I^- до I_2^0 . Озон окиснює срібло, ртуть, а також різні органічні сполуки (гуму, каучук). O_3 – дуже отруйний газ (вміст 10^{-8} об'ємних відсотків озону викликає сильне подразнення дихальних шляхів). Дія озону на живі організми подібна дії радіоактивного випромінювання.

Важливішими сполуками кисню з воднем є вода та пероксид водню.

Вода (H_2O) – найбільш поширена в природі рідина, добрий розчинник. У водному середовищі зародилося життя. Вода входить до складу всіх живих істот. Це аномальна рідина. Головними особливостями води є малий розмір і маса її молекул, а також сильний водневий зв'язок.

Пероксид водню (H_2O_2) отримують кількома способами. В промисловості – це електрохімічне окиснення сульфатної кислоти.

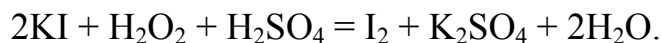
Безводний H_2O_2 – в'язка рідина; температура плавлення $-0,43$ °C, температура кипіння 150 °C, легко розкладається за реакцією:



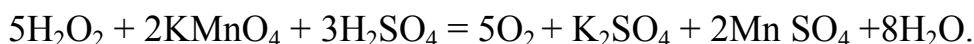
Пергідроль – це 30%-ний водний розчин H_2O_2 .

H_2O_2 – є дуже слабкою кислотою. При дії концентрованого розчину H_2O_2 на гідроксиди металів отримують їх пероксиди (Li_2O_2 , MgO_2 тощо).

Пероксид водню – сильний окисник, при відновленні утворюється H_2O або OH^- , наприклад:



При дії сильних окисників H_2O_2 виявляє відновні властивості з утворенням вільного кисню:



Застосування

Більша половина отриманого кисню витрачається у чорній металургії для інтенсифікації виплавки чавуну та сталі. Так, O_2 використовують для зварювання й різки металів (3200 °C), плавлення кварцу, складувних робіт, у хімічній промисловості при отриманні HNO_3 , SO_3 та ін.

Оксиліквіти отримують при змішуванні рідкого кисню з твердими горючими речовинами. Вони мають сильні вибухові властивості і тому оксиліквіти застосовуються для підричних робіт.

Рідкий кисень разом з рідким воднем, аміаком, гідразином є основою ракетного палива.

Озон використовують для знезаражування питної води і в деяких органічних синтезах.

Пероксид водню застосовують як антисептик, для вибілювання тканин, а також у реактивній техніці.

17.6.3. Сульфур

Сульфур (S) – $[\text{Ne}]3s^23p^4$ – неметал, ступені окиснення $-2, +4, +6$.

Вміст Сульфуру в земній корі становить $4,7 \cdot 10^{-2} \%$, у світовому океані – $9 \cdot 10^{-2} \%$. У природі Сульфур зустрічається у вигляді простої речовини – сірки (у самородному стані) та багатьох мінералів, важливішими з яких є сульфіді і сульфати. Практичне значення мають: пірит (FeS_2), сфалерит (ZnS), галеніт (PbS), ангідрит (CaSO_4), гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), мірабіліт ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) та ін. Сполуки сульфуру містяться також у вулканічних газах і водах мінеральних джерел.

За звичайних умов **сірка** – жовта, крихка, легкоплавка речовина, формула її молекули S_8 . Сірка утворює кілька модифікацій – ромбічні (жовті) та моноклінні (блідо-жовті) кристали. Якщо сірку нагріти до температури кипіння ($444,6 \text{ }^\circ\text{C}$) і вилити у холодну воду, то вона перетвориться на м'яку гумоподібну коричнювату речовину, яку можна витягувати в нитки. Цю модифікацію сірки називають **пластичною**, оскільки вона складається із зигзагоподібних ланцюжків S_∞ (де ∞ досягає кількох тисяч).

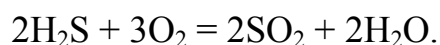
Сірка погано проводить тепло та електричний струм. Вона не розчиняється у воді, а найкращим розчинником її є карбон дисульфід.

При нагріванні хімічна активність сірки досить висока. Вона безпосередньо взаємодіє майже з усіма простими речовинами, окрім азоту, йоду, платини та благородних газів.

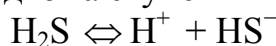
З воднем сірка утворює ряд сполук, важливішим з них є **сірководень** (H_2S). Він утворюється при взаємодії сірки з воднем при підвищеній температурі.

H_2S – газ з неприємним запахом, отруйний, $t_{\text{пл}} = -86 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сірководень – сильний відновник, горить на повітрі:



У воді H_2S добре розчиняється (3:1), утворюючи слабку кислоту, дисоціація якої здійснюється за двома ступенями:



Її солі – **сульфіди**, більшість яких кольорові. Розчинні у воді тільки сульфіді лужних, лужноземельних металів та амонію.

Відомі сполуки Сульфуру з Оксигеном. Практичне застосування знаходять оксиди сірки SO_2 та SO_3 .

Діоксид (SO_2) отримують спалюванням елементарної сірки або випаленням піриту. Більша частина SO_2 використовується для виробництва H_2SO_4 .

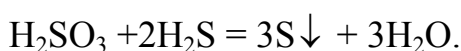
У лабораторії SO₂ одержують за реакцією:



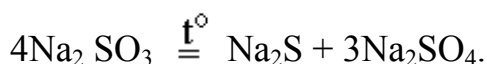
SO₂ – безбарвний газ із задушливим запахом, отруйний, легко перетворюється у рідину, $t_{\text{пл}} = -75 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Діоксид сірки добре розчиняється у воді (36:1) з утворенням **сульфітної кислоти** H₂SO₃, яка існує тільки у розчині. Ця кислота середньої сили.

Солі сульфітної кислоти – це **сульфіти**. Добре розчинні лише сульфіти лужних металів. Сульфур у H₂SO₃ має ступінь окиснення +4, і тому можливі процеси відновлення цієї кислоти та її солей, наприклад:

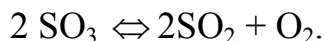


При нагріванні сульфіти диспропорціонують:



Триоксид (SO₃) – летка рідина, $t_{\text{кип}} = 44,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Відомо декілька кристалічних форм SO₃ (β-, γ-, δ-). Це пов'язано із здатністю цієї сполуки до полімеризації в різних умовах.

При нагріванні вище 600 °C SO₃ розкладається так:



Триоксид сірки бурхливо реагує з водою і є основною складовою при виробництві H₂SO₄ **контактним** методом. В промисловості газ SO₃ спрямовують для поглинання не у воду, а в концентровану сульфатну кислоту. Розчин SO₃ у H₂SO₄ має технічну назву **олеум** (вміст SO₃ 20 – 65 %), який дуже в'язкий. Потім до олеуму додають сульфатну кислоту, яка містить воду, і отримують концентровану H₂SO₄ (92,5 – 95 %).

Сульфатну кислоту з концентрацією 75 % отримують окисненням SO₂ (каталізатор – суміш NO і NO₂) **нітрозним** методом:



Сульфатна кислота – в'язка рідина, $t_{\text{пл}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 340 \text{ }^\circ\text{C}$, дуже реакційноздатна речовина. У концентрованому стані вона – сильний окисник. Холодна концентрована H₂SO₄ пасивує залізо, тому її перевозять у залізній тарі.

Солі H₂SO₄ – **сульфати**, більшість їх добре розчинні у воді; малорозчинні – CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄, PbSO₄. При нагріванні сульфати розкладаються на оксид металу і SO₃.

Застосування

Сірка служить сировиною для виробництва сульфатної кислоти, добавкою для вулканізації каучуку в органічному синтезі.

Сульфатна кислота – один з найважливіших продуктів хімічної галузі. Використовується у виробництві фосфатних добрив, для очищення нафтопродуктів, у гідрометалургії тощо.

Солі Сульфуру знаходять широке застосування у целюлозній промисловості, при виробництві тканин, для отримання скла, в органічному синтезі тощо.

17.6.4. Metali підгрупи Хрому

Підгрупу Хрому складають: Хром, Молібден, Вольфрам, Сіборгій. За вмістом у земній корі це досить поширені хімічні елементи (крім Сіборгію, який є штучним радіоактивним елементом): масова частка Хрому – $8,3 \cdot 10^{-3} \%$ Молібдену – $1,1 \cdot 10^{-4} \%$, Вольфраму – $1,3 \cdot 10^{-4} \%$.

Електронні формули цих елементів:

Хром (Cr) – $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$,

Молібден (Mo) – $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$,

Вольфрам (W) – $[\text{Xe}] 5d^4 6s^2$.

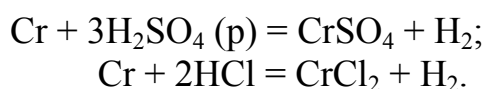
Всі ці метали мають максимальний ступінь окиснення +6, але відомі їх сполуки зі ступенями окиснення: 0, +2, +3, +5. Для Хрому важливішими є ступені окиснення +6, +3 (більш стійкі сполуки хрому (III)). Для Молібдену і Вольфраму стійкий ступінь окиснення +6.

Найважливіші мінерали металів підгрупи Хрому: хроміт $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, магнохроміт (Mg, Fe) $(\text{CrO}_2)_2$, алюмохроміт $\text{Fe}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$, молібденіт MoS_2 , повеліт CaMoO_4 , шеєліт CaWO_4 , вольфраміт $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$.

Отримують металевий хром із хроміту, молібден – із молібденіту, вольфрам – із вольфраміту. При цьому використовують розроблені спеціальні технології для отримання кожного металу. Часто добувають не чисті метали, а їх сплави із залізом – ферохром, феромолібден і феровольфрам, які використовують у металургії.

Хром, молібден і вольфрам – це сіро-білі метали, тугоплавкі й важкі. Вольфрам – найтугоплавкіший ($t_{\text{пл}} = 3395 \text{ }^\circ\text{C}$) з усіх металів і неметалів (окрім алмазу). Технічний хром дуже твердий, а чистий – пластичний.

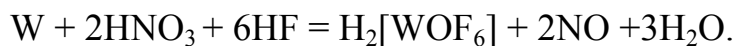
Метали підгрупи Хрому виявляють різну хімічну активність, яка знижується із збільшенням порядкового номера елемента. Металевий хром взаємодіє з кислотами-неокисниками, утворюючи солі Хрому (II):



Хром пасивується у розчинах концентрованих кислот HNO_3 і H_2SO_4 та «царській водці». Молібден розчиняється лише в кислотах-окисниках, наприклад у концентрованій гарячій H_2SO_4 :



Вольфрам розчиняється тільки у гарячій суміші концентрованих нітратної і флуоридної кислот:



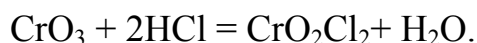
У присутності окисників Мо і W взаємодіють з розплавленими лугами. Всі метали підгрупи Хрому за звичайних умов взаємодіють з флуором, а при нагріванні – з іншими неметалами. Cr, Мо і W при високих температурах можуть взаємодіяти з азотом (нітриди), вуглецем (карбіди), бором (бориди), сіркою (сульфіди). Більшість з цих сполук – тугоплавкі, тверді, індиферентні до хімічних реагентів речовини. Загальним для всіх металів є те, що вони не взаємодіють з воднем.

При нагріванні (на повітрі або у струмені кисню) Мо і W згоряють з утворенням MoO_3 і WO_3 , хром окиснюється до CrO_3 .

Хром (VI) оксид отримують дією H_2SO_4 на розчин калій (натрій) дихромату:



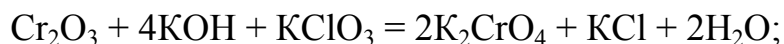
Оксиди CrO_3 (темно-червоний), MoO_3 (білий) і WO_3 (жовтий) – кристалічні речовини. При нагріванні хром (VI) оксид легко розкладається з виділенням кисню, а сполуки MoO_3 і WO_3 переходять у газоподібний стан. Хром (VI) оксид – сильний окисник, взаємодіє з хлороводнем, утворюючи **хроміл хлорид**:

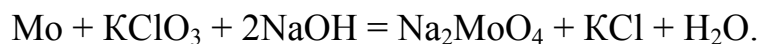


За звичайних умов CrO_2Cl_2 – червоно-бура рідина з $t_{\text{кип}} = 117^\circ\text{C}$, реагує з водою, утворюючи дві кислоти – $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і HCl .

Оксиди EO_3 мають кислотний характер, їм відповідають кислоти: **хроматна** H_2CrO_4 , **молібденатна** H_2MoO_4 , **вольфраматна** H_2WO_4 . Хроматну кислоту отримують розчиненням CrO_3 у воді, а H_2MoO_4 та H_2WO_4 – непрямим шляхом з їх солей. У ряду Cr – Мо – W сила кислот зменшується: H_2CrO_4 – середньої сили, а решта – слабкі. Кислотам H_2EO_4 відповідають солі: жовті хромати і безбарвні молібдати та вольфрамати.

Хромати добувають при окисненні сполук Хрому (III) сильними окисниками в лужному середовищі; **молібдати** і **вольфрамати** – при взаємодії їх оксидів E(VI) або кислот з лугами, а також сплавленням Мо і W із содою та поташем, за наявності окисників:

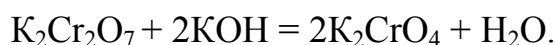




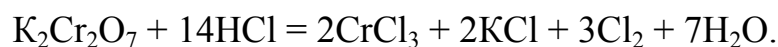
Більшість хроматів, молібдатів і вольфраматів важкорозчинні у воді (окрім солей K, Na, Mg, Ca). При підкисленні розчинів хроматів розбавленою кислотою H_2SO_4 утворюються червоно-оранжеві **дихромати**:



Якщо додати до розчину дихроматів луг, то знов утворяться жовті хромати:



Практичне значення мають солі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (**хромпик**) і $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, які є вихідними речовинами для отримання інших сполук хрому. Усі сполуки Хрому (VI) – сильні окисники. У присутності відновників вони утворюють похідні Хрому (III), наприклад:

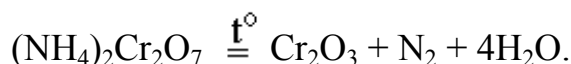


Суміш однакових об'ємів розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і концентрованої H_2SO_4 називають **хромовою сумішшю**, яка має сильні окисні властивості. Сіль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окиснює метали і сірку, тому її використовують для виробництва сірників та спеціальних запалів.

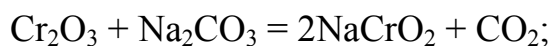
Окисна здатність сполук Мо(VI) і W(VI) виявляється лише при взаємодії з дуже сильними відновниками. Так, відновлення металів може відбуватися до ступеня окиснення +5, наприклад:

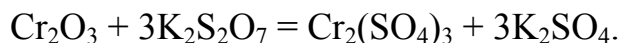


Хром (III) оксид утворюється при нагріванні на повітрі порошку металевого хрому. В лабораторних умовах Cr_2O_3 отримують при термічному розкладанні амоній дихромату:

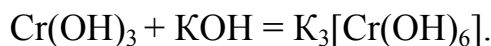
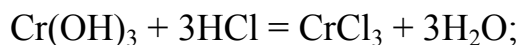


Cr_2O_3 – темно-зелений порошок, нерозчинний у воді, кислотах і лугах. Амфотерні властивості Cr_2O_3 виявляються при сплавленні його із содою, поташем або солями (NaHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3\text{S}_3\text{O}_{10}$), наприклад:





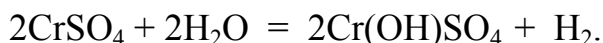
Хром (III) гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерний гідроксид, реагує з кислотами і сильними основами:



Практичне значення має оксид Cr_2O_3 , який є вихідною речовиною для отримання хрому і його карбідів.

Хром (III) оксид використовують як компонент для футеровки металургійних печей, для виготовлення шліфувальних паст, як каталізатор і пігмент для виробництва скла і кераміки, CrCl_3 – як протраву в процесі фарбування тканин, для електролітичного та електротермічного отримання хрому, галуни $\text{Me}(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ – у процесі дублення шкіри і фарбування вовняних тканин.

Хром (II) оксид CrO і **гідроксид** $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – це основні сполуки, які при взаємодії з кислотами-неокисниками утворюють солі Хрому (II), розчини яких мають синій колір. Солі Хрому (II) нестійкі, при розчиненні легко окиснюються киснем повітря та відновлюють воду з отриманням водню за такими реакціями:



Усі солі хрому (II) – сильні відновники; при їх окисненні утворюються сполуки Cr (III).

Для молібдену (II) і вольфраму (II) відомі галогеніди, що належать до кластерних сполук (рій, тріо). При дії фосгену на порошок молібдену (при нагріванні) утворюється MoCl_2 . Це жовта кристалічна речовина, нерозчинна у воді, але розчинна в спиртах та етерах.

Нульовий ступінь окиснення виявляють атоми хрому, молібдену і вольфраму у **карбонілах** – сполуках з карбон (II) оксидом. Для Cr, Mo і W відомі гексакарбоніли $\text{E}(\text{CO})_6$. За звичайних умов $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ і $\text{W}(\text{CO})_6$ – безбарвні тверді речовини, що легко сублімуються (30 – 50 °C) з температурами плавлення 148, 151 і 169 °C, нерозчинні у воді. При нагріванні карбоніли розкладаються на CO та метали високої чистоти. Карбоніли металів підгрупи Хрому використовують як каталізatori в органічних реакціях та для покриття поверхні металів і кераміки.

Застосування

Метали підгрупи Хрому широко застосовуються у металургійній промисловості для отримання спеціальних легованих сталей і сплавів. Хром

використовують для електролітичного покриття металевих виробів. Молібден – в електровакуумній техніці як конструкційний матеріал в енергетичних ядерних реакторах. З вольфраму виготовляють нитки для електроламп, нагрівники для електропечей, електроди для атомно-водневого зварювання, випрямлячі високої напруги, антикатооди та катоди рентгенівських трубок і т. п.

Питання для самоперевірки

1. Чому озон більш активний окисник, ніж кисень? Як отримують озон?
2. Назвіть такі сполуки: PbS , H_2Se , H_2SeO_4 , $KHSO_4$.
3. Які ступені окиснення виявляє Сульфур у сполуках?
4. Як змінюється сила кислот у ряду: сульфідна – селенітна – телуритна?
5. Охарактеризуйте відношення до розбавлених і концентрованих кислот:
а) молібдену; б) вольфраму.
6. Чи взаємодіють хром і молібден із концентрованою нітратною кислотою?

Контрольні завдання

- 17.6.1. Скільки літрів SO_2 виділяється при згорянні 1 кг сірки (за н. у.)?
- 17.6.2. Як отримати з натрій сульфату: а) сульфатну кислоту; б) сірку; в) сірководень?
- 17.6.3. Напишіть рівняння реакції електровідновлення пероксиду водню до води та окиснення його до O_2 у кислому середовищі.
- 17.6.4. Складіть реакцію окиснення H_2S за допомогою кисню до елементарної сірки.
- 17.6.5. Як діють на хром розбавлені й концентровані розчини мінеральних кислот? Напишіть рівняння реакцій.
- 17.6.6. Напишіть структурні формули калій хроміту та калій хромату.

17.7. Елементи сьомої групи

17.7.1. Загальна характеристика елементів

За будовою електронних оболонок сьома група підрозділяється на головну підгрупу – р-елементи і побічну – d-елементи.

Елементи головної підгрупи на зовнішньому енергетичному рівні мають 7 електронів, тому в них яскраво виражена електронна спорідненість. Їм бракує одного електрона на р-підрівні для утворення стійкого октету. Елементи цієї підгрупи утворюють водневі сполуки. У d-елементів сьомої групи на зовнішньому енергетичному рівні є два електрони, проте водневих сполук ці елементи не утворюють. Елементи підгрупи Хлору – типові неметали, а підгрупи Мангану – метали.

Усі кисневі сполуки елементів підгрупи Хлору виявляють кислотні властивості і з водою утворюють кислоти. Усі киснево-кислотні кислоти підгрупи Хлору володіють окисними властивостями.

Кисневі сполуки елементів підгрупи Мангану за властивостями дещо відрізняються від кисневих сполук підгрупи хлору. Наприклад, для Mn кислотними властивостями володіють тільки вищі оксиди.

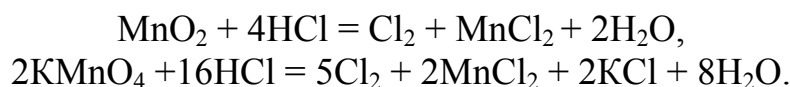
Таким чином, схожість у властивостях цих двох підгруп спостерігається у тих сполуках, у яких вони виявляють вищий ступінь окиснення. Коли метал виявляє максимальний ступінь окиснення, характерний для даної групи, то його сполуки стають аналогами сполук неметалів. Наприклад, Cl_2O_7 і Mn_2O_7 ; HClO_4 і HMnO_4 тощо.

17.7.2. Хлор

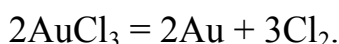
Хлор (Cl) – $[\text{Ne}]3s^23p^5$ – неметал, виявляє ступені окиснення – 1, +1, +3, +5, +7. Вміст Хлору у земній корі складає $4,5 \cdot 10^{-2} \%$.

Найпоширенішими мінералами Хлору є кам'яна сіль NaCl (галіт), сильвін KCl , сильвініт $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Велика кількість хлоридів міститься у морській воді, входить до складу живих організмів.

У промисловості хлор як просту речовину отримують електролізом водного розчину натрій хлориду. У лабораторії Cl_2 виділяють дією концентрованої хлоридної кислоти на MnO_2 або KMnO_4 за реакціями:



Нагріванням Аурум (III) хлориду отримують особливо чистий Cl_2 :

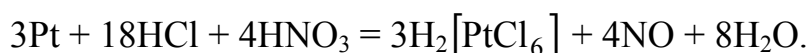


Cl_2 – зелено-жовтий отруйний газ із різким запахом, $t_{\text{пл}} = -101 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -34 \text{ }^\circ\text{C}$.

Хлор легко реагує з багатьма речовинами, окрім C, N_2 , O_2 та благородних газів, добре розчиняється в органічних розчинниках.

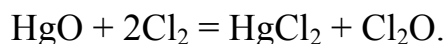
Хлор безпосередньо взаємодіє з воднем, утворюючи галогеноводень (HCl). У звичайних умовах це газ, розчинний у воді. Утворений розчин HCl є сильною **хлоридною кислотою**, солі її – хлориди, добре розчинні у воді.

Суміш концентрованих хлоридної та нітратної кислот у співвідношенні 3:1 («царська водка») розчиняє навіть такі малоактивні метали як золото і платина, наприклад, реакція для платини:



За звичайних умов хлор не взаємодіє з киснем, тому його кисневі сполуки отримують непрямим шляхом. Cl_2 з Оксигеном утворює оксиди: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 та Cl_2O_7 .

Хлор (I) оксид Cl_2O утворюється при взаємодії сухого меркурій (II) оксиду з хлором за реакцією:



Cl_2O – жовто-бурий газ, який легко зріджується у червоно-буру рідину ($t_{\text{кип}} = 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Це нестійка речовина, яка розкладається з вибухом у рідкому та твердому станах на хлор і кисень. При взаємодії з водою Cl_2O утворює хлоратну (I) кислоту.

Хлоратна (I), або гіпохлоритна, кислота HClO – одноосновна, відома лише в розчині :



HClO – слабка кислота, активний окисник, у водному розчині розкладається:

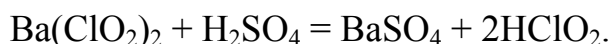


Солі хлоратної (I) кислоти – **хлорати, або гіпохлорити**, у розчині нестійки і гідролізуються. Отримують їх при пропусканні Cl_2 крізь холодний розчин лугу за реакцією:



Розчин, у якому міститься суміш хлоридів і хлоратів (I) лужних металів (KCl і KClO), називають **жавелевою водою**, яку використовують для вибілювання тканин, паперу тощо.

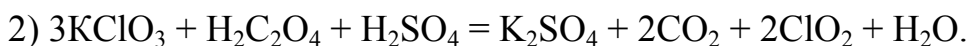
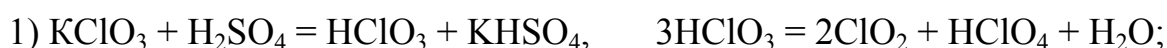
Хлоратна (III) або хлоритна кислота HClO_2 – одноосновна, існує лише в розведених розчинах, утворюється при взаємодії барієвої солі з розбавленою сульфатною кислотою:



У водному розчині хлоратна (III) кислота розкладається на хлоридну та хлоратну (V) HClO_3 кислоти.

Солі хлоратної (III) кислоти – **хлорити** отримують при взаємодії хлор (IV) оксиду з гідроксидами лужних, лужноземельних металів та їх пероксидами. Хлорити добре розчинні у воді, в кислому середовищі виявляють сильні окисні властивості. Більш сильні окисники (Cl_2 , KMnO_4) окиснюють хлоритну (I) кислоту та її солі до хлоратної (V) і хлоратів.

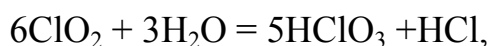
Хлор (IV) оксид ClO_2 можна отримувати за реакціями:



Перша реакція заснована на нестійкості HClO_3 , а друга обумовлена дією м'якого відновника щавлевої кислоти ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). У промисловості для отримання ClO_2 використовують реакцію:



ClO_2 – бурий газ з різким запахом, $t_{\text{кип}} = 11\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -59\text{ }^\circ\text{C}$, отруйний, здатний до вибуху. Реагує з водою та лугами:



Хлоратна (V) кислота HClO_3 утворюється при взаємодії H_2SO_4 із гарячим розчином $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$.

HClO_3 – сильна одноосновна кислота, відома тільки в розчині. Солі хлоратної (V) кислоти – **хлорати (V)**. Одна з найважливіших – це калій хлорат (V), яку отримують за реакцією:

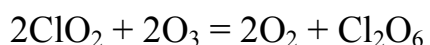


У промисловості калій хлорат (V) отримують електролізом гарячого розчину KCl або хлоруванням гашеного вапна (при $t = 70 - 80\text{ }^\circ\text{C}$) та наявності калій хлориду. KClO_3 (бертолетова сіль) погано розчиняється у воді, а при нагріванні до $200\text{ }^\circ\text{C}$ у присутності MnO_2 розкладається на O_2 і KCl . З різними горючими речовинами (сіркою, вугіллям, фосфором та органічними речовинами) калій хлорат (V) утворює суміші, що вибухають від удару. На цьому ґрунтується застосування бертолетової солі для виготовлення запалів, займистих і вибухових речовин. У хімічних лабораторіях KClO_3 використовують для добування кисню. При обережному нагріванні KClO_3 відбувається реакція розкладання (без каталізатора):



При взаємодії солі KClO_4 із сульфатною кислотою утворюється хлоратна (перхлоратна) кислота.

Хлор (VI) оксид Cl_2O_6 отримують за реакцією:



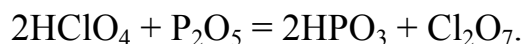
На відміну від Cl_2O і ClO_2 ця речовина при кімнатній температурі являє собою в'язку темно-червону рідину. Cl_2O_6 плавиться при $t = 3,5\text{ }^\circ\text{C}$ та розкладається на ClO_2 і O_2 . У газовій фазі відбувається розпад:



Cl_2O_6 реагує з водою та лугами:



Хлорний ангідрид Cl_2O_7 отримують шляхом обезводнення хлоратної кислоти :



За звичайних умов Cl_2O_7 – нестійка масляниста рідина, $t_{\text{кип}} = 83 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -90 \text{ }^\circ\text{C}$, після удару вибухає. У воді хлор (VII) оксид не розчиняється.

Хлоратна кислота HClO_4 – найстійкіша з оксигеновмісних кислот хлору. Ця безводна кислота – рухлива гігроскопічна речовина, малостійка, під час зберігання може вибухати. Концентровані водні розчини її мають маслянисту консистенцію, на повітрі димлять. Хлоратна кислота утворює солі – **перхлорати** – майже з усіма металами. Більшість перхлоратів добре розчинні у воді, окрім KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 тощо. Безводна хлоратна кислота та її солі – сильні окисники.

Кислотні властивості оксигеновмісних кислот хлору посилюються в ряду при переході від гіпохлоритної кислоти до хлоратної (VII), а окисна активність, навпаки, збільшується від хлоратної (VII) кислоти до гіпохлоритної.

Застосування

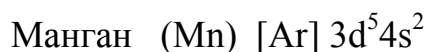
Хлор застосовують для вибілювання тканин та паперової маси, знезараження питної води. Його використовують у виробництві хлорорганічних сполук – розчинників, полімерів, пестицидів та ін.

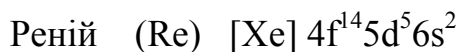
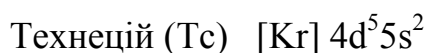
Хлоридну кислоту HCl застосовують для добування хлоридів металів (Zn, Mn, Fe), водню, хлору, у шкіряній та харчовій промисловості, лудильній та паяльній справі. Хлориди широко використовують у металургійній, фармацевтичній, миловарній та інших галузях промисловості. Натрій хлорид застосовують для отримання хлору, водню, натрій гідроксиду та хлоридної кислоти. Хлоратну кислоту використовують для окиснення органічних речовин, розкладання руд і мінералів при їх аналізі, розчиненні сталей, визначенні кількості калію і рубідію як осушувача. Вона є складовою твердого ракетного палива.

17.7.3. Метали підгрупи Мангану

До підгрупи Мангану належать Манган (Mn), Технецій (Tc), Реній (Re) і Борій (Bh).

Електронна будова атомів металів:



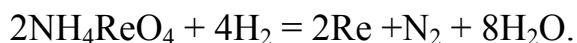


Манган виявляє найхарактерніші ступені окиснення +2, +4, +7; Технецій – +4, +7; Реній – +7. У сполуках Манган може виявляти ступені окиснення: 0, +3, +5, +6, а Реній і Технецій – 0, +3, +4, +5, +6.

Манган – досить поширений елемент у природі (0,1 %), Реній – мало поширений ($7 \cdot 10^{-8}$ %) і розсіяний. Технецій – радіоактивний елемент, у природних мінералах трапляється дуже рідко. Борій – штучний елемент. Важливими мінералами мангану є піролюзит MnO_2 , гаусманіт Mn_3O_4 , брауніт Mn_2O_3 , манганіт MnOOH . Значна кількість технецію утворюється при розпаді ядер урану. Родовищ Ренію не виявлено, він зустрічається як домішка в манганових і молібденових рудах (найбагатші на реній молібденіти). Велику кількість мангану отримують у вигляді його сплаву із залізом – **феромангану** (60 – 90 % Mn). Фероманган отримують відновленням суміші оксидів металів з коксом у доменних печах, а відносно чистий – електролізом водних розчинів манган сульфату.

Металевий технецій отримують електролізом розчинів його сульфатів, відновленням за допомогою водню сульфідів Tc_2S_7 (1100 °C) і солі NH_4TcO_4 (500 – 600 °C).

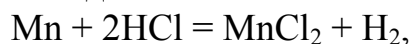
Отримання ренію провадять за такою схемою: із пилу газоочисних камер молібденових заводів перетворюють Re_2O_7 на KReO_4 або на NH_4ReO_4 , які в подальшому відновлюють воднем (1000 °C) за реакцією:



Елементи підгрупи Мангану (у вигляді порошків) – це метали сірого кольору. У компактному стані манган досить крихкий метал сріблясто-білого кольору, технецій – сріблясто-коричневий, реній – світло-сірий метал, пластичний, стійкий проти дії різних реагентів при високій температурі. Всі метали підгрупи Мангану тугоплавкі.

Похідні ренію (VIII) і технецію (VII) стійкіші порівняно із сполуками мангану (VII). Тому похідні мангану (VII) є сильними окисниками, а в сполуках Tc (VII) і Re (VII) ця здатність слабкішає. Манган (II) утворює багато сполук, а технецій і реній важче утворюють сполуки з їх нижчими ступенями окиснення. Отже, такі сполуки є сильнішими відновниками, ніж сполуки мангану (II). Для мангану найтипівіші координаційні числа 4 і 6, для технецію і ренію – 4, 6 – 9.

Хімічна активність елементів від Mn до Re зменшується. Манган в електрохімічному ряді напруг стоїть між Mg і Zn, а технецій і реній – після гідрогену. Тому манган витісняє водень із кислот-неокисників:



а також взаємодіє з нітратною і концентрованою сульфатною кислотами:



Технецій і реній вступають у реакцію лише з кислотами-окисниками, утворюючи сполуки з вищим ступенем окиснення елементів:

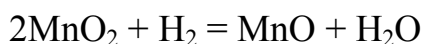


За звичайних умов компактний манган окиснюється з утворенням міцної оксидної плівки, яка служить захистом від подальшого окиснення навіть при нагріванні. У тонкодисперсному стані він окиснюється досить швидко. Компактний реній у звичайних умовах не окиснюється; при нагріванні на повітрі до 300 °С утворює оксиди ReO_3 , Re_2O_7 . Технецій окиснюється за звичайних умов досить швидко і при нагріванні у струмені кисню утворює оксид Tc_2O_7 .

Активніше, ніж з киснем, елементи підгрупи Мангану взаємодіють з галогенами з утворенням *галогенідів* (MnHal_2 , TcF_4 , TcF_6 , TcCl_6 , ReCl_5 , ReCl_6). Із сіркою манган утворює *сульфіди* MnS і MnS_2 , а технецій і реній – ES_2 і E_2S_7 . Сполуки Tc_2S_7 і Re_2S_7 належать до *тіоангідридів*, добре розчиняються у розчинах лугів і сульфідах лужних металів з утворенням *тіосолей* MeES_4 . Манган при нагріванні взаємодіє з В, С, Р, N_2 , Si. Реній не взаємодіє з N_2 , С, Br_2 , I_2 , але утворює сполуки з Si, В. Він у великій кількості поглинає водень.

За хімічними властивостями технецій більш подібний до ренію, ніж до мангану. Це явище пояснюється близькістю їх атомних та іонних радіусів. З киснем манган утворює *оксиди: основні* – MnO , Mn_2O_3 ; *кислотні* – MnO_3 , Mn_2O_7 та *амфотерний* – MnO_2 .

Манган (II) оксид утворюється при нагріванні піролюзиту в атмосфері водню або карбон (II) оксиду (при 700 – 900 °С):



або при розкладанні MnC_2O_4 , MnCO_3 без доступу кисню, а $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – у струмені водню (при 300 °С).

Манган (II) оксид – тверда речовина зеленого кольору, слабозчинна у воді, добре – у кислотах.

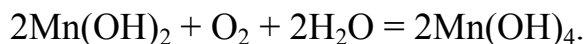
Солі мангану (II) отримують при взаємодії MnO_2 з кислотами:



Більшість солей мангану (II) – це кристалічні речовини (наприклад, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), які забарвлені в рожевий колір, добре розчинні у воді. Розчини солей мангану (II) – безбарвні. Сполуки $\text{Mn}(\text{II})$ найстійкіші в кислому середовищі, в лужному – легко окиснюються.

Для мангану (II) відомі амоніакати (легко розкладаються водою), ціаніди тощо.

Якщо на розчини солей мангану (II) подіяти лугом, то утвориться основа $Mn(OH)_2$, яка слабозчинна у воді, а на повітрі окиснюється до $Mn(OH)_4$:



Манган гідроксид $Mn(OH)_2$ з кислотами утворює солі, слабозчинні у воді: карбонати, фосфати, флуориди й сульфіді. Останні при взаємодії з водою дуже легко окиснюються киснем повітря:



При дії сильних окисників на сполуки мангану (II) відбувається окиснення останнього до похідних $Mn(VII)$ або $Mn(VI)$, наприклад:



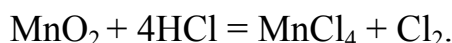
Манган (III) оксид Mn_2O_3 отримують нагріванням піролюзиту до $800\text{ }^\circ\text{C}$ за реакцією:



Основний оксид Mn_2O_3 – тверда речовина чорного кольору, слабозчинна у воді та кислотах. При взаємодії Mn_2O_3 з концентрованою сульфатною кислотою утворюється зелена сіль $Mn_2(SO_4)_3$ або коричневатата $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

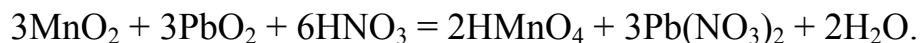
Гідроксид $Mn(OH)_3$ – це слабка основа, малорозчинна у воді. **Солі Мангану (III)** зазвичай нестійкі.

Манган (IV) оксид MnO_2 – тверда речовина чорного кольору, нерозчинна у воді, досить інертна, у звичайних умовах стійка проти дії більшості кислот. Основні й кислотні властивості MnO_2 слабо виражені, тому солі мангану (IV) гідролізують у водному розчині. Солі, які відповідають кислотній функції MnO_2 , називають **манганітами**. Наприклад, мінерал гаусманіт Mn_3O_4 можна розглядати як ортоманганіт мангану (II) Mn_2MnO_4 . Із солей, що відповідають основній функції MnO_2 , найбільш вивчена $Mn(SO_4)_2$. При взаємодії MnO_2 з хлоридною кислотою утворюється манган тетрахлорид, який є проміжним продуктом:

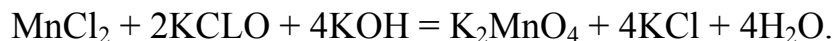


Амфотерний гідроксид $Mn(OH)_4$ – речовина темно-бурого кольору, у воді не розчиняється, при нагріванні легко перетворюється на MnO_2 . Практичне значення зі сполук мангану (IV) має MnO_2 , який використовують для отримання мангану, а в техніці та лабораторній практиці – як сильний окисник. У реакції сполук мангану (IV) з більш сильними окисниками утворюються похідні мангану (VI) або (VII), наприклад:





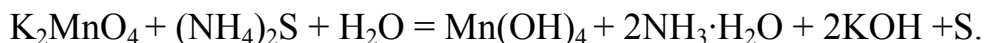
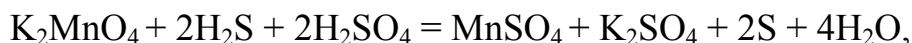
Манган (VI) оксид MnO_3 та його **гідрат** H_2MnO_4 у вільному стані важко отримати через їх нестабільність. Солі мангану (VI) – **манганати** одержують при нагріванні сполук $\text{Mn}(\text{II})$ і $\text{Mn}(\text{IV})$ в лужному середовищі у присутності окисників за реакцією:



Манганати (VI) – речовини, забарвлені в темно-зелений колір, зумовлений присутністю іонів $(\text{MnO}_4)^{2-}$. Манганати (VI) стійкі лише в лужному середовищі, а в нейтральному – малостійкі й перетворюються на сполуки $\text{Mn}(\text{IV})$ і $\text{Mn}(\text{VII})$:



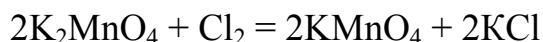
Манганати калію і натрію добрерозчинні у воді, на відміну від лужноземельних металів. Перші – сильні окисники й легко відновлюються у кислому середовищі до сполук мангану (III), а в нейтральному – до $\text{Mn}(\text{OH})_4$:



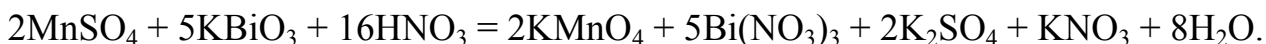
Під дією сильних окисників сполуки мангану (VI) окиснюються до сполук мангану (VII).

Манган (VII) оксид Mn_2O_7 – кислотний, йому відповідає кислота HMnO_4 . У звичайних умовах – це масляниста зеленувато-чорна рідина, яку отримують дією холодної 90%-ної сульфатної кислоти на манганати (перманганати). Манган (VII) оксид – нестійка речовина, що розкладається з вибухом на MnO_2 і кисень.

Манганатна кислота HMnO_4 відома лише в розчині, її солі – **перманганати** – отримують окисненням манганатів (VI) у лужному середовищі, наприклад Cl_2 :

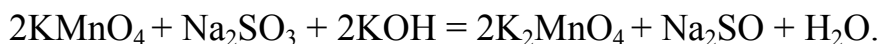
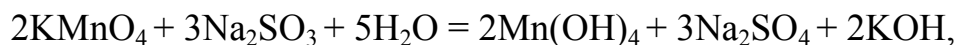


або іншими окисниками сполук мангану (II):

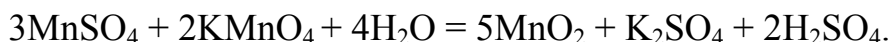


Перманганати – речовини фіалко-червоного кольору, стійкі у водних розчинах, сильні окисники. Залежно від рН розчину може відбуватися відновлення перманганатів з отриманням таких кінцевих продуктів: у кислому

середовищі – утворення сполук Mn (II), у нейтральному – $Mn(OH)_4$, а в сильнолужному – нестійких манганатів (VI) за відповідними реакціями:



Для хімії мангану важливі реакції, що відбуваються у нейтральному середовищі між сполуками мангану з різними ступенями окиснення, наприклад:



Практичне значення має калій перманганат, який використовують як сильний окисник і як вихідну речовину для отримання кисню в лабораторії:



Водний розчин $KMnO_4$ концентрацією 4 % застосовують для дезінфекції ран, полоскання горла, при опіках.

Застосування

Манган (фероманган) використовують у металургійній промисловості при виплавленні сталей для танкової броні, стрілок для залізниць та ін. Додавання мангану в сталь сприяє її десульфурізації.

Технецій застосовують для пасивування чорних металів як конструкційний матеріал у ракетобудуванні, як компонент каталізаторів. Нуклід $^{99}_{43}Tc$ входить до складу більш ніж 30 радіофармацевтичних препаратів для зображення та функціональних досліджень мозку, серця, щитоподібної залози, легень та інших органів людини, а також для діагностики пухлин головного мозку.

Реній використовують у виробництві лічильних машин, телевізійних осцилоекранів, радарних приладів; у вигляді сплаву з вольфрамом – для виготовлення електроконтактів, термопар, електричних ламп; у вигляді сплаву з танталом або молібденом – для отримання жаростійких сплавів. Водні розчини солей ренію використовують для електролітичного покриття деяких металів і сплавів, що мають високі антикорозійні властивості.

Деякі сполуки ренію (III) мають протипухлинну активність, їх застосовують для лікування онкологічних захворювань.

Питання для самоперевірки

1. Поясніть зміну сили і відновних властивостей розчинів кислот у ряді HF , HCl , HBr , HI .
2. Які оксиди хлору ви знаєте?
3. Назвіть кисневмісні кислоти хлору.
4. Поясніть, чому Манган утворює декілька оксидів, які мають різний хімічний характер.
5. Опишіть коротко хімічні властивості оксидів мангану.
6. Які з наведених сполук мають яскраво виражені окисні властивості: KMnO_4 , MnO_2 , Re_2O_7 , Mn_2O_7 , MnCl_2 , K_2MnO_4 , KReO_4 ?

Контрольні завдання

- 17.7.1. Скільки літрів газоподібного хлору виділяється при взаємодії 1 кг манган діоксиду з концентрованою хлоридною кислотою?
- 17.7.2. Перелічіть важливіші практично нерозчинні хлориди.
- 17.7.3. Назвіть наведені нижче сполуки і вкажіть ступінь окиснення хлору в них:
 - а) BaCl_2 ;
 - б) KClO_2 ;
 - в) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$;
 - г) $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$;
 - д) $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$.
- 17.7.4. Напишіть структурну формулу кальцій бромату.
- 17.7.5. Яке значення рН водного розчину MnSO_4 ?
- 17.7.6. Як можна отримати з калій перманганату:
 - а) манган діоксид;
 - б) манган сульфат;
 - в) калій манганат.

17.8. Елементи восьмої групи

17.8.1. Загальна характеристика елементів

Елементи восьмої групи поділяють на дві підгрупи. Головна – р-елементи: He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn . Це колишні інертні гази. Але їх правильніше називати благородні, тому що для деяких з них вже отримані сполуки.

Побічна підгрупа – d-елементи, що поділяються на родини:

родина Феруму: Fe , Co , Ni .

родина платинових: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ru, Rh, Pd} \\ \text{Os, Ir, Pt} \end{array} \right.$

Відомо, що р-елементи на зовнішньому енергетичному рівні вміщують два s-електрони і шість р-електронів, утворюючи стійку електронну оболонку – октет. Досить довго вважали, що ці гази не взаємодіють з іншими елементами, останнім часом отримані деякі їх сполуки. Властивості р-елементів

восьмої групи підпорядковуються тим самим закономірностям, що і властивості р-елементів інших груп. Від He до Rn зростають металеві властивості, збільшується піддатливість цих елементів, тобто збільшується їх здатність віддавати електрони. Отримані сполуки Kr, Xe, Ar. Здебільшого максимальний ступінь окиснення складає +4 і +6: H_2KrO_4 ; $\text{Xe}[\text{PtCl}_6]$. Водневих сполук ці елементи не утворюють.

Проте d-елементи восьмої групи на відміну від d-елементів інших груп розташовуються не по одному в кожному періоді, а тріадами. Наприклад, у сьомій групі Манган один елемент, а у восьмій – одразу три елементи: Fe, Co, Ni. Валентність, що дорівнює номеру групи, виявляється тільки у Ru (RuO_4) і Os (OsO_4).

17.8.2. Благородні газы

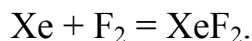
До елементів головної підгрупи належать Гелій (He), Неон (Ne), Аргон (Ar), Криптон (Kr), Ксенон (Xe) і Радон (Rn). Це – неметали, тобто благородні (інертні) газы; всі вони мають на зовнішньому енергетичному рівні два s-електрони і шість р-електронів (крім Гелію, у якого тільки 2 s-електрони). Вміст їх у земній атмосфері (в об'ємних %): Ar – $93 \cdot 10^{-2}$; Ne – $1,8 \cdot 10^{-4}$; He – $5 \cdot 10^{-4}$; Kr – 10^{-4} ; Xe – $8 \cdot 10^{-6}$; Rn – $6 \cdot 10^{-18}$.

Благородні газы мають стійку електронну конфігурацію ns^2 і $ns^2(n-1)p^6$, що зумовлює їх низьку хімічну активність та одноатомність молекул. Нині вже відомо багато сполук благородних газів, у яких ступені окиснення становлять +2, +4, +6, +8.

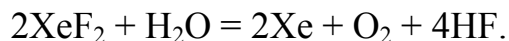
Благородні газы – безбарвні речовини з низькими температурами плавлення і кипіння. Найнижча $t_{\text{кип}}$ у He (-269 °C), а $t_{\text{пл}}$ його наближається до абсолютного нуля. Найвищі $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{пл}}$ у Rn (-62 °C і -71 °C відповідно). Від гелію до радону розчинність благородних газів у воді та інших розчинниках зростає, як і здатність до утворення молекулярних сполук. Наприклад, аргон, криптон і ксенон утворюють гідрати: $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Це кристалічні речовини, що розкладаються відповідно при температурах – 43, –28 та 4 °C.

Уперше здатність благородних газів утворювати сполуки була виявлена в 1962 р., коли Н. Бартлет отримав кристалічну речовину XePtF_6 при взаємодії Xe з PtF_6 . Пізніше було встановлено, що ксенон, криптон і радон здатні утворювати флуориди. **Ксенон дифлуорид** отримують при нагріванні ксенону і флуору:



Це безбарвна кристалічна речовина з $t_{\text{пл}} = 140$ °C, розчиняється у воді за реакцією:



XeF_2 – сильний окисник, окиснює срібло, кобальт та манган в їх сполуках, наприклад:

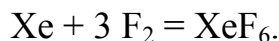


При нагріванні ксенон дифлуорид диспропорціонує:

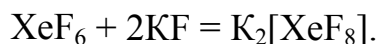
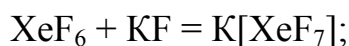


Ксенон тетрафлуорид XeF_4 отримується з простих речовин при $400\text{ }^\circ\text{C}$; це безбарвна кристалічна речовина з $t_{\text{пл}} = 114\text{ }^\circ\text{C}$, взаємодіє з водою, утворюючи **гідроксид** $\text{Xe}(\text{OH})_2$. Відома сполука Xe – ксенон (IV) оксофлуорид XeOF_2 . Усі похідні $\text{Xe}(\text{IV})$ – сильні окисники.

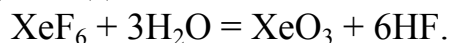
Якщо нагріти суміш ксенону і флуору до $250\text{ }^\circ\text{C}$ під тиском 50 атмосфер, то утвориться ксенон гексафлуорид:



Ксенон гексафлуорид XeF_6 – безбарвна кристалічна речовина, $t_{\text{пл}} = 48\text{ }^\circ\text{C}$, має кислотні властивості, утворює координаційні солі з флуоридами лужних металів, наприклад:

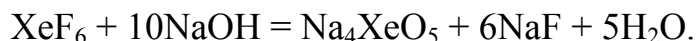


У вологому повітрі XeF_6 здатен гідролізувати до утворення XeOF_4 (ксенон оксотетрафлуорида), який є безбарвною рідиною, $t_{\text{пл}} = -28\text{ }^\circ\text{C}$. При гідролізі XeF_6 отримують ксенон (VI) оксид:



Ксенон (VI) оксид XeO_3 – дуже нестійка біла тверда речовина, розкладається з вибухом, має кислотні властивості. XeO_3 розчиняється у воді з утворенням **ксенонатних (VI) кислот**: H_4XeO_5 , H_2XeO_4 і H_6XeO_6 .

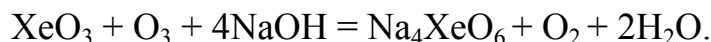
Солі кислоти H_4XeO_5 – **ксенонати** (VI) отримують дією лугів на XeF_6 :



Натрій ксенонату (VI) утворює кристалогідрат $\text{Na}_4\text{XeO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Відомі також ксенонати Ag і Ba . Похідні ксенону (VI) – сильні окисники, наприклад:

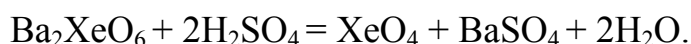


При взаємодії озону із сполуками $\text{Xe}(\text{VI})$ отримуються похідні $\text{Xe}(\text{VIII})$ – перксенонати:



Солі ксенонової кислоти $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ – стійкі сполуки, не розчиняються у воді.

Ксенон (VIII) оксид можна отримати із барій ксенонату:



XeO_4 – дуже нестійка сполука, вибухає при $t = 0\text{ }^\circ\text{C}$, за звичайних умов – газ з кислотними властивостями.

Криптон (II) дифлуорид KrF_2 отримують дією електричного розряду на суміш газів (Kr , F_2). Отже, деякі благородні гази можуть утворювати з киснем і флуором хімічні сполуки, але вони вивчені недостатньо.

Застосування

Благородні гази широко застосовують у різних галузях. Гелій – найлегший газ, ним наповнюють аеростати, неон і аргон – використовують для наповнення ламп розжарювання, криптон – для наповнення ламп спеціального призначення. Аргоном і неоном також наповнюють електричні трубки, які світяться синім (аргон) або червоним (неон) світлом. У великих кількостях аргон застосовують для створення інертної атмосфери при отриманні деяких металів (Ti , Cr), надчистої сталі, різних сплавів та під час зварювання.

Радон, як добре розчинний у воді газ, використовують у вигляді радонових вод у медицині.

Флуориди ксенону застосовують як флуорувальні агенти та енергійні окисники, наприклад у ракетному паливі. Тверді флуориди ксенону і радону – для зберігання і використання благородних газів.

17.8.3. Родина Феруму

Родину Феруму складають елементи: Ферум (Fe), Кобальт (Co) і Нікель (Ni). За вмістом у земній корі залізо посідає друге місце серед металів (після алюмінію) 4,65 % по масі, на кобальт і нікель припадає відповідно $1,8 \cdot 10^{-3}$ та $5,8 \cdot 10^{-3}$ %.

Ферум входить до складу таких мінералів: лимоніту $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гематиту Fe_2O_3 , магнетиту Fe_3O_4 , сидериту FeCO_3 , піриту FeS_2 тощо. Залізні руди містять домішки різних металів (Mn , Cr , Ni , Ti , V , Co) та неметалів (S , P).

Кобальт не має своїх руд. Він міститься в мідних, нікелевих, залізних і поліметалевих рудах.

Нікель зустрічається у вигляді сульфідів та арсенідів, найбільше його у сульфідних Cu-Ni рудах, часто Co і Ni залягають рядом у вигляді мінералів ES , EAs_2 , EAsS .

Основним промисловим способом отримання заліза є виробництво сплавів з вуглецем (чавуну, сталі) та з металами (феросплави). Нині набуває великого значення прямий метод відновлення заліза з його оксидів вуглецем, карбон (II) оксидом та іншими, а також електролізом розчинів солей Fe (гідрометалургія).

Кобальт виділяється як побічний продукт при переробці сульфідних та арсенідних руд інших металів. Після збагачення і складного очищення вихідних руд отримують сполуку Co_3O_4 , яку далі відновлюють (H_2 , CO , Al) до металу.

Нікель виділяють з мідно-нікелевих сульфідних руд таким чином: руду випалюють з отриманням NiO , відновлюють в електропечах і потім піддають електролітичному рафінуванню. Для отримання високочистого нікелю провадять розкладання $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

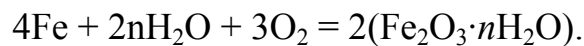
Виділені із сполук дисперсні порошки дрібнозернистих заліза, кобальту та нікелю мають пірофорні властивості.

Компактні речовини залізо, кобальт і нікель – сріблясто-білі метали. Co і Ni – стійкі на повітрі метали, Fe окиснюється. Метали родини заліза мають близькі за значеннями густину, $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{пл}}$. Вони пластичні, ковкі, а також феромагнітні.

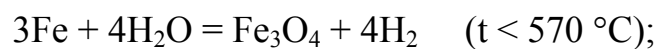
В атомах елементів родини Феруму на зовнішньому енергетичному рівні є по два електрони, а на передостанньому – по чотирнадцять (Fe), п'ятнадцять (Co), шістнадцять (Ni), наприклад, ${}_{26}\text{Fe } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

Утворення хімічних зв'язків цих елементів здійснюється $3d$ - і $4s$ -електронами з виявленням у сполуках різних ступенів окиснення. Найстійкішими є солі Феруму зі ступенем окиснення його $+3$. Для сполук Co і Ni характерний ступінь окиснення $+2$.

Залізо, кобальт і нікель – метали середньої активності. У компактному стані (хімічно чисті) вони досить стійкі на повітрі. Звичайне залізо містить домішки, тому під дією атмосферних вологи та кисню ржавіє:

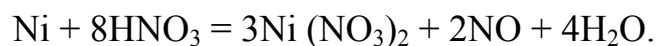
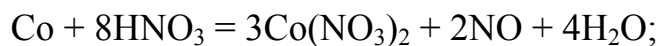


Залізо є найактивнішим серед металів родини Феруму, реагує з водяною парою при нагріванні:



Метали родини Феруму при взаємодії з розведеними кислотами-неокисниками виявляють ступінь окиснення $+2$.

Концентровані HNO_3 і H_2SO_4 пасивують Fe , Co і Ni , утворюючи на поверхні оксидну плівку. Кислоти середньої концентрації розчиняють метали з утворенням сполук $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$ і $\text{Ni}(\text{II})$, наприклад:



Залізо, кобальт і нікель не взаємодіють з лугами. За звичайних умов вони не реагують з галогенами, сіркою, киснем тощо. При нагріванні хімічна активність їх збільшується (у подрібненому стані).

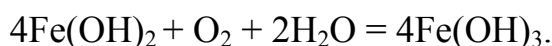
Для елементів родини Феруму відомі сполуки із галогенами – галогеніди, із сіркою – чорні сульфіди, які у воді майже нерозчинні, з азотом – нітриди (тверді розчини).

Залізо, кобальт і нікель утворюють з вуглецем карбіди E_2C . Сплави заліза з вуглецем називають *сталлями* (0,3 – 1,9 % C), *чавунами* (1,9 – 4,0 % C), *м'якою сталлю* (< 0,3 % C). Фізико-хімічні властивості сплавів заліза з вуглецем залежать від легувальних добавок (Cr, Ni, Mn, Co, Ti, W та ін.). Відомі сполуки металів родини Феруму з карбон (II) оксидом – *карбоніли*, $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $[Co(CO)_4]_2$, в яких метали мають нульовий ступінь окиснення. При нагріванні карбоніли легко розпадаються на метал і CO. Їх використовують для отримання високочистих металів.

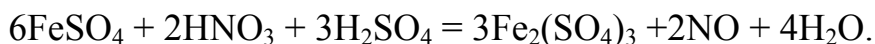
Існують кисневмісні сполуки металів родини Феруму.

Оксиди – чорний FeO, сіро-зелений CoO та зелений NiO. Всі вони отримуються розкладанням оксалатів металів. FeO також утворюється при нагріванні Fe_2O_3 (в атмосфері H_2 або CO); оксиди CoO та NiO – при розкладанні карбонатів в інертній атмосфері.

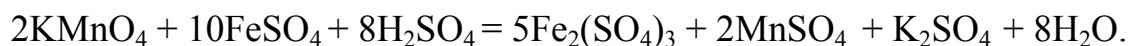
Гідроксиди $E(OH)_2$ утворюються при дії лугів на розчини солей. Це осади різного кольору. У воді вони практично нерозчинні, взаємодіють з кислотами. Гідроксиди Co і Ni на повітрі майже не змінюються, а $Fe(OH)_2$ швидко перетворюється з блідо-зеленого осаду в буро-червоний $Fe(OH)_3$:



Солі Феруму (II) легко окиснюються до сполук Феруму (III) киснем повітря та різними окисниками як у розчині, так і в кристалічному стані. Окиснення протікає у нейтральному, лужному та кислому середовищах, наприклад:



Здатність солей феруму (II) легко окиснюватися дозволяє застосовувати їх в аналітичній хімії як відновників, наприклад:

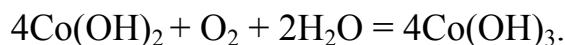


У ряду Fe – Co – Ni зменшується здатність металів до створення сполук зі ступенем окиснення +3. Тому солі нікелю (II) стійкі до дії різних окисників. Солі металів родини Феруму можуть утворювати координаційні сполуки – катіонні, аніонні й т. п.

Ферум (III) оксид Fe_2O_3 буро-червоного кольору утворюється при нагріванні ферум (III) гідроксиду, нерозчинний у воді, взаємодіє з кислотами та

лугами (амфотерний оксид). Його використовують як мінеральну фарбу (сурик, мумія).

Гідроксиди $E(OH)_3$ отримують для всіх елементів родини Феруму окисненням $E(OH)_2$. Кобальт (II) гідроксид повільно окиснюється киснем повітря до $Co(OH)_3$:

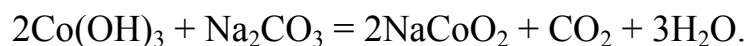
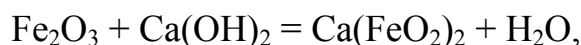


Чорний гідроксид $Ni(OH)_3$ одержують при взаємодії $Ni(OH)_2$ із сильними окисниками в лужному середовищі:

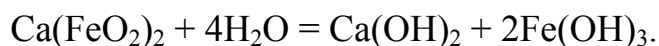
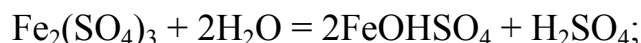


При дії лугів на розчини солей феруму (III) утворюється бурий осад $Fe(OH)_3$. Гідроксиди $E(OH)_3$ у воді нерозчинні, взаємодіють з кислотами, лугами.

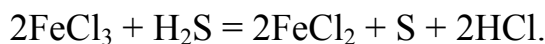
Амфотерні сполуки Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_3$ при сплавленні з лугами або карбонатами лужних металів утворюють **ферати (III) і кобальтати (III)**:



Усі солі Феруму (III) у водному розчині гідролізуються, утворюючи основні солі або ферум (III) гідроксид, наприклад:

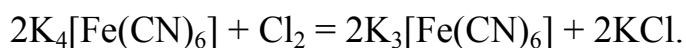


За наявності відновників солі феруму (III) виявляють властивості окисників, відновлюючись до солей феруму (II), наприклад:

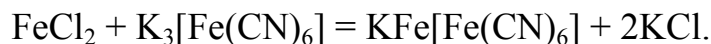


Ферум (III), Кобальт (III) і Нікель (III) утворюють координаційні сполуки, серед яких найбільше похідних кобальту і мало нікелю: Fe – катіонні та аніонні комплекси, Co – катіонні, аніонні та електронейтральні, Ni – лише аніонні.

Усі метали родини Феруму утворюють координаційні **флуориди**, а ферум ще й **хлориди**. Відомі також **амоніакати**, **тіоціанати**, **ціаніди**. Серед ціанідів феруму практичне значення має калій гексаціаноферат (III) $K_3[Fe(CN)_6]$ (червона кров'яна сіль), який утворюється за реакцією:

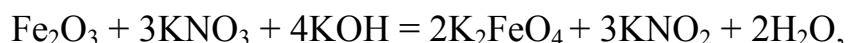


Червона кров'яна сіль за присутності іонів Fe^{+2} утворює нерозчинну у воді темно-синю сіль $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (*турнбулева синь*):

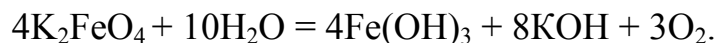


В аналітичній хімії ця реакція використовується для якісного виявлення іонів Fe^{+2} у розчині.

Оксид FeO_3 та його *гідрат* H_2FeO_4 не отримано, але солі **ферати** утворюються при сплавленні похідних Ферум (II) і Ферум (III) з окисниками в сильнолужному середовищі, наприклад:



Ферати – кристалічні речовини червоного кольору, при нагріванні більшість їх розкладається у розчині:



Усі ферати – сильні окисники, в кислих розчинах вони відновлюються до солей феруму (III):



Застосування

Залізо – головний метал чорної металургії. Здебільшого залізо використовують у вигляді вуглецевих і легованих сплавів і сталей. На основі заліза отримують корозієстійкі, неіржавіючі, жаростійкі, електротехнічні та конструкційні сплави.

Переважна кількість отриманого кобальту витрачається для спеціальних сплавів і сталей. Це жаростійкі, жароміцні та стійкі до агресивних середовищ матеріали. Радіоактивний нуклід $^{60}_{27}\text{Co}$ застосовують у медицині для боротьби із злоякісними пухлинами («кобальтова гармата»).

Нікель використовують для сплавів з Fe, Cr, Cu, Zn та іншими металами, для нікелювання (захисне покриття на сталі), а також для виготовлення лужних акумуляторів.

Феромагнітні ферити застосовують у радіолокації, електроакустиці, у комп'ютерах, в електротехніці (для виробництва магнітних плівок). Із феритів виготовляють постійні магніти та елементи пам'яті для ЕОМ.

17.8.4. Родина платинових металів

До платинових металів належать рутеній (Ru), родій (Rh), паладій (Pd), осмій (Os), іридій (Ir), платина (Pt). У земній корі вони мало поширені й розсіяні, їх масова частка становить, % : $5 \cdot 10^{-7}$ (Ru); 10^{-7} (Rh); $1,3 \cdot 10^{-6}$ (Pd); $5 \cdot 10^{-6}$ (Os); 10^{-7} (Ir); 10^{-6} (Pt).

У природі платинові метали зустрічаються у вільному (самородному) стані та у вигляді сполук (з As, S, Sb). Сульфідні платиновмісні поліметалеві мідно-нікелеві руди є головним джерелом сполук платинових металів.

Складна комплексна переробка руд родовищ та відходів мідно-нікелевого сульфідного виробництва дозволяє виділити і розділити платинові метали.

Платинові метали у компактному стані – сріблясто-білі, блискучі, за зовнішнім виглядом нагадують срібло, але відрізняються від нього відтінками.

Ці метали у високодисперсному стані є чорними порошками (чернь), які отримують електролітичним відновленням їх сполук.

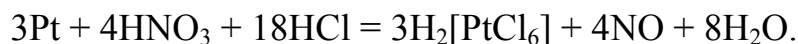
За густиною платинові метали поділяють на легкі (рутеній, родій, паладій) та важкі (осмій, іридій, платина). Вони характеризуються високими температурами плавлення і значною електропровідністю. Майже всі платинові метали пластичні, добре витягуються і куються.

Атоми платинових металів на останньому й передостанньому енергетичних рівнях містять різну кількість електронів. Валентними електронами є: для рутенію – $4d^7 5s^2$, родію – $4d^8 5s^1$, паладію – $4d^{10} 5s^0$, осмію – $5d^6 6s^2$, іридію – $5d^7 6s^2$, платини – $5d^9 6s^1$.

При утворенні хімічних сполук платинові метали можуть виявляти змінні ступені окиснення, але найстабільніші для деяких елементів такі: +2 (Паладій, Платина); +3 (Родій, Іридій); +4 (Платина, Іридій); +6 (Рутеній, Осмій); +8 (Осмій, Рутеній).

Платинові метали малоактивні. У ряду стандартних електродних потенціалів вони розміщені після Гідрогену. Усі ці метали в компактному стані, крім Pd, Pt і Os, стійкі до кислот-окисників. Паладій легко розчиняється в концентрованих нітратній і гарячій сульфатній кислотах з утворенням солей $Pd(NO_3)_2$ і $PdSO_4$.

Гексахлоридоплатинатна кислота $H_2[PtCl_6]$ утворюється при розчиненні платини у «царській водці» за реакцією:



Паладій та осмій також розчиняються у «царській водці», до того ж осмій окиснюється концентрованою HNO_3 до OsO_4 .

Рутеній та осмій можна перевести в розчинні сполуки під час сплавлення з лугами, а родій та іридій – при хлоруванні у присутності NaCl:



При цьому утворюються похідні рутенію та осмію зі ступенем окиснення +6, а родію та іридію – +4. Компактні платинові метали за звичайних умов стійкі на повітрі, не взаємодіють з типовими неметалами. Лише у вигляді порошоків при підвищеній температурі вони виявляють вищу реакційну здатність.

З галогенами, зокрема з флуором, платинові метали утворюють *галогеніди*: PdF₂, Pt F₂, RhF₃, IrF₃, RuF₆, OsF₈; дещо слабше взаємодіють з іншими галогенами – PtCl₂, RhCl₃, RhB₃, RuCl₃, OsCl₄ тощо.

З сіркою платинові метали утворюють сульфіді: ES (Pd, Pt), E₂S₃ (Rh, Ir), ES₂ (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), ES₄ (Os). Вони мало розчинні у воді та кислотах. Платинові метали взаємодіють з P, As, Sb, Si, B, Se, Te; із азотом не взаємодіють, а вуглець розчиняється в них без утворення стійких сполук.

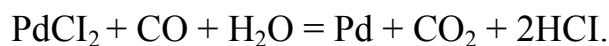
Деякі платинові метали вбирають кисень та водень. З киснем найлегше взаємодіє осмії, порошок якого на повітрі поступово окиснюється до OsO₄.

Рутеній з киснем утворює оксид RuO₂ (t = 500 °C), інші платинові метали утворюють (t = 600 – 700 °C) у струмені кисню такі оксиди: PdO, Ru₂O₃, IrO₂, PtO₂. Вони володіють амфотерними властивостями або (з вищими ступенями окиснення) кислотними. Безпосередньо з водою оксиди платинових металів не взаємодіють. При дії лугів на солі металів можна отримати відповідні оксидам гідроксиди.

Для паладію і платини характерні сполуки зі ступенем окиснення +2. Так, чорні *оксиди* EO та відповідні їм *гідроксиди* Pd(OH)₂ і Pt(OH)₂ виявляють амфотерні властивості переважно основних у Pd(OH)₂ і кислотних у Pt(OH)₂. Платина (II) гідроксид легко окиснюється киснем повітря до платини (IV) гідроксиду. Паладій утворює середні (нормальні) прості солі – Pd(NO₃)₂·2H₂O; PdCl₂·2H₂O; PdSO₄·2H₂O (жовті або з коричневим відтінком), а також катіонні, аніонні та електронейтральні координаційні сполуки – [Pd(NH₃)₂Cl₂], Na₂[PdCl₄], [Pd(NH₃)₄]Cl₂.

Платина більш схильна до утворення аніонних координаційних сполук: K₂[PtCl₄], H₂[Pt(CN)₄] тощо.

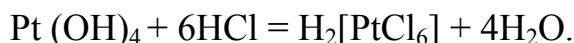
Солі паладію за звичайних умов досить легко відновлюються до металу різними відновниками, наприклад:



В аналітичній практиці ця реакція використовується для виявлення карбон (II) оксиду в газових сумішах.

Для родію та іридію характерними є сполуки зі ступенем окиснення +3. *Оксиди* E₂O₃ (чорні) та відповідні їм *гідроксиди* Rh(OH)₃ (жовтий) і Ir(OH)₃ (зелений) у воді майже нерозчинні. Вони виявляють амфотерні властивості з перевагою основної функції, розчиняються у кислотах та концентрованих лугах. Ir(OH)₃ легко окиснюється до Ir(OH)₄. Відомі прості солі родію та іридію (галогеніди, сульфати, нітрати), а також катіонні, аніонні та електронейтральні координаційні сполуки. Найважливіша для практики – сіль Na₃[IrCl₆], яка є вихідним продуктом для отримання різних похідних іридію (III).

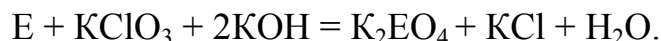
Майже для всіх платинових металів існують сполуки зі ступенем окиснення +4. **Оксиди** EO_2 та **гідроксиди** $\text{E}(\text{OH})_4$ виявляють амфотерні властивості з перевагою кислотної функції. Платина утворює найбільш стійкі сполуки зі ступенем окиснення +4. При розчиненні платини (IV) гідроксиду в кислотах та лугах утворюються аніонні координаційні сполуки:



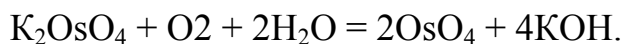
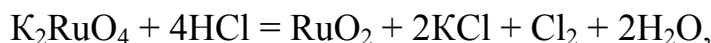
Кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ є важливою для практики сполукою платини (IV), її отримують при розчиненні платини у хлоридній кислоті, насиченій хлором:



Ця кислота досить сильна, розчинна у воді, спирті, етері. З неї утворюється кристалогідрат $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (коричнювато-червоний), який використовується в аналітичній практиці для виявлення іонів NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ внаслідок випадання жовтого осаду хлороплатинатів з цими іонами. Рутеній та осмій утворюють сполуки зі ступенем окиснення +6. **Оксиди** EO_3 та **гідрати** H_2EO_4 у вільному стані не отримані, але їх солі – **рутенати** та **осмати** – утворюються при сплавленні металів із лугами в присутності сильних окисників, наприклад:

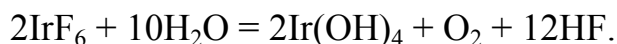


Рутенат та осмат калію добре розчинні у воді; з розчину їх отримують у вигляді кристалогідратів з фіалковим ($\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та чорним (K_2RuO_4) забарвленням. Сполуки рутенію (VI) та осмію (VI) нестійкі за звичайних умов: рутенати легко відновлюються до RuO_2 , а осмати окиснюються до OsO_4 , наприклад:



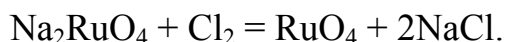
Отримані деякі прості солі Рутенію (VI) та Осмію (VI): RuF_6 , RuOF_4 , OsF_6 , OsOF_4 тощо та аніонні координаційні сполуки.

При взаємодії металевих Ir, Rh, і Pt з F_2 утворюються легкоплавкі кристалічні сполуки EF_6 . Всі вони нестійкі, легко відновлюються до сполук Ir(IV), Rh(III) і Pt(IV), наприклад:

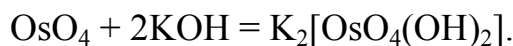


Рутеній та осмій утворюють сполуки зі ступенем окиснення +8. **Оксиди** RuO_4 та OsO_4 – це кристалічні легкоплавкі речовини (жовтого і білого

кольорів). Рутеній (VIII) оксид отримують при окисненні сполук рутенію (VI), наприклад:



RuO_4 – нестійка речовина, OsO_4 – найстійкіший оксид Осмію. При взаємодії кислотного осмію (VIII) оксиду з лугами утворюються *перосмати* або осмати (VIII):



Рутеній (VIII) оксид при взаємодії з лугом відновлюється до сполук Рутенію (VI):



В органічній хімії Осмію (VIII) оксид використовують як сильний окисник та каталізатор.

Загальною особливістю платинових металів є їх здатність відновлюватися із своїх сполук до металів.

Застосування

Платинові метали мають практичне застосування. Завдяки блиску та стійкості до дії хімічних реагентів, вони використовуються для нанесення захисного й декоративного покриття на поверхню інших металів, наприклад, родій наносять на срібні ювелірні вироби, паладій – на годинникові корпуси тощо. Високотемпературні термопари, електроди, лабораторний посуд, тиглі, корозієстійку апаратуру, медичні інструменти виготовляють із платини та її сплавів з іридієм, родієм, рутенієм, паладієм. Сплав осмію з рутенієм та іридієм використовують для отримання надтвердих некородувальних сплавів, з яких виготовляють точні вимірювальні прилади. Платинові метали у високодисперсному стані (чернь) використовують як каталізатори.

Питання для самоперевірки

1. Як пояснити подібність хімічних властивостей двовалентних металів родини заліза?

2. Який метал руйнується першим при корозії, що відбувається на пошкодженій поверхні заліза, покритого цинком, оловом та нікелем у кислому середовищі? Який механізм корозії в усіх трьох випадках?

3. Як пояснити різні значення характерних координаційних чисел для $\text{Fe}(6)$, $\text{Co}(6)$ та $\text{Ni}(4)$?

4. Чи залишається стійкою суспензія $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у сильнолужному розчині під час додавання до нього струменя хлору?

5. Який метал – нікель або залізо – буде руйнуватися при корозії, що протікає на ушкодженій поверхні нікельованого сталювого предмета в нейтральному середовищі?

б. Який з гідроксидів металів сімейства Феруму є найсильнішим окисником?

Контрольні завдання

17.8.1. Напишіть рівняння реакцій, що протікають при розчиненні заліза в кислотах:

а) хлоридній; б) розбавленій сульфатній; в) розбавленій нітратній.

17.8.2. Як взаємодіє кобальт з кислотами:

а) хлоридною розбавленою; б) сульфатною розбавленою; в) нітратною концентрованою?

17.8.3. Напишіть графічні формули речовин RuO_2 , RuO_4 , Na_2RuO_4 .

17.8.4. Допишіть рівняння реакцій: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \rightarrow$; $\text{FeCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$;
 $\text{Fe} + \text{HNO}_3_{\text{розб}} \rightarrow$.

17.8.5. Назвіть по два елементи восьмої групи, для яких характерні такі ступені окиснення: а) +2; б) +3; в) +4.

17.8.6. Напишіть рівняння реакції розчинення паладію у нітратній кислоті.

Засвоєння матеріалу розділу студентами дозволить сформуванню у них комплекс знань про властивості хімічних елементів та їх сполук. Дасть змогу мати уявлення про наявність елементів у надрах, залежність деяких властивостей атомів елементів від місця знаходження в таблиці Д.І. Менделєєва, про способи отримання і застосування елементів та їх сполук.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Авдєєнко А.П. Хімія і неорганічна хімія [Текст]: довід. посіб. для студ. техн. вузів /А.П. Авдєєнко. – К.: ІСДО, 1993. – Ч. 1. – 236 с.
2. Глінка М.Л. Загальна хімія [Текст] /М.Л. Глінка. – К.: Вища шк., 1976. – 624 с.
3. Гузей Л.С. Общая химия [Текст]: учебник /Л.С. Гузей, В.Н. Кузнецов. А.С. Кузнецов. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 333 с.
4. Загальна хімія [Текст]: підруч. для студ. нехіміч. спец. вищ. навч. закл./ В.В. Григор'єва, В.М. Самійленко, А.М. Сич, О.А. Голуб. – К.: Вища шк., 2009. – 471 с.
5. Хімія. Задачі, вправи, тести [Текст]: навч. посіб. / Я.М. Кальчик, В.В. Кінжибало, Б.Я. Котур та ін. – 2-ге вид., переробл. і допов. – Л. : Світ, 2001. – 176 с.
6. Кириченко В.І. Загальна хімія [Текст]: навч. посіб. /В.І. Кириченко. – К.: Вища шк., 2005. – 638 с.
7. Коровин Н.В. Общая химия [Текст]: учеб. для техн. направлений и спец. вузов /Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с.
8. Неділько С.А. Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи [Текст] /С.А. Неділько, П.П. Попель. – К.: Либідь, 2001. – 397 с.
9. Рейтер Л.Г. Теоретичні розділи загальної хімії [Текст]: підруч. для студ. вищ. навч. закл. /Л.Г. Рейтер, О.М. Степаненко, В.П. Басов. – К. : Каравела, 2006. – 303 с.
10. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія [Текст]: підруч. для студ. вищ. навч. закл. /Н.В. Романова. – К.: Ірпінь, 2002. – 480 с.
11. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. Практикум [Текст]: навч. посіб. /Н.В. Романова. – К.: Либідь, 2003. – 208 с.
12. Загальна та неорганічна хімія [Текст]: практикум /М.С. Слободяник, Н.В. Улько, К.М. Бойко, В.М. Самойленко. – К.: Либідь, 2004. – 336 с.
13. Основи загальної хімії [Текст]: підручник /В.С. Телегус, О.І. Бодак, О.С. Заречнюк, В.В. Кінжибало. – Л. : Світ, 2000. – 424 с.
14. Угай Я.А. Неорганическая химия [Текст]: учеб. для хим. спец. вузов / Я.А. Угай. – М.: Высш. шк., 1989. – 463 с.
15. Угай Я.А. Общая химия [Текст] /Я.А. Угай. – М.: Высш. шк., 1984. – 440 с.
16. Цветкова Л.Б. Загальна хімія: теорія і задачі [Текст]: навч. посіб. / Л.Б. Цветкова. – Л. : Магнолія, 2006, 2007. – Ч. 1. – 397 с.
17. Хімія: навч. посіб. : у 2 ч. / П.О. Єгоров, В.Д. Мешко, О.Б. Нетяга та ін.; М-во освіти і науки України, Нац. гірн. ун-т. – Д. : НГУ, 2010. – Ч. 1. – 143 с.
18. Хімія: навч. посіб. / П.О. Єгоров, В.Д. Мешко, О.Б. Нетяга та ін.; М-во освіти і науки України, Нац. гірн. ун-т. –Д. : НГУ, 2007. – 143 с.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1

Деякі найважливіші сталі

Універсальна газова стала	$R = 8,31441 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
Атомна одиниця маси	$1 \text{ а.о.м.} = 1,6605661 \cdot 10^{-24} \text{ г}$
Число Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Боровський радіус	$a_0 = 5,29177 \cdot 10^{-11} \text{ м}$
Заряд електрона	$e = 1,602189 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Маса спокою електрона	$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ або $5,486 \cdot 10^{-4} \text{ а.о.м.}$
Маса спокою протона	$m_p = 1,672649 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ або $1,007276 \text{ а.о.м.}$
Маса спокою нейтрона	$m_n = 1,679454 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ або $1,008665 \text{ а.о.м.}$
Стала Планка	$h = 6,62176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}$
Стала Фарадея	$F = 96484,6 \text{ Кл/моль}$
Швидкість світла	$c = 2,9979246 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Стандартний тиск	$P_0 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$
Мольний об'єм ідеального газу за нормальних умов	$V_0 = 22,414 \text{ л/моль}$

Термодинамічні константи деяких речовин

Таблиця містить дані про стандартні ентальпії ($\Delta_f H^\circ$) та вільні енергії (ΔG°) утворення сполук з елементів за стандартних умов у кДж/моль, а також абсолютні ентропії (S°) сполук у Дж/(К·моль).

Речовина	$\Delta_f H^\circ$ (298 К), кДж/моль	ΔG° (298 К), кДж/моль	S° (298 К), Дж/(К моль)
C(графіт)	0	0	5,74
CO(г)	- 110,5	- 137,2	197,5
CO ₂ (г)	- 393,5	- 394,6	213,7
C ₂ H ₂ (г)	226,0	116,8	200,82
CH ₃ OH(р)	-	-	126,8
CH ₄ (г)	- 74,8	- 50,8	186,3
C ₂ H ₄ (г)	52,3	68,1	219,4
C ₂ H ₅ OH(р)	- 235,3	- 167,9	282,0
C ₂ H ₆ (г)	- 84,7	- 32,9	229,5
C ₆ H ₆ (р)	82,9	129,7	269,2
CCl ₄ (р)	- 135,4	-	214,4
CS ₂ (р)	88,7	64,4	151,0
Ca(т)	0	0	41,6
CaCO ₃ (кальцит)	- 1206,8	- 1128,4	91,7
CaSiO ₃ (т)	1636,0	- 1550,8	81,9
CaO (т)	-635,1	- 603,6	38,1
Cl ₂ (г)	0	0	223,0
HCl (г)	- 91,8	- 94,5	186,8
CuO(т)	- 162,1	- 129,4	42,6
Cu ₂ O(т)	- 173,2	- 150,5	92,9
Fe(г)	416,3	370,7	180,4
Fe(т)	0	0	27,2
FeO(т)	- 264,8	- 244,5	60,8
Fe ₂ O ₃ (т)	- 822,2	- 740,8	87,4

Речовина	$\Delta_f H^\circ$ (298 К), кДж/моль	ΔG° (298 К), кДж/моль	S° (298 К), Дж/(К·моль)
$C_6H_{12}O_6(т)$	-1274,45	-910,56	212,3
$H_2SO_4(р)$	-814,2	-690,3	156,9
$KOH(т)$	-425,8	-380,2	79,3
$N_2(г)$	0	0	191,5
$NH_3(г)$	-46,2	-16,7	192,6
$NO(г)$	90,0	80,6	210,6
$NO_2(г)$	33,0	51,5	219,9
$NH_4NO_3(т)$	-365,4	-	151,0
$NH_4Cl(т)$	-314,2	-203,2	95,8
$H_2O(т)$	-291,85	-	39,3
$H_2O(р)$	-285,8	-237,4	70,1
$H_2O(г)$	-241,8	-228,8	188,7
$H_2O_2(р)$	-187,8	-120,4	109,5
$F_2(г)$	0	0	202,7
$HF(г)$	-270,7	-272,8	173,7
$SO_2(г)$	-296,9	-300,41	248,1
$SO_3(г)$	-395,8	-370,0	256,7
$HN_3(р)$	264,0	-	140,6
$H_2S(г)$	-21,0	-33,8	205,7
$SiO_2(т)$	-908,9	-854,2	42,7
$ZnS(т)$	-205,4	-200,85	57,7
$Sn(к.біл)$	0	0	51,6
$Sn(к.сір)$	-21,0	-0,13	44,2
$TiO_2(т)$	-943,9	-888,6	50,3
$MnO(т)$	-385,1	-363,3	61,5
$H_2(г)$	0	0	130,5

ДОДАТОК 3

Розчинність солей, кислот і основ у воді

АНИОНИ	КАТІОНИ														
	H^{+1}	NH_4^{+}	K^{+}	Na^{+}	Ag^{+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
OH^{-}		P	P	P	-	P	M	M	H	H	-	H	H	H	H
NO_3^{-}	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Cl^{-}	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P
S^{2-}	P	P	P	P	H	P	-	-	H	H	H	H	H	H	-
SO_3^{2-}	P	P	P	P	M	M	P	P	M	-	-	H	M	-	-
SO_4^{2-}	P	P	P	P	M	H	P	P	P	P	-	M	P	P	P
CO_3^{2-}	P	P	P	P	H	H	H	H	H	-	H	H	H	-	-
SiO_3^{2-}	H	-	P	P	H	H	H	H	H	-	-	H	H	-	-
PO_4^{3-}	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH_3COO^{-}	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Примітка. P – добре розчинні; M – малорозчинні; H – нерозчинні; - – розкладається водою або не існує.

Предметний покажчик

А

азот 213
активатори 162
актиній 193
актиніди 33, 193
акумулятор свинцевий 153
– залізо-нікелевий 154
акцептор 50
алітування 198
алмаз 200
алотропія 10
алюміній 196
алюмогель 197
алюмінотермія 197
алюмохроміт 224
аміак 209
аніон 99
анод нерозчинний 143
– розчинний 143
антимоніт 216
апатит 213
Аргентум 180
аргіродит 205
Арсен 208, 216
арсенопірит 216
асоціативи 176
атмосфера іонна 105
атом 9
атомна одиниця маси 9
аурипігмент 216
Аурум 180

Б

Барій 184
Берилій 184
берил 184
бетон 204

Бісмут 208, 216
бісмутин 216
боксити 196
боразон 195
борани 195
бориди 195
борій 232
брауніт 233
бронза 182
бура 194

В

валентність 43
Ванадій 208
вапно 184
взаємодія дисперсійна 54
– індукційна 54
– орієнтувальна 54
випал 172
вихід за струмом 146
відновник 124
вода жавелева 230
водень пероксид 177
Вольфрам 218, 224
вольфраміт 224
вугілля 201

Г

газ(и) благородні 239
– гримучий 175
– електронний 55
Галеніт 204
Галій 31
галіт 229
гаусманіт 233
Гафній 199
герман 205

- Германій 31, 205
германіт 206
гібридизація 45
гідразин 210
гідрат 82
гідрид 216
гідроген 174
гідроліз 116
гідрометалургія 172
гіпс 184
гратки дифракційні 20
– кристалічні 100
графіт 200
- Д**
дейтерій 174
деполяризація воднева 159
– киснева 159
джерела струму хімічні 151
димери 51
диполь 40
дипольний момент 40
дисоціація води 112
– ступінчаста 106
дистиляція 172
доломіт 184
донор електронів 50
дюраль 198
- Е**
еквівалент 11
електрод стандартний 134
електроліз розплавів 142
електроліти сильні 102
– слабкі 102
електрометалургія 172
електронегативність 35
електропровідність 168
елемент гальванічний 131
– концентраційний 139
– первинний 151
– корозійний 158
– мангано-цинковий 151
– паливний 155
– киснево-водневий 155
– ртутно-цинковий 152
– хімічний 9
енергія внутрішня 57
– Гіббса 57
– зв'язку 52
– іонізації 33, 169
– питома 151
– спорідненості до електрона 34
– хімічна 62
ентальпія 59, 64
ентропія стандартна 57, 66
ефект розчинення 84
– тепловий 61
– фотоелектричний 168
- Є**
ємність елемента 151
- З**
закон (и) Авогадро 14
– Вант-Гоффа 94
– дії мас 71
– еквівалентів 15
– збереження маси 13
– кратних співвідношень 14
– Мозлі 20
– об'єднаний газовий 15
– періодичний 31
– Рауля 91, 93
– розведення 105
– сталості складу 13
– термодинаміки 60

– Фарадея 146
заряд атома ефективний 40
– іона 39
зв'язок водневий 50
– донорно-акцепторний 49
– іонний 38
– ковалентний 39
– неполярний 38
– ординарний 40
– подвійний 40
– полярний 38
– потрійний 40
– координаційний 50
– кратний 46
– металевий 38
– хімічний 37
захист катодний 164
– протекторний 164
золото 180

I

інгібітор 163
індикатор 115
Індій 193
іон комплексний 50
– центральний 50
іонний добуток води 112
Іридій 246
Ітрій 193

K

Кадмій 189
Калій 178
Кальцій 184
карбін 200
Карбон 200
карбоніл 227, 243
карборунд 202, 204
карналіт 178, 184, 229

каситерит 205
катіон 99
катод 132, 141
кварц 202
кераміка 204
кисень 220
кислота азидна 211
– арсенатна 216
– боратна 195
– ванадатна 209
– германатна 206
– гіпохлоритна 230
– карбонатна 201
– манганатна 236
– метаборатна 195
– молібденатна 225
– нітратна 212
– нітритна 212
– ортоборатна 195
– перхлоратна 232
– плюмбатна 206
– селенатна 219
– селенитна 219
– силікатна 203
– станатна 206
– сульфатна 223
– сульфідна 223
– телуратна 219
– телуритна 219
– фосфатна 214
– фосфідна 214
– хлоратна 230
– хлоридна 229
– хлоритна 230
– хроматна 225
– ціанідна 202
кінетика хімічна 71
кіновар 189
Кобальт 241

- коефіцієнт ізотонічний 98
– температурний 72
колчедан мідний 180
константа гідролізу 117
– дисоціації 103
концентрація молярна 84
– молярна 84
– нормальна 84
– процентна 84
корозія атмосферна 160
– в розчинах електrolітів 160
– газова 157
– ґрунтова 160
– електрохімічна 158
– рідинна 158
– хімічна 157
корунд 196
кріоліт 196
куприт 180
Купрум 180
- Л**
Лантан 192
лантаніди 33, 192
латунь 181
ліганд 50
Літій 178
- М**
магнезит 184
Магній 184
мажеф 163
малахіт 180
Манган 232
манганіт 233
мармур 184
маса відносна атомна 9
– молекулярна 10
– молярна 10
– молярна еквівалента 11
мельхіор 182
Меркурій 189
метали лужні 178
– лужноземельні 183
– платинові 246
метод валентних зв'язків 41
– електронного балансу 124
– іонообмінної сорбції 189
– молекулярних орбіталей 47
– нітрозний 223
мідь 180
молекула 10
Молібден 219, 224
моль 10
- Н**
Натрій 178
Нептуній 193
Нікель 241
Ніобій 208
Нітроген 209
- О**
об'єм молярний 14
– еквівалента 13
оболонка електронна 26
озон 220
окисник 124
Оксиген 220
оксиліквіти 221
оксосолі 217
олеум 223
орбіталь атомна 47
– зв'язувальна 47
– молекулярна 47
– розпушувальна 47
Осмій 246
очистка металів 147

П

Паладій 246
пара насичена 90
пасиватори 161
підрівні енергетичні 23
піролюзит 233
пісок 202
пісковик 202
плавка 172
пластичність 169
Платина 246
Плутоній 193
Плюмбум 199
повеліт 224
показник водневий 114
– гідроксильний 114
– титрування 116
Покриття металеві 162
– неметалеві 162
– хімічні 163
Полоній 219
полуцит 176
поляризація електродна 141
– молекули 54
постулат(и) Бора 21
– Планка 65
поташ 180
потенціал електродний 134
– стандартний 135
правило Вант-Гоффа 72
– Гунда 43
принцип Ле-Шательє 74
– невизначеності 22
– Паулі 25
Протактиній 193
Протій 174
процеси відновлення 124
– дисоціації 100

– ізобарні 57
– ізотермічні 57
– ізохорні 57
– окиснення 124
– пірометалургійні 172

Р

Радій 183
реакції внутрішньо –
молекулярні 126
– диспропорціювання 127
– екзотермічні 58
– ендотермічні 58
– іонні 106
– міжмолекулярні 126
– оборотні 73
– окисно-відновні 123
реальгар 216
Резерфордій 199
Реній 233
речовина проста 10
– складна 10
рівні енергетичні 23
рівновага хімічна 73
рівняння Клапейрона –
Менделєєва 15
– Нернста 134
– Планка 21
– термохімічне 58
робота корисна 67
Родій 246
Розчин буферний 114
– електролітів 99
– істинний 81
– неелектролітів 82
розчинність газів 84
– речовин 83
Рубідій 178
Рутеній 246

- С**
селен 219
селітра 209
середовище кисле 114
– лужне 114
– нейтральне 114
сила (и) Ван-дер-Ваальса 53
– електрорушійна 133
силани 203
силікати 202
Силіцій 202
сильвін 178, 229
сильвініт 178
система відкрита 57
– гомогенна 71
– грубодисперсна 81
– дисперсна 81
– закрита 57
– тонкодисперсна 81
Сіль глауберова 178
– кам'яна 178
сірка 222
сірководень 222
Скандій 31, 193
скло рідке 204
сода питна 180
сольвати 82
сосолін 194
спектр лінійчастий 20
– Планка 21
– суцільний 20
сподумен 178
сполуки комплексні 50
срібло 180
стала Авогадро 10
– ебуліоскопічна 93
– кріоскопічна 92
– Планка 21
– універсальна газова 15
сталь 243
Станум 199, 205
стехіометрія 13
Стибій 208
Стронцій 183
ступінь гідролізу 117
– дисоціації 101
– окиснення 40, 122
– уявний 106
Сульфур 222
сурік 207
- Т**
Талій 193
Тантал 208
твердість води карбонатна 187
– некарбонатна 187
теорія електролітичної
дисоціації 100
– індикаторів 116
теплота згоряння питома 63
– розкладання 63
– утворення 61
терміт 197
термодинаміка 57
термохімія 58
Технецій 233
Тиск насиченої пари 90
– осмотичний 93
Титан 200
титр 84
Торій 193
тримери 51
третій 177
- У**
уран 193

Ф

фаза 81
фероманган 233
Ферум 241
Формула Бальмера 21
– Больцмана 65
– електронна 29
фосфін 214
Фосфор 213
фосфорит 213
фотон 21
Францій 178
фулерен 201
функція стану 57
– хвильова 23

Х

халькоген 219
хвилі де Бройля 22
Хлор 229
хмари електронні 44
Хром 224
хроміт 224

хромпik 226

Ц

царська водка 193
Цезій 178
цемент 204
Цинк 189
Цирконій 200

Ч

чавун 243
чернь 249
числа квантові 23
число координаційне 50
– Фарадея 146

Ш

шар електронний 23
– подвійний електричний
134
шеєліт 224
шпат важкий 184

Навчальне видання

Єгоров Павло Олексійович
Мешко Володимир Дмитрович
Нетяга Ольга Борисівна
Светкіна Олена Юріївна
Тарасова Ганна Володимирівна
Темченко Ольга Іванівна

Х І М І Я

Навчальний посібник

Редактор Ю.В. Рачковська

Підп. до друку 06.10.2014. Формат 30 x 42/4.
Папір офсетний. Ризографія. Ум. друк. арк. 14,7.
Обл.-вид. арк.14,7. Тираж 50 пр. Зам. №

Підготовлено до друку та видруковано
у Державному ВНЗ «Національний гірничий університет».
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру ДК № 1842 від 11.06.2004.

49005, м. Дніпропетровськ, просп. К. Маркса, 19.