

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Є.Я. Левітін, А.М. Бризицька, Р.Г. Ключєва

ЗАГАЛЬНА *та неорганічна* ХІМІЯ

Підручник для студентів вищих навчальних закладів

Видання третє

*За загальною редакцією
професора Є.Я. Левітіна*

Харків
НФаУ
«Золоті сторінки»
2017

Рецензенти: **О.І. Панасенко**, доктор фармацевт. наук, проф., зав. кафедри токсикологічної та неорганічної хімії Запорізького державного медичного університету;

Н.О. Ветютнева, доктор фармацевт. наук, проф., заслужений працівник фармації України, зав. кафедри контролю якості і стандартизації лікарських засобів Національної медичної академії післядипломної освіти ім. П.Л. Шупика;

В.В. Огурцов, канд. фармацевт. наук, доц., зав. кафедри загальної біо-неорганічної та фізколоїдної хімії Львівського національного медичного університету ім. Данила Галицького

Затверджено
Міністерством освіти і науки України
(лист № 1/11-5671 від 13.06.2017 р.)

Левітін Є.Я.

Л 36 Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Є.Я. Левітін, А.М. Бризицька, Р.Г. Ключова ; за заг. ред. Є.Я. Левітіна. — 3-тє вид. — Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2017. — 512 с.

ISBN 978-966-615-523-1
ISBN 978-966-400-430-2

Підручник підготовлено згідно з програмою із загальної та неорганічної хімії для фармацевтичних вузів та фармацевтичних факультетів. Він складається з двох частин: перша висвітлює основні питання загальної хімії, друга присвячена вивченню хімії елементів.

Підручник адресовано пошукачам вищої освіти, але він може бути корисним також аспірантам, викладачам і всім практичним працівникам, які хотіли б розширити знання в галузі загальної та неорганічної хімії.

УДК 546(075)Е

ISBN 978-966-615-523-1
ISBN 978-966-400-430-2

© Національний фармацевтичний університет
© Є.Я. Левітін, А.М. Бризицька, Р.Г. Ключова

ПЕРЕДМОВА

Серед хімічних наук неорганічна хімія займає важливе місце, оскільки детально вивчає властивості всіх відомих елементів, їх простих речовин та сполук, застосовуючи при цьому основні закони та теорії загальної хімії. Ще Д.І. Менделєєв довів, що неорганічна хімія — наука конкретна і раціональна.

У наш час бурхливо розвиваються нові галузі неорганічної хімії, серед яких особливо виділяється біонеорганічна хімія та методи і технології синтезу нових хімічних матеріалів та нових ефективних лікарських засобів.

Крім теоретичного інтересу неорганічна хімія відіграє велике практичне значення. Так, від рівня розвитку неорганічної хімії залежить екологічна безпека людства та рівень розвитку хімічної промисловості, оскільки неорганічна хімія забезпечує можливість створення сучасних матеріалів та ефективних фармацевтичних препаратів.

Підручник створено колективом викладачів кафедри неорганічної хімії Національного фармацевтичного університету для студентів фармацевтичних вузів та фармацевтичних факультетів вищих медичних закладів України, які навчаються за освітніми програмами «Фармація», «Промислова фармація», «Технологія парфумерно-косметичних засобів», «Клінічна фармація».

Неорганічна хімія для провізорів є теоретичною базою для вивчення курсів спеціальних дисциплін, сприяє формуванню навичок прогнозування фізико-хімічних властивостей та реакційної здатності неорганічних речовин, які застосовують у фармації та медицині. Крім того, при написанні підручника особливу увагу акцентовано на теми, необхідні для подальшого засвоєння аналітичної, фізичної та колоїдної, органічної та інших дисциплін хімічного циклу. Ці завдання визначили добір матеріалу для кожного розділу.

При підготовці нового видання підручника автори суттєво переробили попереднє видання, це стосується сучасної номенклатури елементів та їх сполук, уточнення позначення хімічних символів у розділах «Способи вираження концентрації розчинів», «Електрична дисоціація», «Гідроліз солей».

Підручник складається з двох частин. Перша присвячена основним питанням загальної хімії: сучасній номенклатурі елементів,

простих речовин та їх сполук, теорії будови атома та молекул, періодичності зміни властивостей простих речовин і сполук елементів, основам хімічної термодинаміки, хімічному зв'язку, властивостям розчинів, закономірностям проходження хімічних реакцій, комплексним сполукам. Оскільки підручник створений для підготовки студентів не лише фармацевтичного і медико-фармацевтичного факультетів, а й факультету промислової фармації, він містить також теми, необхідні для підготовки спеціалістів даного профілю: властивості металів і сплавів, корозія металів та електроліз.

У другій частині підручника представлена хімія елементів, їх простих речовин та сполук, тобто фактично неорганічна хімія. На основі періодичного закону Д.І. Менделєєва закономірності зміни властивостей елементів, простих речовин та сполук викладені зі врахуванням теорії будови атома та хімічного зв'язку.

Однією із суттєвих переваг підручника є той факт, що автори хімічно грамотно підібрали матеріал, застосували наочну схему його подачі: у кожному розділі є невеликий тематичний вступ, теоретичні положення і узагальнення підтверджуються відповідними таблицями і малюнками, в кінці розділу з хімії елементів обов'язково наведені якісні реакції визначення іонів та біологічна роль елементів для функціонування рослинних і тваринних організмів. Особливу увагу акцентовано на фармацевтичних препаратах, створених на основі цих елементів.

Фактичний матеріал з хімії елементів викладено на основі теоретичного матеріалу, що міститься у першій частині хімії («Загальна хімія»).

Автори висловлюють щире вдячність колегам — співробітникам кафедри неорганічної хімії Національного фармацевтичного університету Н.В. Турченко, І.Д. Рой, О.О. Катречко за поради, надані при підготовці рукопису, а також А.Є. Коляді за допомогу в оформленні підручника.

Ми вважаємо за необхідне щиро подякувати нашим видавцям за розуміння і допомогу при виданні цієї книги.



Розділ 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ

Атомно-молекулярна теорія

Основу хімії складає атомно-молекулярне вчення. Його чільні положення в 1741 році сформулював великий російський вчений М.В. Ломоносов у роботі «Основы математической химии».

Згідно з атомно-молекулярною теорією, всі речовини складаються з найдрібніших неподільних частинок, що здатні взаємно притягуватися. Властивості речовин зумовлені властивостями цих частинок — корпускул. Так М.В. Ломоносов називав молекули. Різні речовини відрізняються складом корпускул. Частинки безперервно рухаються, що зумовлює всі перетворення речовин.

Подальшим розвитком вчення М.В. Ломоносова є атомна теорія Дж. Дальтона (1808). Згідно з цією теорією, атоми є найдрібнішими частинками простої речовини, їх неможливо розділити або перетворити на інші атоми. Атоми не виникають і не зникають при хімічних реакціях. Атоми одного елемента однакові та мають однакову масу, а атоми різних елементів мають різну масу.

Основні поняття хімії

Головною характеристикою атома є позитивний заряд його ядра. На основі цієї характеристики атома дають визначення елемента: *хімічний елемент* — вид атомів з однаковим позитивним зарядом ядра. Хімічний елемент характеризують символом, атомним номером, атомною масою, ступенем окиснення.

Періодична система Д.І. Менделєєва містить 110 хімічних елементів, у літературі наведено відомості про одержання ще восьми нових елементів.

Атом — найменша частинка елемента, яка зберігає його хімічні властивості. Властивості атома визначаються його електронною будовою, і насамперед, електронною конфігурацією зовнішнього шару.

Молекула — найдрібніша частинка речовини, яка проявляє її хімічні властивості. Молекули складаються з однакових або різних атомів. Гомоядерні та деякі гетероядерні молекули газоподібних речовин — двоатомні. Молекули благородних газів — одноатомні.

Проста речовина — форма існування елемента у вільному стані. Вона складається з атомів одного елемента. Елемент може існувати у вигляді кількох простих речовин.

Так, алмаз, графіт, карбін, графен та фулерени — прості речовини елемента Карбону. Вони відрізняються хімічними та фізичними властивостями.

Здатність хімічного елемента існувати у вигляді декількох простих речовин називають *алотропією*, а окремі форми простих речовин — *алотропічними видозмінами*. Вони відрізняються числом атомів у молекулі, як молекулярний кисень O_2 та озон O_3 , або будовою кристалічної решітки, взаємним розміщенням атомів, як алмаз та графіт.

Складні речовини складаються з атомів різних елементів, їх властивості відрізняються від властивостей атомів, які входять до їх складу.

Відносні атомні та молекулярні маси.

Моль, молярна маса

Маси атомів надзвичайно малі. Так, маса атома Оксигену дорівнює $2,667 \cdot 10^{-26}$ кг, атома Гідрогену — $1,674 \cdot 10^{-27}$ кг, Карбону — $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг. Такими величинами незручно користуватися, тому в хімії традиційно застосовують значення відносних атомних мас. За одиницю відносної атомної маси (а. о. м.) Міжнародний з'їзд хіміків прийняв $1/_{12}$ частину маси атома ізотопу Карбону $^{12}_6C$.

Відотною атомною масою елемента називають величину, яка дорівнює відношенню середньої маси атома природного ізотопного складу елемента до $1/_{12}$ маси атома Карбону $^{12}_6C$. Позначають її *Ar* (*relative* — відносний) та вимірюють в атомних одиницях маси, скорочено — а. о. м. Відносну атомну масу елемента обчислюють як відношення його абсолютної маси до $1/_{12}$ абсолютної атомної маси ізотопу Карбону $^{12}_6C$:

$$Ar(H) = 1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг} : \frac{1}{12} \cdot 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг} = 1,0079.$$

Відносні атомні маси елементів наведені у Періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва. Це середні величини відносних атомних мас усіх ізотопів елемента, взятих у відсотковому відношенні, які відповідають вмісту ізотопів у природі.

Відотною молекулярною масою речовини *M_r* називають величину, яка дорівнює відношенню середньої маси молекули ізотопного складу речовини до $1/_{12}$ маси атома ізотопу Карбону $^{12}_6C$. Відносну

молекулярну масу речовини вимірюють в атомних одиницях маси (а. о. м.). Вона чисельно дорівнює сумі відносних атомних мас усіх атомів, що входять до її складу.

У хімії за одиницю кількості речовини приймають моль. *Моль — кількість речовини, яка містить стільки реальних або умовних частин (атомів, молекул, електронів тощо), скільки атомів містить 0,012 кг ізотопу Карбону $^{12}_6\text{C}$.*

Масу одного моля речовини називають його *молярною масою*. У системі СІ молярну масу вимірюють у кг/моль, але на практиці використовують одиницю виміру г/моль. Молярна маса речовини дорівнює відношенню маси речовини $m(B)$ до її кількості $n(B)$:

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

Число частинок — атомів, молекул у молі будь-якої речовини — величина стала, вона дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$, її називають *сталою* Авогадро та позначають N_A і вимірюють у 1/моль (моль $^{-1}$).

Основні закони хімії

Закон збереження маси речовин

Закон збереження маси речовин М.В. Ломоносов у 1748 році спочатку теоретично сформулював, а потім у 1756 році довів експериментально. Однак відкриття М.В. Ломоносовим цього закону тривалий час залишалося невідомим. Тому він повторно був сформульований у 1789 році французьким хіміком Лавуазьє.

У наш час цей закон формулюють так: *маса речовин, які вступають у хімічну реакцію, дорівнює масі речовин, які утворюються внаслідок реакції*. Практично всі хімічні реакції супроводжуються тепловим ефектом — внаслідок реакції теплота (енергія) поглинається або виділяється. Між масою речовини та її енергією існує взаємозв'язок, який виражають рівнянням Ейнштейна:

$$E = mc^2,$$

де E — енергія, m — маса речовини, c — швидкість світла у вакуумі, яка чисельно дорівнює $2,997925 \cdot 10^8$ м/с.

Якщо внаслідок реакції виділяється енергія, то маса продуктів реакції має стати меншою, ніж маса вихідних речовин, на величину, еквівалентну енергії, що виділяється. За значенням теплового ефекту хімічної реакції обчислюють зменшення чи збільшення маси продуктів будь-якої реакції. Розрахунки показали, що внаслідок хімічної реакції маса речовин змінюється на досить малу

величину — близько 10^{-11} – 10^{-12} кг. У наш час навіть найдосконаліші терези не дають можливості виміряти таку зміну маси речовин. Тому закон збереження маси речовин є загальним і практично справедливим, але теоретично не досить точним. Однак якщо говорити про закон М.В. Ломоносова як про закон збереження маси та енергії речовин, то він абсолютно точний.

Закон сталості складу

Закон сталості складу сформулював у 1808 році французький учений Ж. Пруст: *будь-яка складна речовина, незалежно від способу її одержання, має постійний якісний та кількісний склад*. Таким чином, яким би способом не одержали воду: при взаємодії кисню та водню, в результаті реакції нейтралізації чи з кристалогідратів, її молекула завжди має постійний якісний та кількісний склад, який записують формулою H_2O . Однак закон сталості складу є справедливим в основному для речовин, які перебувають у газоподібному чи пароподібному стані, тобто для речовин молекулярної будови.

Розвиток хімії показав, що існують сполуки як постійного (дальтоніди), так і змінного (бертоліди) складу. Склад бертолідів залежно від способу їх одержання змінюється і виражається за допомогою нецілочисельних стехіометричних індексів. Так, склад титан (II) оксиду змінюється від $\text{TiO}_{0,7}$ до $\text{TiO}_{1,3}$. Бертолідами найчастіше є кристалічні неорганічні сполуки. Тому в наш час закон сталості складу речовини формулюють таким чином: *якісний та кількісний склад сполуки, яка має молекулярну будову, не залежить від способу її одержання*. Закон сталості складу не є загальним. Він справедливий лише для речовин, які мають молекулярну будову.

Закон кратних відношень

Закон кратних відношень, відкритий у 1803 році Дальтоном, формулюють так: *якщо два елементи утворюють між собою декілька хімічних сполук, то маси одного елемента, які припадають на певну масу іншого елемента, співвідносяться між собою як невеликі цілі числа*. Наприклад, у молекулах карбон(II) оксиду та карбон(IV) оксиду, тобто у молекулах CO та CO_2 на 12 г Карбону припадає відповідно 16 г і 32 г Оксигену, отже, маси Оксигену у цих сполуках співвідносяться як 1:2. Аналогічно закону сталості складу, закон кратних відношень є справедливим лише для молекулярних сполук.

Закон еквівалентів

Еквівалентом елемента або простої чи складної речовини називають реальну чи умовну частинку, яка може приєднувати, вивільняти або будь-яким іншим способом взаємодіяти з 1 молем атомів (іонів) Гідрогену чи з 1 молем гідроксид-іонів або з 1 молем атомів іншого одновалентного елемента чи з 1 молем електронів в окисно-відновних реакціях.

Реальні частинки — це атоми, молекули, іони або електрони. Умовні частинки — це частки молів молекул, іонів, електронів тощо.

Використовуючи термін «еквівалент», необхідно вказати реакцію, до якої він належить.

Еквіваленти — умовні одиниці речовини у $z(B)$ разів менші, ніж відповідні цій речовині реальні частинки. Число $z(B)$ називають еквівалентним числом, або числом еквівалентності. Значення $z(B)$ визначають за хімічною реакцією, в якій бере участь ця частинка. Так, для аніона MnO_4^- залежно від характеру окисно-відновної реакції, еквівалентне число може дорівнювати 1, 3 чи 5. Отже, у цих реакціях бере участь 1, 3 чи 5 еквівалентів MnO_4^- , але кожний еквівалент дорівнює 1, 1/3 або 1/5 моля речовини KMnO_4 .

Обернену величину еквівалентного числа $1/z(B)$ називають фактором еквівалентності $f_{\text{екв}}(B)$.

Фактор еквівалентності — це число, яке показує, яка частка молів речовини B еквівалентна 1 молю атомів (іонів) одновалентного елемента в цій реакції або одному молю електронів в окисно-відновній реакції.

Молярна маса еквівалента речовини B (символ — $M_{\text{екв}}(B)$, одиниці вимірювання — кг/моль або г/моль) — це частка від ділення молярної маси речовини $M(B)$ на кількість еквівалентів речовини $n_{\text{екв}}(B)$:

$$M_{\text{екв}}(B) = \frac{M(B)}{n_{\text{екв}}(B)} \text{ або } M_{\text{екв}}(B) = M(B) \cdot f(B).$$

Іноколи автори називають фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}(B)$ еквівалентом речовини і позначають $E(B)$ (одиниці вимірювання — моль).

У загальному випадку еквівалент та еквівалентну масу простої газоподібної речовини обчислюють за формулами:

$$E(B) = \frac{1}{B \cdot n}, \quad M_{\text{екв}}(B) = E(B) \cdot M(B),$$

де B — валентність елемента за Гідрогеном, n — кількість атомів елемента у молекулі, $M(B)$ — молярна маса газоподібної речовини.

Для твердої простої речовини:

$$E(B) = \frac{1}{B}, \quad M_{\text{екв}}(B) = \frac{M(B)}{B},$$

де $M(B)$ — молярна маса атомів елемента, B — валентність елемента за Гідрогеном.

Користуючись наведеними формулами, обчислюють значення еквівалента простої речовини та його еквівалентної маси. Наприклад,

$$E(\text{C}) = \frac{1}{4} \text{ моля}, \quad M_{\text{екв}}(\text{C}) = \frac{12}{4} = 3 \text{ г/моль},$$

$$E(\text{Al}) = \frac{1}{3} \text{ моля}, \quad M_{\text{екв}}(\text{Al}) = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль},$$

$$E(\text{O}_2) = \frac{1}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4} \text{ моля}, \quad M_{\text{екв}}(\text{O}_2) = \frac{32}{4} = 8 \text{ г/моль}.$$

Для газоподібних речовин використовують поняття еквівалентного об'єму, який позначають $V_{\text{екв}}$. Це об'єм, який займає один еквівалент газоподібної речовини за нормальних умов. Еквівалентний об'єм обчислюють, користуючись наслідком із закону Авогадро, згідно з яким один моль газоподібної речовини за нормальних умов займає об'єм 22,4 л/моль. Тому еквівалентний об'єм водню дорівнює:

$$E(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \text{ моля}, \quad V_{\text{екв}}(\text{H}_2) = E(\text{H}_2) \cdot V_m, \quad V_{\text{екв}}(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Відповідно еквівалентний об'єм кисню дорівнює:

$$E(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \text{ моля}, \quad V_{\text{екв}}(\text{O}_2) = \frac{22,4}{4} = 5,6 \text{ л/моль}.$$

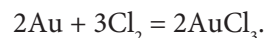
Для обчислення еквівалента та еквівалентної маси речовини, яка з воднем безпосередньо не взаємодіє і не витісняє його з кислот, використовують її взаємодію з будь-якою речовиною, для якої відомі еквівалент чи еквівалентна маса.

За законом еквівалентів, маси реагуючих речовин прямо пропорційні їх еквівалентним масам:

$$\frac{m(B_1)}{m(B_2)} = \frac{M_{\text{екв}}(B_1)}{M_{\text{екв}}(B_2)},$$

де $m(B_1)$ та $m(B_2)$ — маси реагуючих речовин; $M_{\text{екв}}(B_1)$ та $M_{\text{екв}}(B_2)$ — молярні маси еквівалентів цих речовин.

Наприклад, еквівалентну масу золота обчислюють, користуючись властивістю хлору при нагріванні окиснювати золото з утворенням аурум(III) хлориду:



Оскільки молярна маса еквівалента хлору дорівнює його атомній масі:

$$M_{\text{екв}}(\text{Cl}_2) = \frac{M(\text{Cl}_2)}{2} = 35,5 \text{ г/моль},$$

а маси взаємодіючих золота та хлору відповідно дорівнюють:

$$m(\text{Au}) = 2 \text{ моля} \cdot 197 \text{ г/моль} = 394 \text{ г},$$

$$m(\text{Cl}_2) = 3 \text{ моля} \cdot 71 \text{ г/моль} = 213 \text{ г},$$

тоді, за законом еквівалентів:

$$\frac{m(\text{Au})}{m(\text{Cl}_2)} = \frac{M_{\text{екв}}(\text{Au})}{M_{\text{екв}}(\text{Cl}_2)}, \text{ тобто } \frac{394}{213} = \frac{M_{\text{екв}}(\text{Au})}{35,5}.$$

Користуючись наведеним співвідношенням, обчислюють еквівалентну масу золота:

$$M_{\text{екв}}(\text{Au}) = \frac{394 \cdot 35,5}{213} = 65,7 \text{ г/моль}.$$

Якщо одна з реагуючих речовин газоподібна, то у формулі закону еквівалентів замість маси речовини та молярної маси еквівалентів використовують її об'єм (н.у.) та еквівалентний об'єм:

$$\frac{m(B)}{M_{\text{екв}}(B)} = \frac{V(B)}{V_{\text{екв}}(B)}.$$

Згідно з визначенням, еквівалент елемента в сполуці дорівнює такій його кількості, яка взаємодіє з одним молем атомів Гідрогену. У сполуках HCl , H_2S та NH_3 з одним молем атомів Гідрогену з'єднується відповідно один моль атомів Хлору, $1/2$ моля атомів Сульфуру та $1/3$ моля атомів Нітрогену.

Отже,

$$E(\text{Cl}) = 1 \text{ моль}, E(\text{S}) = \frac{1}{2} \text{ моля}, E(\text{N}) = \frac{1}{3} \text{ моля}.$$

Відповідно,

$$M_{\text{екв}}(\text{Cl}) = 35,5 \text{ г/моль}; M_{\text{екв}}(\text{S}) = \frac{32}{2} = 16 \text{ г/моль};$$

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

Еквівалент та молярну масу еквівалентів елемента у його неводневих сполуках обчислюють за законом еквівалентів. Так, молярна маса еквівалентів Нітрогену в нітроген(V) оксиді N_2O_5 дорівнює:

$$\frac{m(\text{N})}{m(\text{O})} = \frac{M_{\text{екв}}(\text{N})}{M_{\text{екв}}(\text{O})}, \text{ отже } M_{\text{екв}}(\text{N}) = \frac{28 \cdot 8}{80} = 2,8 \text{ г/моль}.$$

У загальному випадку еквівалент та молярну масу еквівалентів елемента у сполуках обчислюють за формулою:

$$E(B) = \frac{1}{|\text{с.о.}|}, M_{\text{екв}}(B) = E \cdot M(B), M_{\text{екв}}(B) = \frac{M(B)}{|\text{с.о.}|},$$

де $|\text{с.о.}|$ — абсолютне значення ступеня окиснення елемента у сполуці, M — молярна маса атомів елемента.

Користуючись наведеною формулою, обчислюють еквівалентну масу Нітрогену в нітроген(V) оксиді:

$$M_{\text{екв}}(\text{N}) = \frac{M(\text{N})}{|\text{с.о.}|} = \frac{14}{5} = 2,8 \text{ г/моль}.$$

Поняття про еквівалент та молярну масу еквівалентів складної речовини було введено в хімію раніше, ніж поняття про еквівалент елемента. Еквівалент та молярну масу еквівалентів складної речовини обчислюють за формулами:

$$E_{\text{оксиду}} = \frac{1}{n \cdot |\text{с.о.}|}, M_{\text{екв}}(\text{оксиду}) = E \cdot M_{\text{оксиду}}, M_{\text{екв}}(\text{оксиду}) = \frac{M_{\text{оксиду}}}{n \cdot |\text{с.о.}|},$$

де n — число атомів елемента, який утворює оксид.

Наприклад,

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6} \text{ моля}; M_{\text{екв}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{6} = \frac{152}{6} = 25,3 \text{ г/моль},$$

$$E_{\text{основи}} = \frac{1}{\text{кислотність основи}},$$

$$M_{\text{екв}}(\text{основи}) = \frac{M_{\text{основи}}}{\text{кислотність основи}}.$$

Кислотність основи визначають числом гідроксогруп, здатних заміщуватися кислотним залишком.

Наприклад,

$$E(\text{Al}(\text{OH})_3) = \frac{1}{3} \text{ моля}; M_{\text{екв}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = \frac{M(\text{Al}(\text{OH})_3)}{3} = \frac{78}{3} = 26,0 \text{ г/моль},$$

$$E_{\text{кислоти}} = \frac{1}{\text{основність кислоти}},$$

$$M_{\text{екв}}(\text{кислоти}) = \frac{M_{\text{кислоти}}}{\text{основність кислоти}}.$$

Основність кислоти визначають числом атомів Гідрогену, здатних заміщуватися катіоном металу.

Наприклад,

$$E(\text{HCl}) = 1 \text{ моль}; M_{\text{екв}}(\text{HCl}) = \frac{M(\text{HCl})}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль},$$

$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \text{ моля}; M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль},$$

$$E(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 \text{ моль}; M_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{3} = \frac{98}{3} = 32,6 \text{ г/моль},$$

$$E_{\text{солі}} = \frac{1}{n \cdot |z|}, \quad M_{\text{екв (солі)}} = \frac{M_{\text{солі}}}{n \cdot |z|},$$

де n — число атомів елемента, що утворює катіон; $|z|$ — абсолютне значення заряду катіона.

$$E(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{1}{3 \cdot 2} = \frac{1}{6} \text{ моля}$$

$$M_{\text{екв}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{6} = \frac{310}{6} = 51,7 \text{ г/моль}.$$

При обчисленні еквівалента та молярної маси еквівалентів кислих солей слід враховувати, що не заміщені на катіон атоми Гідрогену кислоти складають аніон. Наприклад, еквівалент та молярна маса еквівалентно кальцій гідрогенфосфату CaHPO_4 дорівнює:

$$E(\text{CaHPO}_4) = \frac{1}{1 \cdot 2} \text{ моля},$$

$$M_{\text{екв}}(\text{CaHPO}_4) = \frac{M(\text{CaHPO}_4)}{1 \cdot 2} = \frac{136}{2} = 68,7 \text{ г/моль}.$$

При обчисленні еквівалента та молярної маси еквівалентів основних солей враховують, що гідроксогрупи входять до складу катіона. Наприклад, еквівалент та молярна маса еквівалентів гідроксоцинк сульфату $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$ дорівнює:

$$E((\text{ZnOH})_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2} \text{ моля},$$

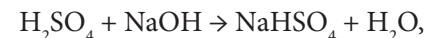
$$M_{\text{екв}}((\text{ZnOH})_2\text{SO}_4) = \frac{M((\text{ZnOH})_2\text{SO}_4)}{1 \cdot 2} = \frac{260}{2} = 130 \text{ г/моль}.$$

У даному випадку при обчисленні еквівалента та молярної маси еквівалентів гідроксоцинк сульфату у знаменнику записують добуток заряду катіона і число частинок, що складають катіон.

Еквівалент і молярну масу еквівалентів простої та складної речовин також визначають характером їх перетворень.

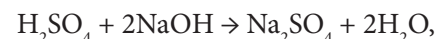
В умовах хімічної взаємодії еквівалент речовини визначають кількістю еквівалентів сполуки, яка взаємодіє з даною речовиною.

Наприклад, у реакції:



$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль}; M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1} = \frac{98}{1} = 98 \text{ г/моль},$$

В іншому випадку:



$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \text{ моля}; M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль},$$

оскільки 1 моль кислоти взаємодіє з 2 молями еквівалентів одно-кислотного лугу.

Таким чином, для обчислення молярної маси еквівалентів речовини в умовах хімічної реакції необхідно її молярну масу поділити на число еквівалентів речовини, з якою вона взаємодіє.

Отже, еквівалент та молярна маса еквівалентів елемента та простої чи складної речовини є величиною змінною і може приймати різні значення залежно від умов хімічної реакції, ступеня окиснення елемента або його валентності за Гідрогеном.

Молярна маса еквівалентів складної речовини є величиною адитивною і дорівнює сумі молярних мас еквівалентів елементів, що входять до її складу. Наприклад, молярна маса еквівалентів алюміній оксиду Al_2O_3 дорівнює:

$$M_{\text{екв}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{6} = \frac{102}{6} = 17 \text{ г/моль}.$$

Також вона дорівнює сумі молярних мас еквівалентів Алюмінію та Оксигену:

$$M_{\text{екв}}(\text{Al}) = \frac{M(\text{Al})}{3} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль}, \quad M_{\text{екв}}(\text{O}) = \frac{M(\text{O})}{2} = \frac{16}{2} = 8 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{екв}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = M_{\text{екв}}(\text{Al}) + M_{\text{екв}}(\text{O}) = 9 + 8 = 17 \text{ г/моль}.$$

У реакціях, які перебігають зі зміною ступеня окиснення елементів, обчислюють еквівалент та молярну масу еквівалентів окисника та відновника. *Еквівалент окисника (відновника)* — така його кількість, яка в реакції приєднує (віддає) 1 моль електронів. Молярною масою еквівалентів окисника (відновника) називають масу одного еквівалента окисника (відновника). Еквівалент окисника або відновника відповідно дорівнює:

$$E_{\text{окисника}} = \frac{1}{n\bar{e}}, E_{\text{відновника}} = \frac{1}{n\bar{e}},$$

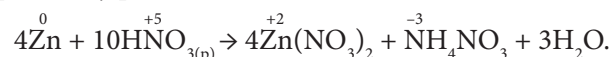
відповідно

$$M_{\text{екв (окисника)}} = \frac{M_{\text{окисника}}}{n\bar{e}},$$

$$M_{\text{екв (відновника)}} = \frac{M_{\text{відновника}}}{n\bar{e}},$$

де $n\bar{e}$ — число електронів, приєднаних або відданих однією молекулою окисника або відновника.

Наприклад, у реакції:



Zn є відновником, який внаслідок взаємодії віддає два електрони і окиснюється до катіона Zn^{2+} . Розведена нітратна кислота є окисником, який відновлюється до аміаку, що утворює в нітратнокислому середовищі амоній нітрат. Тому еквівалент та еквівалентна маса цинку та нітратної кислоти дорівнюють:

$$E(\text{Zn}) = \frac{1}{2} \text{ моля}, \quad E(\text{HNO}_3) = \frac{1}{8} \text{ моля},$$

$$M_{\text{екв}}(\text{Zn}) = \frac{M(\text{Zn})}{2} = \frac{65,4}{2} = 32,7 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{екв}}(\text{HNO}_3) = \frac{M(\text{HNO}_3)}{8} = \frac{63}{8} = 7,9 \text{ г/моль}.$$

Закон об'ємних відношень

Закон об'ємних відношень відкритий у 1805–1808 роках французьким хіміком Гей-Люссаком для реакцій, які перебігають у газовій фазі. Закон формулюють так: *при незмінному тиску та температурі об'єми реагуючих газів співвідносяться між собою та до об'ємів одержаних газоподібних продуктів реакції як невеликі цілі числа.*

Наприклад, у реакції $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ один об'єм водню та один об'єм хлору внаслідок взаємодії утворюють два об'єми гідроген хлориду. Відповідно відношення об'ємів реагуючих та утворених газів дорівнює $V_{\text{H}_2} : V_{\text{Cl}_2} : V_{\text{HCl}} = 1 : 1 : 2$.

Закон Авогадро та його наслідки

Закон об'ємних відношень неможливо пояснити, користуючись атомно-молекулярним вченням Дальтона, згідно з яким молекули газоподібних речовин одноатомні. За Дальтоном, при взаємодії однакових об'ємів хлору та водню повинен утворитись один об'єм гідроген хлориду. Для пояснення експериментальних даних італійський вчений Амадео Авогадро передбачив, що молекули простих газоподібних речовин — двоатомні. Він сформулював гіпотезу, яку підтвердили експериментальні дані. З часом цю гіпотезу стали називати законом Авогадро: *у рівних об'ємах різних газів за однакових умов (температурі та тиску) міститься однакове число молекул.*

Закон Авогадро має два наслідки. Перший наслідок із закону Авогадро формулюють так: *моль будь-якого газу при однакових умовах займає однаковий об'єм.* Для обчислення об'єму, який займає моль газоподібної речовини за н. у., експериментально визначають масу 1 л газоподібної речовини при температурі 273 К і тиску 101,325 кПа. Обчислюють молярний об'єм газу за формулою:

$$V_m(B) = \frac{M(B)}{m(B)},$$

де $V_m(B)$ — об'єм, який займає 1 моль газоподібної речовини за н. у., $M(B)$ — молярна маса цієї речовини, $m(B)$ — маса 1 л газоподібної речовини за н. у.

Експериментально визначено, що маса 1 л водню за н. у. дорівнює 0,09 г/л, а його молярна маса — 2,0158 г/моль. Тоді:

$$V_m(\text{H}_2) = \frac{2,0158}{0,09} = 22,4 \text{ л/моль}.$$

Молярний об'єм будь-якої газоподібної речовини, обчислений таким чином, дорівнює 22,4 л/моль.

Другий наслідок із закону Авогадро: *відношення мас однакових об'ємів різних газів, які знаходяться в однакових умовах, називають густиною одного газу за іншим.* Густина одного газу за іншим позначають D та обчислюють за формулою:

$$D = \frac{m(B_1)}{m(B_2)}.$$

Очевидно, що відношення мас рівних об'ємів різних газів за н. у. дорівнює відношенню їх молярних мас, оскільки молярні маси різних газів займають об'єм 22,4 л/моль.

$$\text{Тобто } \frac{m(B_1)}{m(B_2)} = \frac{M(B_1)}{M(B_2)}, \text{ тоді } D = \frac{M(B_1)}{M(B_2)} \text{ та } M(B_1) = D \cdot M(B_2).$$

Звичайно густину газу визначають за воднем або повітрям:

$$D_{\text{H}_2} = \frac{M(B)}{M_{\text{H}_2}}, D_{\text{H}_2} = \frac{M(B)}{2,0158}, \text{ тоді } M(B) = 2,0158 \cdot D_{\text{H}_2}.$$

Оскільки повітря — суміш газів, використовують його середню молярну масу, яка чисельно дорівнює 29 г/моль. У цьому випадку молярну масу газу обчислюють за формулою:

$$M(B) = 29 \cdot D_{\text{пов}}.$$

Відповідно, густина газу за повітрям дорівнює:

$$D_{\text{пов}} = \frac{M(B)}{29}.$$

Розділ 2 БУДОВА АТОМА

Знання про будову атома дозволяють передбачати властивості елементів та утворених ними простих і складних речовин, пояснювати механізм утворення хімічного зв'язку та його властивості і механізми хімічних реакцій. Чітке уявлення про будову атома необхідне для успішного засвоєння усіх наступних розділів загальної та неорганічної хімії.

Доведення складності будови атома

До кінця XIX століття атоми вважали неподільними частинками. Однак у міру накопичення експериментальних даних у галузі фізики після відкриття електрона та явища радіоактивності вчені відмовилися від уявлень про неподільність атомів. Електрон був відкритий у 1897 році англійським фізиком Дж. Томсоном при дослідженні катодних променів, що виникають у скляній трубці, в яку впаяні електроди з різницею потенціалів близько 10 тисяч вольт. Якщо з трубки відкачати повітря і подати на електроди напругу, то скло, з якого вона виготовлена, починає світитися слабким зеленуватим світлом. Було встановлено, що світіння стінок трубки виникає внаслідок бомбардування поверхні скла променями, які випромінює катод. Вивчення поведінки катодних променів у електричному та магнітному полях дозволило встановити, що вони складаються з потоку негативно заряджених частинок, які назвали *електронами*. Вільні електрони або їх потік одержують при прожарюванні металів чи освітленні їх поверхні ультрафіолетовими променями. Електричний струм також є напрямленим потоком електронів у металах.

Електрони — складова частина всіх атомів. Вони мають електричний заряд, який дорівнює $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл та масу $9,1094 \cdot 10^{-31}$ кг, що відповідає близько $\frac{1}{1840}$ маси атома Гідрогену.

Велику роль у встановленні будови атома відіграло відкриття в 1895 році німецьким фізиком Конрадом Рентгеном променів — електромагнітного випромінювання з великою проникаючою здатністю, які отримали назву «рентгенівські», а також явища радіоактивності. Радіоактивність була відкрита в 1896 році французьким вченим Анрі Беккерелем.

Здатність атомів деяких елементів випромінювати промені, які спричиняють почорніння фотографічної пластинки і проникають крізь речовини та іонізують гази, називають *радіоактивністю*.

Радіоактивність зумовлена самоплинним розпадом ядер атомів радіоактивних елементів. Радіоактивне випромінювання складається з α -променів (поток ядер Гелію He^{2+}), β -променів (поток електронів) та γ -променів (електромагнітного випромінювання з дуже малою довжиною хвиль).

Перші моделі атома

Перша теорія будови атома — статична, сформульована у 1903 році англійським фізиком Дж. Томсоном. За цією теорією, позитивний заряд атома рівномірно розподілений у його об'ємі та нейтралізований електронами, вкрапленими у позитивну сферу на однаковій відстані один від одного. Однак статична теорія будови атома не пояснювала досліди англійського фізика Резерфорда щодо проникання α -частинок крізь тонкі металеві пластинки (рис. 2.4).

У 1911 році Ернест Резерфорд запропонував ядерну (планетарну) модель атома, згідно з якою атом складається з позитивно зарядженого ядра, дуже малого за розмірами, в якому зосереджена майже вся його маса. Навколо ядра обертаються електрони, як планети навколо сонця. Внаслідок обертання електрона навколо ядра виникає відцентрова сила, яку врівноважують сили електро-статичного притягання негативно зарядженого електрона до позитивно зарядженого ядра. Однак планетарна модель атома не могла пояснити його стійкість: за уявленнями класичної електродинаміки електрон, який обертається навколо ядра, повинен безперервно випромінювати енергію у вигляді електромагнітних хвиль. Внаслідок цього радіус його обертання весь час зменшується, і електрон повинен упасти на ядро. Таке випромінювання електрона зумовлює суцільний спектр випромінювання атомів елементів. Однак експериментально одержаний спектр випромінювання атомів є лінійчатим.

Атомні спектри

Експериментальним обґрунтуванням будови атома служать його спектри випромінювання і поглинання. Відомо, що при пропусканні видимого світла крізь кварцову призму на екрані, розміщеному за призмою, з'являється кольорова смуга, яка містить усі кольори райдуги. Це пояснюється тим, що промінь світла складається з електромагнітних хвиль різної довжини, які при проходженні крізь

призму неоднаково заломлюються і тому потрапляють у різні точки екрана. Такий спектр називають *суцільним*. Його утворюють нагріті до високої температури тверді тіла та рідини. Випромінювання розжарених газоподібних та пароподібних речовин складається з електромагнітних хвиль певної довжини. При проходженні крізь кварцову призму таке випромінювання утворює кілька окремих кольорових ліній, розділених темними смугами. Видима частина спектра випромінювання атома Гідрогена складається з ліній: червоної, синьої та двох фіолетових (рис. 2.1). Такі спектри називають *лінійчатими атомними спектрами*. Експериментально встановлено, що атоми кожного хімічного елемента мають свій атомний спектр випромінювання, який відрізняється від спектрів атомів інших елементів.

Запропонована Резерфордом ядерна модель атома суперечила лінійчатым спектрам атомів елементів, оскільки, обертаючись навколо ядра і безперервно випромінюючи електромагнітні хвилі, електрон повинен утворювати суцільний спектр випромінювання.

Основні положення теорії будови атома Гідрогену за Бором

У 1913 році датський фізик Нільс Бор пояснив походження лінійчатих спектрів випромінювання атомів. Він застосував до планетарної теорії будови атома положення квантової механіки про дискретність електромагнітного випромінювання — енергія випромінюється певними порціями, які називають *фотонами*, або *квантами*. Теорія будови атома Гідрогену Н. Бора базується на двох постулатах, згідно з якими:

1. Обертаючись навколо ядра, електрон знаходиться на стаціонарних орбітах і не випромінює енергії.
2. При переході з однієї орбіти на іншу електрон поглинає або випромінює квант енергії. Квант енергії поглинається при збудженні атома, внаслідок чого електрон переходить з ближчої до ядра орбіти на більш віддалену, і навпаки, при переході електрона з дальньої на ближню орбіту він випромінює квант енергії, який дорівнює:

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

де h — стала Планка, яка дорівнює $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ с, ν — частота випромінювання, E_1 та E_2 — енергія електрона на відповідних орбітах.

Виникнення ліній у спектрі випромінювання речовин зумовлене тим, що при нагріванні атоми елемента поглинають енергію і переходять у збуджений стан, тобто електрони атома переходять

на атомні орбіталі більш віддалених від ядра електронних шарів. У такому збудженому стані атоми знаходяться лише 10^{-8} – 10^{-10} с. Випромінюючи енергію, електрони повертаються на атомні орбіталі, розміщені ближче до ядра. Випромінювання енергії збудженими атомами обумовлює появу в спектрі випромінювання речовини смуги з певною довжиною хвилі. Спектральні лінії Гідрогену, розміщені у видимій ділянці, виникають при переході його збуджених електронів на другий енергетичний рівень — серія Бальмера (рис. 2.1).

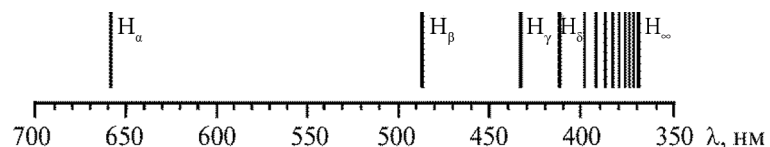


Рис. 2.1. Видимий спектр атома Гідрогену

Н. Бор обчислив радіуси орбіт та енергію електронів, розміщених на них, визначив енергію фотонів і положення ліній спектра атома Гідрогену. Обчислені та експериментально знайдені частоти спектральних ліній співпадали. Таким чином, модель атома Гідрогену за Бором кількісно описувала спектр його випромінювання та спектри інших одноелектронних частинок.

Удосконалення апаратури, яку використовують у спектральному аналізі, дозволило встановити, що окремі лінії спектра випромінювання атома Гідрогену в дійсності складаються із сукупності близько розміщених ліній. Явище розщеплення спектральних ліній пояснив у 1916 році Зоммерфельд, коли допустив, що електрон може знаходитися не лише на сферичних, а й на еліптичних орбітах.

З часом було встановлено, що під дією магнітного поля спектральні лінії розщеплюються ще більше і що окремі лінії спектра мають різну інтенсивність. Пояснити це явище, як і обчислити положення ліній спектра випромінювання багатеелектронних атомів, користуючись теорією Бора–Зоммерфельда, неможливо. Ця теорія була безсилою також при спробі кількісного обчислення енергії хімічного зв'язку навіть для такої простої молекули, як молекула водню.

Безумовною заслугою Н. Бора є створення кількісної теорії будови атома Гідрогену, пояснення стійкості атомів і походження атомних спектрів випромінювання. Однак його теорія була побудована на суперечностях, оскільки базувалася одночасно на класичних та квантово-механічних уявленнях.

Основні положення квантової механіки

Основні положення квантової механіки — науки, яка описує властивості мікрочастинок — були сформульовані у 1925–1926 роках Гейзенбергом, Шредингером, Діраком та іншими. У свою чергу механіку, що ґрунтується на законах Ньютона, яку використовують для пояснення властивостей макротіл, називають *класичною механікою*. Вона описує властивості частинок, які видно неозброєним оком, і не придатна для пояснення властивостей мікрочастинок. Особливості їх поведінки обумовлені малою масою і великою швидкістю.

Відмінності квантової механіки від класичної:

1. Класична механіка базується на законах, які стверджують безперервну зміну властивостей тих чи інших об'єктів. Квантова механіка вважає, що все, що існує і відбувається у навколишньому середовищі, є дискретним (переривчастим). Уперше положення про дискретність було сформульовано Планком у 1900 році для процесів випромінювання та поглинання енергії: «Енергія випромінюється і поглинається окремими порціями (квантами), енергія квантів пропорційна частоті коливань випромінювання». Планк вважав, що процес випромінювання атомами світлової енергії відбувається не безперервно, а порціями, величина яких залежить від частоти коливань випромінюваного світла:

$$E = h\nu.$$

2. У класичній механіці розрізняють поняття «частинка» і «хвиля». Властивості частинок описують їх масою m , швидкістю руху V , імпульсом p . Хвильовий рух характеризують довжиною хвилі λ , частотою випромінювання ν , хвильовою функцією Ψ . Згідно з уявленнями класичної механіки, об'єкт повинен проявляти властивості частинки або властивості хвилі, а не ті та інші одночасно. Квантова механіка вважає, що залежно від умов експерименту мікрооб'єкти проявляють властивості частинки або властивості хвилі, тобто мають корпускулярно-хвильову двоїстість. Математично це положення квантової механіки можна довести, якщо вираз для енергії у рівнянні Ейнштейна:

$$E = mc^2,$$

де m — маса тіла, E — його енергія, c — швидкість світла у вакуумі, яка дорівнює приблизно 300 000 км/с, прирівняти до виразу енергії у рівнянні Планка:

$$E = h\nu,$$

то одержують:

$$mc^2 = h\nu.$$

Оскільки довжина хвилі електромагнітного коливання λ та його частота ν пов'язані співвідношенням $\lambda\nu = c$, то $\nu = \frac{c}{\lambda}$, тоді $mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$ та $\lambda = \frac{h}{mc}$. Наведена залежність довжини хвилі від маси мікрочастинки підтверджує, що фотон проявляє одночасно властивості частинки і хвилі.

Електрон, як усяка мікрочастинка, проявляє корпускулярно-хвильову двоїстість і, залежно від умов експерименту, поводить себе як частинка або як хвиля. Як частинка він має певну масу і, взаємодіючи з ядром атома елемента, зумовлює появу рентгенівських променів. З іншого боку, електрон, який рухається, проявляє хвильові властивості. При взаємодії пучка електронів з дифракційною решіткою, роль якої відіграють кристали металів, спостерігається така ж дифракційна картина, як при дії на кристалічну решітку металу рентгенівських променів — потік електронів огинає вузли кристалічної решітки металу.

У наш час хвильові властивості електрона використовують в електронографії — методи вивчення структури кристалічних речовин, що базується на дифракції електронів.

Математично корпускулярно-хвильову двоїстість електрона виражає *рівняння Луї де Бройля*, згідно з яким частинці, яка має масу m і рухається із швидкістю V , відповідає довжина хвилі λ :

$$\lambda = \frac{h}{mV}.$$

Рівняння визначає залежність між величиною, характерною для частинки, її масою та величиною, характерною для хвильового процесу — довжиною хвилі. Згідно з рівнянням де Бройля, електрон масою $9,1 \cdot 10^{-28}$ г, який рухається у вакуумі зі швидкістю $2 \cdot 10^8$ см/с, має властивості хвилі, довжина якої приблизно дорівнює 10^{-8} см, тобто довжина хвилі співрозмірна з розмірами атома та її можна експериментально визначити.

3. Згідно із законами класичної механіки, для будь-якого макрооб'єкта можна одночасно визначити в будь-який час положення частинки та її масу, а для хвильового процесу — довжину хвилі та швидкість її поширення. Для мікрочастинок — електронів, молекул, атомів, як довів у 1927 році німецький фізик Гейзенберг, внаслідок їх корпускулярно-хвильової двоїстості неможливо

одночасно визначити положення частинки та її швидкість. Математичний вираз принципу *невизначеності Гейзенберга* має вигляд:

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{h}{2\pi},$$

оскільки $p = mV$, то $\Delta x \Delta V \geq \frac{h}{2\pi m}$,

де ΔV — неточність вимірювання швидкості частинки; Δx — неточність вимірювання її координати.

Тобто мікрочастинка, як і хвиля, не має одночасно точних значень координати та імпульсу. Так, якщо положення електрона буде визначено з точністю 10^{-10} см, то його швидкість складе $5,8 \cdot 10^9$ см/с, тоді як швидкість електрона дорівнює близько $2 \cdot 10^8$ см/с.

Закономірність руху мікрочастинок у квантовій механіці описує *рівняння Шредінгера*, яке відіграє роль, аналогічну законам Ньютона в класичній механіці. Рівняння Шредінгера зв'язує функцію Ψ (пси), яка характеризує хвильові властивості мікрочастинок, з їх потенціальною енергією U та повною енергією E . Для стаціонарного стану однієї частинки рівняння Шредінгера має вигляд:

$$\frac{\delta^2 \Psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0,$$

де Ψ — хвильова функція; U — потенціальна енергія частинки; E — повна енергія; x, y, z — координати частинки. Часто це рівняння записують у компактній формі:

$$H\Psi = E\Psi,$$

де H — оператор Гамільтона, який виражає у загальному вигляді всі математичні дії, що здійснюються над хвильовою функцією Ψ .

Фізичний зміст хвильової функції Ψ пояснити важко, оскільки вона не має аналогів у макросвіті. Однак квадрат хвильової функції Ψ^2 має цілком визначений фізичний зміст, який характеризує імовірність знаходження мікрочастинки у даній точці атомного простору. Величина $\Psi^2 dV$ характеризує імовірність виявлення частинки у сегменті навколоядерного об'єму dV .

Сучасна квантово-механічна теорія будови атома

На основі законів квантової механіки створена сучасна квантово-механічна теорія будови атома, згідно з якою атом складається з позитивно зарядженого ядра, в якому зосереджена його маса, та негативно заряджених електронів, число яких дорівнює заряду ядра. В атомі найбільше вивчений стан електронів, оскільки ці частинки, в основному, визначають фізичні, хімічні властивості та реакційну здатність простих речовин елементів. Як мікрочастинка, електрон, за законами квантової механіки, проявляє корпускулярно-хвильову двоїстість, і його хвильові властивості описують хвильовою функцією Ψ . Подібно до амплітуди будь-якого хвильового процесу, функція Ψ може набувати як позитивних, так і негативних значень. При зображенні електронної хмари знак функції вказують на різних її частинах (рис. 2.3).

У різних точках навколоядерного простору функція Ψ має різні значення. Однак квадрат хвильової функції Ψ^2 — величина завжди позитивна, і сума Ψ^2 у всіх точках навколоядерного простору дорівнює одиниці.

Рух електрона супроводжується появою стоячої хвилі, яку характеризують дві хвилі — пряма, яка розповсюджується від ядра в усі сторони, і зворотна — та, що повертається до ядра. При їх взаємодії утворюється стояча хвиля. Наприклад, стояча хвиля виникає при коливанні закріпленої на кінцях струни, яка звучить. Вона не розповсюджується у просторі і не переносить енергію. Енергія в цьому випадку передається від однієї точки об'єму атома до іншої. Результати дослідів фізиків свідчать про те, що електрон здійснює неупорядкований рух в об'ємі атома. Інколи він знаходиться близько біля ядра, інколи значно віддаляється від нього. Тобто електрон рухається у навколоядерному просторі в усіх напрямках і завдяки величезній швидкості руху ефективно займає весь об'єм атома. У квантово-механічній моделі атома, згідно з принципом невизначеності Гейзенберга, положення електрона точно вказати неможливо. Тому вводиться поняття про імовірність перебування електрона в даній точці навколоядерного простору або в об'ємі dV .

Ділянку об'єму атома, в якій імовірність знаходження електрона максимальна, називають *атомною орбітальною*.

Якщо зобразити положення електрона в атомі Гідрогену крапками, густина яких пропорційна імовірності знаходження електрона в даній ділянці навколоядерного простору,

то утворюється сферична електронна хмара. Розріз такої кулі має вигляд кола, в якому густина крапок зменшується зі збільшенням відстані від ядра. Хмара буде найбільш щільною в тій ділянці, де більше число крапок, тобто в ділянці найбільшої імовірності знаходження електрона (рис. 2.2).

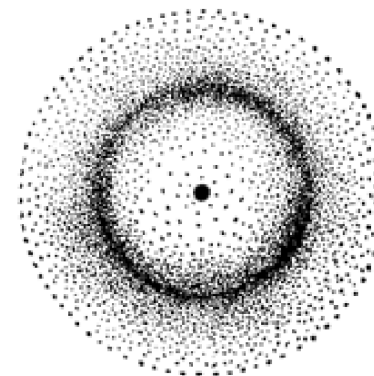


Рис. 2.2. Електронна хмара s-електрона атома Гідрогену

Межу електронної хмари визначити неможливо, тому що хвильова функція та її квадрат перетворюються на нуль лише в нескінченності. Однак хвильова функція Ψ швидко зменшується зі збільшенням відстані від ядра, тому можливо виділити ділянку навколоядерного простору, в якій імовірність знаходження електрона найбільша (90–95 %). Електронну хмару часто зображають у вигляді граничної поверхні, яка охоплює 90 % її об'єму.

Обчислення імовірності знаходження електрона в даній точці навколоядерного простору та його енергії — складна математична проблема, яка розв'язується за допомогою хвильового рівняння Шредінгера. Рівняння Шредінгера має розв'язок лише для атома Гідрогену та молекулярного іона водню. Для більш складних систем воно може бути розв'язаним лише приблизно, причому навіть для атомів з невеликим порядковим номером це дуже трудомістка математична задача. Її складність полягає в тому, що кожний електрон у багатоелектронному атомі рухається в електричному полі, яке створює ядро та інші електрони, що притягуються до ядра і взаємно відштовхуються.

Квантові числа

Внаслідок розв'язання рівняння Шредінгера обчислюють хвильові функції або атомні орбіталі, кожен з яких характеризують набором трьох квантових чисел: головного n , орбітального ℓ і магнітного m .

Щоб рівняння Шредінгера мало фізичний зміст, квантові числа n , ℓ , m повинні мати певні, допустимі значення, тоді хвильова функція має властивості однозначності, безперервності і прагне до нуля на нескінченності.

Головне квантове число

Згідно з квантово-механічною моделлю, електрон у атомі може знаходитися лише у певних квантових станах, тобто може мати лише певні значення енергії. Стан атома з найменшою енергією називають нормальним, або основним. Стан із вищим, ніж основний, рівнем енергії — збудженим.

У нормальному стані атом може існувати нескінченний час, у збудженому — лише 10^{-8} – 10^{-10} с. Збудження атома відбувається при нагріванні, освітленні, при дії електророзряду.

Головне квантове число позначають n , воно визначає енергію електрона в атомі, енергію зв'язку електрона з ядром і, як наслідок, енергію атома та розміри електронної хмари. Згідно з квантово-механічними розрахунками, відстань від ядра до сфери, яка відповідає найбільшій імовірності знаходження електрона в атомі Гідрогену, дорівнює 0,053 нм при $n = 1$; 0,212 нм при $n = 2$; та 0,477 нм при $n = 3$.

Для атомів елементів Періодичної системи, які знаходяться у нормальному стані, головне квантове число приймає значення від 1 до 7, при збудженні воно змінюється від 1 до ∞ .

Сукупність електронів атома, стан яких характеризують однаковим значенням головного квантового числа, утворює електронний шар або енергетичний рівень.

При зображенні електронних формул атомів головне квантове число позначають відповідною цифрою — 1, 2, 3 і т. д. Заповнені електронами енергетичні рівні атома позначають великими літерами латинського алфавіту:

Номер енергетичного рівня	1	2	3	4	5	6	7
Позначення рівня	K	L	M	N	O	P	Q

Орбітальне (побічне, азимутальне) квантове число

Воно характеризує форму атомної орбіталі (форму електронної хмари); у багатоелектронних атомах орбітальне квантове число визначає також енергію електрона на енергетичному підрівні. Значення побічного квантового числа ℓ , обмежене значенням головного квантового числа n , воно приймає значення від 0 до $n - 1$, усього n значень. Так, якщо $n = 5$, то ℓ дорівнює 0, 1, 2, 3, 4, тобто має п'ять значень.

Якщо орбітальне квантове число $\ell = 0$, то орбіталь називають s -орбіталлю, вона має сферичну форму. Для $\ell = 1$ характерні p -орбіталі, які мають форму гантелі, d - та f -орбіталі мають складнішу форму (рис. 2.3).

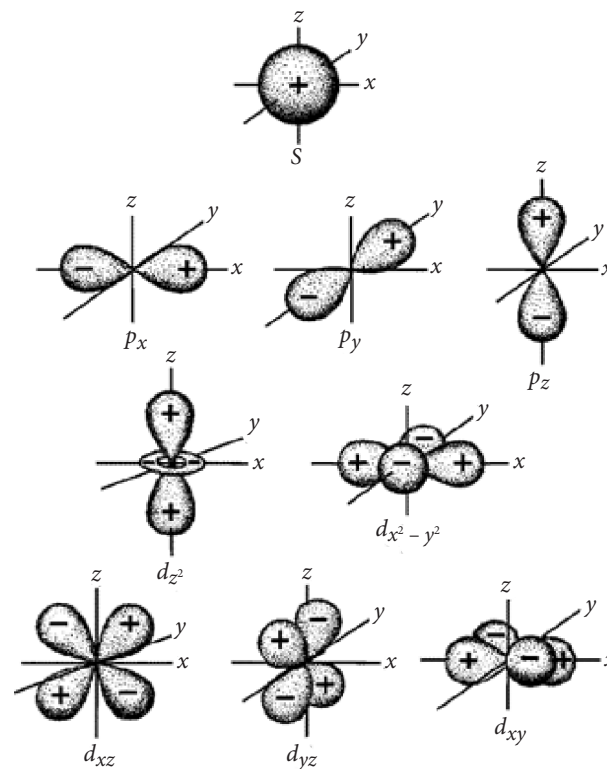


Рис. 2.3. Форма і знак хвильової функції s -, p - і d -орбіталей

Сукупність електронів даного атома, стан яких характеризують однаковим значенням орбітального квантового числа, утворює енергетичний підрівень. Для конкретного значення головного

квантового числа число значень орбітального квантового числа вказує на кількість енергетичних підрівнів. Наприклад, якщо $n = 2$, $\ell = 0, 1$. Це свідчить, що на другому енергетичному рівні знаходяться два підрівні. Максимальне число підрівнів завжди дорівнює номеру енергетичного рівня. Енергетичні підрівні позначають також літерами латинського алфавіту:

Числові значення орбітального квантового числа, ℓ	0	1	2	3	4
Літерні позначення	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

При написанні електронних формул атомів орбітальне квантове число позначають відповідними латинськими літерами.

В одноелектронних атомних системах H , He^+ , H_2^+ енергетичний стан електрона залежить лише від значення головного квантового числа, оскільки *s*-атомна орбіталь сферично симетрична і не містить інших електронів.

Для багатоелектронних атомів енергія електронів залежить як від головного, так і від орбітального квантового числа. Залежність енергії електрона від значення орбітального квантового числа набагато менша, ніж від значення головного. Для конкретного електронного шару енергія електрона зростає зі збільшенням орбітального квантового числа. Наприклад, $E_s < E_p < E_d$.

Магнітне квантове число

Магнітне квантове число m визначає орієнтацію електронної хмари у просторі відносно напрямку зовнішнього магнітного поля. Значення магнітного квантового числа залежить від орбітального і змінюється в межах $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \pm \ell$. Наприклад, якщо $\ell = 2$, магнітне квантове число набуває значень $-2, -1, 0, +1, +2$, всього п'ять значень. Число значень магнітного квантового числа для даного орбітального дорівнює $2\ell + 1$, що відповідає числу можливих розміщень електронної хмари певної форми у просторі відносно системи координат. Число значень магнітного квантового числа дорівнює числу атомних орбіталей на енергетичному підрівні. Так, *s*-стану відповідає одна атомна орбіталь, для якої $\ell = 0$, $m = 0$; *p*-стану — три атомних орбіталі, для яких $\ell = 1$, $m = -1, 0, +1$. Три значення магнітного квантового числа відповідають p_x -, p_y -, p_z -орбіталям, тобто гантелеподібні *p*-атомні орбіталі розміщені у просторі вздовж осей x , y та z ; *d*-стану відповідають п'ять атомних орбіталей, для яких $\ell = 2$, $m = -2, -1, 0, +1, +2$; *d*-орбіталі, орієнтовані своїми лопатями

вздовж осей координат, позначають $d_{x^2-y^2}$ та d_{z^2} , а *d*-орбіталі орієнтовані лопатями між осями — d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} (рис. 2.3).

Орбіталі з однаковою енергією називають *виродженими*. При відсутності зовнішнього магнітного поля *p*-орбіталі трикратно вироджені, *d*-орбіталі — п'ятикратно.

Таким чином, сукупність трьох квантових чисел — головного, орбітального та магнітного — характеризує конкретну атомну орбіталь, причому єдино можливу в даному атомі з таким набором квантових чисел.

Спінове квантове число

Вивчення тонкої структури випромінювання атомів показало, що для повної характеристики стану електрона необхідно ввести четверте квантове число, яке характеризує власний внутрішній рух електрона. Спінове квантове число позначається s або m_s . Воно відображає досить складне фізичне явище, однак для спрощення приймають, що спіновий момент зумовлений обертанням електрона навколо власної осі в той або інший бік. Спінове квантове число приймає лише два значення: $+1/2$ та $-1/2$.

Враховуючи можливі значення квантових чисел, обчислюють максимальне число орбіталей на енергетичних рівнях та підрівнях і число електронів на цих орбіталях. Для обчислення числа електронів слід врахувати, що кожна атомна орбіталь містить два електрони, які відрізняються лише значенням спінового квантового числа s (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Квантовий стан електронів,
ємність енергетичних рівнів та підрівнів

Енергетичний рівень		Енергетичний підрівень		Можливі значення магнітного квантового числа	Число орбіталей		Максимальне число електронів	
літерні позначення	числові значення n	значення ℓ	тип орбіталі		на під-рівні $2\ell + 1$	на рівні n^2	на під-рівні $2(2\ell + 1)$	на рівні $2n^2$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>K</i>	1	0	<i>s</i>	0	1	1	2	2
<i>L</i>	2	0	<i>s</i>	0	1		2	
		1	<i>p</i>	$-1, 0, +1$	3	4	6	8
<i>M</i>	3	0	<i>s</i>	0	1		2	
		1	<i>p</i>	$-1, 0, +1$	3	9	6	18
		2	<i>d</i>	$-2, -1, 0, +1, +2$	5		10	

Закінчення таблиці 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
N	4	0	s	0	1		2	
		1	p	-1, 0, +1	3	16	6	32
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
		3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7		14	

Принципи та правила, які визначають порядок заповнення атомних орбіталей у багатоелектронних атомах

Послідовність заповнення електронами атомних орбіталей у багатоелектронних атомах визначають такими принципами та правилами: принципом найменшої енергії, правилами Клечковського, принципом Паулі, правилом Хунда та правилом симетрії.

Основною умовою стабільної електронної конфігурації атома є принцип найменшої енергії, згідно з яким заповнення електронами атомних орбіталей відбувається у порядку збільшення їх енергії. Тобто кожний наступний електрон займає вільну атомну орбіталь з найменшою енергією, це відповідає його міцному зв'язку з ядром і забезпечує стійкий стан атома.

Принцип мінімуму енергії уточнюється двома правилами Клечковського, які визначають послідовність заповнення електронами атомних орбіталей енергетичних підрівнів атома. Згідно з першим правилом Клечковського, заповнення електронами атомних орбіталей енергетичних підрівнів відбувається у порядку послідовного збільшення суми головного та орбітального квантових чисел $n + \ell$. Ця сума квантових чисел визначає енергію електрона у багатоелектронному атомі.

Згідно з другим правилом Клечковського, для двох атомних орбіталей з однаковою сумою $n + \ell$, першою заповнюється електронами атомна орбіталь з меншим значенням головного квантового числа. Для визначення послідовності заповнення електронами атомних орбіталей, розміщених на підрівнях 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, обчислюють енергію кожної атомної орбіталі за сумою $n + \ell$.

Підрівень	3s	3p	3d	4s	4p
Сума $n + \ell$	$3 + 0 = 3$	$3 + 1 = 4$	$3 + 2 = 5$	$4 + 0 = 4$	$4 + 1 = 5$
Послідовність заповнення АО	1	2	4	3	5

Користуючись правилами Клечковського, визначають послідовність зростання енергії атомних орбіталей, а також порядок їх заповнення електронами в атомах елементів. Цей ряд, у якому вертикальними лініями розділені періоди, позначені арабськими цифрами, має такий вигляд:

1	2	3	4	5	6	7
1s	2s, 2p	3s, 3p	4s, 3d, 4p	5s, 4d, 5p	6s, 4f, 5d, 6p	7s, 5f, 6d, 7p

Принцип Паулі формулюють так: в атомі не може бути двох електронів, у яких усі чотири квантові числа однакові. Фізичний зміст принципу Паулі полягає в тому, що в одній точці атомного простору не можуть одночасно знаходитися два електрони. Оскільки атомну орбіталь описують набором трьох квантових чисел: головним, орбітальним та магнітним, електрони, які на ній знаходяться, відрізняються лише спіновим квантовим числом. Тому на атомній орбіталі знаходяться лише два електрони з протилежними спінами, їх називають електронною парою. Атомну орбіталь позначають коміркою $\square$, електрони — стрілками $\uparrow$. Сумарний spin двох електронів, які знаходяться на одній атомній орбіталі, дорівнює нулю.

Розподіл електронів у атомах за енергетичними рівнями та підрівнями зображають електронними формулами. У цих формулах цифрою позначають номер відповідного енергетичного рівня (електронного шару), літерою — номер підрівня, індекс праворуч вгорі показує число електронів на підрівні.

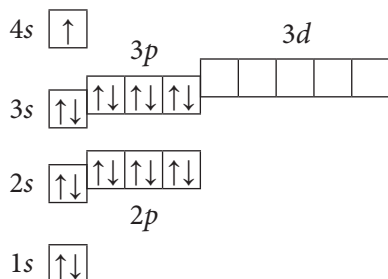
Наприклад, електронна формула Калію, елемента ІА групи четвертого періоду, атомний номер якого дорівнює 19, має вигляд: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$.

Згідно з першим правилом Клечковського, у Калію заповнюється електроном 4s-орбіталь, для якої $n + \ell = 4 + 0 = 4$, а 3d-орбіталі залишаються вільними, тому що для них $n + \ell = 3 + 2 = 5$.

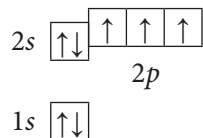
Інколи використовують скорочений запис електронної формули. Наприклад, скорочена електронна формула Калію $[\text{Ar}] 4s^1$ свідчить, що будова внутрішніх електронних шарів Калію ідентична електронній конфігурації благородного газу попереднього періоду — Аргону. Враховуючи, що p-електрони орієнтовані у просторі вздовж осей x, y, z, електронну формулу Калію записують більш докладно: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2 4s^1$.

Часто будову електронних шарів атома зображають за допомогою квантових комірок — це так звана електронно-графічна формула елемента. Кожну комірку позначають клітинкою, яка означає атомну орбіталь. У клітинках стрілками позначають електрони, причому напрямком стрілки показує напрямок спіну. Вільна комірка означає вільну атомну орбіталь, яка може бути зайнята електронами при збудженні атома.

Електронно-графічна формула Калію має вигляд:



Правило Хунда, яке визначає послідовність заповнення електронами атомних орбіталей у межах енергетичного підрівня, формулюють так: *електрони заповнюють атомні орбіталі енергетичного підрівня таким чином, щоб абсолютне значення сумарного спіну було максимальним*. Тобто на кожну атомну орбіталь підрівня спочатку поступає по одному електрону з однаковим напрямком спіну, а потім по другому з протилежним напрямком спіну. Так, у атома Нітрогену на зовнішньому енергетичному рівні на трьох p -орбіталях розміщені три електрони, по одному на кожній орбіталі, спіни електронів однакові, а сумарний spin дорівнює $3/2$. Отже, електронною формулою Нітрогену є $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, а електронно-графічна формула має вигляд:

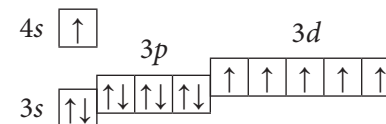


Правило Хунда зумовлене енергетичними вимогами. При його виконанні енергія зв'язку електрона з ядром буде максимальною, а енергія атомної системи мінімальною. Правило Хунда порушується при збудженні атома.

На електронну будову деяких атомів впливає *симетрія розподілу електронів* на атомних орбіталях енергетичних підрівнів. Як твердить *правило симетрії*, електронна конфігурація повністю

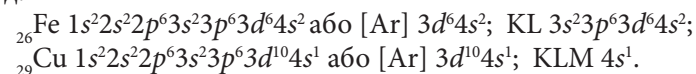
та наполовину заповнених електронами енергетичних підрівнів має високу енергетичну стійкість, тому реалізація таких конфігурацій більш імовірна, ніж конфігурацій з незавершеними підрівнями.

Утворення симетричних електронних конфігурацій можливе за рахунок проскоку (переходу) електрона з одного енергетичного рівня на інший. Перехід електрона у цьому випадку зумовлений зменшенням енергії атома і можливий між близькими за енергією атомними орбіталями різних підрівнів. Наприклад, відбувається перехід електрона з $4s$ - на $3d$ -орбіталь для атомів Хрому та Купруму, з $5s$ - на $4d$ -орбіталі для атомів Молібдену, Аргентуму та Паладію. $3d$ -Підрівень починає заповнюватися електронами у елемента четвертого періоду Скандію $_{21}\text{Sc}$, який має електронну формулу $[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$. Наступний за Скандієм елемент Титан $_{22}\text{Ti}$ має формулу $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$, відповідно у Ванадію $_{23}\text{V}$ з'являється ще один d -електрон і його електронну конфігурацію описують формулою $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$. Електронна формула атома Хрому $_{24}\text{Cr}$ повинна мати вигляд: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$. Однак внаслідок енергетично вигідного переходу електрона з $4s$ - на $3d$ -орбіталь утворюється електронна конфігурація з наполовину заповненим $3d$ -підрівнем і Хром має електронну формулу $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$, а його електронно-графічна формула набуває вигляду:



Така електронна конфігурація Хрому сприяє підвищенню симетрії електронного розподілу і зменшенню енергії атома.

Електронні формули елементів Феруму та Купруму мають вигляд:



Атомне ядро

У 1911 році англійський фізик Ернест Резерфорд провів численні дослід з α -частинками. Альфа-частинка — позитивно заряджена частинка, утворена двома протонами та двома нейтронами, ядро атома Гелію-4 (${}^4_2\text{He}$). Досліди показали, що, крім електронів, кожний атом містить іншу частинку, яку називають *ядром атома*. Дослід полягав у бомбардуванні тонкої золотої фольги потоком α -частинок і спостереженні траєкторії їх руху. Суть експерименту показана на рисунку 2.4.

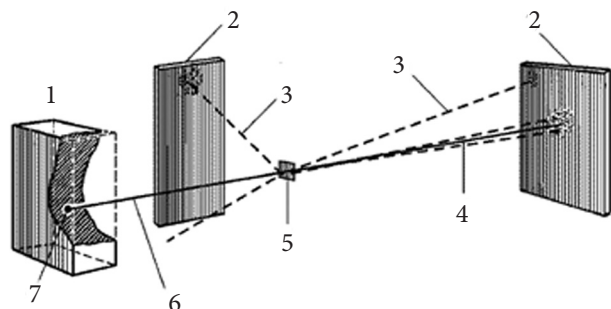


Рис. 2.4. Схема досліду Резерфорда

Шматочок радіоактивного радію (7) розміщують у свинцевому блоці (1) з отвором, через який радій випромінює потік α -частинок (6), що проникають потім крізь металічну фольгу (5). Напрямок руху α -частинок встановлюють, використовуючи екран (2), покритий цинк сульфідом. При ударі α -частинки на екрані виникає спалах.

Більшість α -частинок проходило крізь фольгу без помітного відхилення (4), хоча декілька змінювало траєкторію руху на великий кут (3), і тільки одна з 10 000 частинок відхилялась від початкового напрямку руху більш ніж на 90° (3). Явище розсіювання α -частинок зумовлене їх співударом з частинкою, яка має великий позитивний заряд і масу, зосереджену в малому об'ємі, тобто більша частина маси атома зосереджена в невеликій позитивно зарядженій частинці, яку Резерфорд назвав *атомним ядром*.

Експериментальні факти підтвердили складність будови атома і показали, що останній складається із негативно заряджених частинок — електронів та позитивно зарядженого ядра. Заряд ядра атома однаковий за величиною та протилежний за знаком сумарному заряду електронів. Експериментально встановлено, що діаметр ядра атома дорівнює приблизно 10^{-14} – 10^{-15} м.

У 1932 році російські фізики Д.Д. Іваненко та Є.М. Гапон і, незалежно від них, німецький фізик Гейзенберг запропонували протонно-нейтронну будову атома. Згідно з цією теорією атомне ядро складається із протонів і нейтронів. Ці частинки розглядають як два різних стани елементарної ядерної частинки, яку називають *нуклоном*. Властивості ядра залежать від числа протонів і нейтронів, що входять до його складу. Для реально існуючих атомів кількість нейтронів залежить від числа протонів. Ядра атомів стійкі лише при певному співвідношенні числа протонів і нейтронів, коли число протонів приблизно дорівнює числу нейтронів. При збільшенні числа протонів у ядрі атома монотонно зростає число нейтронів. При значному збільшенні заряду ядра число нейтронів значно перевищує число протонів, що приводить до утворення нестійких ядер.

У хімії атомне ядро позначають точкою з позитивним зарядом $+Z$ і масою A . Масове число атома A дорівнює масі загальної кількості протонів Z та нейтронів N , що входять до складу ядра:

$$A = Z + N.$$

Протон має електричний заряд $0,1602 \cdot 10^{-18}$ Кл. Цей заряд дорівнює заряду електрона, але він позитивний. Маса протона дорівнює $1,672 \cdot 10^{-27}$ кг.

Нейтрон був відкритий англійським фізиком Джеймсом Чедвіком у 1932 році. Маса нейтрона мало відрізняється від маси протона та дорівнює $1,675 \cdot 10^{-27}$ кг. Нейтрон — незаряджена частинка.

Основні характеристики елементарних частинок, які складають атом, наведені у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Дані про деякі елементарні частинки атома

Частинка	Символ	Маса частинки		Заряд, Кл
		абсолютна маса, кг	відносна маса	
Протон	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$1,602 \cdot 10^{-19}$
Нейтрон	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0
Електрон	e	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$-1,602 \cdot 10^{-19}$

Експериментально встановлено, що маса ядра атома менша, ніж сума мас протонів і нейтронів, які входять до його складу. Цю різницю мас називають *дефектом маси*. Наприклад, маса ядра Дейтерію, що містить протон і нейтрон, дорівнює 2,0137 а. о. м., а сума мас протона і нейтрона складає:

$$1,0073 + 1,0087 = 2,0160 \text{ а. о. м.}$$

Різниця мас дорівнює $\Delta m = 2,0160 - 2,0137 = 0,0023 \text{ а. о. м.}$, тобто дефект маси складає $0,0023 \text{ а. о. м.}$. Дефект маси відповідає енергії, яка виділяється внаслідок взаємодії протонів і нейтронів при утворенні ядра. Цю енергію можна обчислити за співвідношенням Ейнштейна:

$$E = mc^2.$$

Згідно з обчисленнями, середня енергія зв'язку в ядрі атома Дейтерію на один нуклон складає близько $2,1 \text{ МеВ}$. Ця величина в мільйон разів перевищує енергію хімічного зв'язку атомів у молекулі, яка в середньому дорівнює 5 еВ . Тому при хімічних реакціях ядра атомів не змінюються.

Природа ядерних сил остаточно не визначена. Відомо, що вони діють на дуже коротких відстанях близько 10^{-15} м та зв'язують у ядрі протони і нейтрони.

Згідно з сучасною протонно-електронною теорією, атомне ядро має шарову будову. Протони і нейтрони незалежно один від одного заповнюють ядерні шари, подібно як електрони займають енергетичні рівні. Якщо на ядерних шарах розміщені 2, 8, 14, 20, 28, 50 або 82 протони чи нейтрони або 126, 152 нейтрони, то такі шари вважають заповненими, а наведені числа нуклонів — *магічними*. Ядра атомів таких елементів є дуже стійкими. Магічні числа визначаються числом протонів, числом нейтронів та числом протонів і нейтронів. Останні числа називають двічі магічними. Двічі магічними є ядра атомів ${}^4_2\text{He}(2p, 2n)$, ${}^{16}_8\text{O}(8p, 8n)$, ${}^{28}_{14}\text{Si}(14p, 14n)$. За числом протонів магічними є ядра атомів ${}^{28}_{28}\text{Ni}$, ${}^{50}_{50}\text{Sn}$, ${}^{82}_{82}\text{Pb}$.

Ядра атомів елементів можуть мати однакоє число протонів, але різну кількість нейтронів і, як наслідок, різне масове число. Сукупність атомів з однаковим зарядом ядра, тобто з однаковим числом протонів, але різними масовими числами, називають *ізотопами*. Ізотоп елемента, з певним числом протонів і нейтронів називають *нуклідом*. При позначенні ізотопів біля символу елемента зліва вгорі записують масове число, а зліва внизу — заряд ядра, наприклад, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$. Відносна атомна маса елемента має нецілочислове значення тому, що елемент є сумішшю ізотопів. Так, елемент Неон містить 89,97 % ізотопу з масовим числом 20 і 9,73 % ізотопу з масовим числом 22 та 0,30 % ізотопу з масовим числом 21. Усі відомі елементи мають два або більше ізотопів. Лише у деяких випадках, наприклад у алюмінію, стійким є один ізотоп.

Усі ізотопи поділяють на стійкі, які не підлягають радіоактивному розпаду та зберігаються у природі як завгодно довго, та нестійкі, або радіоактивні, які розпадаються, випромінюючи α - чи β -частинки.

На сьогодні відомо близько 300 стабільних природних ізотопів і синтезовано більш ніж 1800 нестабільних радіоактивних ізотопів відомих елементів. Встановлено, що стабільними є ізотопи, які мають у ядрі парне число протонів і нейтронів. Нестабільними є ядра атомів елементів, які мають непарний атомний номер. Наприклад, ядро ізотопу Натрію ${}^{21}_{11}\text{Na}$ нестійке, воно самоплинно розпадається: ${}^{21}_{11}\text{Na} \rightarrow {}^{21}_{10}\text{Ne} + \beta^+$.

Особливо нестабільні ядра атомів з непарним числом протонів і нейтронів. Оскільки хімічні властивості елементів визначаються зарядом ядра і електронною конфігурацією атома, а атомна маса впливає на них незначно, хімічна поведінка ізотопів подібна.

Ядра атомів елементів, які мають різне число протонів Z та однакове число нейтронів N , називають *ізотонами*.

Атоми, ядра яких мають різне число протонів Z і нейтронів N , але однакове число нуклонів, тобто однакове масове число, називають *ізобарами*.

Приклади ядер ізотопів, ізобарів та ізотонів:

Ізотопи	${}^{40}_{20}\text{Ca}(20p, 20n)$,	${}^{42}_{20}\text{Ca}(20p, 22n)$,	${}^{43}_{20}\text{Ca}(20p, 23n)$.
Ізобари	${}^{40}_{18}\text{Ar}(18p, 22n)$,	${}^{40}_{19}\text{K}(19p, 21n)$,	${}^{40}_{20}\text{Ca}(20p, 20n)$.
Ізотони	${}^{136}_{54}\text{Xe}(54p, 82n)$,	${}^{138}_{56}\text{Ba}(56p, 82n)$,	${}^{139}_{57}\text{La}(57p, 82n)$.

Радіоактивність

Незважаючи на малі розміри, ядра атомів є подільними. Стійкість ядер характеризується співвідношенням:

$$\frac{Z^2}{A},$$

де Z — заряд ядра атома, A — його масове число.

Якщо $\frac{Z^2}{A}$ більше ніж 33, то ядро нестійке, радіоактивне.

Самоплинне перетворення нестійких ядер атомів одного хімічного елемента в ядра атомів одного або кількох інших елементів, яке супроводжується випусканням елементарних частинок та випромінюванням енергії, називають *радіоактивністю*.

Хімічні елементи, усі ізотопи яких радіоактивні, називають *радіоактивними елементами*. Розрізняють природну та штучну радіоактивність. Радіоактивність, яку виявляють ізотопи елементів, що існують у природі, називають *природною радіоактивністю*. Внаслідок природної радіоактивності ядра атомів одного елемента без будь-якого зовнішнього впливу перетворюються на ядра атомів іншого або інших елементів. Елементи з порядковими номерами $Z = 84-92$, тобто елементи, які розміщені в Періодичній системі після Бісмуту, не мають жодного стабільного ізотопу. Усі ці елементи — радіоактивні. В інших елементів радіоактивність властива лише для деяких ізотопів. Радіоактивні ізотопи розпадаються, перетворюючись на нові елементи, доки не утвориться атом елемента зі стабільними ізотопами. Радіоактивність, яку проявляють ізотопи елементів, синтезованих у лабораторії внаслідок ядерних реакцій, називають *штучною*. Явище штучної радіоактивності відкрили у 1934 році Ф. Жоліо-Кюрі та І. Жоліо-Кюрі, коли бомбардували ядра стійких атомів α -частинками з великою енергією. При цьому ядро атома переходило у нестійкий радіоактивний ізотоп іншого елемента, який розпадався. Елементи з порядковими номерами $Z = 43$ (Технецій), $Z = 85$ (Астат) і $Z = 93-110$ (трансуранові елементи) одержують штучно внаслідок ядерних реакцій. Ці елементи мають лише радіоактивні ізотопи.

Нині внаслідок здійснення відповідних ядерних реакцій радіоактивні ізотопи можна одержати для будь-якого елемента Періодичної системи.

Стійкість радіоактивного ізотопу характеризують *періодом напіврозпаду*, тобто проміжком часу, протягом якого розпадається

половина початкової кількості даного радіоактивного ізотопу. Період напіврозпаду позначають $T_{1/2}$, інколи $T_{0,5}$ або $\tau_{1/2}$.

Величина періоду напіврозпаду радіонуклідів — нестійких радіоактивних ізотопів — змінюється для більшості ізотопів від 30 секунд до 10 днів.

Характеристика деяких природних радіонуклідів

Радіонуклід		Період напіврозпаду, $T_{1/2}$, років	Походження
назва	символ		
Тритій	${}^3_1\text{H}$	12,3	Бомбардування космічними променями атмосферного азоту ${}^{14}_7\text{N}$
Карбон-14	${}^{14}_6\text{C}$	5700	
Стронцій-90	${}^{90}_{38}\text{Sr}$	80000	Випадіння осадів після вибуху атомних і водневих бомб, після катастроф на атомних електростанціях
Цезій-137	${}^{137}_{55}\text{Cs}$	30	
Радій-226	${}^{226}_{88}\text{Ra}$	1620	
Торій-230	${}^{230}_{90}\text{Th}$	80000	Урановмісні мінерали
Уран-238	${}^{238}_{92}\text{U}$	$4,5 \cdot 10^9$	

Радіоактивний розпад відносять до реакцій першого порядку. До основних видів радіоактивного розпаду належать α -розпад, β^- -розпад, β^+ -розпад, електронний захват і спонтанний поділ ядер.

α -Випромінювання — потік ядер Гелію, які рухаються з великою швидкістю.

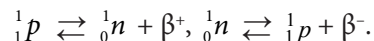
β^- -Випромінювання — потік електронів, які рухаються зі швидкістю світла.

β^+ -Випромінювання являє собою потік позитронів — частинок, аналогічних електронам. На відміну від електронів, позитрони мають позитивний заряд.

γ -Випромінювання — електромагнітні хвилі з великою проникаюю здатністю та високою енергією. γ -Промені часто виділяються при ядерних реакціях α - та β -розпаду і в процесі електронного захвату внаслідок переходу ядер атомів із збудженого в основний стан. При перетворенні ядер атомів частина енергії виділяється

у вигляді нейтрино ν та антинейтрино $\bar{\nu}$. Це елементарні частинки, які не мають заряду і маси спокою. Вони відрізняються напрямком спіну.

Таким чином, внаслідок радіоактивного розпаду виділяється ядро атома Гелію, електрон або позитрон. Електрон і позитрон не входять до складу ядра, але вони утворюються на межі ядра за рахунок перебудови основних частинок — протонів і нейтронів:



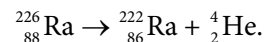
На практиці процеси відбуваються складніше і при перетворенні нуклонів ще виділяється енергія у вигляді нейтрино або антинейтрино.

В основі ядерних реакцій, як і в основі хімічних процесів, лежить закон збереження маси речовини та її енергії. Тому в рівняннях ядерних реакцій сумарні масові числа та сумарні атомні номери вихідних реагентів і продуктів реакції мають бути однакові.

Для написання ядерних реакцій використовують такі позначення елементарних частинок:

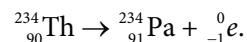
Назва частинки	Ядро Гелію	Протон	Нейтрон	Електрон	Позитрон	Ядро Дейтерію	Гамма-промені
Символ частинки	$\alpha, {}^4_2\text{He}$	${}^1_1p, {}^1_1\text{H}$	$n, {}^1_0n$	$\bar{e}, {}^0_{-1}e, \beta^-$	${}^0_{+1}e, \beta^+$	${}^2_1\text{H}, \text{D}$	γ

При α -розпаді ядро атома вихідного елемента виділяє α -частинку (ядро Гелію ${}^4_2\text{He}$) і утворює ізоотоп елемента з зарядом ядра, меншим на 2 одиниці. Масове число атома при цьому зменшується на 4 одиниці. Наприклад:

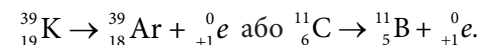


Отже, внаслідок α -розпаду утворюється елемент, розміщений у Періодичній системі на дві групи ліворуч відносно вихідного елемента.

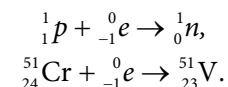
Часто відбувається β^- -розпад ядер, внаслідок якого ядро атома виділяє електрон. При β^- -розпаді заряд ядра атома збільшується на одиницю, а маса атома не змінюється. Тобто атомний номер елемента, що утворився, стає на одиницю більший, ніж атомний номер вихідного елемента. Цей елемент розміщується у наступній групі Періодичної системи:



Для ядер, які містять більше число протонів, ніж нейтронів, характерний позитронний розпад. Внаслідок позитронного розпаду виділяється β^+ -частинка (позитрон). При цьому протон перетворюється на нейтрон ${}^1_1p \rightleftharpoons {}^1_0n + \beta^+$, тому заряд ядра атома зменшується на одиницю, а масове число не змінюється. При позитронному розпаді із вихідного елемента утворюється елемент, атомний номер якого зменшується на одиницю. Тобто вихідний елемент перетворюється на елемент, розміщений у Періодичній системі на одну групу ліворуч. Наприклад:



Зменшення заряду ядра на одиницю може бути викликано не лише β^+ -розпадом, а й електронним захватом, внаслідок якого електрон найближчого до ядра електронного шару поглинається ядром. Електрон, який взаємодіє з протоном ядра, утворює нейтрон:



Оскільки електрон, який поглинається ядром, майже завжди належить до K -електронного шару, то такий ядерний процес називають K -захватом.

Для ядер важких радіоактивних елементів характерний також процес їх самочинного поділу на два або більше ядер. Цей процес називають спонтанним ядерним поділом. Розщеплення ядер супроводжується виділенням нейтронів. Вперше явище спонтанного поділу ядер було виявлено для ${}^{238}_{92}\text{U}$. Воно характерне для усіх трансуранових елементів.

Процес самоплинного розщеплення ядер може ініціюватися нейтронами.

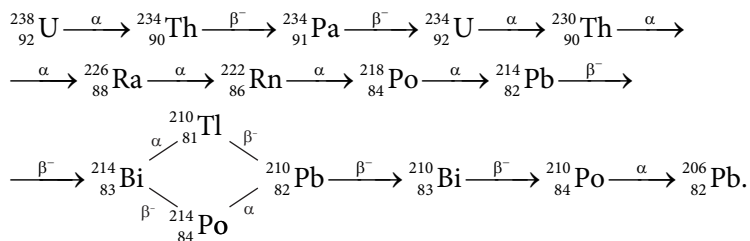
Ізотопи ${}^{232}_{90}\text{Th}$, ${}^{238}_{92}\text{U}$, ${}^{235}_{92}\text{U}$ є родоначальниками природних радіоактивних рядів елементів, утворених внаслідок спонтанного розщеплення ядер. Багатостадійне самочинне ядерне перетворення елементів у цих рядах закінчується утворенням стійких ізоотопів Плюмбуму.

Ряд Урану починається ${}^{238}_{92}\text{U}$ і закінчується утворенням ${}^{206}_{82}\text{Pb}$.

Ряд Актинію починається ${}^{235}_{92}\text{U}$ і закінчується утворенням ${}^{207}_{82}\text{Pb}$.

Ряд Торію починається ${}^{230}_{90}\text{Th}$ і закінчується утворенням ${}^{208}_{82}\text{Pb}$.

Наводимо ряд перетворень Урану-238:

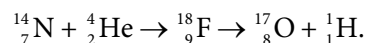


Ядерні реакції

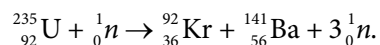
Вивченням реакцій, внаслідок яких відбувається перетворення атомних ядер, займається ядерна хімія. В ядерних реакціях, на відміну від хімічних, внаслідок перерозподілу протонів і нейтронів у ядрах атомів утворюються нові хімічні елементи.

За допомогою ядерних реакцій одержують радіоактивні ізо-топи будь-яких хімічних елементів Періодичної системи. Ядерні реакції відбуваються внаслідок взаємодії нейтронів, протонів, дейтронів, α -частинок та інших атомних ядер з ядрами атомів будь-яких елементів. При цьому для подолання кулонівських сил відштовхування, атакуючі частинки повинні мати велику енергію та рухатися дуже швидко. Ядро атома поглинає атакуючі частинки, внаслідок чого утворюється нове ядро, термін життя якого близько 10^{-7} с. Це ядро у свою чергу випускає елементарну частинку або легке ядро і утворює при цьому ядро атома іншого хімічного елемента.

У 1919 році Е. Резерфорд уперше перетворив один хімічний елемент на інший. Він здійснив у лабораторних умовах ядерну реакцію перетворення Нітрогену-14 на Оксиген-17:



Для розвитку ядерної хімії велике значення мало відкриття у 1939 році поділу ядер тепловими нейтронами. Для ізо-топу Урану-235 можливі три схеми ядерного поділу. Нижче наведено одну зі схем:

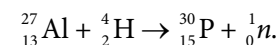


Поділ кожного ядра Урану супроводжується виділенням двох або трьох нейтронів, здатних взаємодіяти з іншими ядрами Урану-235, внаслідок цього виникає ланцюгова ядерна реакція. Така

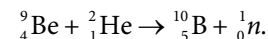
реакція перебігає миттєво і супроводжується вибухом та виділенням значної кількості енергії.

Нижче наведені приклади деяких ядерних реакцій, у тому числі ядерні реакції одержання штучних трансуранових елементів.

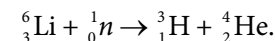
Реакція одержання радіоактивного Фосфору дією α -частинок така:



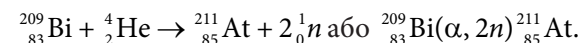
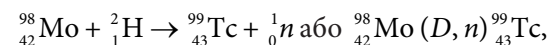
Наступну реакцію одержання потоку нейтронів дією дейтронів використовують для нейтронів, які називають берилієвими променями:



Одержання Тритію дією нейтронів:

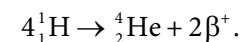


Одержання штучних радіоактивних елементів Технецію та Астату:



Для останніх двох реакцій наведена скорочена форма запису рівнянь ядерних реакцій, згідно з якою символ вихідного елемента записують перед дужкою, а в дужках першим — символ частинки, яка діє на ядро, потім через кому записують символ виділених внаслідок реакції частинок або γ -променів. Останнім після дужки записують символ одержаного елемента.

Важливим типом ядерних реакцій, які відбуваються лише при дуже високих температурах $\sim 10^7$ К, є термоядерні реакції. Це реакції об'єднання атомних ядер з утворенням більш важких елементів. Наприклад, джерелом сонячної енергії та енергії зірок є синтез атомних ядер, серед яких найбільше значення має синтез Гелію з Гідрогену:



При ядерних реакціях виділяється велика кількість енергії.

Використання радіоактивних ізотопів у медицині

Радіоактивні ізомери застосовують у медицині для встановлення діагнозу та лікування деяких хвороб. Для діагностики ракових пухлин використовують препарати, в молекулах яких знаходяться атоми радіоактивних елементів, що поглинаються тканиною пухлини. Потім за допомогою лічильника визначають місце знаходження радіоактивного елемента в організмі та локалізацію пухлини. Наприклад, для діагностики ракових пухлин застосовують розчин натрій фосфату, позначений Фосфором-32. Натрій йодид, який містить радіоактивний Йод $^{131}_{53}\text{I}$, використовують для діагностики захворювання щитоподібної залози.

У медичній практиці радіоактивні ізомери використовують не тільки для діагностики, але й для лікування злоякісних пухлин. Так, нукліди Цинку ^{65}Zn та Ауруму ^{198}Au , розчин натрій фосфату для ін'єкцій, позначений Фосфором-32, застосовують для лікування хронічного лейкозу.

Експериментально встановлено, що радіоактивне випромінювання руйнує клітини ракових пухлин та пригнічує їх розвиток. Це дозволяє лікувати ракові захворювання за допомогою γ -променів, які випромінює радіоактивний ізомер Кобальту-60. Завдяки швидкому розпаду цього ізомеру його безпосередньо вводять в організм.

За допомогою радіоактивних ізотопів досліджують обмін речовин в організмі. Радіоактивні нукліди Купруму ^{64}Cu , Аргентуму ^{110}Ag та Ауруму ^{198}Au використовують як радіоактивні індикатори у біологічних, біохімічних та медичних дослідженнях.

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

Перші спроби класифікації елементів

У 60-х роках XIX століття було відомо 64 хімічних елементи. До їх числа входили відомі з давнини елементи, такі як Аурум, Аргентум, Сульфур та інші. У XVIII столітті відкрили 16 елементів, серед яких Нітроген, Оксиген, Гідроген, у XIX столітті — ще 38 нових елементів.

Перші спроби класифікації елементів належать Лавуазьє та Берцеліусу, які поділили усі відомі елементи на метали та неметали.

У 1829 році німецький хімік Деберейнер об'єднав елементи у декілька груп по три елементи в кожній, тобто створив тріади елементів, схожих за хімічними властивостями. Атомна маса середнього елемента тріади визначалась як середнє арифметичне атомних мас двох сусідніх елементів. Наприклад:

$$A_{\text{Na}} = \frac{A_{\text{Li}} + A_{\text{K}}}{2} = \frac{6,9 + 39,1}{2} = 23.$$

У 1857 році англієць Одлінг, а у 1862 році француз Шанкуртуа розмістили елементи за зростанням атомних мас і встановили періодичність зміни їх хімічних властивостей. Шанкуртуа розмістив усі відомі елементи в міру збільшення їх атомних мас у ланцюжок, який огинав циліндр під кутом 45° , та встановив, що коли поділити циліндр на 16 вертикальних ділянок, то у кожній ділянці знаходяться схожі за хімічними властивостями елементи.

У 1864 році Ньюлендс заявив про відкриття закону «октав». Згідно з цим законом, властивості простих речовин елементів повторюються через кожні сім елементів. За основу класифікації елементів Ньюлендс прийняв їх еквівалентні маси. Він намагався розмістити 64 відомих на той час елементи у вісім груп по сім елементів у кожній. Оскільки елементів виявилось більше, ніж комірок у таблиці, Ньюлендс іноді записував в одну комірку два

елементи. Він також не передбачав існування ще не відкритих елементів.

До кінця 60-х років XIX століття було зроблено більше 50 спроб класифікації хімічних елементів. Найближче до відкриття періодичного закону підійшов Л. Мейер. У 1864 році він опублікував таблицю, в якій розмістив 44 із 64 відомих елементів у шести групах відповідно до зростання атомних мас за їх вищою валентністю за Гідроеном. У 1868 році Л. Мейер опублікував напівдовгу таблицю елементів, у якій вперше вказав періоди. Запропонована таблиця мала низку суттєвих недоліків: не включала ряд відомих елементів, таких як H, B, In, U тощо; 12 елементів було розміщено в таблиці неправильно. У цій таблиці елементи розпочинаються одразу з другого періоду, оскільки Мейер не передбачав існування періоду, який складається з двох елементів — Гідроену та Гелію. Основним недоліком робіт Л. Мейера є відсутність наукової основи класифікації елементів. Він, на жаль, не спробував з'ясувати причину періодичної зміни властивостей елементів та їх сполук.

Періодичний закон Д.І. Менделєєва

Д.І. Менделєєв, як і його попередники, основною характеристикою елемента вибрав його атомну масу. В книзі «Основы химии» Д.І. Менделєєв писав: «Масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными их весами — с другой».

На відміну від попередників, Д.І. Менделєєв шукав закономірність у зміні атомних мас не лише у хімічно схожих елементів, але й у несхожих. Наприклад, порівнюючи хімічні властивості відомих на той час галогенів, лужних і лужноземельних металів, Д.І. Менделєєв робить висновок, що при зростанні атомних мас елементів з переходом від галогенів до лужних металів, а потім до лужноземельних, хімічні властивості простих речовин кожного разу закономірно змінюються від неметалічних у галогенів до виражених металічних у лужних металів з їх наступним зменшенням у лужноземельних елементів. Властивості оксидів і гідроксидів цих елементів також змінюються періодично.

Таким чином, Д.І. Менделєєв довів, що при зростанні атомних мас хімічні властивості елементів та їх сполук, а також хімічні властивості відповідних простих речовин закономірно змінюються, періодично повторюючись через певне число елементів. Суть

періодичного закону Д.І. Менделєєв виклав у 1869 році: «Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов». Слід зазначити, що з 1954 року замість терміна «атомна вага» використовують — «атомна маса».

Періодичне повторення властивостей елементів та їх сполук стає наочнішим, якщо розмістити елементи у вигляді таблиці — періодичної системи.

Суть періодичної системи полягає в тому, що при розміщенні всіх елементів у ряд в міру зростання атомної маси цей ряд можна поділити на періоди, у межах яких хімічні та деякі фізичні властивості простих речовин елементів монотонно змінюються від виражених металічних до типових неметалічних, і закінчується період інертним газом. З переходом до наступного періоду відбувається стрибкоподібна зміна властивостей елементів та їх сполук.

У 1871 році Д.І. Менделєєв для досягнення більшої відповідності хімічних властивостей елементів та їх сполук змінив у Періодичній системі положення 17 елементів, які були розміщені відповідно до зростання їх атомних мас. Наступні експериментальні дані з уточнення атомних мас елементів підтвердили правильність внесених Д.І. Менделєєвим поправок.

На основі відкритого періодичного закону і створеної Періодичної системи Д.І. Менделєєв передбачив існування шести невідомих елементів, які повинні були зайняти вільні комірки у періодичній таблиці, та описав їх властивості. Три елементи незабаром було відкрито — Скандій, Галій і Германій. Їх властивості та властивості утворених ними сполук були дуже близькі до описаних. Згодом було відкрито ще три передбачені Д.І. Менделєєвим елементи — Технецій, Реній та Полоній.

Відкриття періодичного закону сприяло подальшому бурхливому розвитку хімії: за наступні 30 років було відкрито 20 нових елементів.

Описання Періодичної системи

Періодична система елементів є графічним відображенням періодичного закону. На сьогодні вона містить 110 елементів. Уже є дані про одержання від 111 елемента до 118.

Міжнародна спілка теоретичної та прикладної хімії у січні 2016 року сповістила, що синтезовані елементи 113, 115, 117 та 118 відповідають усім критеріям відкриття і будуть першими елементами, доданими з 2011 року в Періодичну систему.

Перший варіант Періодичної системи, запропонований Д.І. Менделєєвим у 1869 році, мав *довгу форму*, тобто в ній елементи періоду були розміщені в один рядок. У грудні 1870 року Д.І. Менделєєв опублікував другий варіант Періодичної системи — *коротку форму*, в якій періоди ділилися на ряди, а групи — на *головну* і *побічну підгрупи*. Існує понад 500 варіантів Періодичної системи, однак кращими залишаються варіанти, запропоновані Д.І. Менделєєвим. Суттєвим недоліком короткої форми Періодичної системи є існування в одній групі несхожих елементів, тобто елементів головних і побічних підгруп, які дуже відрізняються за хімічними властивостями. Тому також використовують довгу форму Періодичної системи. Недоліком цієї форми системи є її розтягненість. Щоб зробити довгу форму Періодичної системи більш компактною, виносять лантаноїди з шостого періоду та актиноїди з сьомого і розміщують їх окремо під періодичною таблицею. Такий варіант періодичної системи називають *напівдовгим*.

У структурі Періодичної системи насамперед виділяють *періоди*. Це *горизонтальні ряди елементів Періодичної системи, в яких властивості простих речовин елементів змінюються від типових металічних до виражених неметалічних*. Періодична система містить сім періодів — три коротких і чотири довгих, які нумерують арабськими цифрами. Перший період містить всього два елементи — Гідроген і Гелій. Наступні два періоди також короткі, кожен містить по вісім елементів. Елементи цих періодів називають *типовими*, властивості їх простих речовин закономірно змінюються від типового металу до інертного газу. Четвертий і п'ятий періоди складаються з 18 елементів кожний, шостий — дуже довгий і містить 32 елементи. Услід за шостим періодом іде незавершений сьомий. Періодична система елементів містить 10 рядів. Перші три періоди Періодичної системи складаються з одного ряду, великі періоди — четвертий, п'ятий і шостий — містять по два ряди кожний. У сьомому періоді знаходиться один ряд, який включає 24 елементи. Кожний великий період складається з парного і непарного рядів. Парні ряди містять елементи метали, у непарних рядах великих періодів властивості елементів змінюються так, як у типових елементів, тобто від металічних до виражених неметалічних.

У шостому періоді знаходяться 14 елементів, які називають *лантаноїдами*, тобто подібними до Лантану. Ці елементи ідуть услід за Лантаном і схожі з ним за хімічними властивостями. Аналогічно сьомий період також містить 14 елементів, які називають *актиноїдами*, тобто тими, які розташовані за Актинієм. За хімічними

властивостями актиноїди схожі на лантаноїди, але горизонтальна схожість властивостей простих речовин елементів у них менш виражена.

Вертикальні стовпці Періодичної системи, які містять елементи, схожі за хімічними властивостями, називають групами. Групи нумерують римськими цифрами з літерами А та В. Інколи групи ІА та ІВ називають, відповідно, *головною* та *побічною підгрупами*. Підгрупи, які складаються з типових елементів і *s*- та *p*-елементів парних рядів великих періодів, називають *головними підгрупами*. *d*- та *f*-елементи непарних рядів великих періодів складають *побічні підгрупи*. Головна підгрупа позначається літерою А, побічна — літерою В.

Закон Мозлі

Усі елементи Періодичної системи пронумеровані в тому порядку, в якому вони слідує один за одним. Такі номери елементів називають *порядковими*. Нині використовують поняття *атомний номер елемента*. Він чисельно дорівнює заряду ядра його атома. Таким чином, елементові відповідає атомний номер, який дорівнює числу електронів у атомі та заряду його ядра. Атомний номер елемента позначають *Z*.

У 1913 році англійський фізик Генрі Дж. Мозлі встановив, що атомний номер будь-якого елемента можна визначити за результатом вивчення його рентгенівського спектра.

Рентгенівські промені відкрив у 1895 році німецький фізик Вільгельм Конрад Рентген. Вони виникають у вакуумованих скляних трубках при проходженні електричного струму. У цих трубках катод є джерелом електронів, а анод виготовляють із платини або вольфраму, на які наносять тонкий шар простої речовини досліджуваного елемента або його сполуку (рис. 3.1). Потік електронів (2), який випромінює катод (1), направляють на анод (4) рентгенівської трубки. Рентгенівські промені (3), які виникають, пропускають крізь дифракційну решітку на фотографічну пластинку і таким чином одержують рентгенівський спектр випромінювання елемента.

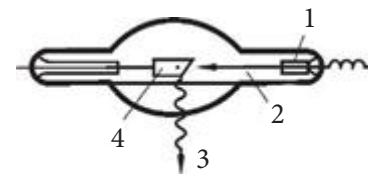


Рис. 3.1. Схема рентгенівської трубки

Рентгенівські промені не відхиляються у магнітному та електричному полях, вони є короткохвильовим електромагнітним випромінюванням з високою проникаючою здатністю, яке іонізує повітря та спричиняє почорніння фотографічної пластинки. Воно виникає внаслідок взаємодії електронів, що рухаються з великою швидкістю, з атомами елемента, нанесеного на анод, рентгенівський спектр якого необхідно отримати. При їх зіткненні з внутрішніх електронних шарів атома вириваються електрони, а на звільнені атомні орбіталі, випромінюючи енергію, переходять електрони зовнішніх енергетичних рівнів (рис. 3.2).

Спектр випромінювання є лінійчатим і складається з невеликого числа серій ліній, які позначають латинськими літерами K, L, M, N, O, P. Лінії, які складають окремі серії, позначають грецькими літерами α , β , γ .

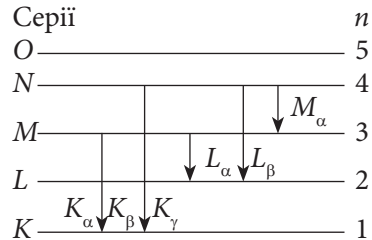


Рис. 3.2. Схема виникнення рентгенівського спектра (n — головне квантове число)

Вивчаючи рентгенівські спектри випромінювання різних хімічних елементів, Мозлі встановив, що при збільшенні атомного номера елемента довжина хвилі для однакових ліній певних серій (наприклад, лінія K_{α}) закономірно зміщується до коротших довжин хвиль.

На основі експериментально встановленої залежності у 1913 році Мозлі сформулював закон, згідно з яким *корінь квадратний із частоти конкретної лінії однакової серії характеристичного рентгенівського спектра випромінювання елемента прямо пропорційний його атомному номеру*.

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z - \sigma) \text{ або } \sqrt{\nu} = a(Z - \sigma),$$

де λ — довжина хвилі, ν — частота випромінювання, Z — атомний номер елемента, a та σ — експериментально визначені константи, однакові для аналогічних ліній даної серії рентгенівського випромінювання елементів (наприклад, K_{α} , L_{α} , M_{α}).

Залежність зміни довжин хвиль рентгенівського спектра випромінювання від атомного номера елемента часто зображають графічно за допомогою діаграми Мозлі. Приклад діаграми для елементів від алюмінію до цинку наведений на рисунку 3.3.

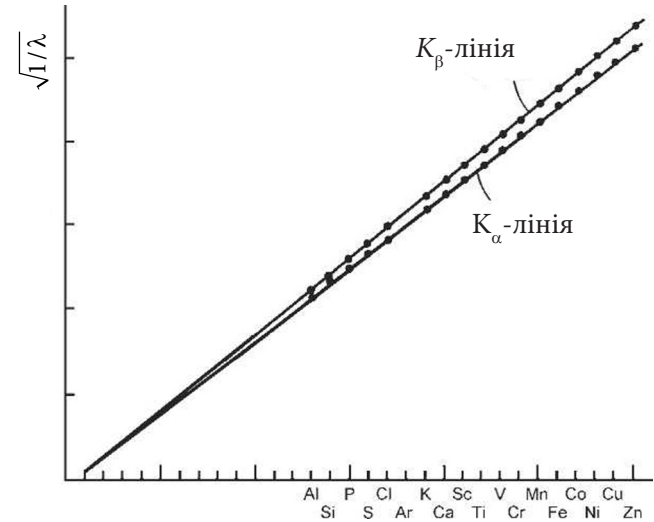


Рис. 3.3. Графік залежності між коренем квадратним із обернених величин довжин хвиль рентгенівського спектра випромінювання елементів та їх положенням у Періодичній системі

За допомогою діаграм Мозлі визначають атомні номери відомих та ще невідкритих елементів, а також число елементів, розміщених між Гідрогеном та Ураном.

У 1920 році англійський фізик Д. Чедвік визначив заряди ядер деяких хімічних елементів. В усіх випадках знайдені Д. Чедвіком значення зарядів ядер співпадали з величиною Z (атомним номером елемента) у формулі закону Мозлі.

На основі робіт Мозлі встановлено, що дійсною причиною періодичної зміни властивостей простих речовин елементів є не атомні маси, а позитивні заряди ядер атомів, які чисельно дорівнюють атомним номерам елементів. У наш час періодичний закон формулюють так: *властивості хімічних елементів, а також форми та властивості їх сполук, знаходяться у періодичній залежності від величини заряду ядер їх атомів*.

Дослідження Мозлі підтвердили правильність розміщення у Періодичній системі елементів, які за значенням атомних мас знаходились не на своїх місцях. Так, враховуючи хімічні властивості,

Кобальт ($A_r = 58,9$) був поставлений Менделєєвим перед Нікелем ($A_r = 58,7$), Телур ($A_r = 127,6$) — перед Йодом ($A_r = 126,9$), а Аргон ($A_r = 39,9$) — перед Калієм ($A_r = 39,1$). Після визначення зарядів ядер елементів виявилось, що всі вказані елементи розміщені у Періодичній системі за значенням їх атомних номерів.

Періодичний закон Д.І. Менделєєва на основі теорії будови атома

Після відкриття періодичного закону та створення Періодичної системи елементів багато питань залишалось нез'ясованими. Так, не було встановлено, чи існують елементи між Гідроеном та Гелієм, де у Періодичній системі повинні розміщуватися інертні гази та рідкісноземельні елементи, скільки елементів знаходиться між Гідроеном та Ураном і в яку групу Періодичної системи слід помістити Гідроген. Також неможливо було пояснити наявність в одній групі Періодичної системи галогенів та металів підгрупи Мангану, халькогенів та елементів підгрупи Хрому, які різко відрізняються за хімічними властивостями.

Основне, що неможливо було пояснити на основі періодичного закону — це причини періодичної зміни хімічних і фізичних властивостей елементів та їх сполук.

Згадані проблеми були вирішені після встановлення будови атома та відкриття закону Мозлі.

Оскільки положення елемента у Періодичній системі визначають зарядом його ядра, який чисельно дорівнює атомному номеру елемента, у атома Гідрогену заряд ядра дорівнює одиниці, тобто $Z = 1$, відповідно у атома Гелію $Z = 2$. Очевидно, що між Гідроеном та Гелієм не можуть знаходитися інші елементи. Після визначення атомного номера Урану було встановлено число елементів, розміщених між Гідроеном і Ураном, та атомні номери ще не відкритих елементів.

Оскільки інертні гази мають завершену конфігурацію зовнішнього електронного шару — два електрони у Гелію і по вісім електронів у інших елементів — їх розмістили в кінці кожного періоду.

Існування в одній групі елементів головної та побічної підгруп, які відрізняються за хімічними властивостями, зумовлене наявністю у атомів цих елементів *однакового числа валентних електронів*. У цьому полягає *фізичний зміст* номера групи. Елементи однієї групи у сполуках мають однаковий вищий ступінь окиснення, який

дорівнює номеру групи. У вищому ступені окиснення елементи головної та побічної підгруп утворюють схожі за хімічними властивостями оксиди та гідроксиди. Наприклад, елементи VIIA групи — галогени — у зовнішньому енергетичному рівні мають сім валентних електронів, загальної електронної формули ns^2np^5 , є неметалами. Елементи підгрупи Мангану — метали — також мають сім валентних електронів, які розміщені у зовнішньому і передзовнішньому електронних шарах. Їх загальна електронна формула $(n-1)d^5ns^2$. Наявність двох електронів у зовнішньому енергетичному рівні обумовлює їх металічні властивості. Однак у вищому ступені окиснення елементи обох підгруп утворюють кислотні оксиди Cl_2O_7 і Mn_2O_7 , а їх гідроксиди є найбільш сильними мінеральними кислотами. Це перхлоратна кислота $HClO_4$ та перманганатна кислота $HMnO_4$.

У період об'єднанні елементи з однаковим числом заповнених енергетичних рівнів. Номер періоду, в якому знаходиться елемент, дорівнює значенню головного квантового числа його зовнішнього енергетичного рівня.

У елементів малих періодів заповнюється електронами лише зовнішній енергетичний рівень. У елементів великих періодів заповнюються електронами підрівні зовнішнього, передзовнішнього та третього зовнішнього енергетичних рівнів. Число елементів у періоді визначають числом електронів, які заповнюють указані підрівні. Наприклад, у елементів третього періоду заповнюються електронами $3s$ - та $3p$ -енергетичні підрівні, які містять вісім електронів. У свою чергу, третій період має вісім елементів. У елементів четвертого періоду заповнюються електронами $4s$ - і $4p$ -атомні орбіталі, а також атомні орбіталі $3d$ -енергетичного підрівня. Всього дев'ять атомних орбіталей, на яких розміщуються 18 електронів, тому четвертий період включає 18 елементів. Кожний період починається лужним металом, який має на зовнішньому енергетичному рівні один електрон, і закінчується інертним газом з повністю заповненим електронами зовнішнім енергетичним рівнем.

Залежно від того, який енергетичний підрівень заповнюється електронами останнім, усі елементи поділяють на чотири сімейства.

Сімейство s -елементів містить елементи, в атомах яких заповнюється електронами s -підрівень зовнішнього енергетичного рівня. До цього сімейства належать перші два елементи кожного періоду.

У сімействі *p*-елементів заповнюються електронами атомні орбіталі *p*-підрівня зовнішнього енергетичного рівня. Це останні шість елементів кожного періоду, крім першого та сьомого.

У сімействі *d*-елементів заповнюється електронами *d*-підрівень передзовнішнього енергетичного рівня, а на *s*-підрівні зовнішнього енергетичного рівня залишається один чи два електрони, крім Паладію, у якого у зовнішньому енергетичному рівні немає електронів. Десять *d*-елементів розміщені у четвертому та п'ятому періодах між *s*- і *p*-елементами, а в шостому періоді — між *f*- і *p*-елементами. Це елементи побічних підгруп, їх інколи називають перехідними елементами. Оскільки у *d*-елементів заповнюється електронами *d*-підрівень передзовнішнього електронного шару, їх властивості зі збільшенням заряду ядра елемента змінюються незначно.

У сімействі *f*-елементів заповнюється електронами *f*-підрівень третього зовнішнього енергетичного рівня, а в зовнішньому енергетичному рівні цих елементів містяться два *s*-електрони. По 14 *f*-елементів, які розміщені між *s*- та *d*-елементами, знаходяться у шостому і сьомому періодах. Це лантанойди і актиноїди.

Теорія будови атома пояснює також періодичність зміни хімічних і фізичних властивостей елементів та їх сполук. Зростання зарядів атомних ядер від 1 до 110 і, відповідно, зростання числа електронів у атомах приводить до періодичного повторення зовнішніх електронних конфігурацій атомів, про що свідчать дані таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Електронні конфігурації атомів елементів

Період	Z	Елемент	Електронна конфігурація
1	2	3	4
1	1	H	1s ¹
	2	He	1s ²
2	3	Li	[He] 2s ¹
	4	Be	2s ²
	5	B	2s ² 2p ¹
	6	C	2s ² 2p ²
	7	N	2s ² 2p ³
	8	O	2s ² 2p ⁴
	9	F	2s ² 2p ⁵
	10	Ne	2s ² 2p ⁶
3	11	Na	[Ne] 3s ¹
	12	Mg	3s ²

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4
	13	Al	3s ² 3p ¹
	14	Si	3s ² 3p ²
	15	P	3s ² 3p ³
	16	S	3s ² 3p ⁴
	17	Cl	3s ² 3p ⁵
	18	Ar	3s ² 3p ⁶
4	19	K	[Ar] 4s ¹
	20	Ca	4s ²
	21	Sc	3d ¹ 4s ²
	22	Ti	3d ² 4s ²
	23	V	3d ³ 4s ²
	24	Cr	3d ⁵ 4s ¹
	25	Mn	3d ⁵ 4s ²
	26	Fe	3d ⁶ 4s ²
	27	Co	3d ⁷ 4s ²
	28	Ni	3d ⁸ 4s ²
	29	Cu	3d ¹⁰ 4s ¹
	30	Zn	3d ¹⁰ 4s ²
	31	Ga	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
	32	Ge	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
	33	As	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
	34	Se	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
	35	Br	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
	36	Kr	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
5	37	Rb	[Kr] 5s ¹
	38	Sr	5s ²
	39	Y	4d ¹ 5s ²
	40	Zr	4d ² 5s ²
	41	Nb	4d ⁴ 5s ¹
	42	Mo	4d ⁵ 5s ¹
	43	Tc	4d ⁵ 5s ²
	44	Ru	4d ⁷ 5s ¹
	45	Rh	4d ⁸ 5s ¹
	46	Pd	4d ¹⁰ 5s ⁰
	47	Ag	4d ¹⁰ 5s ¹
	48	Cd	4d ¹⁰ 5s ²
	49	In	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹

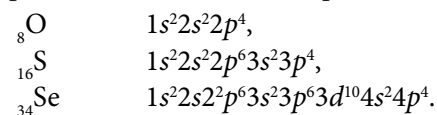
Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4
	50	Sn	$4d^{10}5s^25p^2$
	51	Sb	$4d^{10}5s^25p^3$
	52	Te	$4d^{10}5s^25p^4$
	53	I	$4d^{10}5s^25p^5$
	54	Xe	$4d^{10}5s^25p^6$
6	55	Cs	[Xe] $6s^1$
	56	Ba	$6s^2$
	57	La	$5d^16s^2$
	58	Ce	$4f^15d^16s^2$
	59	Pr	$4f^36s^2$
	60	Nd	$4f^46s^2$
	61	Pm	$4f^56s^2$
	62	Sm	$4f^66s^2$
	63	Eu	$4f^76s^2$
	64	Gd	$4f^75d^16s^2$
	65	Tb	$4f^96s^2$
	66	Dy	$4f^{10}6s^2$
	67	Ho	$4f^{11}6s^2$
	68	Er	$4f^{12}6s^2$
	69	Tm	$4f^{13}6s^2$
	70	Yb	$4f^{14}6s^2$
	71	Lu	$4f^{14}5d^16s^2$
	72	Hf	$4f^{14}5d^26s^2$
	73	Ta	$4f^{14}5d^36s^2$
	74	W	$4f^{14}5d^46s^2$
	75	Re	$4f^{14}5d^56s^2$
	76	Os	$4f^{14}5d^66s^2$
	77	Ir	$4f^{14}5d^76s^2$
	78	Pt	$4f^{14}5d^96s^1$
	79	Au	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
	80	Hg	$4f^{14}5d^{10}6s^2$
	81	Tl	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
	82	Pb	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
	83	Bi	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
	84	Po	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
	85	At	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
	86	Rn	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$

Закінчення таблиці 3.1

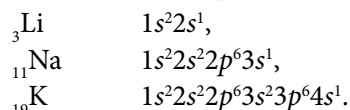
1	2	3	4
7	87	Fr	[Rn] $7s^1$
	88	Ra	$7s^2$
	89	Ac	$6d^17s^2$
	90	Th	$6d^27s^2$
	91	Pa	$5f^66d^17s^2$
	92	U	$5f^66d^17s^2$
	93	Np	$5f^66d^17s^2$
	94	Pu	$5f^67s^2$
	95	Am	$5f^77s^2$
	96	Cm	$5f^66d^17s^2$
	97	Bk	$5f^66d^17s^2$
	98	Cf	$5f^{10}7s^2$
	99	Es	$5f^{11}7s^2$
	100	Fm	$5f^{12}7s^2$
	101	Md	$5f^{13}7s^2$
	102	No	$5f^{14}7s^2$
	103	Lr	$5f^{14}6d^17s^2$
	104	(Rf)Ku	$5f^{14}6d^27s^2$
	105	(Db)Ns	$5f^{14}6d^37s^2$
	106	Sg	$5f^{14}6d^47s^2$
	107	Bh	$5f^{14}6d^57s^2$
	108	Hn	$5f^{14}6d^67s^2$
	109	Mt	$5f^{14}6d^77s^2$
	110	Uun	$5f^{14}6d^87s^2$

Оскільки хімічні властивості елементів та їх сполук залежать від електронної конфігурації зовнішніх, валентних електронів, то вони також змінюються періодично. У цьому полягає *фізичний зміст* періодичного закону. Наприклад, халькогени виявляють подібні хімічні властивості тому, що мають однакову електронну конфігурацію зовнішнього електронного шару ns^2np^4 .



Наявність шести зовнішніх електронів зумовлює їх виражені неметалічні властивості, високу окиснювальну активність, а також кислотні властивості оксидів та гідроксидів.

Лужні метали, які мають на зовнішньому енергетичному рівні один електрон загальної формули ns^1 і завершений передзовнішній енергетичний рівень, схожі за хімічними властивостями. Наявність одного валентного електрона у зовнішньому рівні зумовлює їх металічні властивості, високу відновну активність, основні властивості оксидів та гідроксидів.



Таким чином, електронні аналоги є аналогами хімічними.

Періодичність зміни хімічних та фізичних властивостей елементів

На основі теорії будови атома пояснюють причину зміни хімічних властивостей елементів у періодах і групах періодичної системи. У періоді кожний наступний елемент відрізняється від попереднього збільшенням заряду його ядра на одиницю і відповідно появою електрона у зовнішньому енергетичному рівні. Збільшення числа зовнішніх електронів стабілізує енергетичний рівень, внаслідок чого зменшується здатність атомів віддавати електрони, та зростає можливість приєднувати їх, оскільки при цьому утворюються енергетично стійкі завершені електронні рівні (симетрична електронна конфігурація). Так, атом Натрію ${}_{11}\text{Na}$ електронної формули $[\text{He}]3s^1$, віддаючи електрон, утворює катіон натрію зі стійким електронним шаром $1s^2 2s^2 2p^6$, а атом Сульфуру ${}_{16}\text{S}$ електронної формули $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$, приєднуючи два електрони, утворює сульфід-іон S^{2-} електронної формули $[\text{Ne}]3s^2 3p^6$. Тому в межах періоду при зростанні атомного номера елемента зменшуються металічні та наростають неметалічні властивості елементів.

Навпаки, у кожній головній підгрупі з ростом заряду ядра металічні властивості елементів зростають, а неметалічні — зменшуються. Так, властивості елементів головної підгрупи п'ятої групи завдяки однаковій електронній конфігурації зовнішнього енергетичного рівня $n^2 np^3$ мають схожі хімічні властивості. Однак у Нітрогену ${}_{7}\text{N}$ електронної формули $[\text{He}]2s^2 2p^3$ зовнішні електрони розміщені ближче до ядра, ніж у Бісмуту ${}_{83}\text{Bi}$ $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$, та утримуються ядром сильніше. Тому атоми Бісмуту легше віддають електрони, проявляючи при цьому металічні властивості, а атоми неметалу Нітрогену легше їх приєднують.

Таким чином, зміна електронної конфігурації атомів елементів у періоді зумовлює зменшення металічних та збільшення неметалічних властивостей, а збільшення числа енергетичних рівнів у головній підгрупі спричиняє підсилення металічних властивостей елементів. Тому елементи, розміщені у Періодичній системі по діагоналі, найбільш схожі за хімічними властивостями.

Більшість фізичних властивостей атомів зумовлена електронною конфігурацією їх зовнішнього енергетичного рівня і змінюється періодично. Це атомні та іонні радіуси, енергія іонізації, спорідненість до електрона, електронегативність, максимальні ступені окиснення елементів.

Оскільки електрон проявляє хвильові властивості, атом не має чіткої межі, тому визначити абсолютні розміри атомів неможливо. Розрізняють *орбітальні радіуси атомів* $r_{\text{орб}}$ — це теоретично обчислена відстань максимальної електронної густини зовнішнього електронного шару від ядра; *металічні атомні радіуси* $r_{\text{мет}}$ — половина відстані між ядрами атомів у кристалічній решітці металу, і *ковалентні радіуси* $r_{\text{ков}}$ — половина відстані між ядрами атомів у гомоядерній молекулі. Значення цих радіусів відрізняються мало. Так, для атома Калію $r_{\text{орб}} = 0,216$ нм, $r_{\text{мет}} = 0,231$ нм, $r_{\text{ков}} = 0,220$ нм.

У періоді зі збільшенням атомного номера елемента, при переході від лужного металу до інертного газу, атомні радіуси елементів внаслідок збільшення електростатичної взаємодії зростаючого заряду ядра атома зі зростаючим числом електронів зменшуються. При переході до лужного металу наступного періоду, внаслідок збільшення на одиницю числа електронних шарів, атомні радіуси елементів різко зростають. Тобто у головних підгрупах зі зростанням атомного номера елемента атомні радіуси збільшуються. Нижче наведені значення атомних радіусів елементів другого періоду.

Елемент	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$	${}_{11}\text{Na}$
r , нм	0,155	0,113	0,091	0,077	0,074	0,066	0,064	0,030	0,189

Найбільше зменшуються атомні радіуси у елементів малих періодів, оскільки у них заповнюється електронами зовнішній енергетичний рівень. У великих періодах при переході до наступного елемента спостерігається плавне зменшення атомних радіусів, позаяк четвертий і п'ятий періоди містять десять d -елементів, а шостий — десять d -елементів і чотирнадцять f -елементів. Оскільки у d -елементів відбувається заповнення електронами

передзовнішнього, а у f -елементів третього ззовні електронного шару, зміна атомних радіусів при переході до наступного елемента незначна. Так, атомні радіуси елементів VIIIВ групи Феруму, Кобальту та Нікелю відповідно дорівнюють 0,126 нм, 0,125 нм і 0,124 нм. Таке зменшення атомних радіусів називають відповідно d - і f -стиском. f -Стиск ще називають лантаноїдним або актиноїдним стиском. Ефект d - і f -стиску пояснюють тим, що у цих елементів число енергетичних рівнів таке ж, як і у s - та p -елементів цього періоду, але заряд ядра і число електронів зростає, що спричиняє підсилення їх електростатичної взаємодії і, відповідно, зменшення атомних радіусів.

Слід зазначити деяку особливу закономірність зміни атомних радіусів d -елементів п'ятого та шостого періодів. Атомні радіуси d -елементів цих періодів приблизно однакові, оскільки очікуване збільшення радіусів атомів за рахунок виникнення нового електронного шару у елементів шостого періоду компенсується появою чотирнадцяти f -електронів, які спричиняють так званий лантаноїдний стиск. Наприклад, атомний радіус елемента п'ятого періоду VIВ групи Молібдену дорівнює 0,136 нм, а елемента цієї групи шостого періоду Вольфраму — 0,137 нм. Аналогічно атомні радіуси елементів IB групи Аргентуму та Ауруму однакові і дорівнюють 0,144 нм.

Порівнюючи атомні радіуси елементів головної та побічної підгруп, слід підкреслити значне зменшення атомних радіусів елементів побічних підгруп, викликане d - і f -стиском, у порівнянні з s - і p -елементами головних підгруп. Так, атомний радіус елемента IA групи четвертого періоду Калію дорівнює 0,231 нм, а елемента I В групи цього періоду Купруму — 0,128 нм.

Внаслідок відщеплення електронів від нейтральних незбуджених атомів утворюються позитивно заряджені частинки — катіони, ефективні радіуси яких менші за атомні радіуси. Внаслідок приєднання електронів до атомів утворюються негативно заряджені частинки — аніони, ефективні радіуси яких більші за атомні. Так, атомний радіус Калію дорівнює 0,231 нм, радіус катіона Калію дорівнює 0,133 нм; у свою чергу радіуси атома Хлору та його аніона відповідно дорівнюють 0,099 нм і 0,181 нм.

Енергія іонізації — це енергія, необхідна для відриву електрона від нейтрального незбудженого атома. Енергію іонізації вимірюють у кДж/моль і позначають I :

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

де E — елемент Періодичної системи.

Найменшу напругу поля, при якій відбувається іонізація атомів, називають *потенціалом іонізації*. Потенціал іонізації вимірюють у вольтях. Потенціал іонізації чисельно дорівнює енергії іонізації, вираженій у електронвольтах. Для багатоелектронних атомів енергію відриву першого електрона називають першим потенціалом іонізації. Другого — другим потенціалом іонізації тощо. Оскільки катіон, що утворився, міцно утримує електрони, які залишилися, то завжди $I_1 < I_2 < I_3$.

Таблиця 3.2

Енергія іонізації та спорідненість до електрона атомів деяких елементів

Елемент	Енергія іонізації, еВ			Спорідненість до електрона, еВ
	I_1	I_2	I_3	
H	13,60	—	—	0,75
He	24,59	54,42	—	−0,22
Li	5,39	75,64	122,42	0,59
Be	9,32	18,21	153,90	−0,19
B	8,30	25,16	37,93	0,30
C	11,26	24,38	47,88	1,27
N	14,53	29,60	47,45	−0,21
O	13,62	35,12	54,90	1,47
F	17,42	34,99	62,66	3,45
Ne	21,56	41,08	63,00	−0,22
Na	5,14	47,30	71,65	0,34
Mg	7,65	15,04	80,14	−0,22
Cl	12,97	23,80	39,91	3,61
K	4,34	31,82	46,0	0,47
Br	—	—	—	3,37
I	—	—	—	3,08

Енергія іонізації залежить від заряду ядра атома, електронної конфігурації валентних електронів, відстані електрона від ядра, числа внутрішніх електронних шарів, які зумовлюють ефекти екранування та проникнення електрона до ядра. Ефект екранування заряду ядра зумовлений здатністю внутрішніх електронних шарів ослаблювати дію ядра на зовнішні електрони і зменшувати їх зв'язок

з ядром. Ефект екранування зростає зі збільшенням числа внутрішніх електронних шарів.

Ефект проникнення електронів до ядра зумовлений тим, що електрон може займати будь-яку точку навколоядерного простору, тому зовнішні електрони можуть деякий час знаходитися поблизу ядра. Зовнішні електрони проникають до ядра крізь шари внутрішніх електронів і цим зміцнюють зв'язок з ядром. Для одного електронного шару ефект проникнення найбільший для s -електронів, менший для p -електронів і найменший для d -електронів, які екранують ядро найменшою мірою.

Енергія іонізації для d -елементів у межах періоду змінюється мало:

Елемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
I , eV	6,56	6,82	6,74	6,77	7,44	7,89	7,87	7,63

Зі зростанням порядкового номера елемента енергія іонізації змінюється періодично, як показано на рисунку 3.4.

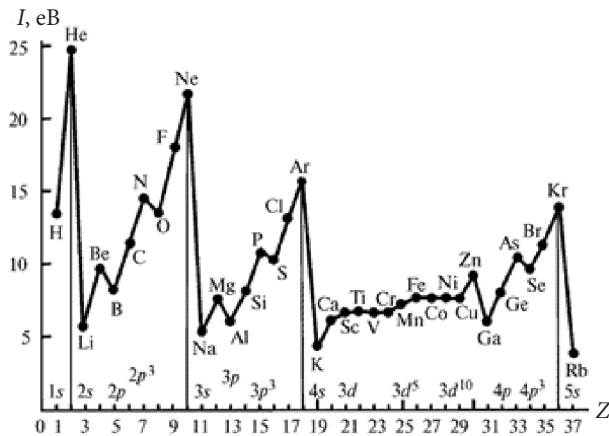


Рис. 3.4. Залежність енергії іонізації атомів від атомного номера елемента

У межах періоду найменшу енергію іонізації мають лужні метали, а найбільшу — інертні гази, оскільки при збільшенні атомного номера елемента внаслідок зростання заряду ядра і збільшення числа електронів зростає їх електростатична взаємодія, зменшуються атомні радіуси і підсилюється притягіння зовнішніх електронів до ядра. У підгрупах s - та p -елементів зі збільшенням порядкового номера елемента зростає число внутрішніх електронних шарів (ефект екранування), тому енергія іонізації зменшується.

У підгрупах d -елементів при переході від елементів четвертого періоду, у яких заповнюється електронами $3d$ -підрівень, до елементів п'ятого періоду, у яких заповнюється електронами $4d$ -підрівень, енергія іонізації зменшується, оскільки в елементів п'ятого періоду на один електронний шар більше, тому більші атомні радіуси. При переході від елементів п'ятого періоду, у яких заповнюється електронами $4d$ -підрівень, до елементів шостого, у яких заповнюється електронами $5d$ -підрівень, енергія іонізації збільшується, що зумовлено появою в елементів шостого періоду в третьому зовнішньому енергетичному рівні чотирнадцяти f -електронів, які спричиняють зменшення атомних радіусів елементів. Тобто, $6s$ -електрони елементів шостого періоду потрапляють під екран $5d$ - та $4f$ -електронів. Енергія іонізації характеризує металічні властивості елементів. Чим менша енергія іонізації, тим більше проявляються металічні та відновні властивості простої речовини елемента.

Спорідненість до електрона — це енергія, яка виділяється при приєднанні електрона до нейтрального незбудженого атома з утворенням відповідного аніона. Спорідненість до електрона позначають E , деякі автори позначають F чи A . Одиниці виміру — кДж/моль або eV/атом. Спорідненість до електрона залежить від електронної будови атома: чим більша кількість електронів у зовнішньому електронному шарі та менший радіус атома, тим вона більша. Значення спорідненості до електрона відомо не для всіх елементів, тому що виміряти її досить важко. Оскільки приєднання електронів до атомів металів енергетично невигідне, спорідненість до електрона для металів невелика або має негативне значення (табл. 3.2). Негативне значення спорідненості до електрона характерне для атомів, які мають електронну конфігурацію зовнішнього електронного шару ns^2 (Be, Mg, Zn), ns^2np^6 (інертні гази), або атомів з наполовину заповненими p - та d -електронними підрівнями (N, P, As, Cr, Mo), що підтверджує підвищену енергетичну стійкість таких електронних конфігурацій.

Найбільшу спорідненість до електрона мають галогени, оскільки електронна конфігурація їх зовнішніх електронів ns^2np^5 і до завершення електронного підрівня їм необхідно приєднати один електрон. Таким чином, значення спорідненості до електрона характеризує неметалічні властивості простої речовини елемента. Чим більша спорідненість до електрона, тим сильніше виражені неметалічні властивості простої речовини елемента.

Таблиця 3.3

Електронегативність елементів*

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
I	H – 2,1									He
II	Li 0,80 1,0	Be 2,15 1,5	B 1,9 2,0	C 2,5 2,5	N 3,7 3,0	O 3,5 3,5	F 3,9 4,0			Ne
III	Na 0,74 0,9	Mg 1,2 1,2	Al 1,6 1,5	Si 2,25 1,8	P 2,8 2,1	S 2,6 2,5	Cl 2,95 3,0			Ar
IV	K 0,8 0,8	Ca – 1,0	Sc 1,7 1,3	Ti – 1,5	V – 1,6	Cr – 1,6	Mn – 1,5	Fe – 1,8	Co – 1,8	Ni – 1,8
	Cu 1,4 1,9	Zn 1,5 1,6	Ga 1,9 1,6	Ge – 1,8	As 1,8 2,0	Se 2,2 2,4	Br 2,8 2,8			Kr
V	Rb – 0,8	Sr – 1,0	Y – 1,2	Zr – 1,4	Nb – 1,6	Mo – 1,8	Tc – 1,9	Ru – 2,2	Rh – 2,2	Pd – 2,2
	Ag 1,4 1,9	Cd 1,4 1,7	In 1,8 1,7	Sn – 1,8	Sb 1,7 1,9	Te – 2,1	I 2,2 2,5			Xe
VI	Cs 0,8 0,7	Ba 0,9 0,9	La** – 1,1	Hf – 1,3	Ta – 1,5	W 2,4 1,7	Re – 1,9	Os – 2,2	Ir 2,2 2,2	Pt 2,3 2,2
	Au 2,5 2,4	Hg 2,0 1,9	Tl 2,0 1,8	Pb 2,3 1,8	Bi 2,0 1,9	Po – 2,0	At – 2,2			Rn
VII	Fr – 0,7	Ra – 0,9	Ac*** – 1,1							

* Верхній рядок — значення електронегативності елементів за Маллікеном, нижній — за Полінгом.

** Лантаноїди: 1,1–1,3; зі збільшенням атомного номера електронегативність елементів зростає мало.

*** Актиноїди: 1,2–1,5; наведені приблизні дані електронегативності елементів.

Спорідненість до електрона при зростанні атомного номера елемента змінюється періодично. У межах періоду вона зростає від лужного металу до галогену. У межах головної підгрупи спорідненість до електрона зменшується зверху донизу, оскільки збільшуються атомні радіуси елементів.

Електронегативність характеризує здатність атома елемента притягувати до себе спільну електронну пару в хімічній сполуці. Ця здатність залежить від енергії іонізації і спорідненості до електрона. За Р. Маллікеном, електронегативність атома χ (ксі) дорівнює половині суми його енергії іонізації та спорідненості до електрона:

$$\chi = \frac{1}{2}(I + E).$$

За Л. Полінгом електронегативність дорівнює сумі енергії іонізації та спорідненості до електрона:

$$\chi = I + E.$$

Оскільки спорідненість до електрона визначена не для усіх елементів, абсолютне значення електронегативності можна обчислити для невеликої кількості елементів. Якщо визначати електронегативність елементів по відношенню до електронегативності будь-якого елемента (Літію, Флуору), то одержують відносну шкалу електронегативностей.

Нині відомо більше 20 шкал електронегативностей. Значення електронегативності елементів, які знаходяться у різних шкалах, відрізняються, але розміщення елементів у ряді електронегативностей приблизно однаково. Необхідно зазначити, що в різних джерелах літератури значення електронегативності елементів незначно відрізняються, оскільки вони обчислені різними методами.

Як видно з таблиці 3.3, значення відносної електронегативності елементів змінюється періодично: у періоді електронегативність зростає зі збільшенням атомного номера елемента, у головній підгрупі зменшується зверху вниз.

Електронегативність характеризує неметалічні властивості елементів. Чим більше значення електронегативності, тим сильніше виражені неметалічні властивості елементів.

Внутрішня і вторинна періодичність

Внутрішня періодичність зумовлена немонотонною зміною фізичних властивостей елементів у межах періоду. У періоді зі збільшенням атомного номера елемента збільшення енергії іонізації та зменшення атомних радіусів містить максимуми і мінімуми (рис. 3.4).

Для кожного періоду слід зазначити загальні закономірності немонотонної зміни енергії іонізації: у елементів IIIA групи (B, Al, Ga), які містять ns^2np^1 зовнішні електрони, енергія іонізації порівняно з елементами IIA групи зменшується внаслідок екрануючої дії ns^2 -електронів.

Також зменшується енергія іонізації у елементів VIA групи (O, S, Se), які містять ns^2np^4 зовнішні електрони, що пояснюється взаємним відштовхуванням спарених p -електронів.

Для великих періодів внутрішня періодичність проявляється у підсиленні металічних властивостей елементів середини періоду при загальному їх зменшенні у межах періоду. Найбільш виражені металічні властивості проявляють елементи IB групи (Cu, Ag, Au), що виправдовує поділ великих періодів на два ряди.

Вторинна періодичність пояснює немонотонну зміну властивостей елементів (енергії іонізації, теплоти утворення, атомних радіусів) у межах головної підгрупи. Відомо, що при збільшенні атомного номера елемента у підгрупі його атомний радіус зростає, а енергія іонізації зменшується. Розглядаючи зміну атомних радіусів і суму енергій іонізації елементів IVA групи (C, Si, Ge, Sn, Pb), спостерігають такі закономірності: як очікувалось, атом елемента третього періоду Силіцій має більший атомний радіус, ніж атом елемента другого періоду Карбон, і менше значення енергії іонізації. Оскільки у елемента четвертого періоду Германію у другому ззовні енергетичному рівні з'являються десять $3d$ -електронів, його атомний радіус зменшується, і відповідно порівняно з Силіцієм збільшується енергія іонізації. У елемента п'ятого періоду Станум електронна будова аналогічна Германію, у нього заповнені електронами $4d$ -орбіталі, але в атомі Стануму зростає число електронних шарів, тому він має більший атомний радіус і меншу величину енергії іонізації. Якби наступний за Станумом Плюмбум мав аналогічну електронну конфігурацію, його сумарна енергія іонізації повинна закономірно зменшуватися і розміщуватися на пунктирній лінії, яка складає продовження лінії Германій — Станум. Але у Плюмбуму крім $5d$ -орбіталей заповнені електронами ще $4f$ -орбіталі,

що призводить до подальшого зменшення атомних радіусів і відповідно — до збільшення енергії іонізації у порівнянні зі Станумом (рис. 3.5).

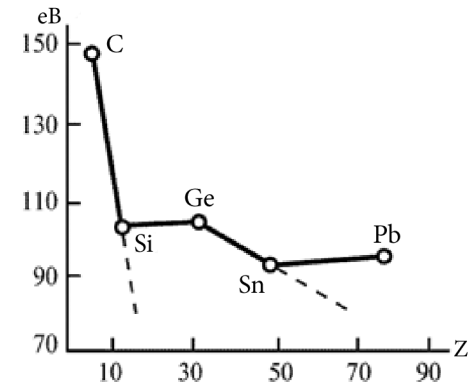


Рис. 3.5. Залежність суми перших чотирьох енергій іонізації елементів IVA групи від атомного номера елемента

Вторинна періодичність атомів елементів від Силіцію до Германію та від Стануму до Плюмбуму у Германію зумовлена проникненням s -електронів під екран десяти $3d$ -електронів і у Плюмбуму під екран чотирнадцяти $4f$ - та десяти $5d$ -електронів.

Розділ 4

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК І БУДОВА МОЛЕКУЛ

Як ізольовані системи атоми існують лише у вакуумі. Однак-ві або різні атоми взаємодіють між собою з утворенням стійкіших систем — молекул, іонів, радикалів, кристалів, кожна з яких має своє розташування частинок у просторі та характерні лише для неї властивості.

Під хімічним зв'язком слід розуміти усі види взаємодії між атомами, які забезпечують стійке існування дво- і багатоатомних сполук.

Згідно з сучасними уявленнями, хімічний зв'язок здійснюється валентними електронами: у *s*- і *p*-елементів — електронами орбіталей останнього рівня, у *d*-елементів — електронами *s*-орбіталей зовнішнього і електронами *d*-орбіталей передзовнішнього рівня. Залежно від характеру розподілу електронної густини у речовині розрізняють три основні типи хімічного зв'язку: ковалентний, іонний, металічний. Крім того, між молекулами виникає водневий зв'язок, а також міжмолекулярна взаємодія (ван-дер-ваальсова взаємодія).

Утворення хімічного зв'язку супроводжується зменшенням повної енергії системи (суми кінетичної та потенціальної енергії) порівняно з сумарною енергією ізольованих атомів, з яких вона складається. Зменшення енергії зумовлене тим, що електрони взаємодіючих атомів одночасно притягуються до двох ядер. У просторі між ядрами виникає ділянка підвищеної електронної густини, до якої притягуються ядра.

Отже, хімічний зв'язок є наслідком електростатичної взаємодії негативно заряджених електронів і позитивно заряджених ядер.

Основні параметри хімічного зв'язку

Найважливішими характеристиками хімічного зв'язку є довжина зв'язку ℓ (відстань між центрами атомів у молекулі), валентні кути, утворені лініями, що з'єднують центри взаємодіючих атомів, і енергія зв'язку. Ці величини у сукупності характеризують міцність молекул. Їх визначають фізичними методами або за допомогою розрахунків.

Мірою міцності хімічного зв'язку між атомами в молекулі є енергія зв'язку. Енергію зв'язку позначають E , одиниця виміру кДж/моль. Вона визначає кількість енергії, яку необхідно затратити

на розрив зв'язку. Чисельно енергія зв'язку дорівнює кількості теплоти, яка виділяється внаслідок утворення з атомів одного моля речовини за стандартних умов. Чим більша енергія хімічного зв'язку, тим стійкіші молекули. Наприклад, при утворенні молекул H_2 , HF і F_2 виділяється відповідно 436, 267,8 і 159 кДж/моль теплоти. Отже, величина енергії зв'язку в цих молекулах дорівнює 436, 267,8 і 159 кДж/моль. Ці значення свідчать про те, що серед наведених молекул найбільш стійкою є молекула водню, а найменш стійкою — молекула фтору.

Величина енергії зв'язку чисельно дорівнює енергії дисоціації зв'язку, її позначають D , вимірюють у кДж/моль.

Для багатоатомних молекул типу AB_n з однаковим типом хімічного зв'язку середня енергія зв'язку дорівнює $1/n$ частині енергії дисоціації молекули на атоми:

$$AB_n = A + nB, \quad E_{A-B} = D/n.$$

Так, енергія зв'язку в молекулі метану CH_4 дорівнює 1649 кДж/моль. У цій молекулі є чотири зв'язки $C-H$, тому середня енергія такого зв'язку дорівнює $1649/4$ і складає 412 кДж/моль. Енергія, яка поглинається при дисоціації молекули води: $H_2O = 2H + O$, дорівнює 924 кДж/моль. Молекула води містить два рівноцінних зв'язки $O-H$, тому середня енергія зв'язку дорівнює 462 кДж/моль ($924 : 2 = 462$).

Міцність хімічного зв'язку залежить від ступеня перекривання електронних хмар: чим більша ділянка перекривання, тим міцніший зв'язок.

Ступінь перекривання, у свою чергу, залежить від розмірів та форми електронних хмар і способу їх перекривання. Закономірна зміна атомних та іонних радіусів елементів, залежно від їх положення у Періодичній системі, пов'язана із закономірною зміною між'ядерних відстаней у молекулах. Зі збільшенням радіуса атома або іона між'ядерна відстань зростає, енергія зв'язку зменшується. Це можна підтвердити на прикладі молекул гідрофторидів:

Молекула	Між'ядерна відстань, нм	E , кДж/моль
HF	0,100	536
HCl	0,127	432
HBr	0,141	360
HI	0,162	299

При переході від одинарного зв'язку до кратного між'ядерна відстань зменшується і, як наслідок, збільшується енергія зв'язку.

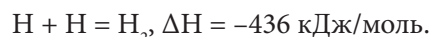
Зв'язок	Між'ядерна відстань, нм	E , кДж/моль
C – C	0,154	356
C = C	0,134	598
C $\equiv$ C	0,121	813

Валентний кут залежить від електронної конфігурації атомів і характеру хімічного зв'язку: так, у двоатомних молекулах H_2 , F_2 та інших він дорівнює 180° , а в молекулах води, аміаку та метану — відповідно $104,5^\circ$; $107,3^\circ$ та $109^\circ 28'$.

Основні уявлення про хімічний зв'язок найдоцільніше розглядати на прикладі утворення ковалентного зв'язку.

Ковалентний зв'язок

Механізм утворення ковалентного зв'язку розглядають на прикладі утворення молекули водню:



Молекула водню складається з чотирьох мікрочастинок: двох ядер і двох електронів. Для описання розподілу електронної густини у молекулі необхідне точне рішення рівняння Шредінгера. Однак таке рішення можливе лише для одноелектронної системи, прикладом якої є молекулярний іон водню H_2^+ , який складається з двох протонів і одного електрона. Для систем з більшим числом електронів використовують приблизне рішення рівняння Шредінгера. Такий приблизний розрахунок для молекули водню був уперше зроблений В. Гайтлером та Ф. Лондоном (1927). На основі рівняння Шредінгера вони обчислили дві кількісні характеристики — енергію та довжину хімічного зв'язку.

Ядро атома Гідрогену оточує електронна хмара сферичної форми, яка відповідає $1s$ -електрону. В міру того, як зближуються два атоми Гідрогену, між ними виникають сили електростатичної взаємодії двох типів: сили електростатичного притягання між ядром одного атома та електроном іншого і сили відштовхування між ядрами та електронами різних атомів. Квантово-механічні розрахунки показали, що в міру зближення двох атомів Гідрогену, електрони яких мають антипаралельні спіни, спочатку переважають сили притягання, а далі — сили відштовхування (рис. 4.1, крива 1). Із рисунку видно, що на відстані $r > r_0$ переважають сили

притягання, внаслідок чого енергія системи зменшується, при $r < r_0$ енергія системи починає зростати, що зумовлено дією сил відштовхування. Для відстані $r = r_0$ сили притягання і сили відштовхування врівноважують одна одну, цьому положенню відповідає мінімум на енергетичній кривій, глибина якого D показує кількість енергії, що виділяється при утворенні молекули із вільних атомів. Для молекули водню цей мінімум припадає на між'ядерну відстань $r_0 = 0,074 \text{ нм}$ та енергію $D = 436 \text{ кДж/моль}$.

При зближенні двох атомів Гідрогену, які містять електрони з однаковим напрямком спіна, переважають кулонівські сили відштовхування ядер та електронів. Енергія системи зі зменшенням відстані між ядрами зростає (рис. 4.1, крива 2), електронна густина між ядрами мінімальна, тому електрони виштовхуються з між'ядерного простору — молекула водню не утворюється.

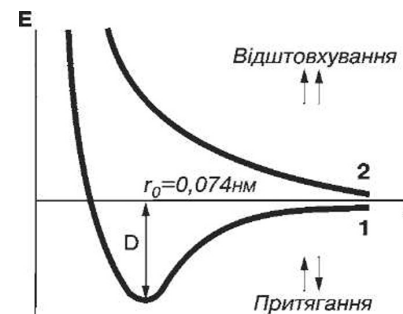


Рис. 4.1. Зміна потенціальної енергії системи двох атомів Гідрогену

Разом зі зміною енергії у взаємодіючих атомів відбувається зміна електронної густини. У вільному атомі Гідрогену максимальна електронна густина зосереджена на відстані $0,053 \text{ нм}$ від ядра, відповідно, у зближених до дотику атомів Гідрогену відстань між ядрами дорівнює $0,106 \text{ нм}$ ($0,053 \cdot 2 = 0,106$) (рис. 4.2). Згідно з експериментальними даними у молекулі водню, про що сказано вище, між'ядерна відстань дорівнює $0,074 \text{ нм}$. Це свідчить про те, що при утворенні ковалентного зв'язку відбувається перекривання електронних хмар атомів Гідрогену з утворенням молекулярної двоелектронної хмари, яка оточує два ядра. У молекулі водню у просторі між ядрами збільшується електронна густина порівняно з густиною електронних хмар ізолюваних атомів. Збільшення електронної густини зближує ядра, виникає зв'язок між атомами, виділяється енергія (рис. 4.2).

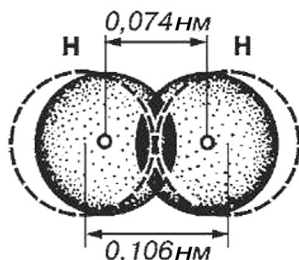


Рис. 4.2. Схема перекривання електронних хмар при утворенні молекули водню

Згідно з уявленнями Гайтлера і Лондона, хімічний зв'язок утворюється лише тоді, коли взаємодіють два атоми, які мають неспарені електрони.

При утворенні хімічного зв'язку кількість неспарених електронів часто збільшується при збудженні атома, яке найчастіше призводить до розпаду двоелектронної хмари на одноелектронні. Збудження вимагає затрати енергії, але вона повністю компенсується енергією, яка виділяється при утворенні зв'язку неспареними електронами.

Хімічний зв'язок, який утворюється внаслідок узагальнення електронів взаємодіючих атомів (утворення спільної електронної пари), називають ковалентним. Це двоелектронний і двоцентровий зв'язок (утримує два ядра). Участь кожного атома в утворенні загальної електронної пари рівнозначна у тому розумінні, що кожний атом віддає у загальне користування один електрон.

Сполуки з ковалентним зв'язком називають *гомеополярними*, або *атомними*.

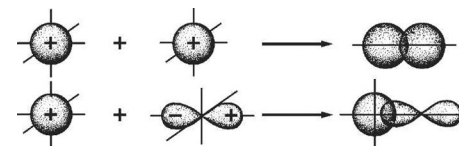
Для описання хімічного зв'язку в молекулах використовують два методи: *метод валентних зв'язків (ВЗ)* та *метод молекулярних орбіталей (МО)*.

Метод валентних зв'язків

Основні положення методу ВЗ були розроблені у 30-ті роки Полінгом і Слетером. Основу цього методу складають уявлення про те, що зв'язок між кожними двома атомами у молекулі здійснюється за допомогою однієї або кількох спільних електронних пар. Згідно з методом ВЗ хімічний зв'язок локалізований між двома атомами, тобто двоцентровий та двоелектронний.

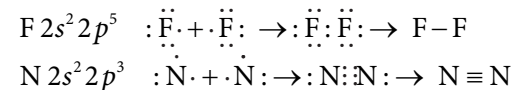
Комбінації таких двоелектронних, двоцентрових зв'язків, які відображають електронну структуру молекули, отримали назву

валентних схем. Для наочного зображення валентних схем прийнято валентні електрони, за допомогою яких здійснюється хімічний зв'язок, зображати крапками навколо символу атома елемента або за допомогою квантових комірок, валентних орбіталей. Загальну пару електронів, що утворює ковалентний зв'язок між атомами, у графічних формулах зображують рискою. Користуючись цими позначеннями, утворення молекул водню та гідрогенхлориду можна зобразити таким чином:



Аналогічно можна зобразити утворення будь-яких інших молекул.

Два атоми у молекулі можуть бути з'єднані за допомогою однієї, двох і трьох спільних електронних пар. Такі зв'язки називають відповідно *одинарним*, *подвійним* та *потрійним*. Утворення ковалентного зв'язку між атомами Фтору в молекулі F_2 та атомами Нітрогену в молекулі N_2 зображують схемами:



Із наведених схем видно, що зв'язок між атомами Фтору у молекулі фтору F_2 — одинарний, а в молекулі азоту N_2 — потрійний.

Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку

Механізм утворення хімічного зв'язку за рахунок узагальнення електронів та появи спільних електронних пар одержав назву *обмінного*. Поряд із обмінним механізмом існує донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку.

Двоцентровий двоелектронний зв'язок може утворитися за рахунок двоелектронної хмари однієї частинки А (донор) і вільної орбіталі іншої частинки В (акцептор):



Частинку, яка для утворення ковалентного зв'язку надає пару електронів, називають *донором*. Частинку з вільною орбітальною, яка приймає цю електронну пару, називають *акцептором*.

Механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок двоелектронної хмари однієї частинки та вільної орбіталі іншої називають донорно-акцепторним.

Валентність.

Валентні можливості елементів

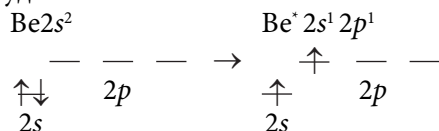
Валентність — це число ковалентних зв'язків, які утворює атом даного елемента в основному або збудженому стані як за обмінним, так і за донорно-акцепторним механізмом, або це кількість орбіталей валентного рівня, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку.

Наприклад, в основному та збудженому стані атом Гідрогену має один неспарений електрон, який може брати участь в утворенні ковалентного зв'язку. Валентність Гідрогену дорівнює одиниці.

У атома Гелію в нормальному стані немає неспарених електронів, його електронна конфігурація — $1s^2$. Для атома Гелію енергія збудження електрона велика, перехід електрона з $1s$ - на $2s$ -підрівень неможливий, тому валентність Гелію дорівнює нулю (Гелій не утворює хімічних зв'язків).

У елементів другого періоду валентними орбіталями є одна $2s$ - та три $2p$ -, отже ці елементи максимально можуть утворити чотири ковалентні зв'язки.

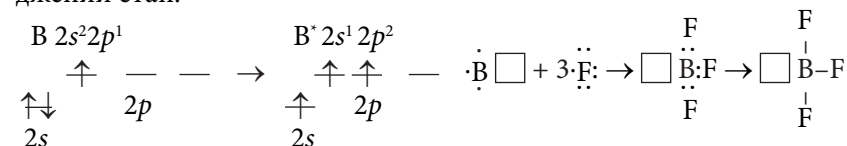
Атом Літію в основному стані має один неспарений електрон $2s^1$. Перехід $1s$ -електрона на $2p$ -орбіталь вимагає значної затрати енергії. Тому Літій утворює один зв'язок за обмінним механізмом. Для атома Берилію з електронною конфігурацією $2s^2$ необхідне і можливе збудження:



У збудженому стані в атома Берилію два неспарених електрони $2s^1 2p^1$, завдяки чому він може утворити два зв'язки за обмінним механізмом. У цьому випадку валентність Берилію дорівнює II. Завдяки двом вільним $2p$ -орбіталям Берилій може утворити ще два зв'язки за донорно-акцепторним механізмом, тому максимальна валентність Берилію дорівнює IV. Вона проявляється в його комплексних сполуках.

Атом Бору в нормальному стані має один неспарений електрон: $1s^2 2s^2 3p^1$, він повинен бути одновалентним. Однак для Бору

одновалентний стан нехарактерний. Оскільки в його атомі є близькі за енергією вільні $2p$ -орбіталі, цей атом може переходити у збуджений стан:

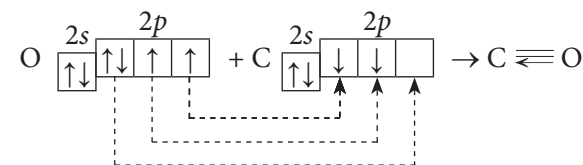


Відповідно до числа неспарених електронів атом Бору утворює три ковалентних зв'язки за обмінним механізмом, наприклад, з атомами Флуору.

У зовнішньому енергетичному рівні атом Бору має вільну p -орбіталь, тому молекула BF_3 (бор фторид) є електроннодефіцитною і виступає як акцептор електронної пари при утворенні іонів BF_4^- , BH_4^- тощо.

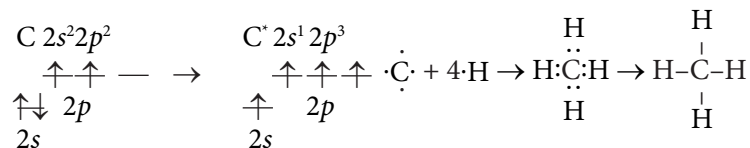


Атом Карбону в основному стані має два неспарені електрони $2s^2 2p^2$ та вільну орбіталь. Завдяки цьому він може утворити три ковалентних зв'язки: два за обмінним та один за донорно-акцепторним механізмом (потрійний зв'язок). Потрійний зв'язок існує між атомами Карбону та Оксигену при утворенні молекули карбон(II) оксиду CO. У атомів Карбону та Оксигену є по два неспарених електрони, тому між ними утворюються два зв'язки за рахунок спарювання $2p$ -електронів, третій — за донорно-акцепторним механізмом за рахунок вільної $2p$ -орбіталі Карбону та $2p$ -електронної пари атома Оксигену. Утворення молекули CO можна зобразити схемою:



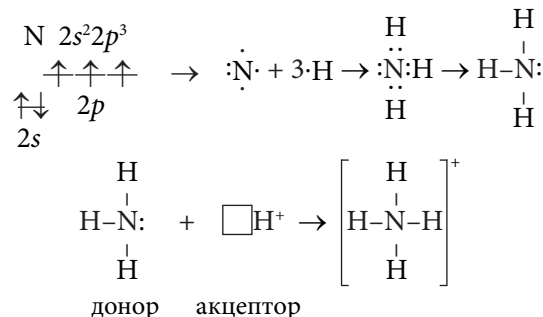
Завдяки потрійному зв'язку молекула CO дуже міцна ($E = 1071 \text{ кДж/моль}$).

У збудженому стані в атома Карбону утворюється чотири неспарених електрони $2s^1 2p^3$, тому що один $2s$ -електрон переходить на $2p$ -орбіталь.



Тому у збудженому стані атом Карбону може утворити чотири зв'язки, наприклад, з чотирма атомами Гідрогену, Флуору або Хлору.

Атом Нітрогену в основному стані має три неспарених електрони. Збуджений стан атома неможливий, тому він може утворювати три ковалентні зв'язки за обмінним механізмом:



Зі схеми видно, що молекула аміаку є електронодонорною і може брати участь в утворенні хімічного зв'язку з частинкою, яка у зовнішньому енергетичному рівні має вільну орбіталь. Незаповнену $1s$ -орбіталь має іон Гідрогену H^+ , який входить до складу кислот. Тому при взаємодії молекули NH_3 з іоном Гідрогену між ним виникає ковалентний зв'язок: неподілена пара електронів атома Нітрогену зміщується на вільну орбіталь іона H^+ , внаслідок чого утворюється катіон амонію. Отже, максимальна валентність Нітрогену дорівнює чотирьом.

Розглянуті приклади показують, що здатність атома утворювати ковалентні зв'язки зумовлена як одноелектронними, так і двоелектронними орбіталями або наявністю вільних орбіталей. Тому максимальна валентність елементів другого періоду може дорівнювати чотирьом. У елементів третього періоду в утворенні зв'язку беруть участь дев'ять орбіталей: одна $3s$ -, три $3p$ -, п'ять $3d$ -орбіталей, тому максимальна валентність елементів третього періоду може дорівнювати дев'яти. Необхідно зауважити, що максимальна валентність елементів третього періоду проявляється лише в окремих випадках. Наприклад, Алюміній має валентність шість у його аквакомплексі $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

Властивості ковалентного зв'язку

Згідно з методом ВЗ основними властивостями ковалентного зв'язку є *насичуваність*, *спрямованість*, *полярність* та *поляризованість*.

Насичуваність ковалентного зв'язку

Насичуваність — це здатність атомів утворювати обмежену кількість ковалентних зв'язків. Внаслідок насичуваності зв'язку молекули мають певний хімічний склад та існують у вигляді дискретних частинок з певною структурою (H_2 , H_2O , CH_4).

Теоретичне обґрунтування насичуваності зв'язку вперше було розглянуто Гайтлером і Лондоном. На основі квантово-механічних розрахунків вони довели неможливість взаємодії молекули водню з атомом Гідрогену. У системі $\text{H}_2 + \text{H}$ спин електрона третього атома Гідрогену буде співпадати зі спіном одного з електронів молекули водню. Тому між атомом H та молекулою H_2 будуть діяти лише сили відштовхування, перекривання електронних хмар не відбувається. Обґрунтуванням насичуваності ковалентного зв'язку є основні положення методу ВЗ, обмінний і донорно-акцепторний механізми його утворення.

Слід зазначити, що насичуваність характерна для ковалентного і водневого зв'язків.

Спрямованість ковалентного зв'язку

Спрямованість ковалентного зв'язку зумовлює просторову структуру молекул — геометрію молекул. Кількісною характеристикою спрямованості ковалентного зв'язку є валентні кути.

Утворення ковалентного зв'язку є наслідком перекривання електронних хмар взаємодіючих атомів. Оскільки електронні хмари мають різну форму, а p -, d - та f -орбіталі певним чином орієнтовані у просторі, то їх площа перекривання розміщується у певному напрямку по відношенню до ядер взаємодіючих атомів. Залежно від способу перекривання та симетрії електронної хмари, яка утворюється, розрізняють σ -, π - та δ -зв'язки (рис. 4.3).

σ -Зв'язки утворюються при перекриванні атомних орбіталей вздовж лінії, яка з'єднує ядра атомів. Внаслідок перекривання s -орбіталей двох електронів утворюється σ_{s-s} -ковалентний зв'язок, при взаємодії s - та p -електронних хмар σ_{s-p} -ковалентний зв'язок, взаємодія p -орбіталей утворює σ_{p-p} -ковалентний зв'язок. При перекриванні d -електронних хмар утворюється σ_{d-d} -ковалентний

зв'язок; σ_{s-s} -зв'язок не має напрямленості. Молекули з такими зв'язками мають лінійну форму з валентним кутом 180° (H_2 , Li_2 , N_2).

π -Зв'язки виникають при перекриванні електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку, при цьому утворюється дві ділянки перекривання, які розташовані з обох боків від лінії, що зв'язує центри атомів. Такий зв'язок виникає при взаємодії p - та d -електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку (рис. 4.3).

δ -Зв'язки утворюються перекриванням чотирьох лопатей d -електронних хмар, розміщених у паралельних площинах (рис. 4.3).

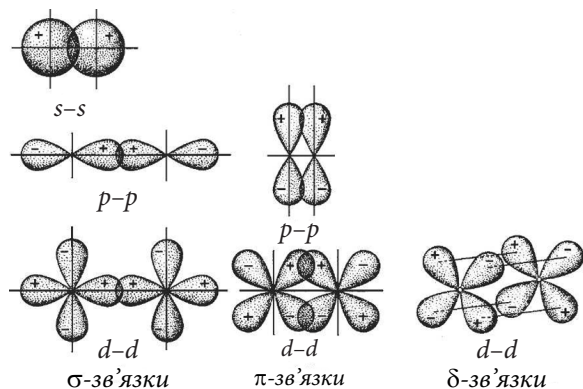


Рис. 4.3. Схема перекривання орбіталей при утворенні σ -, π - та δ -зв'язків

Теорія гібридизації

Найчастіше хімічні зв'язки утворюються електронами різних енергетичних станів атома. Наприклад, атом Карбону у збудженому стані має чотири неспарених електрони (один s -, три p -електрони). На основі такої конфігурації можна було б очікувати, що p -електрони атома Карбону утворюють три зв'язки, напрямлені під кутом 90° . Четвертий зв'язок, утворений s -електронами, має довільний напрямок, тому що форма s -орбіталі сферична.

Порівняно з s -орбіталлю p -орбіталі більш віддалені від ядра, тому мають більшу площу перекривання з орбіталями атомів, які утворюють зв'язок з Карбоном. Зв'язки, утворені p -електронами, повинні бути міцнішими. Експериментально встановлено, що всі чотири зв'язки атома Карбону є рівноцінними.

Пояснення цьому факту дає розроблена Дж. Слєтером і Л. Полінгом (1934) теорія гібридизації валентних орбіталей. Згідно з цією теорією хімічні зв'язки здійснюються внаслідок перекривання

змішаних, так званих *гібридних орбіталей*. Останні утворюються внаслідок змішування вихідних, близьких за енергією атомних орбіталей. При гібридизації початкова форма та енергія орбіталей змінюються, і утворюються орбіталі однакової форми та енергії. Наприклад, гібридна sp -орбіталь, яка виникає при змішуванні s - та p -орбіталей, асиметрична і сильно витягнута з одного боку від ядра (рис. 4.4). Отже, площа перекривання таких орбіталей буде більшою в порівнянні з перекриванням окремих (чистих) s - і p -орбіталей.

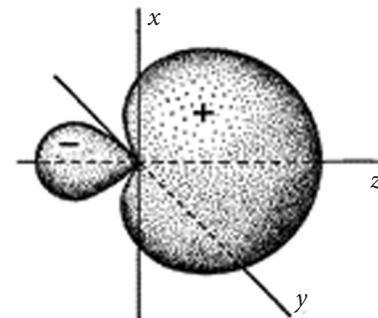


Рис. 4.4. Форма sp -гібридної орбіталі

Згідно з теорією гібридизації число гібридних орбіталей дорівнює числу вихідних атомних орбіталей.

Характер гібридизації атомних орбіталей та їх просторове розміщення зумовлюють просторову конфігурацію молекул і комплексних іонів.

Гібридизацію валентних орбіталей розглядають на прикладі утворення хімічного зв'язку в молекулах берилій хлориду, бор хлориду та метану.

sp -Гібридизація

Гібридизація однієї s - та однієї p -орбіталі відбувається в атома Берилію при утворенні молекули $BeCl_2$. Атом Берилію утворює хімічні зв'язки у збудженому стані, його електронна конфігурація $2s^1 2p^1$. Збуджений атом Берилію має два неспарених електрони (один s - і один p -електрон).

Гібридизація однієї s - та однієї p -орбіталі призводить до утворення двох sp -гібридних орбіталей, розміщених симетрично під кутом 180° . Зв'язки, які утворюються за участю електронів цих орбіталей, також розміщуються під кутом 180° . Молекула $BeCl_2$ має

лінійну форму: усі три атоми знаходяться на одній лінії, яка з'єднує центри атомів (рис. 4.5).

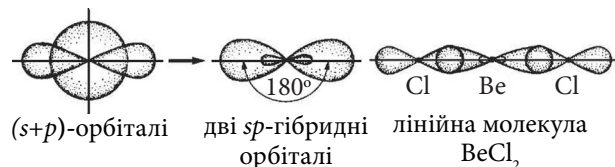


Рис. 4.5. sp -Гібридизація валентних орбіталей атома Берилію

sp -Гібридизація валентних орбіталей відбувається при утворенні галогенідів берилію, цинку, кадмію та ртуті.

sp^2 -Гібридизація

Крім розглянутого типу можливі й інші типи гібридизації атомних орбіталей і відповідні їм просторові структури молекул. Так, гібридизація однієї s - і двох p -орбіталей характерна для Бору в його сполуках. У збудженому стані атом Бору має три неспарених електрони — один s - і два p -електрони. Орбіталі цих електронів утворюють три sp^2 -гібридні орбіталі, розміщені в одній площині під кутом 120° (рис. 4.6). Під таким самим кутом розміщуються зв'язки, утворені за участю цих орбіталей. Внаслідок sp^2 -гібридизації орбіталей атома Бору молекули галогенідів бору, ортоборатна кислота, бор(III) метил мають форму плоского рівнобічного трикутника з атомом Бору в центрі (рис. 4.7).

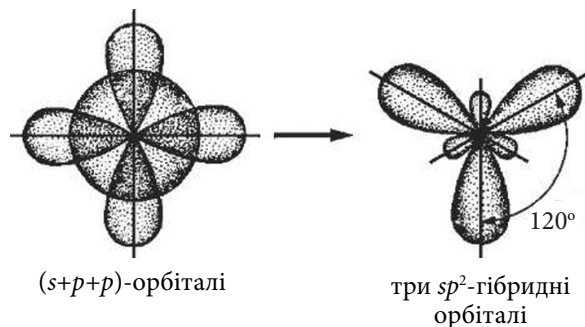


Рис. 4.6. sp^2 -Гібридизація валентних орбіталей атома Бору

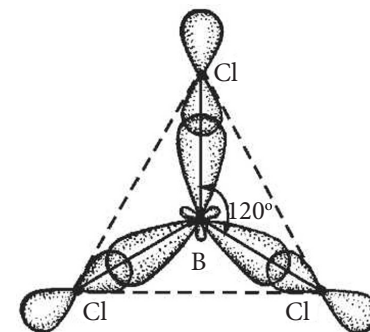


Рис. 4.7. Трикутна молекула BCl_3

sp^3 -Гібридизація

У атома Карбону гібридизації підлягають одна s - і три p -орбіталі, внаслідок чого утворюються чотири sp^3 -гібридні орбіталі.

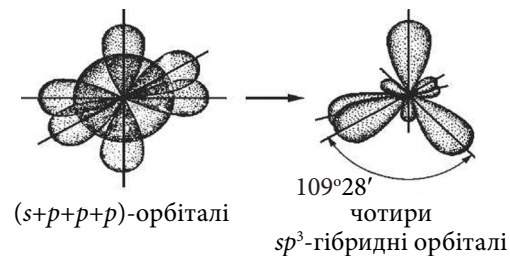


Рис. 4.8. sp^3 -Гібридизація валентних орбіталей атома Карбону

Чотири гібридні орбіталі атома Карбону розміщені під кутом $109^\circ 28'$ і напрямлені до вершин тетраедра, у центрі якого міститься атом Карбону. Перекриванням чотирьох гібридних орбіталей атома Карбону та s -орбіталей чотирьох атомів Гідрогену утворюється молекула метану з валентним кутом $109^\circ 28'$ (рис. 4.9).

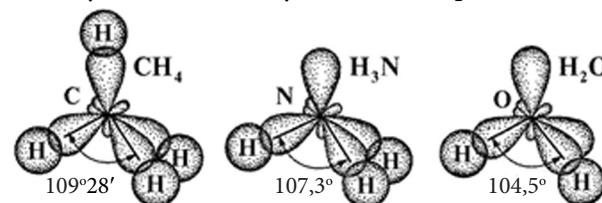


Рис. 4.9. Перекривання орбіталей у молекулах CH_4 , NH_3 , H_2O

sp^3 -Гібридизація атомних орбіталей пояснює рівноцінність чотирьох зв'язків атома Карбону в сполуках CH_4 , CF_4 , CCl_4 , $C(CH_3)_4$ та їх спрямованість під однаковим (тетраедричним) кутом.

sp^3 -Гібридизація атомних орбіталей характерна не лише для сполук Карбону. Внаслідок sp^3 -гібридизації орбіталей атомів Нітрогену, Бору, Силіцію та Германію тетраедричну структуру мають іони NH_4^+ , BH_4^- і BF_4^- , молекули гідридів і галогенідів силіцію та германію (SiH_4 , SiF_4 , $GeCl_4$ та ін).

У атомів елементів третього і наступних періодів в утворенні зв'язку можуть брати участь d -орбіталі. Найважливішими випадками гібридизації за їх участю є sp^3d -, sp^3d^2 -, d^2sp^3 - і dsp^2 -гібридизація, яка зумовлює відповідно тригональну, октаедричну і плоску квадратну структури молекул і комплексних іонів.

У наведених прикладах розглянуті молекули, які мають правильні геометричні форми з валентними кутами 180° , 120° , $109^\circ 28'$ і 90° . Доведено експериментально, що трапляються молекули і комплекси неправильної форми з іншими валентними кутами. Наприклад, валентні кути у молекулах NH_3 та H_2O дорівнюють $107,3^\circ$ та $104,5^\circ$, що не відповідає розміщенню p -орбіталей під кутом 90° . Близькість цих кутів до тетраедричного вказує на те, що при утворенні молекул NH_3 і H_2O , як і у випадку утворення молекули метану, відбувається sp^3 -гібридизація орбіталей атомів Нітрогену та Оксигену.

У атома Карбону в молекулі метану усі чотири sp^3 -гібридні орбіталі зайняті зв'язуючими електронними парами. Це зумовлює симетричне розміщення електронних хмар атома Карбону у просторі і розташування атомів Гідрогену у вершинах тетраедра.

У молекулі аміаку в атомі Нітрогену одна з чотирьох sp^3 -гібридних орбіталей, напрямлених до вершин тетраедра, містить незв'язуючу електронну пару. Внаслідок відштовхування незв'язуючої електронної пари орбіталей, які містять один електрон, валентний кут у молекулі аміаку менший за тетраедричний і складає $107,3^\circ$, а молекула аміаку має форму тригональної піраміди (рис. 4.9).

В атомі Оксигену в молекулі води незв'язуючими електронними парами зайняті вже дві sp^3 -гібридні орбіталі. Відштовхування двох незв'язуючих пар впливає більшою мірою, тому валентний кут у молекулі води дорівнює $104,5^\circ$ (рис. 4.9).

При гібридизації атомних орбіталей відбувається більше перекривання електронних хмар, завдяки чому утворюється міцніший зв'язок, а утворені молекули мають більшу енергію.

Кратність зв'язку

Згідно з методом ВЗ, кількість зв'язків між атомами в молекулі називають кратністю зв'язку.

Атоми у молекулах можуть бути водночас сполучені σ - і π -зв'язками. Прикладом є утворення зв'язків у молекулі азоту. Електронна конфігурація атома Нітрогену $1s^2 2s^2 2p^3$ показує, що кожний з двох атомів має три неспарених $2p$ -електрони, орбіталі яких напрямлені вздовж трьох осей — p_x , p_y , p_z .

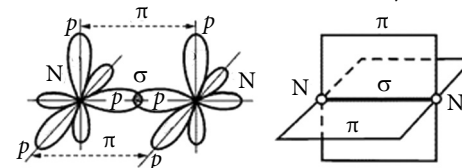


Рис. 4.10. Схема перекривання електронних хмар у молекулі азоту, σ - і π -зв'язки

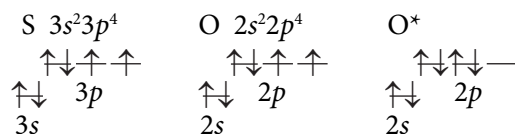
Припустимо, що два атоми Нітрогену наближаються один до одного у напрямку осі x . Тоді, при достатньому зближенні, дві $2p_x$ -орбіталі перекриваються, утворюючи електронну хмару, розміщену вздовж осі, що з'єднує ядра атомів (рис. 4.10). Утворений зв'язок є σ -зв'язком. Інші орбіталі атомів Нітрогену $2p_y$ та $2p_z$ утворюють дві ділянки перекривання, які розміщені з обох боків від лінії, що з'єднує ядра атомів. Зв'язки, які ними утворені, є π -зв'язками.

Таким чином, два атоми Нітрогену в молекулі N_2 сполучені трьома ковалентними зв'язками: одним σ - та двома π -зв'язками. Ці зв'язки не рівноцінні — σ -зв'язок відрізняється більшою міцністю, ніж π -зв'язок. Однак π -зв'язки роблять значний внесок у зміцнення молекули $N \equiv N$, про що свідчить величина енергії зв'язку, яка дорівнює 946 кДж/моль .

Нелокалізовані хімічні зв'язки

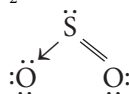
Розглянутий вище хімічний зв'язок, зумовлений утворенням спільної електронної пари, яка належить ядрам двох атомів, називають *локалізованим*. Більшість хімічних сполук містить нелокалізований (делокалізований) хімічний зв'язок, який об'єднує більше двох атомів. Такі зв'язки називають *багатоцентровими*.

Прикладом молекули з делокалізованими зв'язками є молекула SO_2 . В атома Сульфуру з електронною конфігурацією $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ два p -електрони неспарені.

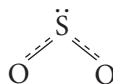


За рахунок цих електронів атом Сульфуру утворює два зв'язки з атомом Оксигену.

Внаслідок наявності в атома Сульфуру двох неподілених пар електронів він відіграє роль донора електронних пар, тобто утворює зв'язки за донорно-акцепторним механізмом. Акцептором електронної пари є атом Оксигену, який переходить у збуджений стан, внаслідок чого спарюються його $2p$ -електрони. Таким чином, валентна схема молекули SO_2 має вигляд:



Стрілкою показано зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом. Оскільки обидва атоми Оксигену у молекулі рівноцінні, розподіл електронів записують схемою:



Пунктирні лінії означають, що одна зі спільних електронних пар рівномірно розподілена між двома зв'язками і належить трьом атомам — атому Сульфуру та двом атомам Оксигену.

Існування нелокалізованих зв'язків ускладнює уявлення про валентність як про кількість двоцентрових зв'язків.

Полярність та поляризованість зв'язку

При утворенні молекул електронна хмара, яка здійснює зв'язок, по-різному розподіляється у полі ядер взаємодіючих атомів. В одних молекулах вона розташовується симетрично відносно ядер взаємодіючих атомів; такий зв'язок називають *ковалентним неполярним*. Неполярний ковалентний зв'язок утворюється при перекриванні однакових за формою s - s та p - p атомних орбіталей у гомоядерних молекулах. Частіше зв'язуюча електронна хмара зміщується до одного з атомів, що призводить до асиметрії у розподілі електронної хмари. Подібне спостерігається у тих випадках, коли електронегативність атомів, які утворюють зв'язок, різна. При цьому зв'язуюча електронна хмара зміщена до атома з більшою електронегативністю (табл. 3.3). Наприклад, у молекулі HCl

вона зміщена до Хлору, а у молекулі LiH — до Гідрогену. Внаслідок зміщення електронної хмари заряд ядра атома Гідрогену в молекулі HCl не компенсується негативним зарядом, а в атома Хлору електронна густина стає надлишковою. У молекулі LiH навпаки — надлишкова електронна густина знаходиться на атомі Гідрогену. Таке зміщення електронної густини у молекулі називають *поляризацією*, а хімічний зв'язок — *ковалентним полярним*. У молекулі HCl атом Гідрогену поляризований позитивно, атом Хлору — негативно; на атомі Гідрогену виникає частковий позитивний заряд, на атомі Хлору — частковий негативний. Цей заряд називають *ефективним зарядом* і позначають літерою δ . Ефективний заряд визначають експериментально. Так, у молекулі HCl на атомі Гідрогену δ_{H} дорівнює $+0,18$, а на атомі Хлору $\delta_{\text{Cl}} = -0,18$ абсолютного заряду електрона. На основі ефективних зарядів можна сказати, що зв'язок у молекулі HCl ковалентний полярний, але на 18 % має іонний характер, тобто зв'язок полярний ковалентний.

Слід зазначити, що зв'язуюча електронна хмара зміщується до більш електронегативного атома тим сильніше, чим більша різниця відносних електронегативностей атомів, які утворюють зв'язок. Останнє ілюструється значеннями ефективних зарядів на атомі Оксигену в оксидах елементів третього періоду.

Оксид	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Ефективний заряд, δ	-0,81	-0,42	-0,31	-0,23	-0,13	-0,06	-0,02

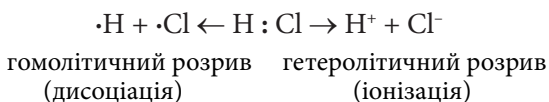
На основі значень ефективного заряду Оксигену можна зробити висновок, що в хлор(VII) оксиді він зовсім малий і зв'язок $\text{Cl} - \text{O}$ близький до неполярного. У молекулі натрій оксиду він наближається до -1 , що вказує на іонний характер зв'язку $\text{Na} - \text{O}$. Зменшення різниці електронегативностей елементів, які утворюють сполуку, відповідає зменшенню полярності зв'язку.

За ступенем зміщення зв'язуючої електронної хмари зв'язок може бути неполярним, полярним та іонним. Неполярний та іонний зв'язки — крайні випадки полярного зв'язку. Полярність зв'язку можна визначити за значенням відносної електронегативності взаємодіючих атомів. Якщо абсолютне значення різниці електронегативностей $\Delta\chi$ дорівнює $0-0,4$, то такий ковалентний зв'язок неполярний; якщо $\Delta\chi$ дорівнює $0,5-1,9$ — зв'язок ковалентний полярний; якщо різниця електронегативності $\Delta\chi > 1,9$ — зв'язок іонний.

Для характеристики реакційної здатності молекул важливо знати не лише вихідний розподіл електронної густини, але й можливість її поляризації, тобто здатність перетворюватися на полярну або більш полярну. Останнє є результатом дії на молекулу зовнішнього електричного поля. Оскільки кожний атом або молекула має електричне поле, то сполуки здатні поляризуватися при дії на молекулу інших полярних молекул.

Внаслідок поляризації може відбуватися розрив зв'язку з переходом зв'язуючої електронної пари до одного з атомів і утворенням позитивного та негативного іонів. Такий розрив зв'язку називають *гетеролітичним*.

Зв'язок може руйнуватися при розпаді молекул з утворенням атомів та радикалів. У цьому випадку руйнується зв'язуюча електронна пара. Такий розрив зв'язку називають *гомолітичним*. Відповідно розрізняють процес дисоціації та процес іонізації. Перший спостерігається при термічному розпаді молекули на атоми, другий — у розчинах, при розпаді на іони під дією полярних молекул води.



Ступінь (стан) окиснення елементів

Користуючись значенням відносної електронегативності елементів, можна кількісно оцінити стан атома у сполуці у вигляді так званого *ступеня окиснення*. Під *ступенем окиснення* розуміють *електричний заряд атома у сполуці, який обчислюють із припущення, що сполука складається з іонів*. Іншими словами, ступінь окиснення — умовний заряд, який мав би атом при повному переході електронних пар, що утворюють зв'язок, до більш електронегативного атома.

Для більшості елементів ступінь окиснення в їх сполуках перемінний. Елементи мають позитивні та негативні ступені окиснення. Значення позитивного ступеня окиснення відповідає числу відтягнутих від атома електронів, а значення негативного — числу притягнутих атомом електронів. Наприклад, у молекулі LiH Літій та Гідроген зв'язані однією спільною електронною парою, зміщеною до більш електронегативного Гідрогену: Літій і Гідроген одновалентні. Ступінь окиснення Літію +1, а більший — електронегативного Гідрогену –1. У молекулі HCl навпаки, Гідроген є менш

електронегативним елементом: ступінь окиснення Гідрогену +1, Хлору –1.

Ступінь окиснення позначають цифрою зі знаком «+» або «–». Знак заряду записують перед цифрою.

Для обчислення ступеня окиснення елементів користуються такими положеннями:

1. Ступінь окиснення елемента в його простій речовині дорівнює нулю: Zn^0 , Ca^0 , H_2^0 , Cl_2^0 .

2. Сталий ступінь окиснення у сполуках мають лужні метали +1, лужноземельні +2, Флуор –1, Бор та Алюміній +3.

3. Для Гідрогену у більшості сполук характерний ступінь окиснення +1, але в гідридах металів, наприклад, NaNH_2 , CaH_2 , він дорівнює –1.

4. Ступінь окиснення Оксигену у більшості сполук дорівнює –2, але в пероксидах H_2O_2 , Na_2O_2 він дорівнює –1, в оксиді фториді OF_2 +2.

5. Максимальний позитивний ступінь окиснення елемента, як правило, дорівнює номеру групи, в якій знаходиться елемент у Періодичній системі.

6. Максимальний негативний ступінь окиснення елемента дорівнює різниці між номером групи, в якій знаходиться елемент у Періодичній системі, та цифрою вісім.

Наприклад, Сульфур знаходиться у шостій, а Хлор — у сьомій групах Періодичної системи, отже, їх максимальні позитивні ступені окиснення в сполуках дорівнюють відповідно +6 і +7. Негативні ступені окиснення цих елементів дорівнюють різниці ($6 - 8 = -2$) для Сульфору і ($7 - 8 = -1$) для Хлору.

7. Для елементів зі змінним ступенем окиснення його значення обчислюють на основі формули сполуки, враховуючи, що сума ступенів окиснення всіх атомів у молекулі дорівнює нулю, а в іоні — заряду іона.

Ступінь окиснення та валентність елемента у більшості випадків не співпадають. Так, у неполярних молекулах H_2 та N_2 ступені окиснення Гідрогену і Нітрогену дорівнюють нулю, а валентності відповідають I та III:



Невідповідність між ступенем окиснення і валентністю спостерігається також у полімерних молекулах.

У більшості випадків ступінь окиснення не відображає ступеня поляризації атомів у молекулах. Так, у молекулах HCl та NaCl

ступінь окиснення Хлору дорівнює -1 , тоді як його ефективний заряд у HCl дорівнює $-0,18$, а в NaCl — близький до -1 .

Типи ковалентних молекул

Залежно від характеру розподілу електронної густини, молекули можуть бути полярними та неполярними. У полярних молекулах центри тяжіння позитивних і негативних зарядів не співпадають. При утворенні хімічного зв'язку між атомами з різною електронегативністю електронні хмари зміщуються до атомів з більшою електронегативністю, внаслідок чого молекули приймають характер електричних диполів. *Диполь — це система, яка складається з двох рівних за величиною та протилежних за знаком зарядів.* Молекули такого типу називають полярними. Полярність зв'язку, як і полярність молекул, кількісно оцінюють величиною електричного моменту диполя μ , який є добутком абсолютного значення заряду електрона q на відстань між центрами позитивного та негативного зарядів у молекулі ℓ :

$$\mu = q \cdot \ell.$$

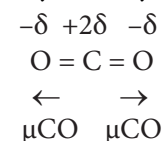
Довжина диполя ℓ приймає значення, близькі до діаметра атома 10^{-10} м, а заряд q вважають рівним заряду електрона $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Електричний момент диполя таким чином має розмірність Кл · м. Його інколи виражають у дебаях і позначають D . $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Електричні моменти диполів деяких молекул наведені у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Електричні моменти диполів деяких молекул

Молекула	$\mu, 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м	Молекула	$\mu, 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м
H_2	0	SO_2	0,53
O_2	0	H_2O	0,610
N_2	0	NH_3	0,494
Cl_2	0	CO_2	0
HF	0,640	CH_4	0
HCl	0,347	CCl_4	0
HBr	0,263	H_2S	0,340
HI	0,127	BeCl_2	0

У багатоатомній молекулі електричний момент диполя дорівнює сумі дипольних моментів усіх зв'язків і незв'язуючих електронних хмар (дипольний момент є вектором, напрямленим від позитивного до негативного полюса). Сумарний електричний момент диполя залежить від геометричної форми молекули. Так, молекула типу AB_2 неполярна, якщо має лінійну будову. При такій конфігурації два електричні моменти зв'язку напрямлені у протилежний бік і компенсують один одного незалежно від їх значень. Наприклад, молекула CO_2 має симетричну лінійну будову:

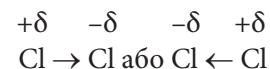


Зв'язки $\text{C} = \text{O}$ у цій молекулі мають полярний характер, але, внаслідок взаємної компенсації їх електричних моментів диполя, молекула в цілому неполярна. Навпаки, у молекулі SO_2 , яка має кутову будову, дипольний момент дорівнює $0,53$ Кл · м. Полярною також є молекула води, в якій зв'язки $\text{O} - \text{H}$ напрямлені під кутом $104,5^\circ$ (табл. 4.1).

Молекули AB_3 неполярні, якщо три атоми B розташовані у вершинах трикутника з атомом A у центрі. При цьому центр тяжіння зарядів атома B також повинен знаходитися у центрі (BF_3 , BCl_3 тощо). У молекул з пірамідальною структурою, як, наприклад, у молекулі аміаку, електричний момент диполя більший за нуль (табл. 4.1).

Неполярними є всі симетричні тетраедричні та октаедричні молекули (CH_4 , CF_4 , SF_6).

Молекула є динамічною системою, в якій постійно рухаються електрони та відбувається коливання ядер. Тому розподіл зарядів у ній не може бути постійним. Так, молекула Cl_2 є неполярною (табл. 4.1). Однак кожної миті в ній відбувається тимчасове зміщення зарядів до одного з атомів:



з утворенням миттєвих мікродиполів. Середній розподіл зарядів відповідає нульовому значенню моменту диполя. Аналогічно і для полярних молекул: значення моменту диполя в певну мить часу трохи більше або менше за його середнє значення.

Прийнято моменти диполя молекул, на які не впливають електростатичні поля інших молекул або іонів, називати *постійним*

моментом диполя. Під дією зовнішнього електричного поля центри тяжіння зарядів можуть віддалятися один від одного, тобто неполярна молекула стає полярною, малополярна — більш полярною.

Під дією зовнішнього електричного поля у молекулах індукуються диполі, який називають *наведеним* або *індукованим*. Індуковані диполі існують лише під дією зовнішнього електричного поля. неполярні молекули мають лише індукований момент диполя. Для полярних молекул суму постійного та індукованого моментів диполя називають *результуючим моментом диполя*. Полярністю і поляризованістю молекул зумовлена міжмолекулярна взаємодія.

Метод молекулярних орбіталей

Метод валентних зв'язків дає теоретичне обґрунтування найважливішим властивостям ковалентного зв'язку, пояснює здатність атомів утворювати певну їх кількість, за його допомогою можна визначити просторову будову та властивості молекул простих речовин і хімічних сполук. Однак у теорії валентного зв'язку є питання, які не може пояснити метод ВЗ.

Метод не пояснює механізм утворення зв'язків за допомогою одного електрона. Згідно з методом валентних зв'язків, кожен два атоми у молекулі утримуються однією або кількома електронними парами. Однак у ряді молекул в утворенні хімічного зв'язку беруть участь не електронні пари, а окремі електрони, як у випадку молекулярного іона водню H_2^+ . Ця частинка складається з двох протонів та одного електрона. Відстань між ядрами в ній дорівнює 0,106 нм, а енергія дисоціації частинки на атом Н і протон H^+ дорівнює 255,7 кДж. Ці дані підтверджують достатню міцність іона H_2^+ .

Крім іона H_2^+ , неспарені електрони існують в інших багатоатомних частинках. Насамперед це вільні радикали, наприклад, $CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$, $C_6H_5\cdot$ та інші, а також молекули, які містять непарну кількість електронів NO , NO_2 , ClO_2 .

Метод приводить до неправильних висновків про електронну будову молекули кисню та її властивості. Атом Оксигену має два неспарені електрони, тому два атоми Оксигену, згідно з методом ВЗ, сполучаються у молекулу кисню O_2 двома парами електронів. Згідно з таким описанням у молекулі O_2 відсутні неспарені електрони.

Дійсно, високий показник енергії зв'язку для молекули кисню ($E = 498$ кДж/моль) вказує на наявність подвійного зв'язку. Але вивчення магнітних властивостей кисню у рідкому та твердому

агрегатному стані показало, що він втягується магнітним полем. Тобто кисень — *парамагнітна* речовина, що вказує на наявність у його молекулі неспарених електронів, які зумовлюють появу постійного магнітного моменту.

Якщо в молекулі відсутні неспарені електрони, то вона *діамагнітна* — виштовхується з магнітного поля.

Метод ВЗ не лише не пояснює ролі неспарених електронів при утворенні хімічного зв'язку, але на його основі не можна виявити, чому відрив електрона від молекули призводить до зміцнення в ній хімічного зв'язку. Так, для молекул кисню O_2 і фтору F_2 енергія зв'язку дорівнює відповідно 498 і 159 кДж/моль, а в їх молекулярних іонах O_2^+ і F_2^+ відповідно — 664 та 318 кДж/моль.

Обґрунтування цим фактам дає *метод молекулярних орбіталей* (метод МО), запропонований у 30-ті роки Маллікеном і Хундом.

Згідно з методом МО, молекулу або комплекс розглядають як єдине ціле, як сукупність ядер та електронів, в яких даний електрон рухається в полі всіх інших електронів та ядер. У молекулі всі електрони є спільними, тобто відбувається узагальнення всіх електронів. Кожний електрон у молекулі знаходиться на певній молекулярній орбіталі, яка описується відповідною хвильовою функцією і характеризується відповідною енергією та формою.

Молекулярні орбіталі значно складніші, ніж атомні. Є декілька способів визначення форми та енергії молекулярних орбіталей на основі відомих атомних орбіталей. Найпоширенішим є спосіб знаходження молекулярних орбіталей як лінійної комбінації (додавання та віднімання) вихідних атомних орбіталей. Такий варіант називають *методом лінійної комбінації атомних орбіталей* і скорочено позначають МО ЛКАО.

З позиції квантової механіки стан електронів в атомі описується як сукупність атомних електронних орбіталей: кожна орбіталь характеризується певним набором квантових чисел (n , ℓ , m). У методі МО стан електронів у молекулі описується як сукупність молекулярних електронних орбіталей. Кожній МО відповідає певний набір молекулярних квантових чисел. Позначення атомних та молекулярних орбіталей аналогічні.

АО	s,	p,	d,	f,
МО	σ ,	π ,	δ ,	ϕ

При заповненні електронами молекулярних орбіталей дотримуються принципів і правил, якими користуються при заповненні

АО: принципом найменшої енергії, принципом Паулі та правилом Хунда. Таким чином, суть теорії молекулярних орбіталей полягає в тому, щоб поширити квантово-механічні закономірності, які встановлені для атомів, на молекули.

Згідно з методом молекулярних орбіталей, валентними можуть бути не тільки орбіталі з неспареними електронами, але й орбіталі зовнішнього електронного рівня, на яких містяться спарені електрони (ns^2 , ns^2np^6).

Оскільки на молекулярній орбіталі можуть знаходитися як два, так і один електрон, метод МО дає можливість оцінити роль неспарених електронів в утворенні хімічного зв'язку.

Для того, щоб атомні орбіталі могли утворити молекулярні, вони повинні мати близьку енергію, перекриватися значною мірою, мати однакову симетрію відносно лінії зв'язку в молекулі.

При лінійній комбінації з числа N атомних орбіталей утворюється число N молекулярних орбіталей. Якщо взаємодіють атоми A та B з утворенням двоатомної молекули AB , то їх орбіталі можна охарактеризувати хвильовими функціями Ψ_A , Ψ_B , Ψ_{AB} . Лінійні комбінації атомних орбіталей з однаковими знаками хвильових функцій представляють двома способами:

$$\Psi_{+AB} = C_1\Psi_A + C_2\Psi_B, \quad \Psi_{-AB} = C_3\Psi_A - C_4\Psi_B,$$

тобто додаванням та відніманням атомних хвильових функцій. Коefіцієнти C_1 , C_2 , C_3 і C_4 вказують на часткову участь відповідних атомних орбіталей у формуванні молекулярних орбіталей.

Зв'язуючі та розпушуючі молекулярні орбіталі

При додаванні атомних хвильових функцій Ψ_A та Ψ_B , з однаковими знаками квадрат хвильової функції, яка відповідає МО, зростає на величину $2C_1\Psi_A C_2\Psi_B$.

$$\Psi_{+AB}^2 = (C_1\Psi_A + C_2\Psi_B)^2 = C_1^2\Psi_A^2 + C_2^2\Psi_B^2 + 2C_1\Psi_A C_2\Psi_B.$$

Це свідчить про те, що у просторі між ядрами з'являється ділянка підвищеної електронної густини, яка стягує ядра та зумовлює появу хімічного зв'язку. Так, при перекриванні $1s$ -електронних хмар утворюється МО, яка має меншу енергію, ніж $1s$ -атомна орбіталь (рис. 4.11). Таку МО називають *зв'язуючою двоцентровою орбіталлю* $\sigma^{зв}1s$; а електрони, які на ній знаходяться, — *зв'язуючими електронами*.

При відніманні хвильових функцій Ψ_A та Ψ_B квадрат хвильової функції, яка відповідає МО, зменшується на величину $2C_3\Psi_A C_4\Psi_B$, що зумовлює відштовхування атомів.

$$\Psi_{-AB}^2 = (C_3\Psi_A - C_4\Psi_B)^2 = C_3^2\Psi_A^2 + C_4^2\Psi_B^2 - 2C_3\Psi_A C_4\Psi_B.$$

Енергія електрона на МО в цьому випадку вища за енергію електрона в ізолюваному атомі на АО (рис. 4.11). При цьому утворюється *розпушуюча двоцентрова молекулярна орбіталь* $\sigma^{розп}1s$, а електрони, що перебувають на ній, називають *розпушуючими електронами*. Отже, комбінація двоатомних орбіталей приводить до утворення двох МО — зв'язуючої та розпушуючої.

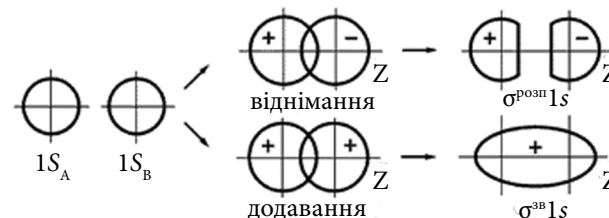


Рис. 4.11. Схема утворення зв'язуючої та розпушуючої молекулярних σ_x -орбіталей

Утворення молекулярних орбіталей з атомних найчастіше зображають у формі енергетичних діаграм, в яких по вертикалі відкладають значення енергії E . Ліворуч і праворуч на діаграмі вказані енергетичні рівні атомних орбіталей, у середині — енергетичні рівні молекулярних орбіталей (рис. 4.12).

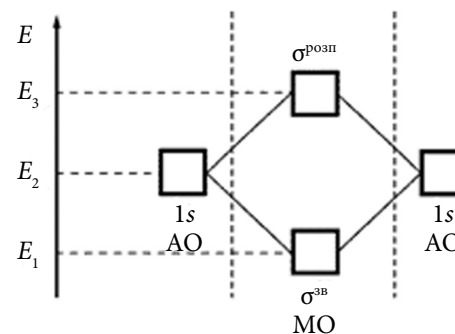


Рис. 4.12. Енергетична діаграма рівнів $1s$ -атомних і σ_s -орбіталей двоатомної молекули

Зв'язуюча молекулярна орбіталь характеризується підвищеною електронною густиною у просторі між ядрами, тому така орбіталь

енергетично більш вигідна, ніж атомні орбіталі. На розпушуючій орбіталі електронна густина концентрується за ядрами; така орбіталь менш вигідна, ніж вихідні атомні орбіталі. Рівень енергії зв'язуючої молекулярної орбіталі на схемі знаходиться нижче рівня вихідних атомних орбіталей. У випадку розпушуючих орбіталей їх енергетичне положення на схемі вище вихідних атомних орбіталей.

У методі МО, замість кратності зв'язку, число зв'язків між атомами визначають порядком зв'язку і позначають n . Порядок зв'язку дорівнює половині різниці числа електронів на зв'язуючих $N_{\text{зв}}$ та розпушуючих $N_{\text{розп}}$ МО:

$$n = \frac{N_{\text{зв}} - N_{\text{розп}}}{2}.$$

У випадку, коли $N_{\text{зв}} = N_{\text{розп}}$, $n = 0$ і молекула не утворюється. Зі зростанням n в однотипних молекулах енергія зв'язку зростає.

Двоатомні гомоядерні молекули елементів 1 і 2 періодів

Елементи першого періоду містять лише $1s$ -електронні хмари, при перекриванні яких утворюються σ -зв'язки. З двох атомних $1s$ -орбіталей утворюються дві молекулярні орбіталі: $\sigma^{\text{зв}}1s$ і $\sigma^{\text{розп}}1s$ ($\sigma^{\text{розп}}1s$ скорочено позначають σ^*1s). Енергія МО $\sigma^{\text{зв}}1s$ нижча, а σ^*1s вища, ніж енергія $1s$ АО (рис. 4.12).

Заповнення молекулярних орбіталей електронами відбувається у міру збільшення енергії орбіталей відповідно до принципу Паулі та правила Хунда.

У молекулі H_2 на молекулярних орбіталях знаходяться два електрони $2\text{H}[1s^1] = \text{H}_2[(\sigma^{\text{зв}}1s)^2]$.

Перехід $1s$ -електронів на $\sigma^{\text{зв}}1s$ -орбіталь відповідає виділенню енергії ($E = 436$ кДж/моль). Порядок зв'язку в молекулі H_2 дорівнює 1 (рис. 4.13).

Молекулярний іон водню H_2^+ складається з двох протонів і одного електрона. Природно, що єдиний електрон цього іона повинен займати найбільш енергетично вигідну орбіталь $\sigma^{\text{зв}}1s$. При цьому утворюється стійка сполука, яка має парамагнітні властивості, порядок зв'язку дорівнює 0,5.

У молекулі He_2 на молекулярних орбіталях знаходяться чотири електрони, два з яких займають зв'язуючу МО, а два — розпушуючу МО:

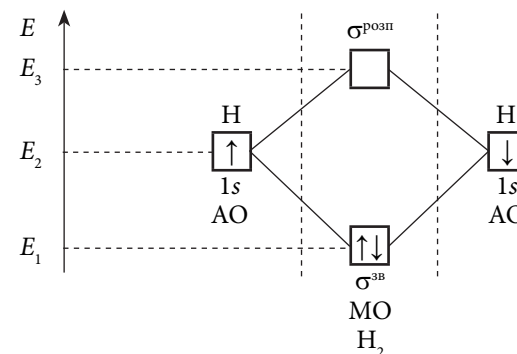
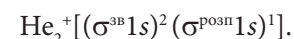


Рис. 4.13. Енергетична схема утворення молекули водню

Утворення молекули He_2 не супроводжується виділенням енергії. Порядок зв'язку в системі двох атомів Гелію дорівнює 0, тобто молекула He_2 не існує. Гелій у природі існує у вигляді атомів.

У молекулярному дигелій-іоні He_2^+ три електрони, два з яких заселяють зв'язуючу, третій — розпушуючу МО:



Порядок зв'язку в цьому іоні, так само як і у молекулярному іоні водню, дорівнює 0,5.

За характером розподілу електронів на молекулярних орбіталях можна оцінити енергію, довжину і порядок зв'язку. При цьому необхідно пам'ятати, що знаходження електрона на зв'язуючій орбіталі означає, що електронна густина концентрується між ядрами, що зумовлює скорочення між'ядерної відстані та зміцнення молекули. Знаходження електрона на розпушуючій орбіталі означає, що електронна густина концентрується за ядрами. У цьому випадку енергія зв'язування зменшується, а між'ядерна відстань зростає, як показано нижче.

Молекулярні орбіталі	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
$\sigma^{\text{розп}}1s$	—	—	↑	↑↓
$\sigma^{\text{зв}}1s$	↑	↑↓	↑↓	↑↓
Енергія дисоціації, кДж/моль	255,7	436	230	—
Між'ядерна відстань, ℓ , нм	0,106	0,074	0,108	—
Порядок зв'язку	0,5	1	0,5	0

У елементів другого періоду, крім $1s$ -орбіталей, в утворенні МО беруть участь $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - і $2p_z$ -орбіталі (частка участі $1s$ -орбіталей дуже незначна, тому її не враховують).

Комбінація $2s$ -атомних орбіталей відповідає утворенню двох молекулярних орбіталей: $\sigma^{3b}2s$ і σ^*2s . При перекриванні шести $2p$ -орбіталей двох атомів утворюються такі МО: $\sigma^{3b}2p_x$ і σ^*2p_x , якщо за лінію зв'язку вважати вісь x . Осі y та z перпендикулярні до осі x , тому перекривання електронних хмар уздовж цих осей призводить до утворення π -зв'язків. По осі y утворюються $\pi^{3b}2p_y$ і π^*2p_y , а по осі z відповідно $\pi^{3b}2p_z$ і π^*2p_z . Для скорочення ці МО на схемі позначають: σ^{3b}_x , $\sigma^{розп}_x$, π^{3b}_y , $\pi^{розп}_y$, π^{3b}_z , $\pi^{розп}_z$. Таким чином, з шести вихідних $2p$ -орбіталей утворюється шість МО — три зв'язуючих та три розпушуючих (рис. 4.14).

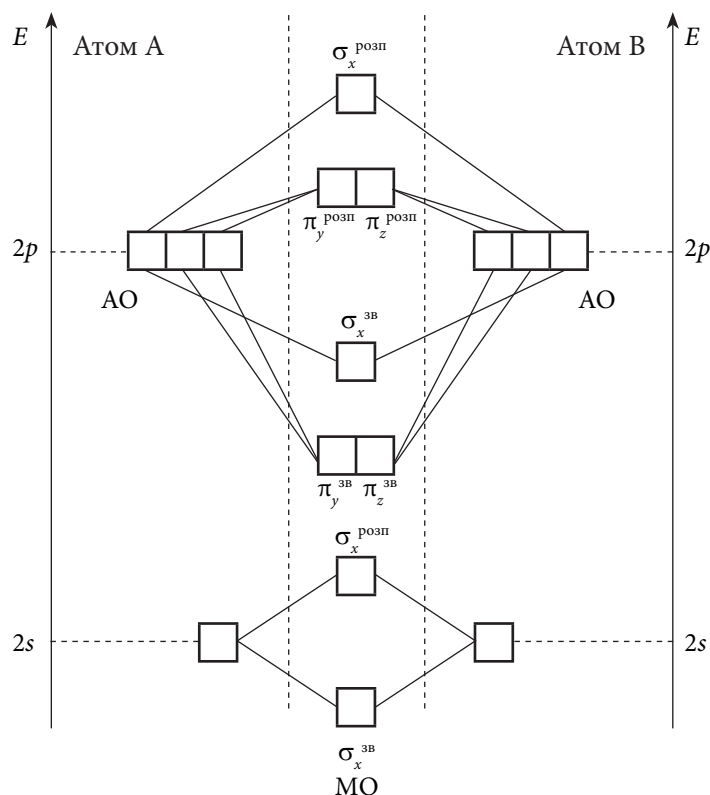


Рис. 4.14. Енергетична схема утворення двоатомних гомоядерних молекул елементів другого періоду

s -Електрони двох атомів Літію займають $\sigma^{3b}2s$ -молекулярну орбіталь (рис. 4.15). Порядок зв'язку в молекулі дорівнює 1.

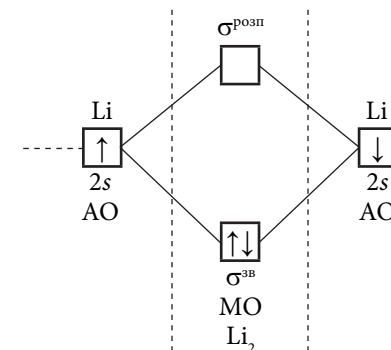


Рис. 4.15. Енергетична схема утворення молекули Li_2

Для молекул B_2 , C_2 та N_2 значення енергії електронів на орбіталях σ^*2s і $\sigma^{3b}2p_x$ досить близькі, тому відбувається їх взаємне відштовхування. Це призводить до збільшення енергії $\sigma^{3b}2p_x$ молекулярної орбіталі, тому у даних молекулах спочатку заповнюються $\pi^{3b}2p_y$ і $\pi^{3b}2p_z$, потім $\sigma^{3b}2p_x$ МО. Підтвердженням цьому є парамагнітні властивості молекули B_2 , яка містить два неспарених електрони на двох π^{3b} МО (парамагнітна).

Для молекул O_2 , F_2 (Ne_2) відбувається заповнення електронів за звичайним порядком: $\sigma^{3b}2p_x$, а потім π^{3b} .

Молекула кисню містить два неспарених електрони, тому вона має парамагнітні властивості, порядок зв'язку дорівнює 2 (рис. 4.16).

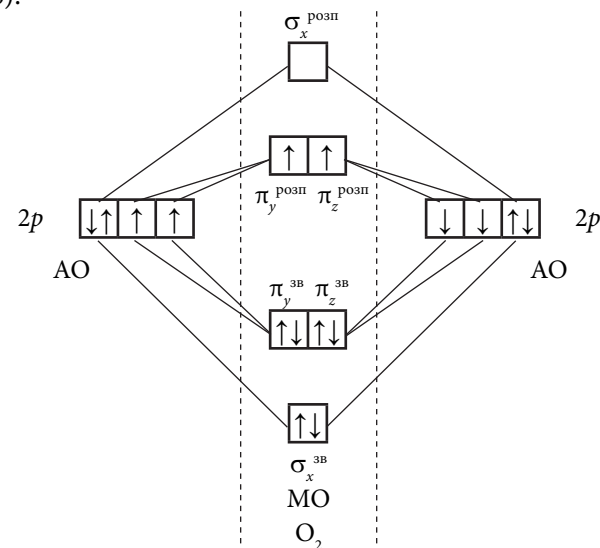


Рис. 4.16. Енергетична схема утворення молекули O_2

Гіпотетичні молекули Be_2 та Ne_2 містять однакове число зв'язуючих і розпушуючих електронів. Порядок зв'язку в них дорівнює нулю. Такі молекули існувати не можуть.

Відомості про енергію, довжину та порядок зв'язку деяких го-моядерних молекул елементів другого періоду наведені нижче.

Молекулярні орбіталі	B_2	C_2	N_2	N_2^+
$\sigma_x^{\text{розп}}$	—	—	—	—
$\pi_y^{\text{розп}} \pi_z^{\text{розп}}$	--	--	--	--
$\sigma_x^{\text{зв}}$	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
$\pi_y^{\text{зв}} \pi_z^{\text{зв}}$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{розп}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{зв}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок зв'язку	1	2	3	2,5
Між'ядерна відстань, нм	0,159	0,131	0,110	0,112
Енергія дисоціації, кДж/моль	288,4	627	940	823
Молекулярні орбіталі	O_2^+	O_2	F_2	(Ne_2)
$\sigma_x^{\text{розп}}$	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_y^{\text{розп}} \pi_z^{\text{розп}}$	— $\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\pi_y^{\text{зв}} \pi_z^{\text{зв}}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma_x^{\text{зв}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{розп}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{зв}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок зв'язку	2,5	2	1	0
Між'ядерна відстань, нм	0,112	0,121	0,142	—
Енергія дисоціації, кДж/моль	624	494	159	—

Зі схем видно, що у ряді $\text{B}_2 - \text{C}_2 - \text{N}_2$ у міру заповнення зв'язуючих молекулярних орбіталей зменшується між'ядерна відстань і збільшується енергія дисоціації молекул. У ряді $\text{N}_2 - \text{O}_2 - \text{F}_2$ за мірою заповнення розпушуючих орбіталей між'ядерна відстань зростає, а енергія дисоціації молекул зменшується. Молекули Ne_2 не існує, тому що для неї число зв'язуючих і розпушуючих електронів однакове. Аналогічно можна пояснити той факт, що молекули інших інертних газів одноатомні.

Вилучення електрона з розпушуючої орбіталі призводить до зростання енергії дисоціації та зменшення між'ядерної відстані. Про це свідчить зростання енергії зв'язку в іонах O_2^+ та F_2^+ порівняно з їх молекулами.

Вилучення електронів зі зв'язуючої молекулярної орбіталі призводить до зменшення енергії дисоціації та зростання між'ядерної відстані, про що свідчить порівняння даних для N_2 та N_2^+ .

Таким чином, метод молекулярних орбіталей має низку переваг відносно методу ВЗ.

1. Метод МО дозволяє визначити стан кожного електрона в молекулі, описати електронну структуру молекули подібно тому, як описується електронна структура атома.

2. За допомогою цього методу можна пояснити та передбачити стійкість будь-якої системи ядер та електронів.

3. У межах методу МО пояснюються і передбачаються магнітні властивості молекул та комплексів.

На сьогодні теорія молекулярних орбіталей є основою в теорії хімічного зв'язку та теоретичній хімії.

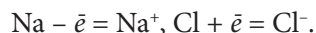
Іонний зв'язок

Хімічний зв'язок може бути зумовлений електростатичним притягінням протилежно заряджених іонів. Цей вид хімічного зв'язку називають *іонним*.

Здатність атомів утворювати прості іони визначається величинами їх енергії іонізації та спорідненості до електрона. Так, іони з позитивним зарядом (катиони) легше утворюють атоми елементів з малим значенням енергії іонізації. До таких елементів належать s-елементи I та II груп Періодичної системи (лужні та лужноземельні метали). Утворення негативно заряджених іонів (аніонів) є характерним для атомів елементів, які мають велике значення спорідненості до електрона, такі як p-елементи VII групи (галогени). Тож до типово іонних сполук належать галогеніди лужних і лужноземельних металів.

Механізм утворення іонного зв'язку розглядають на прикладі утворення молекули натрій хлориду. Атоми Натрію і Хлору з електронними конфігураціями відповідно $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ і $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ мають незавершені зовнішні рівні. Атом Натрію містить один електрон, який слабо зв'язаний з ядром, а атом Хлору, навпаки, не лише міцно утримує свої електрони, але й має значну

спорідненість до електрона. Тому при взаємодії цих елементів один електрон атома Натрію переходить до атома Хлору:



Внаслідок такого переходу електронна оболонка атома Натрію перетворюється на стійку оболонку інертного газу Неону ($1s^2 2s^2 2p^6$), а оболонка атома Хлору — на оболонку Аргону ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). Утворені іони Na^+ та Cl^- , які мають протилежний за знаком заряд, притягуються один до одного, утворюючи молекулу NaCl .

Іонний зв'язок утворюється внаслідок поляризації зв'язуючої електронної хмари до більш електронегативного елемента і є крайнім випадком ковалентного полярного зв'язку. Не можна провести жорстку межу між іонним зв'язком, що базується лише на електростатичній взаємодії іонів, і ковалентним полярним зв'язком. Можна оцінити лише ступінь іонності зв'язку.

Для оцінки іонності зв'язку користуються таким поняттям, як *ступінь* або *частка іонності*. Ступінь іонності пов'язаний з різницею відносних електронегативностей взаємодіючих атомів $\Delta\chi$. При різних значеннях $\Delta\chi$ ступінь іонності також приймає різні значення (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Різниця електронегативностей і ступінь іонності зв'язку в деяких сполуках

$\Delta\chi$	Ступінь іонності, %	$\Delta\chi$	Ступінь іонності, %
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Таким чином, чим більша різниця відносних електронегативностей елементів, тим більша частка іонного зв'язку між ними.

У дійсності зв'язки іонними на 100 % не бувають. Навіть така молекула, як CsF — сполука з максимальним значенням $\Delta\chi$ — має близько 92 % іонного зв'язку.

Міжйонна взаємодія, що ґрунтується на взаємному електростатичному притягуванні та відштовхуванні, *не є напрямленою*. Іони

можна уявити як заряджені кулі, силові лінії яких сферично симетричні, тому кожний іон може притягувати до себе іони протилежного знака в будь-якому напрямку.

Система з двох зарядів, однакових за величиною, але протилежних за знаком, створює в оточуваному просторі електричне поле, тобто взаємодія двох іонів не призводить до повної взаємної компенсації їх силових полів. У кожного з іонів зберігається здатність притягувати іони протилежного знака, отже, іонний зв'язок характеризується *ненасичуваністю*. До кожного іона може приєднуватися різна кількість протилежно заряджених іонів (таке число називають *координаційним*). Так, у кристалі натрій хлориду кожний іон Натрію оточений шістьма Хлорид-іонами і, навпаки, кожний Хлорид-іон оточений шістьма катіонами Натрію, тобто координаційне число Na^+ в його кристалічній решітці дорівнює 6.

Відсутність у іонного зв'язку напрямленості та насичуваності зумовлює здатність іонних молекул до асоціації. Наприклад, у газоподібному стані натрій хлориду крім молекул NaCl є також асоціати $(\text{NaCl})_2$, $(\text{NaCl})_3$. При переході у рідкий, а особливо у твердий стан, асоціація іонних сполук збільшується. Тому для сполук з іонним типом зв'язку характерні високі температури плавлення і кипіння, оскільки для того, щоб речовина закипіла, необхідно розірвати всі зв'язки і перевести її у молекули. У розчинах більшості іонних сполук немає молекул, тому що при розчиненні в полярних розчинниках (вода, спирти, аміак) вони повністю дисоціюють на іони, а в неполярних (C_6H_6 , CCl_4) — ці сполуки звичайно нерозчинні. Усі іонні сполуки у твердому стані мають іонну кристалічну решітку, в якій кожний іон оточений певним числом іонів протилежного знака.

Металічний зв'язок

Метали у вигляді простих речовин характеризуються деякими властивостями, які відрізняються від властивостей ковалентних та іонних сполук. Усі метали (крім ртуті) є кристалічними речовинами. Вони проявляють електропровідність та теплопровідність, здатні деформуватися без руйнування.

Характерні властивості металів пов'язані з їх внутрішньою будовою. У кристалах типових металів зв'язок між частинками визначається наявністю в атомах металів електронів, що мають слабкий зв'язок з ядром, а також їх незначною кількістю порівняно з загальним числом валентних орбіталей.

Електропровідність металів свідчить про те, що частина електронів може вільно переміщатися по всьому об'єму металу. Очевидно, що чим більша концентрація таких електронів та чим слабше вони зв'язані з ядром, тим більшою буде електропровідність металів.

Наявність вільних електронів у структурі металів свідчить про те, що зв'язок між атомами є *нелокалізованим*. Це пояснюється тим, що число валентних електронів атома виявляється недостатнім для утворення локалізованих зв'язків із сусідніми атомами. Наприклад, літій кристалізується в кубічній об'ємноцентрованій решітці. У ній кожен атом Літію оточений вісьмома сусідніми атомами (рис. 4.17).

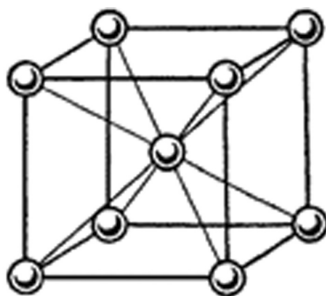


Рис. 4.17. Розташування атомів у металічному кристалі літію

Для утворення двоелектронних зв'язків атоми Літію не можуть надати по вісім електронів, тому що вони мають лише один валентний електрон. Кожний атом Літію для утворення зв'язку може надати один електрон та чотири валентні орбіталі ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$). Оскільки у кристалі число електронів менше, ніж число орбіталей, то електрони можуть переходити з однієї орбіталі на іншу. Ці електрони беруть участь в утворенні зв'язку з усіма атомами кристалічної решітки металу.

Слід зазначити, що зміна стану валентних електронів не стосується електронів внутрішніх енергетичних рівнів. Тому вони разом з ядром атома утворюють позитивний іон даного металу, який знаходиться в структурі кристалічної решітки.

Розглянута схема електронної будови твердих металів показує, що валентні електрони, які здійснюють хімічний зв'язок, належать не двом атомам, а кристалу. Утворений таким чином хімічний зв'язок називають *металічним зв'язком*. Сукупність «вільних» електронів у металі називають *електронним газом*. Спрощено метали прийнято розглядати, як щільно упаковану структуру катіонів,

які зв'язані один з одним електронним газом. Металічний зв'язок характерний для металів та їх сплавів.

Металічний зв'язок утворюють елементи, в яких число валентних електронів дуже мале порівняно з числом валентних орбіталей. Внаслідок цього хімічний зв'язок у металічних кристалах нелокалізований.

Міжмолекулярна взаємодія

Молекули, як і атоми, — складні електричні системи. При сумарній електронейтральності вони є сукупністю позитивних та негативних зарядів. При зближенні молекул між ними діють сили притягання та відштовхування, їх називають *силами ван-дер-ваальса* за ім'ям голландського фізико-хіміка Ван-дер-Ваальса, який вперше у 1873 році кількісно визначив сили притягання молекул реального газу. Природа цих сил визначається електричною взаємодією диполів, механізм виникнення яких для різних речовин індивідуальний. На порівняно великих відстанях між молекулами діє сила притягання: чим більші дипольні моменти молекул, тим вона більша.

Міжмолекулярна взаємодія відрізняється універсальністю, ненасичуваністю, меншою величиною енергії і тим, що проявляються на більших відстанях.

Електростатична взаємодія молекул поділяється на *орієнтаційну*, *індукційну* та *дисперсійну*.

Орієнтаційна (диполь-дипольна) *взаємодія проявляється між полярними молекулами*. Останні при зближенні орієнтуються одна відносно одної протилежно зарядженими кінцями диполів. Одночасно з орієнтацією відбувається деформація молекул, внаслідок чого збільшуються диполі взаємодіючих молекул. Сила притягання між двома полярними молекулами залежить від розмірів молекул і максимальна у тому випадку, коли їх дипольні моменти напрямлені вздовж однієї лінії (рис. 4.18, а).

Ця сила виникає завдяки тому, що відстань між протилежними зарядами трохи менша, ніж між однаковими. Взаємодія полярних молекул залежить від їх взаємної орієнтації, тому *сили диполь-дипольної взаємодії називають орієнтаційними*.

Хаотичний тепловий рух безперервно змінює орієнтацію молекул, тому зі зростанням температури орієнтаційний ефект стає меншим. Прикладом орієнтаційної взаємодії є HCl у рідкому та твердому станах.

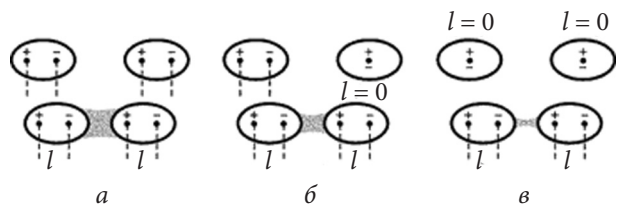


Рис. 4.18. Міжмолекулярна взаємодія:

а — орієнтаційна; б — індукційна; в — дисперсійна

Молекули більшості речовин можуть досить легко поляризуватися під дією сусідніх молекул, атомів або іонів. У них виникає індукційний дипольний момент. Взаємодію, яка виникає при цьому, називають *індукційною*. Індукційна (поляризаційна) взаємодія виникає між полярною і неполярною молекулами. Під дією полярної молекули відбувається деформація неполярної, в ній виникає (індукується) диполь, у результаті обидві молекули взаємодіють як диполі. Індукційний диполь притягується до постійного диполя полярної молекули (рис. 4.18, б). Індукційна взаємодія тим значніша, чим більший диполь та поляризованість взаємодіючих молекул. Наприклад, при взаємодії полярної молекули HCl і неполярної CH_4 сила міжмолекулярної взаємодії буде залежати від полярності молекули HCl та деформації CH_4 . Індукційні сили майже завжди малі та не залежать від температури.

Дисперсійна взаємодія — взаємодія між неполярними молекулами. Вона виникає внаслідок взаємного притягання миттєвих диполів, які виникають у неполярних молекулах.

Нейтральна молекула є динамічною системою, в якій відбувається постійний рух електронів та коливання ядер. Внаслідок цього розподіл зарядів у молекулі не може бути постійним. Таке явище призводить до утворення миттєвих мікродиполів. Утворений диполь, у свою чергу, поляризує сусідні молекули. Внаслідок цього виникає взаємне притягання молекул (рис. 4.18, в).

Згідно з квантово-механічною теорією, миттєві диполі взаємодіючих молекул виникають синхронно. Їх поява та зникнення відбуваються в такт один до одного. При цьому найближчі ділянки молекул виявляються зарядженими протилежно, що призводить до їх притягання. Дисперсійна взаємодія є універсальною. Вона характерна для усіх речовин, які перебувають у рідкому та твердому стані, і зумовлює перехід речовин з газоподібного до рідкого та твердого стану. Наприклад, при низьких температурах кисень та азот внаслідок дисперсної взаємодії скрапляються.

Відносна величина розглянутих видів міжмолекулярної взаємодії залежить від полярності та поляризованості молекул. Зі збільшенням полярності молекул збільшується орієнтаційна взаємодія. Дисперсійна взаємодія зростає зі збільшенням розмірів молекул (зі збільшенням деформування молекул).

Сили відштовхування між молекулами виявляються на близьких відстанях відповідно до їх розмірів. Відштовхування зумовлене взаємодією однаково заряджених електронних оболонок молекул.

Водневий зв'язок

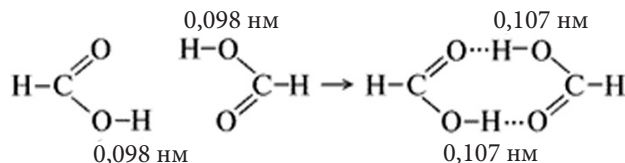
Прийнято вважати, що Гідроген утворює один хімічний зв'язок, тобто він одновалентний. Таке уявлення неповно відображає здатність Гідрогену сполучатися з іншими атомами. Експериментальні дані показують, що Гідроген, який утворив міцний хімічний зв'язок з будь-яким атомом X, часто може утворити додатковий хімічний зв'язок з іншим, більш електронегативним атомом або групою атомів Y. Такий зв'язок називають *водневим* і позначають трьома крапками $\text{X} - \text{H} \cdots \text{Y}$. Зазвичай, але не завжди, цей зв'язок набагато слабший за ковалентний.

Водневий зв'язок, подібно до інших хімічних зв'язків, утворюється лише при безпосередньому контакті між молекулами. Для нього характерні спрямованість у просторі та насичуваність. За міцністю водневий зв'язок перевищує ван-дер-ваальсові сили, але зазвичай він на порядок слабший за ковалентний зв'язок. Його енергія складає 8–40 кДж/моль.

Водневі зв'язки утворюються сполуками Гідрогену з більш електронегативними елементами: Флуором, Оксигеном, Нітрогеном, Хлором, рідше з Сульфуром та Фосфором, які входять до складу інших молекул. Однак сучасні методи дослідження показали, що це не завжди так. Наприклад, гідроген хлорид і бромід утворюють водневі зв'язки з Аргоном, Ксеноном та молекулами вуглеводнів.

Механізм утворення водневого зв'язку значною мірою зводиться до донорно-акцепторної взаємодії, де донором електронної пари є атом електронегативного елемента, а її акцептором — атом Гідрогену (протон). Атом Гідрогену, який утворив ковалентний зв'язок, притягує електрони електронегативного елемента іншої молекули. Утворення водневого зв'язку відбувається завдяки малому розміру атома Гідрогену та його здатності глибоко проникати в електронну оболонку інших атомів.

Структуру водневого зв'язку можна розглянути на прикладі утворення циклічного димеру мурашиної кислоти, в якому атоми Гідрогену зв'язані з двома атомами Оксигену різних молекул:

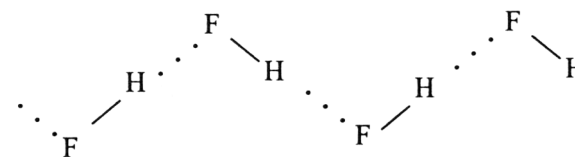


Взаємодія молекул мурашиної кислоти супроводжується деформацією зв'язку O – H, довжина якого зростає від 0,098 нм у мономері до 0,107 нм у димері. Скорочення міжатомної відстані H ... O зміцнює водневий зв'язок. Довжина зв'язків O – H та H ... O вказує на те, що енергія цих зв'язків неоднакова. Довжина водневого зв'язку варіює в певних межах. Так між молекулами води довжина водневого зв'язку (O ... H) складає 0,179 нм, та значно перевищує довжину ковалентного зв'язку (O – H) 0,096 нм.

Розрізняють міцні та слабкі водневі зв'язки. Енергія утворення міцних водневих зв'язків 15–40 кДж/моль. До них належать зв'язки O – H ... O у воді, спиртах, карбонових кислотах, зв'язки N – H ... O, N – H ... N та O – H ... N у молекулах білків тощо. Слабкі водневі зв'язки мають енергію меншу, ніж 15 кДж/моль. Наприклад, зв'язки Cl – H ... Ar (4 кДж/моль), зв'язки C – H ... C у вуглеводнях та між вуглеводневими радикалами органічних сполук (5–8 кДж/моль), а також зв'язки C – H ... O у кетонах, естерах тощо (6 кДж/моль).

Водневий зв'язок тим міцніший, чим більша електронегативність атома-партнера, з яким взаємодіє атом Гідрогену, і чим менший атом за розмірами.

Незважаючи на незначну міцність водневого зв'язку (енергія зв'язку на порядок менша, ніж енергія ковалентного зв'язку, яка складає 150–450 кДж/моль), він зумовлює будову речовини та суттєво впливає на фізичні та хімічні властивості. За рахунок водневого зв'язку молекули об'єднуються в димери та складні асоціати. Асоціати можуть мати лінійну, розгалужену або кільцеву будову. Наприклад, у рідкому та твердому станах гідроген флуорид складається з полімерних молекул (HF)_n. При температурі кипіння гідроген флуориду *n* наближається до 4. У газоподібному, рідкому та твердому станах молекули HF асоційовані у зигзагоподібні ланцюги, які мають такий вигляд:



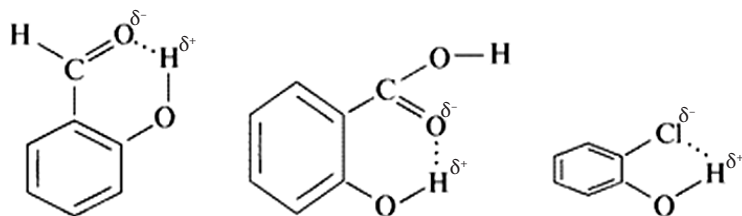
Завдяки водневим зв'язкам фторидна кислота, на відміну від своїх аналогів HCl, HBr, HI, є кислотою середньої сили і утворює солі типу NaHF₂, K₃HF₄. Енергія зв'язку F – H ... F — велика і складає 113 кДж/моль.

Важливу роль водневі зв'язки відіграють у структурі льоду та води. При плавленні льоду водневі зв'язки частково руйнуються, молекули води зближаються, тому густина води більша, ніж густина льоду. Нагрівання води призводить до її розширення (збільшення об'єму) і водночас до руйнування водневого зв'язку, що зумовлює зменшення об'єму. Внаслідок цього найбільшу густину вода має при температурі 4 °C.

Наявністю водневого зв'язку пояснюють аномально високі температури плавлення та кипіння H₂O і HF. Зазвичай у ряді однотипних сполук елементів даної підгрупи температури плавлення та кипіння зі збільшенням атомної маси елементів зростають. Це пов'язано також зі збільшенням радіусів атомів та зростанням дисперсійної взаємодії між ними. Так, у ряді сполук H₂S – H₂Se – H₂Te температури плавлення та кипіння відповідно дорівнюють –82,3; –65,7; –49 °C і –60,3; –41,25; –2,2 °C. Аналогічна залежність спостерігається у ряді HCl – HBr – HI. Аномально високі температури плавлення та кипіння H₂O (0 і 100 °C) і HF (–83 і 19,5 °C) пояснюють наявністю водневого зв'язку.

Здатність молекул H₂O та HF до асоціації пояснює їх рідкий стан за звичайних умов, тоді як їх аналоги — газоподібні речовини.

Водневий зв'язок може бути міжмолекулярним та внутрішньомолекулярним. У першому випадку Гідроген зв'язує два атоми, які належать до різних молекул. У другому випадку обидва атоми, які утворюють зв'язок із Гідрогеном, належать до однієї і тієї самої молекули. Цей зв'язок утворюється між двома функціональними групами. Такі зв'язки мають місце у молекулах саліцилового альдегіду, саліцилової кислоти, ортохлорфенолу, наприклад:



До речовин, які характеризуються наявністю внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, належать білки, нуклеїнові кислоти. У молекулах білка виникає багато сотень водневих зв'язків, які скручують молекулу та надають їй значної міцності.

Водневий зв'язок відіграє важливу роль у процесах розчинення, кристалізації, гідролізу, утворення кристалогідратів. Речовини, здатні утворювати водневі зв'язки з молекулами розчинника, добре в них розчинюються. Це є причиною високої розчинності HCl та NH₃ у воді. Наявність водневих зв'язків впливає на швидкість хімічної реакції. Чим більше цих зв'язків у вихідних речовинах і чим вони міцніші, тим важче перебігає хімічна реакція.

Розділ 5

Класифікація і номенклатура неорганічних сполук

Хімічні елементи утворюють численні сполуки, які відрізняються за складом та властивостями. Їх номенклатура є мовою хімії.

Хімічна номенклатура — це правила складання хімічних формул та способи утворення назви індивідуальних хімічних речовин. Сучасний розвиток хімічної науки потребує вживання міжнародної номенклатури неорганічних сполук, яка містить їх *традиційні* та *систематичні назви*. У сучасних виданнях та публікаціях використовують українську хімічну термінологію та номенклатуру, в якій рекомендовані українські назви деяких елементів та їх іонів (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Рекомендовані назви елементів і приклади назв катіонів та аніонів

Символ та його вимова	Латинська назва елемента	Стандартизована назва елемента	Українська назва простої речовини	Приклад назви катіона, радикала	Приклад назви аніона
1	2	3	4	5	6
Ag аргентум	Argentum	Аргентум	срібло	Аргентум(I)	аргентат
As арсен	Arsenicum	Арсен	арсен	Арсен(III)	арсенат
Au аурум	Aurum	Аурум	золото	Аурум(III)	аурат
Bi бісмут	Bismuthum	Бісмут	бісмут	Бісмут(III)	бісмутат бісмутид
C це	Carboneum	Карбон	алмаз, графіт, карбон та ін.	Карбон(IV)	карбонат карбід
Cu купрум	Cuprum	Купрум	Мідь	Купрум(I), Купрум(II)	купрат
F флуор	Fluorum	Флуор	флуор (фтор)	–	флуорид

Закінчення табл. 5.1

1	2	3	4	5	6
Fe ферум	Ferrum	Ферум	залізо	Ферум(II)	ферат
H аш	Hydroge- nium	Гідроген	водень	Гідроген	гідрид
Hg гідраргі- рум	Mercurius, Hydrargy- rum	Меркурій	ртуть	Меркурій(II)	меркурат
I йод	Iodum	Іод	йод	Іодид(V)	іодат(V) іодид
Mn манган	Manganum	Манган	манган	Манган(II)	манганат
N ен	Nitrogeni- um	Нітроген	азот	Нітроген	нітрат нітрид
Ni нікол	Niccolum	Нікол	нікель	Нікол(II)	ніколат
O о	Oxygenium	Оксиген	кисень	Оксиген(II)	оксид
P пе	Phosphorus	Фосфор	фосфор	Фосфор	фосфід
Pb плюм- бум	Plumbum	Плюмбум	свинець	Плюмбум(II)	плюмбат
S ес	Sulfur	Сульфур	сірка	Сульфур(VI)	сульфат сульфід
Sb стибій	Stibium	Стибій	стибій	Стибій(III)	стибат стибід
Si силіцій	Silicium	Силіцій	силіцій	Силіцій(IV)	силікат силіцид
Sn станум	Stannum	Станум	олово	Станум(II)	станат станід

Неорганічні сполуки відносять до того чи іншого класу, враховуючи їх склад, наявність функціональних груп, природу хімічного зв'язку та структуру молекул і кристалів.

Усі неорганічні речовини поділяють на прості та складні. *Прості речовини складаються з атомів одного елемента.* Їх поділяють на дві групи — метали та неметали. Ці дві групи речовин відрізняються одна від одної типом хімічного зв'язку між атомами і, відповідно, фізичними та хімічними властивостями.

До складних речовин входять атоми різних елементів. За складом їх поділяють на двоелементні, або бінарні, триелементні та багатоелементні.

До найважливіших бінарних сполук належать *оксиди* (сполуки елементів з Оксигеном), *галогеніди* (сполуки з галогенами), *сульфіди* (сполуки з Сульфуром), *гідриди* (сполуки з Гідрогеном), *карбіди* (сполуки з Карбоном), *нітриди* (сполуки з Нітрогеном), *фосфіди* (сполуки з Фосфором) тощо. Їх назви утворюють з латинської назви менш електронегативного елемента у називному відмінку та кореня назви більш електронегативного елемента у називному відмінку із закінченням *-id (-ид)*. Наприклад, CaO — кальцій оксид, AlCl₃ — алюміній хлорид, Na₂S — натрій сульфід, CaH₂ — кальцій гідрид, CaC₂ — кальцій карбід, Li₃N — літій нітрид, Ca₃P₂ — кальцій фосфід.

До триелементних сполук належать *основи, кислоти, солі*. До багатоелементних відносять комплексні сполуки, які в свою чергу можуть бути основами, кислотами, солями та неелектролітами. За хімічними властивостями, які проявляють речовини у хімічних реакціях, їх поділяють на *оксиди, основи, кислоти, солі*.

Слід зазначити, що будь-яка класифікація неорганічних сполук не ідеальна. Наприклад, дві бінарні сполуки натрій оксид та хлорид значною мірою відрізняються за своїми властивостями, тобто функціональними ознаками: перша належить до оксидів, друга — до солей. Натрій та алюміній гідроксиди, до складу яких входять гідроксид-іони OH⁻, також різні за властивостями, але класифікація речовин дозволяє простежити закономірності зміни їх властивостей, виявити взаємозв'язок між ними, чим спрощує вивчення великого обсягу фактичного матеріалу. Знання хімічних властивостей дає можливість передбачати перебіг тієї чи іншої реакції між речовинами, які вступають у взаємодію.

Найважливішими бінарними сполуками елементів є їх сполуки з Оксигеном — оксиди.

Оксиди

Оксидами називають бінарні оксигенвмісні сполуки, в яких ступінь окиснення Оксигену дорівнює -2 . В оксидах атоми Оксигену хімічно зв'язані з атомами інших елементів, але не утворюють зв'язків між собою. Усі атоми Оксигену в оксидах мають валентність, яка дорівнює II. Оксиди утворюють практично всі елементи, тому клас оксидів досить численний і різноманітний за складом та властивостями.

Залежно від положення елементів у Періодичній системі Менделєєва, склад оксидів можна відобразити загальними формулами E_2O , EO , E_2O_3 , EO_2 , E_2O_5 , EO_3 , E_2O_7 , EO_4 (E — атом елемента).

Тип хімічного зв'язку «елемент – Оксиген» в оксидах залежить від положення елементів у Періодичній системі Менделєєва та визначається зміною їх іонних радіусів, першою енергією іонізації, спорідненістю до електрона та електронегативністю. Оксиди s -елементів, а також оксиди d -елементів в їх нижчих ступенях окиснення є іонними сполуками; вищі оксиди d -елементів та оксиди неметалів — ковалентними.

За агрегатним станом більшість оксидів за звичайної температури є твердими речовинами (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , CrO , Cr_2O_3 , MgO , MnO_2 , FeO , Fe_2O_3 , I_2O_5), деякі — газоподібними (CO , CO_2 , N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 , SO_2 , Cl_2O) та невелика кількість — рідкими (H_2O , SO_3 , Cl_2O_7 , Mn_2O_7 тощо).

За хімічними властивостями оксиди поділяють на *солетворні* та *несолетворні*. До солетворних оксидів належить більша частина усіх оксидів — це основні, кислотні та амфотерні оксиди.

До несолетворних оксидів належать оксиди, які не виявляють ні кислотних, ні основних властивостей, тобто не утворюють солей. Такі оксиди інколи називають *байдужими*. До них належать N_2O , NO , CO , SiO , SO .

Основними називають оксиди металів, гідрати яких є основами. Так, основним оксидам Na_2O , CaO та MnO відповідають основи $NaOH$, $Ca(OH)_2$ та $Mn(OH)_2$.

Основні оксиди утворюють s -елементи I групи (лужні метали) Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O ; s -елементи II групи, крім берилій оксиду, MgO , CaO , SrO , BaO , RaO ; d -елементи в їх нижчих ступенях окиснення ($+1$, $+2$, рідше $+3$); Cu_2O , Ag_2O , CrO , MnO , FeO , CoO , NiO та інші.

Оксиди, гідроксиди яких є кислотами, називають *кислотними*. Так, оксиду CO_2 відповідає карбонатна кислота H_2CO_3 , оксиду

P_2O_5 — ортофосфатна кислота H_3PO_4 , оксиду Cl_2O_7 — перхлоратна кислота $HClO_4$.

До кислотних оксидів належать оксиди неметалів та оксиди металів в їх вищих ступенях окиснення ($+5$, $+6$, $+7$): V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 . Амфотерними є такі оксиди, які проявляють одночасно властивості основних та кислотних оксидів, а їх гідроксиди є амфотерними (амфолітами). До амфотерних оксидів належать берилій оксид BeO , оксиди деяких p -елементів Al_2O_3 , SnO , SnO_2 , PbO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , а також ZnO і оксиди d -елементів в проміжному ступені окиснення ($+3$, $+4$): VO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 тощо.

Хімічні властивості оксидів залежать від положення елементів у Періодичній системі та закономірно змінюються у періодах та групах.

Таблиця 5.2

Хімічні властивості оксидів
та відповідні форми гідроксидів

Ступінь окиснення елемента	Формула оксиду	Формула гідроксиду	Хімічні властивості оксидів		
			основний	амфотерний	кислотний
1	E_2O	$E(OH)$	Li, Na, K, Rb, Fr, Cu*, Ag*, Au*, Hg*	—	Cl, Br
2	EO	$E(OH)_2$	Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Hg*, Cr, Mn, Fe	Be, Zn, Cu, Ge, Sn, Pb, Pt, Pd	—
3	E_2O_3	$E(OH)_3$ $EO(OH)$	Tl, V, Mn, Re	Au, Al, Sc, Sb, Cr, Fe, Ni, Co	B, N, P, As
4	EO_2	$E(OH)_4$ $EO(OH)_2$	—	Sn, Pb, Ti, V, Mn, Pt	C, Si, S, Se, Te
5	E_2O_5	$E(OH)_5$ $EO(OH)_3$ $EO_2(OH)$	—	Nb, Ta	N, P, V, As, Sb
6	EO_3	$EO_2(OH)_2$	—	—	S, Se, Te, Cr, Mo, W, Mn, Fe*, Xe
7	E_2O_7	$EO_3(OH)$	—	—	Cl, I, Mn
8	EO_4	$EO_2(OH)_4$	—	—	Os, Rn, Xe

* Елементи, для яких кислоти та основи у вільному стані не добуто.

У періодах зі збільшенням заряду ядра атома зменшуються атомні та іонні радіуси і збільшуються максимальні ступені окиснення елементів в оксидах. Це приводить до того, що іонний тип зв'язку між елементом і Оксигеном змінюється на ковалентний полярний та неполярний. Хімічний характер оксидів при цьому змінюється від основного через амфотерний до кислотного. Такий поступовий перехід основних властивостей до кислотних можна показати на прикладі вищих оксидів елементів третього періоду, де оксиди Na_2O та MgO — основні; Al_2O_3 — амфотерний; SiO_2 , P_2O_5 , та Cl_2O_7 — кислотні.

У великих періодах ці зміни мають складніший характер. Оксиди елементів першого ряду четвертого періоду K_2O та CaO — основні; Sc_2O_3 і TiO_2 — амфотерні; V_2O_5 , CrO_3 та Mn_2O_7 — кислотні; Fe_2O_3 і Co_2O_3 — амфотерні. У другому ряді великих періодів закономірність зміни характеру оксидів така, як у малих періодах. Так, оксид CuO — амфотерний з переважанням основних властивостей; ZnO та Ga_2O_3 — амфотерні; GeO_2 — амфотерний з переважанням кислотних властивостей, а оксиди As_2O_5 і SeO_3 — кислотні.

У межах головних підгруп Періодичної системи зі збільшенням зарядів ядер атомів збільшуються атомні та іонні радіуси, ступені окиснення елементів залишаються постійними. Це зумовлює збільшення полярності або іонності зв'язку «елемент – Оксиген» та підсилення основних властивостей оксидів.

Хімічний характер оксидів одного й того самого елемента залежить від ступеня його окиснення. Ці зміни пояснюють тим, що зі збільшенням ступеня окиснення атома елемента зменшується його радіус, внаслідок чого зменшується іонність або полярність зв'язку, що приводить до підсилення кислотних властивостей оксидів. Наприклад, Арсен утворює два оксиди: As_2O_3 — амфотерний та As_2O_5 — кислотний. Оксиди металів у різних ступенях окиснення можуть виявляти основні, амфотерні та кислотні властивості. Оксиди, в яких ступінь окиснення металів нижчий (+1, +2, рідко +3) — основні; вищий (+5, +6, +7) — кислотні, а проміжний (+3, +4) — амфотерні. Так, Хром утворює три оксиди: CrO — основний, Cr_2O_3 — амфотерний, CrO_3 — кислотний.

Номенклатура оксидів

До складу оксидів входить умовний оксид-іон O^{2-} . Назва оксидів складається з назви елемента, що утворює оксид, у називному відмінку та слова «оксид». Якщо елемент утворює кілька оксидів, то ступінь окиснення елемента позначають у дужках римською цифрою (номенклатура за Штоком). Використовують також метод числових префіксів, які показують кількість атомів Оксигену та кількість атомів іншого елемента. При цьому на перше місце записують назву відповідного елемента у називному відмінку і вказують число його атомів, на друге — слово «оксид» з відповідним числовим префіксом грецького походження (моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-).

Наприклад:

Формула оксиду	Метод Штока	Метод числових префіксів
N_2O	нітроген(I) оксид	динітроген оксид
NO	нітроген(II) оксид	нітроген монооксид
Fe_2O_3	ферум(III) оксид	диферум триоксид
SnO_2	станум(IV) оксид	станум діоксид
N_2O_5	нітроген(V) оксид	динітроген пентаоксид
CrO_3	хром(VI) оксид	хром триоксид
Cl_2O_7	хлор(VII) оксид	дихлор гептаоксид
OsO_4	осмій(VIII) оксид	осмій тетраоксид

Якщо елемент утворює один оксид, то числовий префікс не вказують: BeO — берилій оксид, MgO — магній оксид, CaO — кальцій оксид, Al_2O_3 — алюміній оксид. У тому випадку, коли елемент утворює два оксиди типу EO та EO_2 , перший називають монооксидом, а другий — діоксидом. Наприклад, CO — карбон монооксид, CO_2 — карбон діоксид.

Оксиди, які містять невизначену кількість молекул води, називають полігідратами оксидів:

$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — полігідрат силіцій діоксид;

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — полігідрат ферум(III) оксид.

Якщо оксиди містять визначену кількість молекул води, то останню вказують відповідними грецькими числівниками, а потім називають оксид: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — дигідрат алюміній оксид; $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — моногідрат сульфур(VI) оксид; $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — дигідрат станум(IV) оксид.

Існують оксиди, до складу яких входять два різних елементи. Такі оксиди називають *подвійними*. У формулах подвійних оксидів катіони записують у круглих дужках, а в їх систематичних назвах елементи вказують в порядку їх запису.

Наприклад:

$(\text{BeAl}_2)\text{O}_4$ — берилій діалюміній тетраоксид;

$(\text{K}_6\text{Mg})\text{O}_4$ — гексакалій магній тетраоксид;

$(\text{MgAl}_2)\text{O}_4$ — магній діалюміній тетраоксид.

Ряд подвійних оксидів складу $(\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ або $(\text{M}_2^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}})\text{O}_4$ називають *шпінелі*. У систематичних назвах шпінелів кількість атомів Оксигену не вказують, якщо оксид записують у вигляді солі. Вживають також назви цих оксидів з використанням числових префіксів.

Наприклад:

$(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ — ферум(II) диферум(III) оксид або за складом

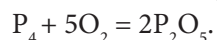
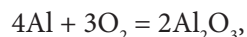
Fe_3O_4 триферум тетраоксид;

$(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4$ — диплюмбум(II) плумбум(IV) оксид або

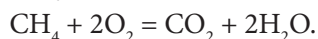
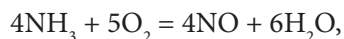
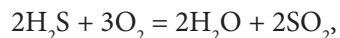
Pb_3O_4 триплумбум тетраоксид.

Одержання оксидів

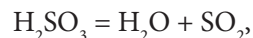
Оксиди утворюються при нагріванні простих речовин (металів, неметалів) на повітрі або з киснем:



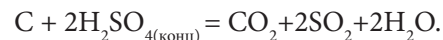
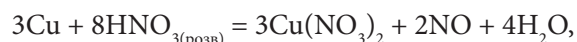
При горінні гідрогенвмісних неорганічних та органічних сполук в атмосфері кисню або на повітрі:



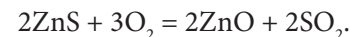
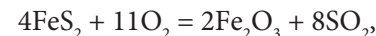
При термічному розкладанні основ, оксигенвмісних кислот та їх солей:



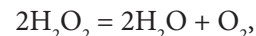
При взаємодії кислот-окисників з металами та неметалами:



При випалюванні сульфідів:

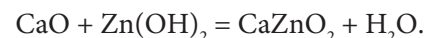
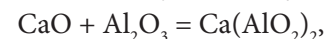
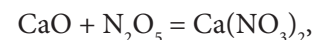
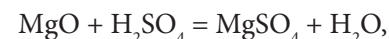


При розкладанні та відновленні пероксидів:

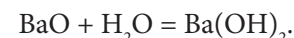


Хімічні властивості оксидів

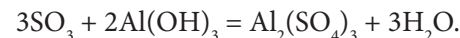
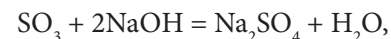
Основні оксиди. Основні оксиди взаємодіють з кислотами і кислотними оксидами за звичайних умов та амфотерними оксидами і гідроксидами при сплавленні з утворенням солей:



Більшість основних оксидів безпосередньо з водою не взаємодіють. Лише оксиди лужних металів, кальцію, стронцію та барію взаємодіють з водою, утворюючи розчинні у воді основи — *луги*.



Кислотні оксиди. Кислотні оксиди взаємодіють з основами та основними оксидами, з амфотерними оксидами та гідроксидами з утворенням відповідних солей.



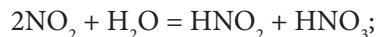
Багато кислотних оксидів безпосередньо взаємодіють з водою, утворюючи кислоти. Так, при взаємодії сульфур(VI) оксиду з водою утворюється сульфатна кислота.



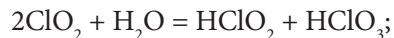
При взаємодії фосфор(V) оксиду — ортофосфатна кислота.



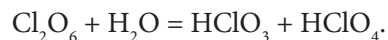
Деякі кислотні оксиди при взаємодії з водою утворюють дві кислоти: нітроген(IV) оксид утворює нітритну та нітратну кислоти:



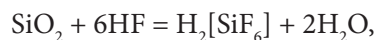
хлор(IV) оксид — хлоритну та хлоратну кислоти:



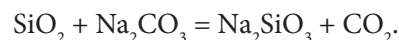
хлор(VI) оксид — хлоратну та перхлоратну кислоти:



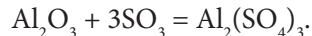
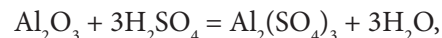
Кислотні оксиди здатні взаємодіяти з кислотами з утворенням комплексних та ізополікислот.



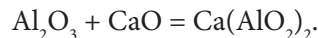
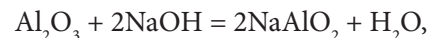
Деякі кислотні оксиди при сплавленні з натрій карбонатом утворюють солі.



Амфотерні оксиди одночасно проявляють властивості основних та кислотних оксидів. Амфотерні оксиди безпосередньо з водою не взаємодіють. Відносно кислот та кислотних оксидів амфотерні оксиди поведуться подібно до основних. Так, алюміній оксид при взаємодії з сульфатною кислотою або з сульфур(VI) оксидом утворює алюміній сульфат.



З основами та основними оксидами амфотерні оксиди взаємодіють як кислотні. При взаємодії з водними розчинами лугів або при сплавленні з оксидами та гідроксидами лужних та лужноземельних металів утворюють відповідні солі.



Пероксиди. Надпероксиди. Озоніди

Крім оксидів, Оксиген здатний утворювати бінарні сполуки, які називають пероксидами, надпероксидами та озонідами.

Пероксиди — сполуки, які містять пероксид-іон O_2^{2-} . Ступінь окиснення Оксигену в пероксидах дорівнює -1 , а валентність — II. У пероксидах атоми Оксигену сполучені між собою. Наприклад, H_2O_2 і Na_2O_2 мають будову $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{Na}$.

Назва пероксидів складається з назви елемента у називному відмінку та слова пероксид:

H_2O_2 — гідроген пероксид,

Na_2O_2 — натрій пероксид,

CaO_2 — кальцій пероксид.

Надпероксиди — сполуки, які містять іон Оксигену O_2^- . Наприклад, KO_2 , $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$. Ступінь окиснення Оксигену в надпероксидах дорівнює $-\frac{1}{2}$.

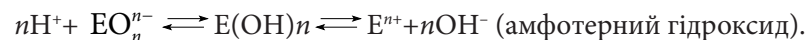
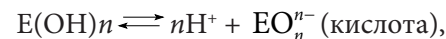
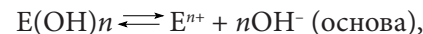
Озоніди — сполуки, які містять озонід-іон O_3^- . Озоніди утворюють лужні метали: NaO_3 — натрій озонід, KO_3 — калій озонід тощо.

Ступінь окиснення Оксигену в озонідах дорівнює $-\frac{1}{3}$.

Гідроксиди

Продукти взаємодії основних та кислотних оксидів з водою об'єднують під загальною назвою *гідроксиди*. Склад гідроксидів виражають загальною формулою $\text{E}(\text{OH})_n$, де n — валентність елемента E. Гідроксиди залежно від хімічної природи елемента можуть бути основами, кислотами або амфотерними сполуками.

Належність гідроксидів до тієї чи іншої групи визначає їх електrolітична дисоціація:



Характер електrolітичної дисоціації гідроксидів $\text{E}(\text{OH})_n$ залежить від полярності зв'язку «елемент – Оксиген» ($\text{E}-\text{O}$) та «Оксиген – Гідроген» ($\text{O}-\text{H}$). Для елементів з вираженими металічними властивостями зв'язок їх з Оксигеном ($\text{E}-\text{O}$) полярний ковалентний або іонний, у той час як зв'язок $\text{O}-\text{H}$ малополярний. Їх гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_n$ є основами. У атомів типових неметалів зв'язок $\text{E}-\text{O}$ малополярний, а зв'язок $\text{O}-\text{H}$ — полярний ковалентний

$E(OH)_n$ (кислота). У випадку, коли полярність зв'язків $E - O$ та $O - H$ приблизно однакова, дисоціація $E(OH)_n$ можлива як за основним, так і за кислотним механізми $E(OH)_n$ — амфотерний гідроксид. Наприклад, натрій — типовий метал, тому дисоціація його гідроксиду відбувається за основним типом:



Хлор — типовий неметал, тому дисоціація перхлоратної кислоти відбувається за кислотним типом:



Алюміній — амфотерний метал, тому дисоціація його гідроксиду відбувається як за основним, так і за кислотним типом:



Енергія зв'язку $E - O$ та $O - H$ залежить також від заряду та радіуса атома елемента.

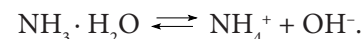
У періодах зі зростанням порядкового номера елемента та зменшенням радіуса атома енергія зв'язку $E - O$ зростає, а зв'язку $O - H$ зменшується. Це призводить до того, що дисоціація $E(OH)_n$ з відщепленням OH^- -іонів зменшується, тобто у періоді зліва направо основні властивості гідроксидів зменшуються, а кислотні — зростають. Наприклад, елементи третього періоду утворюють гідроксиди, серед яких $NaOH$ і $Mg(OH)_2$ — основи, $Al(OH)_3$ — амфотерний гідроксид, а гідроксиди Силіцію, Фосфору(V), Сульфуру(VI) та Хлору(VII) — кислоти: H_2SiO_3 — слабка кислота; H_3PO_4 — кислота середньої сили; H_2SO_4 і $HClO_4$ — сильні кислоти.

У межах групи зі зростанням порядкового номера елемента зростає радіус атома та іона, а заряди залишаються однаковими. Це приводить до зменшення енергії зв'язку $E - O$ та зміцнення зв'язку $O - H$, тобто у групах зі збільшенням порядкового номера елемента спостерігається закономірне зменшення кислотного та збільшення основного характеру гідроксидів. Наприклад, у другій групі у ряді гідроксидів $Be(OH)_2 - Mg(OH)_2 - Ca(OH)_2 - Sr(OH)_2 - Ba(OH)_2$ властивості змінюються таким чином: $Be(OH)_2$ — амфотерний гідроксид, $Mg(OH)_2$ та $Ca(OH)_2$ — основи середньої сили, $Ba(OH)_2$ — сильна основа. Серед гідроксидів IVA групи H_2CO_3 і H_2SiO_3 — слабкі кислоти; $Ge(OH)_4$ — амфотерний гідроксид з переважанням кислотних властивостей; $Sn(OH)_4$ — амфотерний гідроксид; $Pb(OH)_4$ — амфотерний гідроксид з переважанням основних властивостей.

Хімічний характер гідроксидів $E(OH)_n$ залежить також від ступеня окиснення елемента. З його збільшенням збільшується заряд та зменшується іонний радіус атома елемента. Міцність зв'язку $E - O$ зростає, а зв'язку $O - H$ зменшується, це сприяє підсиленню кислотних властивостей $E(OH)_n$. Наприклад, стибій(III) утворює гідроксид $Sb(OH)_3$, а стибій(V) — гідроксид $HSbO_3$, перший є амфотерним гідроксидом, а другий — кислотою.

Основи

Основами називають електроліти, що дисоціюють у розчині з утворенням гідроксид-іонів OH^- :



Кількість гідроксогруп у молекулі основи визначає її кислотність. Наприклад, $NaOH$ — однокислотна основа, $Mg(OH)_2$ — двокислотна, $Cr(OH)_3$ — трикислотна.

Основи найчастіше містять катіони металів, але можуть бути і катіони, які складаються з декількох атомів. Наприклад, NH_4^+ , BiO^+ , SbO^+ , $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$ тощо.

За здатністю розчинятися у воді основи поділяються на розчинні, малорозчинні та нерозчинні. Розчинні у воді основи називають лугами.

За здатністю розпадатися на іони (ступенем дисоціації) основи поділяють на сильні $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $Ba(OH)_2$; основи середньої сили $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $TiOH$ та слабкі $Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Bi(OH)_3$ тощо.

Більшість слабких основ малорозчинні у воді. Розчинними основами є $LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $Ba(OH)_2$ та основи з комплексним катіоном $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, $[Co(NH_3)_6](OH)_2$ тощо.

Номенклатура основ

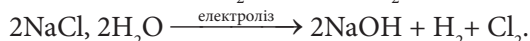
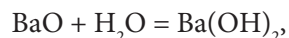
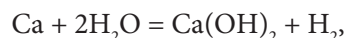
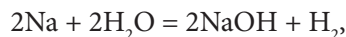
Назва основ починається з назви катіона у називному відмінку і слова «гідроксид», що вказує на наявність іонів OH^- . Якщо елемент утворює декілька основ, то після назви елемента у дужках римською цифрою записують ступінь його окиснення (номенклатура за ІІІ током). Використовують також метод числових префіксів, за допомогою яких грецькими числівниками вказують кількість гідроксогруп у складі основи:

Формула основи	Метод Штока	Метод числових префіксів
Ca(OH)_2	кальцій гідроксид	–
Cr(OH)_2	хром(II) гідроксид	хром дигідроксид
Cr(OH)_3	хром(III) гідроксид	хром тригідроксид
Sn(OH)_2	станум(II) гідроксид	станум дигідроксид
Fe(OH)_3	ферум(III) гідроксид	ферум тригідроксид
Mn(OH)_2	манган(II) гідроксид	манган дигідроксид
$[\text{Cu(NH}_3)_4](\text{OH})_2$	тетраамінкупрум(II) гідроксид	–
$[\text{Co(NH}_3)_6](\text{OH})_2$	гексаамінкобальт(II) гідроксид	–

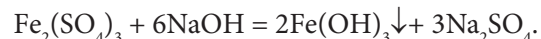
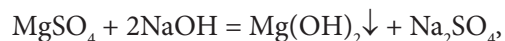
Якщо елемент утворює один гідроксид, то ступінь окиснення або число гідроксогруп не вказують. Наприклад, NaOH — натрій гідроксид, Ba(OH)_2 — барій гідроксид, Al(OH)_3 — алюміній гідроксид.

Одержання гідроксидів

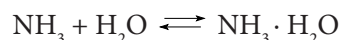
Розчинні у воді основи (луги) одержують взаємодією лужних, лужноземельних металів або їх оксидів з водою, а також електролізом водних розчинів хлоридів цих металів:



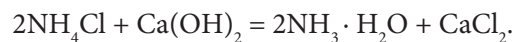
Нерозчинні у воді основи одержують реакцією обміну — дією лугів на водні розчини відповідних солей:



Гідрат аміаку можна одержати розчиненням у воді аміаку:

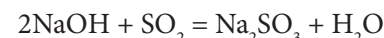
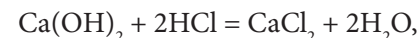


або дією лугів на водні розчини солей амонію:

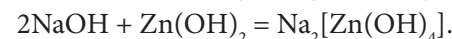
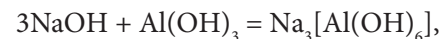
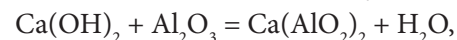


Хімічні властивості основ

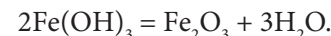
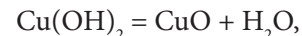
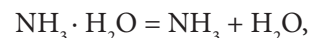
Розчинні у воді основи — луги спричиняють зміну забарвлення індикаторів: фенолфталеїн у лужному середовищі має малинове забарвлення, метилоранж — жовте, нейтральний червоний — синє. Основи взаємодіють з кислотами, кислотними оксидами, амфотерними оксидами та гідроксидами з утворенням солі та води.



або



Слід зазначити, що луги термічно стійкі і не розпадаються на оксид і воду навіть за дуже високої температури. Більша частина основ розпадається при нагріванні:

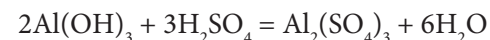


Амфотерні гідроксиди

За аналогією з амфотерними оксидами існують амфотерні гідроксиди, які залежно від умов проявляють основні або кислотні властивості. Між осадом амфотерного гідроксиду і його розчином існує рівновага



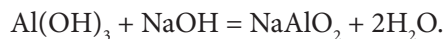
У реакціях з кислотами та кислотними оксидами амфотерні гідроксиди проявляють властивості основ, а у реакціях з основами та основними оксидами — кислотні властивості. Амфотерними гідроксидами є Be(OH)_2 , Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 , Sn(OH)_2 , Pb(OH)_4 , Sb(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Mn(OH)_4 , Fe(OH)_3 , Co(OH)_3 , Cu(OH)_2 .



або



У цих реакціях $\text{Al}(\text{OH})_3$ проявляє основні властивості. У реакціях з лугами можуть утворюватися різні продукти. Так, при сплавленні алюміній гідроксиду з натрій гідроксидом утворюється натрій метаалюмінат:



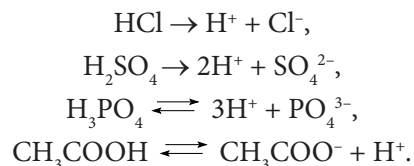
У розчинах лугів реакція відбувається з утворенням комплексної солі:



Кислоти

Кислотами називають сполуки, які містять іони Гідрогену, здатні заміщуватися на метал (або металоподібну групу атомів) і утворювати при цьому солі. До складу кислот входять один або декілька іонів Гідрогену та кислотний залишок.

З точки зору теорії електролітичної дисоціації кислотами називають електроліти, при дисоціації яких як катіони утворюються лише катіони Гідрогену H^+ (H_3O^+):



Кількість іонів Гідрогену в молекулі кислоти, здатних заміщуватися на метал або металоподібну групу атомів з утворенням солей, визначає її основність. Розрізняють кислоти одноосновні HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 , HMnO_4 ; двоосновні H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$; трьохосновні H_3BO_3 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 ; чотирьохосновні H_4SiO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$; п'ятиосновні та шестиосновні H_5IO_6 , H_6TeO_6 . У деяких кислотах кількість атомів Гідрогену не відповідає їх основності. Наприклад, H_3PO_2 — одноосновна кислота, H_3PO_3 — двоосновна. Згідно з основністю формули цих кислот мають вигляд $\text{H}[\text{PH}_2\text{O}_2]$ та $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$.

За хімічним складом розрізняють безоксигенові та оксигенвмісні кислоти. До безоксигенових кислот належать HF , HCl , HBr , HI , H_2S , H_2Se , HCN , HSCN . До оксигенвмісних кислот — гідрати кислотних оксидів (звичайні кислоти), полі-, тіо- і пероксокислоти. До звичайних кислот належать H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 . Прикладом полі-, тіо- та пероксокислот є $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_4 .

У межах групи зі збільшенням атомного номера елемента сила оксигенвмісних кислот зменшується. Це пояснюється тим, що збільшується радіус атома елемента, тому біля нього може розміститися більше груп OH^- (сила кислот зменшується). У межах періоду зі збільшенням порядкового номера елемента його заряд збільшується, а радіус атома зменшується. Це зумовлює посилення кислотних властивостей. Наприклад, у третьому періоді H_2SiO_3 — дуже слабка кислота, H_3PO_4 — кислота середньої сили, H_2SO_4 та HClO_4 — сильні кислоти.

Частину молекули кислоти, яка утворюється при відщепленні від неї іонів Гідрогену, називають *кислотним залишком*. Наприклад, для кислот HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 кислотними залишками відповідно є однозарядний Cl^- -іон; однозарядний HSO_4^- та двозарядний SO_4^{2-} -іони; однозарядний H_2PO_4^- , двозарядний HPO_4^{2-} та тризарядний PO_4^{3-} -іони.

Відомі оксигенвмісні кислоти, у молекулах яких міститься декілька кислотних залишків. Такі кислоти називають *ізополікислотами*. Їх можна розглядати як продукт взаємодії кількох молекул даного кислотного оксиду з однією молекулою води:



Утворення ізополікислот характерне для елементів п'ятої та шостої груп Періодичної системи.

У оксигенвмісних кислотах атоми Оксигену кислотного залишку можуть заміщатися кислотними залишками слабкої кислоти H_2S і гідроген пероксиду H_2O_2 . У першому випадку утворюються *тіокислоти*, у другому — *пероксокислоти*.

Прикладом тіокислот є тіосульфатна кислота — $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, яку можна розглядати як похідну сульфатної кислоти, в якій один атом Оксигену заміщений на атом Сульфуру $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$.

Ортоарсенатній кислоті H_3AsO_4 відповідає ряд тіокислот: $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$, $\text{H}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$, H_3AsOS_3 і H_3AsS_4 .

Пероксокислоти містять одну пероксогрупу ($-\text{O}-\text{O}-$). Їх можна розглядати як продукти заміщення одного атома Оксигену кислотного залишку іоном O_2^{2-} . Пероксокислотами є H_2SO_5 ($\text{H}_2\text{SO}_3\text{O}_2$), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{O}_2$), HNO_4 (HNO_2O_2).

Номенклатура кислот

Назви безоксигенних кислот складаються із назви аніона з суфіксом — *-ідна (-идна)* і слова «кислота»:

HF — флуоридна кислота;
HCl — хлоридна кислота;
HBr — бромідна кислота;
HI — йодидна кислота;
H₂S — сульфідна кислота;
H₂Se — селенідна кислота;
HCN — ціанідна кислота.

Традиційні назви оксигенвмісних кислот утворюють із назви кислотоутворюючого елемента і слова «кислота». При цьому назва кислоти, в якій елемент проявляє вищий ступінь окиснення, має закінчення *-атна*. Якщо елемент утворює дві кислоти, то назва з нижчим ступенем окиснення елемента має закінчення *ітна*-, *-итна*. Назви кислот утворюють, використовуючи назви їх аніонів (табл. 5.3).

Наприклад:

H₂CO₃ — карбонатна кислота;
HNO₂ — нітритна кислота;
HNO₃ — нітратна кислота;
H₂SO₃ — сульфитна кислота;
H₂SO₄ — сульфатна кислота;
H₂[PH₂O₂] — гіпофосфітна кислота;
H₂[PHO₃] — фосфітна кислота;
HClO — гіпохлоритна кислота;
HClO₂ — хлоритна кислота;
HClO₃ — хлоратна кислота;
HClO₄ — перхлоратна кислота.

Якщо одному і тому самому ступеню окиснення елемента відповідають дві кислоти з різними основностями, то назва кислоти з більшою основністю має префікс *орто*-, з меншою — *мета*-.

Наприклад:

H₃BO₃ — ортоборатна кислота;
HBO₂ — метабортна кислота;
H₃PO₄ — ортофосфатна кислота;
HPO₃ — метафосфатна кислота;
H₃AsO₃ — ортоарсенітна кислота;
HAsO₂ — метаарсенітна кислота.

Назви ізополікислот утворюють із назв звичайних оксигенвмісних кислот, похідними яких вони є, додаючи числові префікси *ди*-, *три*-, *тетра*-, що вказують на кількість атомів кислотоутворюючого елемента у молекулі ізополікислоти:

H₂B₄O₇ — тетраборатна кислота;
H₄P₂O₇ — дифосфатна кислота;
H₂Cr₂O₇ — дихроматна кислота;
H₂Cr₃O₁₀ — трихроматна кислота;
H₂S₂O₇ — дисульфатна кислота.

Назви *тіо*- та пероксикислот утворюють із назв відповідних оксигенвмісних кислот, похідними яких вони є, додаючи відповідні префікси *тіо*-, *пероксо*-:

H₂SO₃S (H₂S₂O₃) — тіосульфатна кислота;
H₃AsO₃S — тіоортоарсенатна кислота;
H₃AsO₂S₂ — дитіоортоарсенатна кислота;
H₃AsOS₃ — тритіоортоарсенатна кислота;
H₃AsS₄ — тетратіоортоарсенатна кислота;
H₂SO₃O₂ — пероксомоносульфатна кислота;
H₂S₂O₆O₂ — пероксодисульфатна кислота;
HNO₄ — пероксонітратна кислота.

Поряд із традиційною назвою кислот використовують систематичні назви, в яких спочатку записують слово «гідроген», потім грецькими числівниками вказують число атомів Оксигену, останнім називають кислотоутворюючий елемент з суфіксом *-ат*, у дужках римською цифрою вказують його ступінь окиснення.

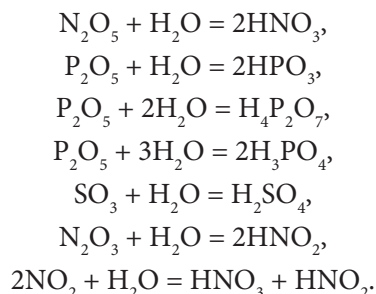
Наприклад:

H₂CO₃ — гідроген триоксокарбонат(IV);
HNO₂ — гідроген діоксонітрат(III);
HNO₃ — гідроген триоксонітрат(V);
HClO — гідроген оксохлорат(I);
HClO₂ — гідроген діоксохлорат(III);
HClO₃ — гідроген триоксохлорат(V);
HClO₄ — гідроген тетраоксохлорат(VII);
H₂Cr₂O₇ — гідроген гептаоксодихромат(VI);
H₂P₂O₇ — гідроген гептаоксодифосфат(V);
H₃PO₄ — гідроген тетраоксофосфат(V);
HPO₃ — гідроген триоксофосфат(V);
H₂SO₃ — гідроген триоксосульфат(IV);
H₂SO₄ — гідроген тетраоксосульфат(VI);
H₂SO₃S — гідроген тіотриоксосульфат(VI);

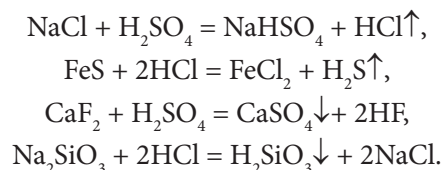
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ — гідроген пероксодисульфат(VI);
 H_5IO_6 — гідроген гексаоксойдат(VII).

Одержання кислот

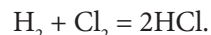
Основним способом одержання кислот є спосіб безпосередньої взаємодії кислотних оксидів з водою:



Окремі кислоти одержують реакцією солі з кислотою. При цьому утворюється нова сіль та нова кислота. У даному випадку сильна кислота витискає слабку з розчину її солі, або менш летка витискає більш летку кислоту:

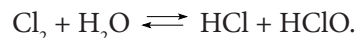


Безокисгенні кислоти одержують спочатку у вигляді галогеноводнів, які розчиняють у воді і таким чином одержують відповідну кислоту. Наприклад, гідроген хлорид одержують реакцією взаємодії хлору з воднем:

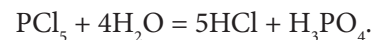
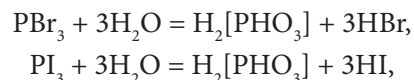


Це основний метод одержання гідроген хлориду. Його водному розчину відповідає хлоридна кислота.

Окремі кислоти одержують взаємодією активних неметалів з водою, при цьому утворюються дві кислоти — безокисгенвмісна і окисгенвмісна:



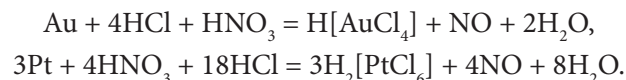
Деякі кислоти одержують гідролізом відповідних галогенідів:



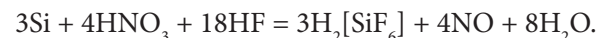
Деякі неметали при взаємодії з нітратною кислотою окиснюються до нових кислот:



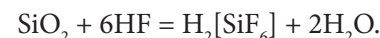
Комплексні кислоти одержують розчиненням благородних металів у «царській водці»:



Комплексні кислоти також характерні для Силіцію:

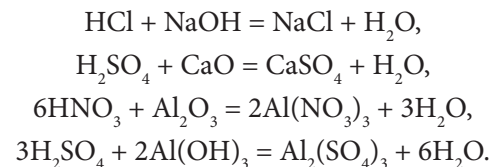


$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ — можна також одержати дією надлишку флуоридної кислоти на силіцій(IV) оксид:

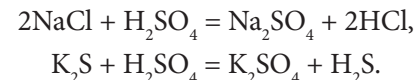


Хімічні властивості кислот

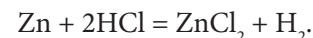
Більшість кислот — це рідини. Їх розчини мають кислий смак, змінюють синій колір лакмусу на червоний, метилоранжу — на рожевий. Найважливішими властивостями кислот є їх здатність взаємодіяти з основами, основними оксидами, амфотерними оксидами і гідроксидами з утворенням солі та води:



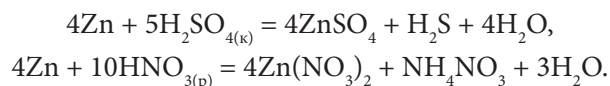
Кислоти взаємодіють з солями з утворенням нової кислоти і нової солі:



З металами взаємодіють з утворенням відповідних солей:



Взаємодія кислот-окисників з металами відбувається з утворенням солі, продуктів відновлення кислоти і води:



Взаємодія кислот-окисників з неметалами протікає з утворенням нових кислот:



Солі

Солями називають складні речовини, які можна розглядати як продукти повного або часткового заміщення іонів Гідрогену у кислотах атомами металів (групами атомів) або як продукти повного або часткового заміщення гідроксид-іонів в основах на кислотні залишки.

З точки зору теорії електролітичної дисоціації солі — це електроліти, які у водному розчині дисоціюють, утворюючи позитивні іони, відмінні від іона Гідрогену, та негативні іони, що відрізняються від гідроксид-іона. За складом та хімічними властивостями солі поділяють на середні, кислі, основні, подвійні, змішані та комплексні.

Середні солі — продукти повної нейтралізації кислоти основою. В них як катіони є іони металів, групи атомів та комплексні катіони: KCl , CaSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Кислими солями є солі, одержані внаслідок неповного заміщення іонів Гідрогену в молекулах багатоосновних кислот атомами металів або металоподібних груп атомів: NaHCO_3 , K_2HPO_4 , NH_4HSO_4 , KH_2PO_4 .

Основні солі — це солі, одержані внаслідок неповного заміщення гідроксид-іонів у багатоосновних основах на кислотні залишки: MgOHCl , CoOHNO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, AlOHSO_4 .

Подвійні солі утворюються при заміщенні іонів Гідрогену багатоосновної кислоти на катіони різних металів. Якщо катіони металів мають заряди +1 та +3, то такі подвійні солі, утворені сульфатною кислотою, називають *галунами*. Наприклад, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Якщо катіони металів мають заряди +1 і +2, то такі подвійні солі називають *швонітами*. До них належать подвійні сульфати загальної формули $\text{M}_2^{+1}\text{M}^{+2}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, прикладом яких є сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Змішані солі можна одержати при заміщенні гідроксид-іонів багатоосновних основ на різні кислотні залишки, наприклад, CaOCl_2 .

Комплексні солі — це сполуки, які містять комплексні іони.

Наприклад, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Номенклатура солей

Традиційні та систематичні назви солей пов'язані з номенклатурою неорганічних кислот (табл. 5.3). Існують номенклатурні правила назви катіонів та аніонів.

Систематична назва одноатомних катіонів складається з назви елемента, що його утворює, у називному відмінку, потім вказують ступінь окиснення або заряд катіона, в кінці називають групове слово «катіон»:

Cu^+ — Купрум(I)-катіон, Fe^{2+} — Ферум(II)-катіон,
 Cu^{2+} — Купрум(II)-катіон, Fe^{3+} — Ферум(III)-катіон.

Якщо елемент має лише один ступінь окиснення, то його можна не вказувати:

H^+ — Гідроген-катіон,
 Na^+ — Натрій-катіон,
 Ba^{2+} — Барій-катіон,
 Al^{3+} — Алюміній-катіон.

Систематичні назви багатоатомних одноелементних катіонів будують аналогічно, але вказують кількість атомів елемента за допомогою префіксів, а замість ступеня окиснення елемента — загальний заряд катіона арабською цифрою у круглих дужках:

Hg_2^{2+} — димеркурій(2+)-катіон,
 I_2^+ — дийод(1+)-катіон,
 H_2^+ — дигідроген(1+)-катіон,
 O_2^+ — діоксиген(1+)-катіон.

Назви багатоелементних катіонів, одержаних додаванням протонів до нейтральних молекул, складаються з назви молекули або з кореня назви елемента і суфікса *-оній* (зрідка *-аній*, *-іній*):

NH_4^+ — амоній-катіон,
 PH_4^+ — фосфоній-катіон,
 N_2H_5^+ — гідразиній-катіон,
 H_3O^+ — оксоній-катіон,
 H_2F^+ — флуороній-катіон.

Систематичні назви моноатомних аніонів складаються з кореня назви елемента з суфіксом *-ід* (*-ид*) та групового слова «іон», що записується через дефіс:

H^- — гідрид-іон,
 F^- — флуорид-іон,
 I^- — йодид-іон,
 CN^- — ціанід-іон,
 S^{2-} — сульфід-іон.

Закінчення таблиці 5.3

1	2	3
SO_3^{2-}	сульфіт-іон	триоксосульфат(IV)-іон
SO_4^{2-}	сульфат-іон	тетраоксосульфат(VI)-іон
SO_3S^{2-} ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	тіосульфат-іон	сульфідтриоксосульфат(VI)-іон
CrO_4^{2-}	хромат-іон	тетраоксохромат(VI)-іон
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	дихромат-іон	гептаоксодихромат(VI)-іон
Cl^-	хлорид-іон	хлорид-іон
ClO^-	гіпохлорит-іон	оксохлорат(I)-іон
ClO_2^-	хлорит-іон	діоксохлорат(III)-іон
ClO_3^-	хлорат-іон	триоксохлорат(V)-іон
Cl_2O_4^-	перхлорат-іон	тетраоксохлорат(VII)-іон
FeO_4^{2-}	ферат-іон	тетраоксоферат(VI)-іон
PH_2O_2^-	гіпофосфіт-іон	діоксодигідрогенфосфат(I)-іон
PHO_3^{2-}	фосфіт-іон	триоксогідрогенфосфат(III)-іон

Традиційні назви середніх солей утворюють з двох слів: назви катіона кислоти у називному відмінку та назви аніона:

CaCl_2 — кальцій хлорид;

NaNO_3 — натрій нітрат;

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — алюміній сульфат;

Na_3PO_4 — натрій ортофосфат;

KClO_3 — калій хлорат.

Якщо елемент проявляє різні ступені окиснення та утворює кілька різних солей, то в їх назвах ступінь окиснення елемента позначається в дужках римською цифрою. Наприклад, CrSO_4 — хром(II) сульфат, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ — хром(III) сульфат.

Назву кислих солей утворюють з назви катіона та префікса *гідроген-*, який підкреслює наявність іонів Гідрогену у складі солі, потім називають аніон кислоти. Якщо молекула солі містить не один, а кілька іонів Гідрогену, то за допомогою префіксів *ди-*, *три-* вказують кількість атомів Гідрогену. Наприклад, Na_2HPO_4 — натрій гідрогенфосфат, NaH_2PO_4 — натрій дигідрогенфосфат.

Назви основних та оксосолей починають з префіксів *гідро-* або *оксо-*, що підкреслює наявність гідроксид-іонів або атомів Оксигену в їх складі, потім називають катіон у називному відмінку,

Систематичні назви одноелементних поліатомних аніонів будують аналогічно, але при цьому вказують число атомів і загальний заряд аніона:

I_3^- — трийодид(1-)-іон,

S_4^{2-} — тетрасульфід(2-)-іон,

S_2^{2-} — дисульфід(2-)-іон.

Розповсюдженим одноелементним поліатомним аніонам надають спеціальні назви, які використовують замість їх систематичних назв:

O_2^{2-} — пероксид-іон,

O_2^- — надпероксид-іон,

O_3^- — озонід-іон,

H^- — гідрид-іон,

N^{3-} — азид-іон.

Систематичні назви багатоелементних аніонів будують за принципом номенклатури комплексних сполук. Назву аніона складають з кореня латинської назви Оксигену із суфіксом *-о*, за яким іде назва кислотоутворюючого елемента з суфіксом *-ат*, потім у круглих дужках римськими цифрами вказують ступінь окиснення кислотоутворюючого елемента та через дефіс записують групове слово «іон». Наприклад, NO_3^- — триоксонітрат(V)-іон, SO_4^{2-} — тетраоксосульфат(VI)-іон.

Таблиця 5.3

Традиційні та систематичні назви аніонів кислот

Аніон	Традиційна назва аніона	Систематична назва аніона
1	2	3
BO_3^{3-}	ортоборат-іон	триоксоборат(III)-іон
BO_2^-	метаборат-іон	діоксоборат(III)-іон
CO_3^{2-}	карбонат-іон	триоксокарбонат(IV)-іон
SiO_3^{2-}	метасилікат-іон	триоксосилікат(IV)-іон
NO_2^-	нітрит-іон	діоксонітрат(III)-іон
NO_3^-	нітрат-іон	триоксонітрат(V)-іон
PO_3^-	метафосфат-іон	триоксофосфат(V)-іон
PO_4^{3-}	ортофосфат-іон	тетраоксофосфат(V)-іон
AsO_4^{3-}	ортоарсенат-іон	тетраоксоарсенат(V)-іон
AsO_3^{3-}	ортоарсеніт-іон	триоксоарсенат(III)-іон
AsO_2^-	метаарсеніт-іон	діоксоарсенат(III)-іон

останнім називають аніон кислоти. Якщо молекула основної солі містить декілька OH^- -іонів або атомів Оксигену, то до її назви додають числові префікси *ди-*, *три-*, які вказують на їх число. Наприклад,

$\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ — гідроксоалюміній хлорид,

$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — дигідроксоалюміній хлорид,

BiONO_3 — оксобісмут(III) нітрат.

Назви подвійних солей утворюють з назви катіонів, потім назви кислотних залишків (кількість молекул води вказують грецьким числівником). Наприклад,

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — калій алюміній сульфат додекагідрат,

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — амоній ферум(III) сульфат гексагідрат,

$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — калій хром(III) сульфат додекагідрат,

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — діамоній ферум(II) сульфат гексагідрат.

У науковій хімічній літературі використовують систематичні назви солей, які складаються з систематичної назви катіона та назв аніона у називному відмінку.

BaCO_3 — барій триоксокарбонат(IV),

KNO_2 — калій діоксонітрат(III),

KNO_3 — калій триоксонітрат(V),

Na_2SO_3 — натрій триоксосульфат(IV),

Na_2SO_4 — натрій тетраоксосульфат(VI),

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — калій гептаоксодисульфат(VI),

NaHSO_4 — натрій гідроген тетраоксосульфат(VI),

KClO — калій оксохлорат(I),

KClO_2 — калій діоксохлорат(III),

KClO_3 — калій триоксохлорат(V),

KClO_4 — калій тетраоксохлорат(VII),

K_2HPO_4 — калій гідроген тетраоксофосфат(V),

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ — гідроксокупрум(II) триоксокарбонат(IV),

MgNH_4PO_4 — магній амоній тетраоксофосфат(V),

$\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ — натрій сульфідтриоксосульфат(VI),

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ — димеркурій дитриоксонітрат(V),

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — діамонійферум(II) тетраоксосульфат(VI) гексагідрат.

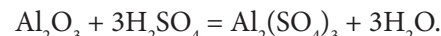
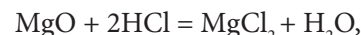
Методи одержання солей

Найважливішими методами одержання солей є:

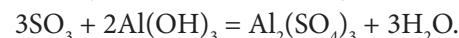
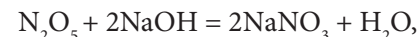
1. Взаємодія основних оксидів з кислотними або амфотерними оксидами:



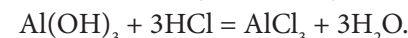
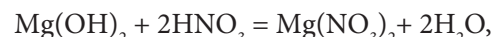
2. Взаємодія основних та амфотерних оксидів з кислотами:



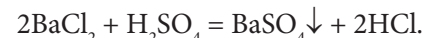
3. Взаємодія кислотних оксидів з основами або амфотерними гідроксидами:



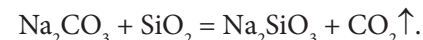
4. Взаємодія основ і амфотерних гідроксидів з кислотами:



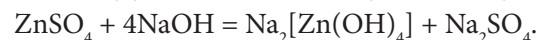
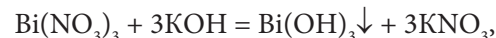
5. Взаємодія солей з кислотами:



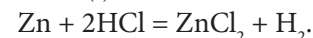
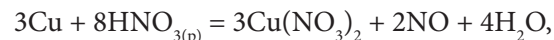
6. Взаємодія між солями і кислотними оксидами з утворенням нової солі та витісненням більш леткого оксиду:



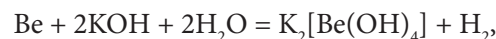
7. Взаємодія солей з основами:



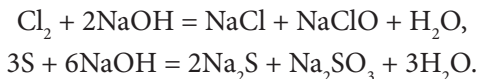
8. Взаємодія металів з кислотами:



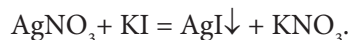
9. Взаємодія амфотерних металів і неметалів з лугами. Алюміній, берилій, цинк, олово, свинець реагують з розчинами лугів з утворенням відповідних комплексних солей та водню:



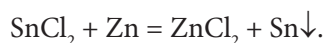
10. Деякі неметали при взаємодії з розчинами лугів утворюють дві солі:



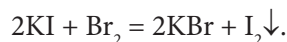
11. Взаємодія між солями з утворенням менш розчинної солі або малодисоційованої сполуки:



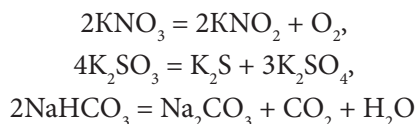
12. Реакції витіснення одних металів іншими з їх солей:



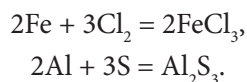
13. Взаємодія солей з неметалами:



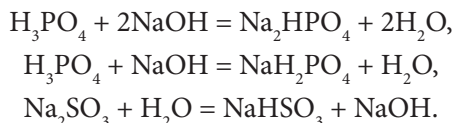
14. Термічний розклад деяких солей з утворенням нових солей:



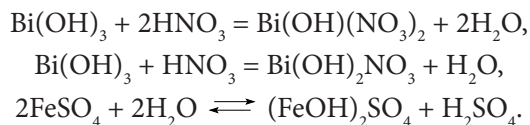
15. Взаємодія двох простих речовин:



Кислі солі одержують реакцією неповної нейтралізації багато-основної кислоти основою або реакціями гідролізу:

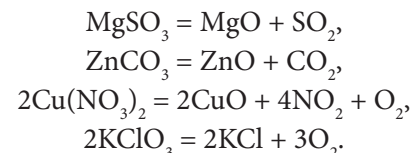


Основні солі одержують при неповній нейтралізації багато-кислотних основ кислотами або реакціями гідролізу:

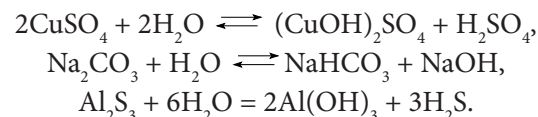


Хімічні властивості солей

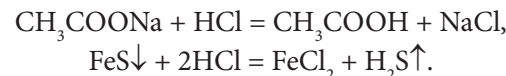
Солі — тверді кристалічні речовини, які мають високі температури плавлення. Вони поділяються на розчинні, малорозчинні та практично нерозчинні. Солі нітратної та оцтової кислот добре розчиняються у воді. Солі сульфатної та хлоридної кислот можуть бути добре розчинними або практично нерозчинними. Солі ряду кислот підлягають термічному розкладу:



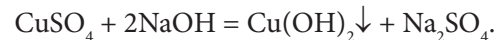
Більшість солей при розчиненні у воді гідролізуються:



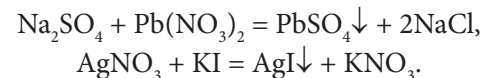
Солі вступають у реакції обміну з кислотами з утворенням нової солі та нової кислоти:



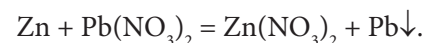
Солі взаємодіють з лугами з утворенням нової солі і основи:



Розчини солей взаємодіють з утворенням осаду важкорозчинної солі:



Реакції заміщення з металами:



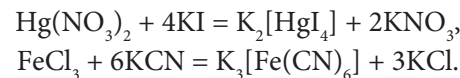
Кислі солі взаємодіють з лугами з утворенням середньої солі і води:



Основні солі взаємодіють з кислотами з утворенням середньої солі і води:



Розчини солей взаємодіють з утворенням комплексних солей:



Розділ 6

ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Енергетика хімічних і фазових перетворень

Хімічні реакції супроводжуються певними енергетичними ефектами: виділенням або поглинанням тепла, світла, електрики. Енергетичні зміни в системі пов'язані з перебудовою електронних структур взаємодіючих частинок (атомів, молекул, іонів): повністю розриваються або послаблюються хімічні зв'язки у вихідних речовинах і виникають інші зв'язки у продуктах реакції. Розрив зв'язків відбувається з поглинанням енергії, а утворення зв'язків — з її виділенням. Якщо утворені зв'язки у продуктах реакції міцніші, ніж зв'язки у вихідних речовинах, то енергія виділяється внаслідок реакції, і навпаки.

Найчастіше внаслідок хімічних реакцій виділяється або поглинається теплова енергія. Розділ хімії, який вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, називають *термохімією*.

Термохімічні дослідження використовують для обчислення теплових балансів технологічних процесів, визначення енергії хімічних зв'язків, установа зв'язку між будовою речовини та її реакційною здатністю, визначення можливості перебігу та напрямку хімічного процесу тощо.

Хімічні реакції перебігають з виділенням або поглинанням теплоти. Реакції, які перебігають з виділенням теплоти, називають *екзотермічними*, з поглинанням теплоти — *ендотермічними*. Так, реакції нейтралізації, горіння, розчинення деяких речовин у воді супроводжуються виділенням значної кількості теплоти; реакція окиснення азоту киснем — її поглинанням.

Кількість теплоти, яка виділяється або поглинається системою внаслідок реакції, називають *тепловим ефектом хімічної реакції*.

Системою в хімії називають речовину або сукупність речовин, які від оточуючого середовища відокремлені видимою поверхнею розділу. Систему, яка не обмінюється масою або енергією з навколишнім середовищем і має сталий об'єм, називають *ізольованою системою*. Прикладами термохімічних систем є розчин купрум

сульфату у пробірці або склянці, водень у балоні, біологічна система тощо.

Частину системи, яка має однаковий агрегатний стан, фізичні та хімічні властивості, називають *фазою*. Систему, яка складається з однієї фази, називають *гомогенною*, а з декількох фаз — *гетерогенною*.

Стан системи визначають такими параметрами: масою m , температурою T , об'ємом V , тиском p , концентрацією C .

Для характеристики простих систем достатньо трьох параметрів: температури, об'єму та тиску. Зміну всіх або окремих параметрів системи протягом часу називають *процесом*.

Стан системи та зміни, що в ній відбуваються, характеризують термодинамічними функціями, серед яких важливе значення мають *внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S , енергія Гіббса G* тощо. Термодинамічні функції називають *функціями стану*; їх значення залежить лише від початкового та кінцевого стану системи, але не залежить від шляху переходу. Для них:

$$\Delta x = x_2 - x_1,$$

де x_1 — значення даного параметра на початку процесу; x_2 — значення параметра в кінці процесу.

Наприклад, певна система за рахунок поглинання теплоти переходить із початкового стану 1 у кінцевий стан 2. Теплота Q , яка поглинається системою, витрачається на зміну внутрішньої енергії ΔU та здійснення роботи A :

$$Q = \Delta U + A \text{ (закон збереження енергії)}.$$

Внутрішня енергія системи — це її повна енергія, яка складається з енергії поступального та обертального руху молекул, атомів, енергії руху електронів в атомах, внутрішньоядерної енергії тощо, тобто всіх типів енергії, крім кінетичної та потенціальної енергії системи в цілому. Під величиною A розуміють роботу проти сил зовнішнього тиску (робота розширення). Вона дорівнює добутку тиску p на зміну об'єму системи ΔV :

$$A = p\Delta V, \quad \Delta V = V_2 - V_1.$$

Більшість хімічних реакцій перебігають або при сталому об'ємі, тобто в замкнутій посудині (наприклад, в автоклаві), або при постійному тиску у відкритій посудині (наприклад, у колбі). Процеси, які перебігають при постійному об'ємі, називають *ізохорними*, а при постійному тиску — *ізобарними*.

Тепловий ефект ізохорного процесу позначають Q_V . При ізохорному процесі $A = 0$, бо об'єм системи не змінюється ($\Delta V = 0$). Тоді переходу системи із стану 1 у стан 2 відповідає рівність:

$$Q_V = \Delta U, \quad \text{де } \Delta U = U_2 - U_1,$$

де U — внутрішня енергія системи.

Отже, під час ізохорного процесу виділення або поглинання теплоти Q_V пов'язано зі зміною внутрішньої енергії:

для екзотермічного процесу $Q_V > 0$; $\Delta U < 0$;

для ендотермічного процесу $Q_V < 0$; $\Delta U > 0$.

Тобто, виділення системою теплоти зв'язано зі зменшенням її внутрішньої енергії, а поглинання — зі збільшенням.

Тепловий ефект ізобарного процесу позначають Q_p :

$$Q_p = \Delta U + A; \quad Q_p = \Delta U + p\Delta V, \\ \text{або } Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1).$$

Цей вираз можна записати як $Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$. Суму внутрішньої енергії та добутку об'єму на зовнішній тиск називають ентальпією або тепловмістом системи та позначають буквою H .

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

Таким чином, при ізохорному процесі тепловий ефект реакції дорівнює зміні внутрішньої енергії, а при ізобарному — зміні ентальпії системи. Q_p більше за Q_V на величину роботи розширення $p\Delta V$.

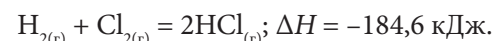
Для екзотермічного процесу $Q_p > 0$; $\Delta H < 0$, тому що виділення теплоти внаслідок реакції відповідає зменшенню тепловмісту системи. Для ендотермічного процесу навпаки — $Q_p < 0$; $\Delta H > 0$.

Отже, як внутрішня енергія, так і ентальпія є важливими термодинамічними функціями. Математичний зв'язок між ними ($\Delta H = \Delta U + p\Delta V$) відображає зміст основного принципу термодинаміки: кількість теплоти ΔH , наданої будь-якій системі, використовується на збільшення її внутрішньої енергії і на виконання механічної роботи.

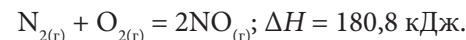
Слід зазначити, що величини ΔH та ΔU сильно відрізняються лише для систем, які містять речовини у газоподібному стані. Для систем, речовини яких за звичайних умов знаходяться у кристалічному або рідкому стані $\Delta H \approx \Delta U$. Ця рівність правильна і в тих випадках, коли реакції, в яких беруть участь гази, перебігають без зміни числа молів речовин.

Оскільки більшість хімічних реакцій відбувається при сталому тиску, то для характеристики теплових ефектів застосовують зміну ентальпії ΔH , її виражають у кілоджоулях і відносять до того числа молів речовини, яке визначено рівнянням реакції. У термохімії теплові ефекти записують у рівняннях хімічних реакцій. Ентальпія залежить від стану речовини, тому в термохімічних рівняннях позначають їх стан: г — газ, р — рідина, тв — тверда речовина, к — кристал.

Рівняння реакцій, в яких біля формул хімічної сполуки вказують її агрегатний стан або кристалічну модифікацію, а також числові значення теплових ефектів, називають термохімічними. Значення ΔH реакцій наводять у правій частині, відокремлюючи від рівняння реакцій комою або крапкою з комою. У термохімічних рівняннях між системами реагентів і кінцевих продуктів ставлять знак рівності, а не стрілки. Наприклад, реакція утворення гідроген хлориду з водню та хлору супроводжується виділенням енергії ($\Delta H = -184,6$ кДж); відповідне термохімічне рівняння має вигляд:



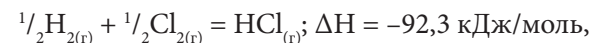
Реакція утворення нітроген(II) оксиду із азоту та кисню перебігає при підвищеній температурі (поглинається 180,8 кДж). Відповідне термохімічне рівняння реакції має вигляд:

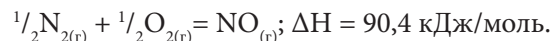


З термохімічними рівняннями можна проводити всі операції, як з алгебраїчними: віднімати і додавати одне до одного, множити або ділити члени рівняння на те саме число, міняти знаки та переносити члени з однієї частини рівняння в іншу.

Щоб забезпечити можливість порівняння теплових ефектів різних реакцій, термохімічні розрахунки слід виконувати відносно одного моля сполуки, при температурі 298 К (25 °С) та тиску 101,325 кПа. Теплові ефекти, визначені за таких умов, називають стандартними (стандартними ентальпіями) і позначають ΔH_{298}^0 . Верхній індекс — це стандартна величина теплового ефекту реакції, а нижній — стандартна температура. Оскільки стандартні теплові ефекти відносять до утворення одного моля речовини, то у термохімічних рівняннях можуть бути дробові коефіцієнти.

Відповідно до сказаного, термохімічні рівняння реакцій утворення гідроген хлориду та нітроген(II) оксиду із відповідних простих речовин мають такий вигляд:





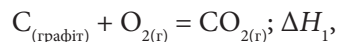
Ці рівняння показують, що перетворення 0,5 моля газоподібного водню та 0,5 моля газоподібного хлору на 1 моль газоподібного гідроген хлориду при тиску 101,325 кПа і температурі 298 К супроводжується виділенням 92,3 кДж теплоти. Перетворення 0,5 моля газоподібного азоту та 0,5 моля газоподібного кисню на 1 моль газоподібного нітроген(II) оксиду за таких самих умов супроводжується поглинанням 90,4 кДж теплоти. Знак мінус при екзотермічних реакціях вказує, що запас енергії у продуктах реакції менший, ніж у вихідних речовинах. Знак плюс при ендотермічних реакціях вказує на те, що при поглинанні теплоти із зовнішнього середовища продукти реакції підвищили свою енергію порівняно з вихідними речовинами.

Лавуазьє і Лаплас встановили, що теплота розкладання даної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак. Із цього закону випливає, що чим більше теплоти виділяється під час утворення тієї або іншої сполуки, тим більше теплоти слід затратити на її розкладання. Так, у першому прикладі ΔH_{298}^0 утворення одного моля гідроген хлориду дорівнює $-92,3$ кДж/моль, відповідно ΔH_{298}^0 розкладання гідроген хлориду дорівнює $+92,3$ кДж/моль. У другому прикладі ΔH_{298}^0 утворення одного моля нітроген(II) оксиду дорівнює $+90,4$ кДж/моль, а ΔH_{298}^0 розкладання одного моля нітроген(II) оксиду дорівнює $-90,4$ кДж/моль.

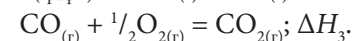
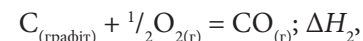
Тепловий ефект хімічних реакцій визначають експериментально або шляхом розрахунків.

В основі термохімічних розрахунків лежить закон, сформульований Г. Гессом (1840). *Тепловий ефект хімічних реакцій, які відбуваються при сталому об'ємі або при сталому тиску, не залежить від числа проміжних стадій і визначається лише початковим та кінцевим станом системи.* Отже, тепловий ефект реакції залежить лише від початкового та кінцевого станів вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від проміжних стадій процесу ($T_{\text{прод}} = T_{\text{вих}}, p_{\text{кін}} = p_{\text{вих}}$). Закон Гесса справедливий лише за умов стало тиску або об'єму.

Утворення CO_2 можна розглядати як безпосередній результат взаємодії простих речовин графіту та кисню за рівнянням:



або як результат процесу, який відбувається через проміжну стадію утворення і згоряння СО за рівняннями:



Згідно з законом Гесса, тепловий ефект утворення CO_2 з простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO_2 через проміжну стадію утворення СО:

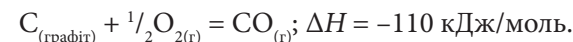
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Закон Гесса дає можливість обчислювати тепловий ефект будь-якої реакції, не проводячи безпосередніх вимірювань. У наведеному прикладі тепловий ефект реакції утворення СО з графіту і кисню виміряти практично неможливо, оскільки під час згоряння графіту утворюється суміш СО і CO_2 . Тому теплоту утворення і згоряння СО обчислюють за відомими значеннями ΔH_1 і ΔH_3 , які визначають експериментально:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3,$$

$$\Delta H_2 = -393,5 - (-283,5) = -110 \text{ кДж/моль.}$$

Отже, термохімічне рівняння утворення оксиду карбону(II) має вигляд:



Закон Гесса поширюється не лише на хімічні реакції, але й на всі процеси, які супроводжуються тепловими ефектами: розчинення, кристалізацію тощо.

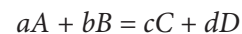
Із закону Гесса можна зробити два висновки:

1. *Зміна ентальпії реакції (тепловий ефект реакції) дорівнює різниці між сумами стандартних теплот (ентальпій) утворення продуктів реакції і стандартних теплот утворення вихідних речовин.*

2. *Зміна ентальпії реакції дорівнює різниці між сумами стандартних теплот згоряння вихідних речовин і стандартних теплот (ентальпій) згоряння продуктів реакції.*

Перший наслідок має загальне значення, а другий — важливий для органічних сполук.

При алгебраїчному додаванні враховують стехіометричні коефіцієнти. Для реакції:

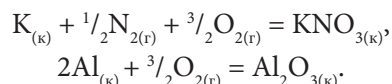


тепловий ефект визначають рівнянням:

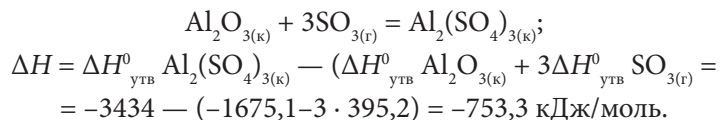
$$\Delta H = (c\Delta H_{\text{утв}}^0 C + d\Delta H_{\text{утв}}^0 D) - (a\Delta H_{\text{утв}}^0 A + b\Delta H_{\text{утв}}^0 B).$$

Теплотою (ентальпією) утворення називають тепловий ефект реакції утворення одного моля речовини із простих речовин, стійких за стандартних умов ($p = 101,325$ кПа, $T = 298$ К), її позначають $\Delta H_{\text{утв}, 298}^0$, де один із нижніх індексів вказує на теплоту утворення, а другий — на значення температури. Часто один або й обидва індекси опускають.

Стандартні ентальпії утворення відомі для великої кількості речовин і наведені у таблиці 6.1. Стандартні теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов (графіт, білий фосфор, ромбічна сірка, біле олово тощо), приймають рівними нулю. Ентальпіями утворення KNO_3 та Al_2O_3 будуть теплові ефекти реакцій:



За допомогою таблиці 6.1 та рівняння обчислюють тепловий ефект будь-якої реакції. Для реакції взаємодії кристалічного Al_2O_3 та газоподібного SO_3 зміну ентальпії (тепловий ефект) обчислюють так:

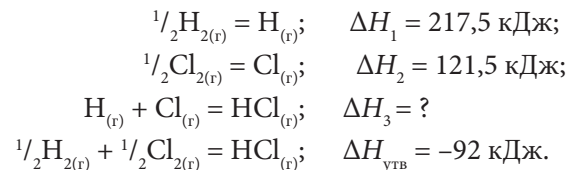


За допомогою термохімічних розрахунків визначають енергію хімічного зв'язку, енергію кристалічних решіток, теплоти розчинення та гідратації тощо.

Енергія зв'язку

Значення теплот утворення, сублімації, дисоціації та інших енергетичних ефектів використовують для визначення енергії зв'язку між атомами в молекулі, а також міжмолекулярних зв'язків. Так, енергію зв'язку $\text{H} - \text{Cl}$ (ΔH у молекулі HCl можна обчислити за відомою теплотою утворення HCl ($\Delta H_{\text{утв}} = -92,3$ кДж/моль) та енергією дисоціації молекул H_2 і Cl_2 . Енергія хімічного зв'язку $\text{H} - \text{H}$ та $\text{Cl} - \text{Cl}$ відповідно дорівнює 433 і 243 кДж/моль. Енергія дисоціації молекул водню та хлору на вільні атоми складає -435 та -243 кДж/моль.

Утворення молекули HCl із простих речовин відбувається у дві стадії: дисоціації молекул H_2 і Cl_2 на атоми та утворення молекули HCl з вільних атомів:



Відповідно до закону Гесса алгебраїчна сума теплових ефектів проміжних стадій утворення HCl із простих речовин дорівнює теплоті утворення HCl (рис. 6.1).

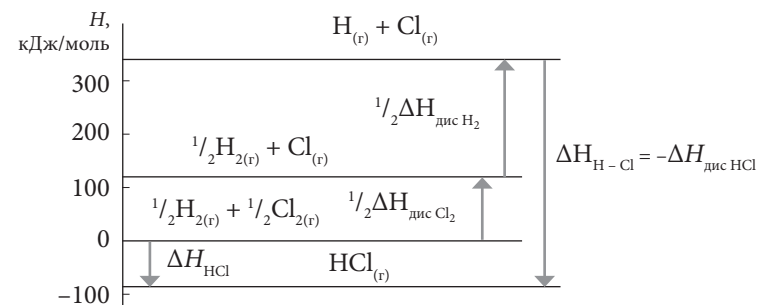


Рис. 6.1. Ентальпійна діаграма утворення HCl з простих речовин

$\Delta H_{\text{утв}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3,$
звідси енергія утворення HCl

$$\Delta H_3 + 217,5 + 121,5 = -92 \text{ кДж},$$

$$\Delta H_3 = -92 - 217,5 - 121,5 = -431 \text{ кДж},$$

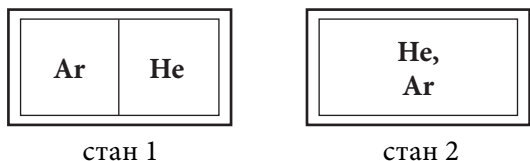
а енергія хімічного зв'язку $\text{H} - \text{Cl}$, $E = 431$ кДж/моль. Таким чином, процес утворення HCl з простих речовин є екзотермічним, оскільки енергія, яка виділяється при утворенні двох зв'язків HCl 862 кДж/моль, перевищує затрату енергії для розриву зв'язків $\text{H} - \text{H}$ та $\text{Cl} - \text{Cl}$.

Аналогічно можна визначати енергію хімічного зв'язку і для інших двоатомних молекул. Для молекул, які мають у своєму складі більш ніж два атоми, застосовують поняття середньої енергії хімічного зв'язку.

Ентропія

Перебіг хімічних реакцій супроводжується тепловими ефектами: зміною ентальпії у випадку ізобарних процесів або внутрішньої енергії при ізохорних процесах. Однак величина теплового ефекту не дозволяє передбачити напрямок самоплинного перебігу процесу та його принципове здійснення. *Самоплинними* називають процеси, які відбуваються без зовнішньої дії.

Розглянемо систему з двох невзаємодіючих газів — аргону та гелію, які містяться в одній посудині під однаковим тиском, але розділені перегородкою (стан 1). Якщо видалити перегородку, то починається процес змішування газів (взаємна дифузія). Процес відбувається самоплинно, і через деякий час молекули аргону та гелію будуть рівномірно розподілені в усьому об'ємі посудини (стан 2). Зворотний процес, при якому молекули Ar та He мають самоплинно розділитися, — неможливий або можливий при затраті роботи.



Система зі стану 2 не може самоплинно перейти у стан 1, отже, стан 2 з більшим безладом є більш імовірним. Змішування газів пояснюється прагненням системи перейти у більш імовірний безладний стан.

Для оцінки ступеня безладу в системі запропонована функція стану системи, яка має назву *ентропія*. Ентропію позначають літерою S , стандартну ентропію — S^0 , а її зміну — ΔS^0 ($\Delta S = S_2 - S_1$). Збільшення безладу в системі вказує на позитивне значення ентропії ($\Delta S > 0$). Таким чином, ентропія відображає рух частинок речовини і є мірою невпорядкованості системи.

Самоплинно можуть перебігати процеси у бік більш імовірного стану, який характеризується збільшенням безладу (зменшенням порядку). Останнє твердження справедливе лише для систем, в яких не відбувається будь-яких енергетичних змін ($\Delta S > 0$). Перехід системи з менш упорядкованого стану в більш упорядкований пов'язаний зі зменшенням ентропії ($\Delta S < 0$), тому подібний процес мало імовірний.

Ентропію визначають за формулою Больцмана:

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

де R — універсальна газова стала, N_A — стала Авогадро, W — ймовірність стану системи, тобто число мікростанів, за допомогою яких здійснюється даний макростан.

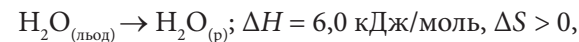
Ентропію вимірюють у Дж/К, звичайно її відносять до одного моля речовини, у цьому випадку одиницями вимірювання будуть Дж/(моль · К).

На відміну від ентальпії абсолютні значення ентропії можуть бути визначені експериментально.

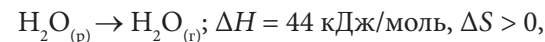
Усі процеси, які відбуваються зі зменшенням порядку в розташуванні частинок системи, супроводжуються збільшенням ентропії. Це фазові переходи: розчинення кристалів, плавлення, випаровування тощо. Наприклад, розчинення калій хлориду у воді:



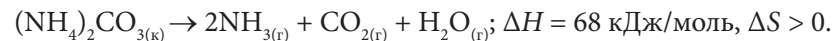
плавлення льоду:



випаровування води:



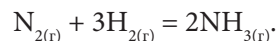
термічна дисоціація амоній карбонату:



Наведені приклади фізичних і хімічних перетворень ілюструють поняття ентропії як кількісної міри безладу в системі. Розчинення калій хлориду супроводжується руйнуванням кристалічної решітки — виникає безладний розподіл іонів у розчині. При плавленні льоду регулярна сітка водневих зв'язків у льоді руйнується та замінюється рідкими асоціатами молекул води, зв'язаних водневим зв'язком. Процес випаровування води супроводжується заміною асоціатів окремими молекулами, які рухаються незалежно у газовому середовищі. В усіх цих випадках спостерігається зменшення порядку в системі. Отже зміна ентропії під час розчинення, плавлення, пароутворення позитивна. Зростання ентропії спостерігається також у біологічних системах при засвоєнні їжі.

Про зміну ентропії можна робити висновок на підставі зміни об'єму системи під час реакції. Так, у реакції термічної дисоціації амоній карбонату спостерігається збільшення об'єму (з 1 моля

утворюється 4 молі газоподібних продуктів), отже ентропія зростає ($\Delta S > 0$). У випадку утворення аміаку з водню та азоту



Навпаки, об'єм системи зменшується (з 4 об'ємів вихідних речовин утворюється 2 об'єми аміаку), тому в даному процесі ентропія зменшується ($\Delta S < 0$).

Якщо реакція відбувається між твердими речовинами, то зміна об'єму системи та її ентропія практично не змінюються.

В обчисленнях використовують стандартні ентропії ΔS_{298}^0 , які визначають при 298 K і 101,325 кПа (табл. 6.1). Значення стандартних значень ентропії дозволяють встановити низку закономірностей у зміні ентропії:

1. Ускладнення молекул зумовлює зростання ентропії. Наприклад, ΔS_{298}^0 атомарного О, молекулярного кисню O_2 та молекули озону O_3 відповідно дорівнюють 161; 205 і 239 Дж/(моль · К).

2. Чим більша твердість речовини, тим менша її ентропія. Стандартні ентропії свинцю, вольфраму і алмазу складають відповідно 65; 33 й 2 Дж/(моль · К).

3. Ентропія речовин, які перебувають в аморфному або склоподібному стані, більша, ніж у кристалічних: ΔS_{298}^0 $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{к})}$ дорівнює 70,1; для аморфного 83 Дж/(моль · К); ΔS_{298}^0 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{7(\text{к})}$ дорівнює 190, а склоподібного 202 Дж/(моль · К).

4. У межах даної підгрупи елементів Періодичної системи ентропія простих речовин зростає. Так, ентропії кристалічних арсену, стибію та бісмуту складають 31,15; 45,7 та 56,9 Дж/(моль · К).

5. Ентропія простих речовин і сполук елементів — це періодична властивість.

Зміну ентропії у хімічних процесах обчислюють як різницю між значеннями ентропій кінцевого і початкового станів системи. Розрахунок ΔS аналогічний обчисленню ΔH за законом Гесса. Однак слід мати на увазі, що для простих речовин ентропія на відміну від ΔH_{298}^0 не дорівнює нулю:

$$\Delta S = \sum \Delta S_{298}^0 \text{ прод} - \Delta S_{298}^0 \text{ вих}.$$

Так, для реакції утворення СО із графіту та CO_2



ентропія дорівнює:

$$\Delta S = 2(\Delta S_{298}^0 \text{ СО} - (\Delta S_{298}^0 \text{ C}_{(\text{графіт})} + \Delta S_{298}^0 \text{ CO}_{2(\text{r})})) = 2 \cdot 197,5 - (5,7 + 213,7) = 175,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Якщо початковий стан характеризується ентропією S_1 , а кінцевий — S_2 і при переході з початкового до кінцевого стану безлад збільшується, тобто $S_2 > S_1$ і $S_2 - S_1 = \Delta S > 0$, то процес відбувається самоплинно.

У природі для самоплинно перебігаючих процесів рушійними силами є прагнення перейти до стану з найменшою енергією (виділити тепло при такому переході) та прагнення перейти до найбільш імовірного стану, до стану з більшим безладом і максимумом ентропії. Якщо в процесі не відбувається енергетичних змін ($\Delta H = 0$), то фактором, який визначає напрямок процесу, є ентропія. Якщо в системі порядок не змінюється ($\Delta S = 0$), то напрямок процесу визначається зміною енергії, і процес піде в бік її зменшення ($\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$).

У хімічних процесах одночасно змінюються енергія системи та її ентропія. Зміна ентальпії системи ΔH відображає в основному взаємодію атомів у молекулі, прагнення частинок до сполучення у складніші частинки, що зменшує ентальпію. Зміна ентропії ΔS характеризує протилежну тенденцію — прагнення до неупорядкованості частинок. Сумарний ефект цих двох протилежних тенденцій в процесах, які відбуваються при сталих T та p , відображає зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу, або енергії Гіббса:

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

Характер зміни енергії Гіббса дозволяє зробити висновок про принципову можливість або неможливість здійснення процесу. Процес самоплинно перебігає в тому випадку, якщо $\Delta G < 0$. Про неможливість здійснення процесу за даних умов свідчить нерівність $\Delta G > 0$; якщо $\Delta G = 0$, то система перебуває у стані хімічної рівноваги.

Ентальпійний та ентропійний фактори і напрямок процесу

Відповідно до рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, самоплинному перебігу процесу сприяє зменшення ентальпії та збільшення ентропії ($\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$). Чисельне значення та знак ΔG можна знайти, якщо відомі ΔH , ΔS та їх залежність від температури. При температурах, близьких до нуля за Кельвіном, $T\Delta S$ наближається до нуля, тому на знак і величину ΔG впливає лише зміна ентальпії. У виразі $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ можна знехтувати $T\Delta S$. Тоді $\Delta G = \Delta H$.

Отже, при низьких температурах ймовірність перебігу реакції визначається знаком і величиною ΔH . Зокрема, при звичайних

температурах величина добутку $T\Delta S$ для більшості реакцій значно менша, ніж ΔH . Тому при таких температурах екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) відбуваються самоплинно, а ендотермічні ($\Delta H > 0$) — не самоплинно. За цих умов напрямок процесу визначають за різницею міцності хімічних зв'язків у продуктах реакції та вихідних речовинах.

При дуже високих температурах важливе значення має добуток $T\Delta S$. При цьому $|\Delta H|$ значно менша $|T\Delta S|$. За таких умов величину та знак ΔG визначає добуток $T\Delta S$.

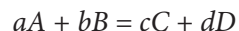
$$\Delta G \approx T\Delta S.$$

Тож при високих температурах ентропійний фактор (прагнення до розриву зв'язків) сильніший за ентальпійний (прагнення до утворення зв'язків). Наведені вище рівності показують, що критерієм напрямку самоплинного перебігу реакції при низьких температурах може бути знак теплового ефекту реакції, а при високих — знак зміни ентропії, тобто при низьких температурах самоплинно можуть відбуватися екзотермічні реакції, а при високих — реакції, що супроводжуються збільшенням ентропії.

При середніх температурах на знак і величину ΔG одночасно впливають ентальпійний та ентропійний фактори.

Зміну енергії Гіббса для процесів, у яких кожна з речовин перебуває за стандартних умов, прийнято позначати ΔG_{298}^0 . Стан таких речовин називають стандартним станом. Стандартна енергія Гіббса — це зміна ΔG при утворенні 1 моля речовини, яка знаходиться у стандартному стані. Енергія Гіббса утворення простої речовини, стійкої за стандартних умов, дорівнює нулю.

Зміна енергії Гіббса, як і зміна ентальпії та ентропії системи, не залежить від шляху процесу. Тому для реакції:



зміна стандартної енергії Гіббса ΔG^0 дорівнює різниці між сумами стандартних енергій Гіббса утворення продуктів реакції і стандартних енергій Гіббса утворення вихідних речовин:

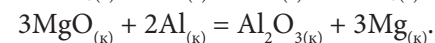
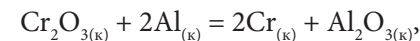
$$\Delta G^0 = (c\Delta G_{\text{утв}}^0 C + d\Delta G_{\text{утв}}^0 D) - (a\Delta G_{\text{утв}}^0 A + b\Delta G_{\text{утв}}^0 B),$$

або

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_{298 \text{ прод}}^0 - \Delta G_{298 \text{ вих}}^0.$$

Значення стандартних енергій Гіббса наведені у таблиці 6.1. Користуючись значеннями, наведеними у таблиці, можна обчислити ΔG_{298}^0 будь-якої реакції.

Розглянемо можливість перебігу двох реакцій за стандартних умов:



Для першої реакції:

$$\Delta G = [\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 2\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Cr}_{(\text{к})}] - [\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 2\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Al}_{(\text{к})}] =$$

$$= -1582,0 + 0 - (-1050 + 0) = -1582,0 + 1050 = -532 \text{ кДж}, \Delta G < 0;$$

реакція відбувається за стандартних умов.

Для другої реакції:

$$\Delta G = [\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Mg}_{(\text{к})}] - [3\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{MgO}_{(\text{к})} + 2\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Al}_{(\text{к})}] =$$

$$= -1582,0 + 0 - (3 \cdot -569,6) = -1582,0 + 1708,8 = 126,8 \text{ кДж}, \Delta G > 0;$$

реакція за стандартних умов не відбувається.

Слід зазначити, що у багатьох випадках значення ΔG реакції використовують лише для приблизної оцінки напрямку реакцій. Зміна деяких параметрів (температури, концентрації тощо) спричиняє зміну висновків про можливість перебігу реакції за будь-яких умов. Критерієм принципової можливості процесу в нестандартних умовах приймають умови $\Delta G \leq 0$, критерієм принципової неможливості — $\Delta G \geq 0$.

Таблиця 6.1

Стандартні ентальпії утворення ΔH_{298}^0 , стандартні енергії Гіббса утворення ΔG_{298}^0 та стандартні ентропії ΔS_{298}^0 деяких речовин

Речовина	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль · К)
1	2	3	4
$\text{Ag}_{(\text{к})}$	0	0	42,55
$\text{AgCl}_{(\text{к})}$	-127,10	-109,80	96,11
$\text{AgBr}_{(\text{к})}$	-100,7	-92,2	107,1
$\text{AgI}_{(\text{к})}$	-69,9	-66,4	115,5
$\text{Al}_{(\text{к})}$	0	0	28,35
$\text{Al}^{3+}_{(\text{р})}$	-530,0	-490,5	-301
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	-1676	-1582	50,92
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{к})}$	-3442,2	-3101,0	239,2
$\text{BaO}_{(\text{к})}$	-558,1	-528-4	-70,3
$\text{BaCO}_{3(\text{к})}$	-1219	-1139	112
$\text{Br}_{2(\text{р})}$	0	0	152,2

Закінчення табл. 6.1

1	2	3	4
C(алмаз, к)	1,828	2,833	2,36
C(графіт, к)	0	0	5,74
CO _(г)	-110,52	-137,14	197,54
CO _{2(г)}	-393,51	-394,38	213,68
CaO _(к)	-635,5	-604,2	39,7
Cr ₂ O _{3(к)}	-1141	-1050	81,1
Cl _(р) ⁻	-167,2	-	56,54
FeO _(к)	-264,8	-244,3	60,75
Fe ₂ O _{3(к)}	-822,2	-740,3	87,4
Fe ₃ O _{4(к)}	-1117,1	-1041,3	146,2
H _{2(г)}	0	0	130,52
K ₂ CO _{3(к)}	-1146,1	-1059,8	156,32
KCl _(к)	-435,9	-408,7	82,56
KClO _{3(к)}	-391,2	-289,9	142,97
MgCO _{3(к)}	-1113	-1029,3	65,7
MgO _(к)	-601,8	-569,6	26,9
MnCO _{3(к)}	-881,7	-811,4	109,5
MnO _(к)	-385,1	-363,3	61,5
MnO _{2(к)}	-521,5	-466,7	53,1
N _{2(г)}	0	0	199,9
NH _{3(г)}	-46,19	-16,71	192,6
NH ₄ Cl _(к)	-314,2	-203,2	95,8
NaOH _(р)	-470	-419,2	48,1
NaCl _(к)	-411,1	-384,0	72,12
Na ₂ CO _{3(к)}	-1131,0	-1047,5	136,4
H ₂ O _(г)	-241,82	-228,61	188,72
H ₂ O _(р)	-285,83	-237,24	70,08
P(к, червоний)	-17,6	-11,9	22,8
S(к, монокл.)	0,38	0,188	32,6
S(к, ромб.)	0	0	31,9
SO _{2(г)}	-296,9	-300,2	248,1
SO _{3(г)}	-396,1	-370,0	256,4
H ₂ SO _{4(р)}	-814,2	-690,3	156,9
SiO ₂ (к, кварц)	-908,3	-854,2	42,7

Розділ 7

ХІМІЧНА КІНЕТИКА.

ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Хімічні перетворення супроводжуються перебудовою електронних структур частинок реагуючих речовин (атомів, молекул, іонів тощо) і утворенням нових частинок з новими електронними структурами та властивостями. Відповідно швидкість хімічної реакції та механізм її перебігу залежать від міцності хімічного зв'язку в існуючих частинках. Чим легше руйнуються ці зв'язки, тим більшою буде швидкість реакції.

Розділ хімії, який вивчає швидкість та механізм хімічних перетворень, називають хімічною кінетикою. Основна задача хімічної кінетики — управління хімічним процесом з метою досягнення максимальної швидкості реакції та максимального виходу продукту реакції.

Реакції можуть бути гомогенними та гетерогенними. У гомогенних вихідні речовини та продукти реакції перебувають в однаковому агрегатному стані (в одній фазі). Це реакції між газами або між розчинами.

Реакції між речовинами, які перебувають у різних агрегатних станах або в різних фазах, називають *гетерогенними*.

Хімічна взаємодія у випадку гомогенної реакції відбувається у всьому об'ємі реагуючої суміші; гетерогенна реакція відбувається лише на межі розподілу фаз. Перебіг гомогенних і гетерогенних реакцій у багатьох випадках різний. Тому говорять про кінетику гомогенних і гетерогенних реакцій.

Швидкість хімічної реакції

Швидкістю хімічної реакції називають число елементарних актів реакції, які відбуваються за одиницю часу в одиниці об'єму (у випадку гомогенної реакції) або на одиниці поверхні розподілу фаз (у випадку гетерогенної реакції). Кількісно швидкість реакції звичайно характеризують зміною концентрації реагуючої речовини за одиницю часу. При цьому концентрацію $c(B)$ виражають числом моль речовини в одному літрі, а час (τ) — в секундах. Для обчислення швидкості хімічної реакції досить знати зміну концентрації однієї з речовин за одиницю часу, оскільки концентрації інших речовин визначають за стехіометричними коефіцієнтами рівняння

реакції. Не має значення, концентрацію якої з речовин розглядати, слід лише враховувати, що концентрації вихідних речовин внаслідок реакції зменшуються, а продуктів — зростають.

Швидкість хімічної реакції за незмінних зовнішніх умов з часом змінюється. У міру того як витрачаються вихідні речовини, швидкість процесу зменшується (рис. 7.1).

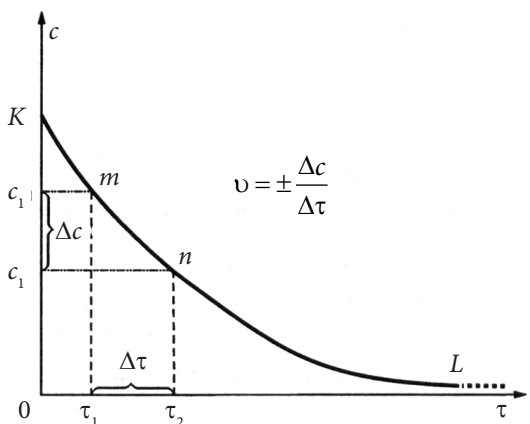


Рис. 7.1. Зміна концентрації вихідної речовини за часом її хімічного перетворення

Тому числові значення швидкості реакції будуть різними залежно від того, за який проміжок часу розглядають зміну концентрацій реагуючих речовин або продуктів реакції. Якщо за проміжок часу $\tau_2 - \tau_1$ концентрація однієї з реагуючих речовин змінилася від початкової $c_1(B)$ до кінцевої $c_2(B)$, то визначають середню швидкість реакції за даний проміжок часу:

$$V_{\text{сеп}} = \pm \frac{c_2(B) - c_1(B)}{\tau_2 - \tau_1}.$$

Якщо віднести зміну концентрації до нескінченно малого проміжку часу, то можна визначити миттєву швидкість реакції V на даний момент як похідну від концентрації за часом:

$$V = \pm \frac{dc(B)}{d\tau}.$$

У хімічній кінетиці розглядають лише дійсну швидкість.

Відношення $\frac{c_2(B) - c_1(B)}{\tau_2 - \tau_1}$ та похідна $\frac{dc(B)}{d\tau}$ можуть бути як додатними, так і від'ємними. Якщо $c_1(B)$ — концентрація однієї

з вихідних речовин, то $c_2(B) < c_1(B)$ та $\frac{dc(B)}{d\tau} < 0$. Тому для того, щоб

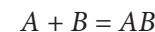
швидкість мала додатне значення, праву частину рівняння середньої та миттєвої швидкостей необхідно записувати зі знаком мінус.

Зміну швидкості процесу можна визначати за зміною будь-якої властивості системи: якщо одна з вихідних або одержаних речовин газ — за зміною об'єму або тиску газу в закритій посудині при сталій температурі. Інколи можна визначати за появою осаду, зміною забарвлення, електропровідності.

Швидкість хімічної реакції залежить від багатьох факторів: природи реагуючих речовин, концентрації, температури, поверхні дотику (для гетерогенних реакцій), наявності каталізатора, освітлення для фотохімічних реакцій.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин

Необхідною умовою взаємодії між двома частинками (атомами, молекулами, іонами) є їх взаємне зіткнення, тобто зближення до такої відстані, на якій електрони та атоми однієї частинки потрапляють у сферу дії електричного поля іншої частинки. Тому швидкість гомогенних реакцій залежить від числа зіткнень частинок за одиницю часу. Число таких зіткнень збільшується пропорційно збільшенню частинок речовини, що містяться в одиниці об'єму, тобто залежить від їх концентрації. На основі експериментальних даних Гульдбергом і Вааге (1864–1867) сформульовано основний закон хімічної кінетики — закон діяння мас. *Швидкість хімічної реакції при постійній температурі прямо пропорційна до добутку концентрацій реагуючих речовин у степені стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції.* Згідно з цим законом швидкість реакції:



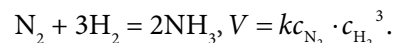
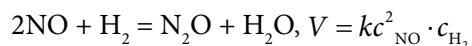
виражають співвідношенням:

$$V = k c_A c_B,$$

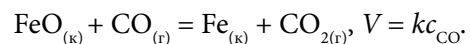
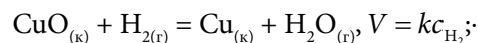
де c_A та c_B — концентрації речовин A та B , моль/л; k — коефіцієнт пропорційності, для кожної реакції при постійній температурі він є сталою величиною, яку називають *константою швидкості реакції*.

Величина k чисельно дорівнює швидкості реакції за умов, коли концентрації реагуючих речовин чи їх добуток дорівнюють

одиниці. Константа швидкості залежить від природи реагуючих речовин і температури. Чим більша константа швидкості, тим більша швидкість перебігу реакції. Математичний вираз швидкості реакції відновлення нітроген(II) оксиду воднем і реакції утворення аміаку має вигляд:

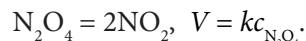


Закон діючих мас для гетерогенних реакцій не враховує концентрацію твердої речовини, тому що інтенсивність взаємодії обумовлена величиною площі поверхні стикання. Концентрація твердої речовини є сталою величиною, яка входить у величину константи швидкості.

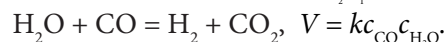


Молекулярність та порядок реакцій

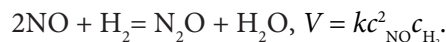
У кінетиці класифікують хімічні реакції за ознакою молекулярності або за ознакою порядку реакції. *Молекулярність реакції визначають числом молекул, які беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії.* За молекулярністю реакції поділяють на одномолекулярні (мономолекулярні), двомолекулярні (бімолекулярні) і тримолекулярні. Прикладом одномолекулярних реакцій є реакції розкладу:



До двомолекулярних реакцій належать такі, в яких взаємодіють дві молекули різних речовин. Наприклад:



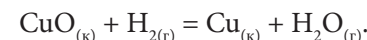
Якщо для хімічної взаємодії необхідне зіткнення одночасно трьох молекул, то такі реакції належать до тримолекулярних:



Оскільки одночасне зіткнення навіть трьох молекул малоймовірне, то реакції, в яких беруть участь більше трьох молекул, практично невідомі і взагалі таку реакцію слід розглядати як ряд послідовних стадій.

Порядок реакції визначають сумою показників степенів концентрацій у математичному виразі закону діяння мас. У зв'язку з цим реакції поділяють на реакції першого, другого та третього порядку. Так, наведені реакції розкладу I_2 та N_2O_4 належать до реакцій першого порядку, взаємодія водню з йодом та карбон(II) оксиду з водою — другого, відновлення нітроген(II) оксиду воднем — третього. Реакцій більш високого порядку не існує.

Молекулярність та порядок реакцій можуть не співпадати. Наприклад, реакція відновлення купрум(II) оксиду воднем є бімолекулярною реакцією першого порядку:



Вона характеризується кінетичним рівнянням реакції першого порядку:

$$V = k c_{\text{H}_2}.$$

Вплив температури на швидкість реакції

Швидкість хімічних реакцій у більшості випадків зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості реакції від температури виражає правило Вант-Гоффа (1884).

З підвищенням температури на кожні 10 °C швидкість гомогенної реакції збільшується в 2–4 рази.

Правило Вант-Гоффа виражають співвідношенням:

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

де V_{t_2} та V_{t_1} — швидкості реакцій відповідно при початковій t_1 та кінцевій t_2 температурах; γ — температурний коефіцієнт швидкості реакції, що показує, у скільки разів зростає швидкість даної реакції. Якщо $\gamma = 2$, то з підвищенням температури на 50 °C швидкість реакції зростає у $2^5 = 32$ рази, а при $\gamma = 3$ швидкість реакції зростає у $3^5 = 243$ рази.

Оскільки концентрація не залежить від температури, то вплив нагрівання на швидкість реакції в основному визначається збільшенням константи швидкості k . У зв'язку з цим залежність швидкості реакції від температури виражають відношенням константи швидкості (при $t^\circ + 10^\circ$) до константи швидкості тієї ж реакції при t° :

$$\gamma = \frac{k(t^\circ + 10^\circ)}{k t^\circ}.$$

Так, для реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, при зміні температури від 283 °С ($k = 0,000113$) до 508 °С ($k = 3,58$), швидкість реакції приблизно зростає в 30 000 разів.

Залежність константи швидкості реакції від температури точніше виражає рівняння Арреніуса (1889):

$$k = Ze^{-\frac{E_{\text{акт.}}}{RT}},$$

де Z — загальне число зіткнень між молекулами в секунду; T — температура; k — константа швидкості; R — газова стала (8,314 Дж/(моль · К)); e — основа натуральних логарифмів (2,718); $E_{\text{акт}}$ — енергія активації, кДж/моль. Оскільки в рівнянні Арреніуса температура входить до показника степеня, то швидкість хімічної реакції дуже чутлива до зміни температури.

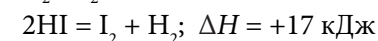
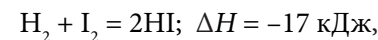
В організмі людини відбувається одночасно велика кількість хімічних реакцій. Підвищення температури прискорює більшість із них. Коли людина хворіє, в її організмі прискорюються реакції, які сприяють переборюванню джерела хвороби. Тобто підвищена температура є захисною функцією організму.

Вплив температури на швидкість хімічної реакції знаходить своє пояснення в теорії активації.

Енергія активації

Для здійснення хімічної реакції необхідне зіткнення реагуючих частинок, при якому стає можливим перерозподіл електронної густини та виникнення нових зв'язків. Однак далеко не кожне зіткнення призводить до хімічної взаємодії. Результативними є зіткнення між частинками, які мають деякий надлишок енергії. Такі частинки називають *активними*. Надлишкову енергію, яка необхідна для подолання сил відштовхування (енергетичного бар'єра), що виникають між електронними оболонками реагуючих частинок, називають *енергією активації*. Її визначають експериментально та виражають у кДж/моль.

З підвищенням температури енергія системи зростає, відповідно зростає і число активних частинок. Угрупування активних частинок (активні комплекси) беруть участь у перерозподілі хімічних зв'язків. Вони менш стійкі, ніж вихідні речовини або продукти реакції. Таким чином, при хімічному перетворенні перехід системи з енергетичного стану $\Sigma\Delta H_{\text{вих}}$ у стан $\Sigma\Delta H_{\text{прод}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр. Енергетичні схеми перебігу реакцій:



наведені на рисунку 7.2, де по осі ординат відкладена потенціальна енергія системи, а вісь абсцис є координатою реакції, яка характеризує зміну у між'ядерних відстанях реагуючих молекул.

Якщо реакція екзотермічна, то загальний запас енергії продуктів реакції менший, ніж вихідних речовин. Відповідно, внаслідок такої реакції система переходить на нижчий енергетичний рівень. Різниця початкового та кінцевого енергетичних станів системи ($\Sigma\Delta H_{\text{вих}} - \Sigma\Delta H_{\text{прод}}$) складає тепловий ефект реакції, ΔH .

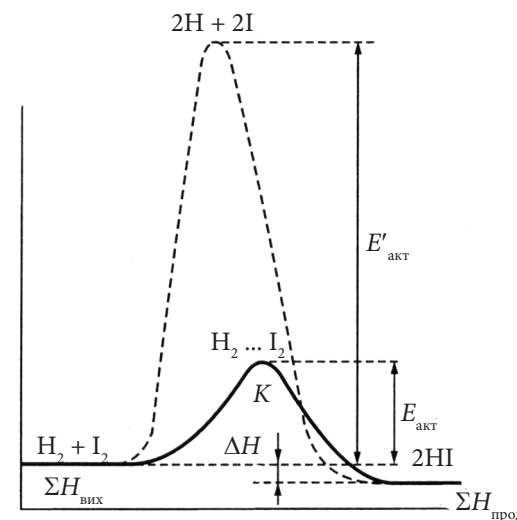


Рис. 7.2. Енергетична схема перебігу реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при 600–800 К

Рівень K визначає той найменший запас енергії, який повинні мати молекули, щоб їх зіткнення могли призводити до хімічної взаємодії. Різниця між вихідним рівнем енергії та енергією утворення активного комплексу є енергією активації реакції.



Схема перебігу реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

Таким чином, схема перебігу реакції між воднем та йодом, наведена вище, має вигляд: *вихідні речовини* — *проміжна сполука* — *кінцеві продукти*. Активні молекули H_2 та I_2 при зіткненні об'єднуються в активований комплекс $H_2 \dots I_2$, в якому одночасно з розривом зв'язків $H - H$ та $I - I$ утворюються зв'язки $H - I$.

Внаслідок утворення активного комплексу енергія активації реакції (168 кДж/моль) виявляється значно меншою, ніж енергія, необхідна для повного розриву зв'язків $H - H$ та $I - I$ (571 кДж/моль). Тому для здійснення більшості реакцій кожна пара частинок повинна пройти через конфігурацію, проміжну між вихідною та кінцевою. Таку конфігурацію називають *активованим комплексом*, а енергію, яка необхідна для перетворення реагуючих частинок у стан активного комплексу, — *енергією активації*.

Величина енергії активації залежить від природи реагуючих речовин, тому кожна хімічна реакція характеризується своїм значенням $E_{\text{акт.}}$. Згідно з рівнянням Арреніуса, чим більша $E_{\text{акт.}}$, тим важчий перебіг реакції і тим значніший вплив температури на її швидкість. Так, реакції між валентнонасиченими молекулами (прості реакції) потребують більшої енергії активації (150–450 кДж/моль). Це означає, що переважна частина зіткнень взаємодіючих частинок не призводить до перебігу хімічної реакції. Швидкість подібних реакцій досить мала, тому реакції між валентнонасиченими молекулами трапляються рідко. Навпаки, незначна енергія активації реакції свідчить про те, що більша частина зіткнень між частинками реагуючих речовин призводить до хімічної взаємодії. Такі реакції перебігають практично миттєво. Прикладом реакцій з малою величиною енергії активації можуть бути реакції між іонами протилежного знака (0–80 кДж/моль) або між вільними радикалами (0–40 кДж/моль).

Зменшити енергію активації системи можна іншими шляхами: дією випромінювання (ультрафіолетового, рентгенівського, γ-випромінювання) або електричним розрядом.

Радикальні реакції

Радикальні реакції перебігають з утворенням вільних радикалів та атомів. Вільними радикалами є частинки, які характеризуються наявністю неспарених електронів, їх можна уявити як уламки молекул. Наприклад, $OH\cdot$ — уламок від H_2O , $NH_2\cdot$ — уламок від NH_3 . Вільними радикалами можуть бути вільні атоми ($H\cdot$, $Cl\cdot$, $Br\cdot$), а також молекули NO , NO_2 .

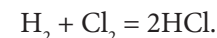
Вільні радикали надзвичайно реакційноздатні. Реакції між радикалами перебігають за ланцюговим механізмом.

Ланцюгові реакції

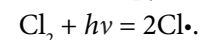
Ланцюгові реакції характеризуються появою в системі активної частинки (радикала), яка зумовлює послідовну взаємодію великої кількості реагуючих речовин.

Утворення вільних радикалів відбувається при нагріванні, освітленні, під дією ядерного випромінювання, при електричному розряді.

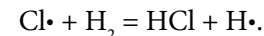
Прикладом ланцюгової реакції є реакція взаємодії водню та хлору з утворенням гідрогенхлориду:



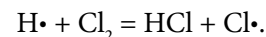
Ланцюгові реакції складаються з трьох стадій: зародження, розвитку і обрив ланцюга. Реакція взаємодії водню з хлором відбувається під дією світла. Спочатку під дією кванта світла $h\nu$ молекула Cl_2 розпадається на атоми Хлору (зародження ланцюга):



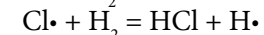
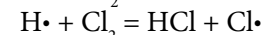
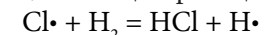
Утворені атоми Хлору легко взаємодіють з молекулами водню:



Атом Гідрогену, у свою чергу, легко взаємодіє з молекулою хлору:

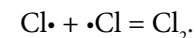
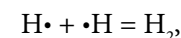


Потім елементарні акти реакції повторюються, формується ряд процесів, які чергуються, — ланцюг реакцій (розвиток ланцюга):



.....

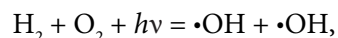
Доведено, що поглинання одного кванта світла призводить до утворення близько 100 000 молекул HCl . Закінчується ланцюг реакцій обривом ланцюга, тобто зіткненням двох вільних радикалів:



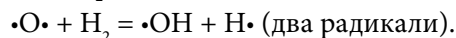
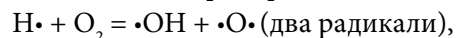
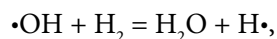
Обрив ланцюга відбувається також у випадку, коли радикали взаємодіють з будь-якими домішками або зіштовхуються зі стінками посудини. Таким чином, швидкість ланцюгової реакції залежить від форми посудини та наявності домішок.

Утворення гідрогенхлориду належить до типу нерозгалужених ланцюгових реакцій.

Другим типом ланцюгових реакцій є розгалужені ланцюгові реакції, внаслідок яких взаємодія вільного радикала з молекулою вихідної речовини призводить до утворення двох або більше вільних радикалів. Один із них продовжує ланцюг, а інші утворюють нові. До розгалужених ланцюгових реакцій належить реакція окиснення водню киснем з утворенням води. У суміші водню з киснем при нагріванні чи електричному розряді починається реакція:



потім ланцюг розгалужується:



Радикали, які утворюються у двох перших реакціях, забезпечують розвиток нерозгалуженого ланцюга. Атом Оксигену, який має два неспарених електрони, утворює два додаткових ланцюги радикалами $\cdot\text{OH}$ і $\cdot\text{O}\cdot$ або $\cdot\text{OH}$ і $\cdot\text{H}$, які починають розгалуження. Таке швидке утворення радикалів може призвести до вибуху.

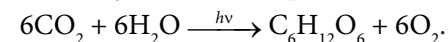
Ланцюгові реакції досить поширені. За ланцюговим механізмом перебігають більшість реакцій окиснення вуглеводнів, процеси полімеризації, реакції одержання альдегідів, спиртів, кислот тощо. Велику роль ланцюгові реакції відіграють у біологічних процесах.

Сучасну теорію ланцюгових реакцій розробили М.М. Семенов та С.Н. Хіншельвуд.

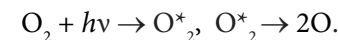
Фотохімічні реакції

Хімічні реакції, зумовлені поглинанням реагуючими речовинами світлової енергії, називають *фотохімічними*. Прикладом фотохімічних реакцій є наведена раніше реакція синтезу гідрогенхлориду з водню та хлору; аргентум бромід на світлі розкладається з виділенням металічного срібла, цю реакцію широко застосовують у фотографії; синтез рослинами складних органічних речовин у процесі їх життєдіяльності (фотосинтез); процес знебарвлення речовин під дією сонячного світла внаслідок руйнування молекул барвників тощо. Одна з найважливіших фотохімічних реакцій — фотосинтез. У зеленому листі рослин під дією сонячної енергії перебігає декілька реакцій, вихідними реагентами для яких є CO_2 , H_2O та мінеральні

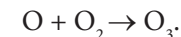
солі. Кінцевими продуктами синтезу є крохмаль, клітковина, білки, жири та інші складні органічні сполуки. Каталізатором процесу фотосинтезу є найважливіший природний каталізатор — хлорофіл. Процес фотосинтезу глюкози зображають схемою:



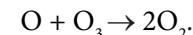
Фотохімічною реакцією є реакція утворення озону з кисню. Під дією короткохвильового ультрафіолетового випромінювання утворюються збуджені молекули кисню O_2^* , які дисоціюють на атоми:



Ці атоми вступають у вторинну реакцію з киснем з утворенням озону:

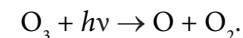


Такі процеси відбуваються у верхніх шарах атмосфери під дією випромінювання сонця. Внаслідок поглинання одного фотона утворюються дві молекули озону. Водночас молекули озону внаслідок фотохімічної реакції можуть з'єднуватися з атомами Оксигену:



Реакції фотохімічного утворення та розкладу озону призводять до фотохімічної рівноваги, завдяки якій в опромінену кисні підтримується невелика концентрація озону. Шар земної атмосфери, в якому знаходиться більша частина утвореного озону, лежить приблизно в 24 кілометрах від поверхні землі, його називають *озоновим шаром*.

Геофізичне та біологічне значення озонового шару визначають здатністю озону поглинати ультрафіолетове випромінювання ($\lambda = 250\text{--}260\text{ нм}$) і не пропускати його до земної поверхні:



Каталіз

Зміну швидкості хімічної реакції у присутності додаткових речовин — каталізаторів — називають *каталізом*.

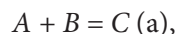
Каталізатори — це речовини, які змінюють швидкість хімічної реакції, але самі внаслідок реакції залишаються незмінними. Каталізатори найчастіше прискорюють реакцію. У цьому випадку каталіз називають *позитивним*. Каталізатори, які уповільнюють хід хімічного процесу, називають *інгібіторами* (каталіз негативний).

Каталіз може бути *гомогенним* та *гетерогенним*. У першому випадку реагуючі речовини та каталізатор знаходяться в одній фазі (газ, розчин), у другому — в різних (тверда речовина у розчині або газі).

Для каталізаторів характерна специфічність дії: кожний каталізатор здатний впливати не на будь-яку реакцію, а лише на певну або на групу реакцій, схожих за механізмом.

Механізм гомогенного каталізу пояснюють теорією проміжних сполук. Згідно з цією теорією, каталізатор взаємодіє з однією із вихідних речовин, утворюючи нестійку хімічну сполуку, яка потім взаємодіє з іншою вихідною речовиною реакційної суміші, а каталізатор відновлюється до початкового стану.

Так, хімічний процес, який можна схематично зобразити рівнянням



перебігає повільно. Під впливом каталізатора K він поділяється на дві стадії: $A + K = AK$ перебігає швидко (б), $AK + B = AB + K$ перебігає швидко (в). AK — проміжна сполука. Швидкість реакції стадій (б) і (в) у багато разів більша за швидкість процесу (а), оскільки кожна з цих стадій характеризується меншою енергією активації, ніж для процесу (а). Енергетична діаграма перебігу реакції при відсутності (крива 1) та наявності каталізатора (крива 2) наведена на рисунку 7.3.

Величина $\Delta E_{\text{кат}}$ вказує на зниження енергії активації хімічної реакції під впливом каталізатора.

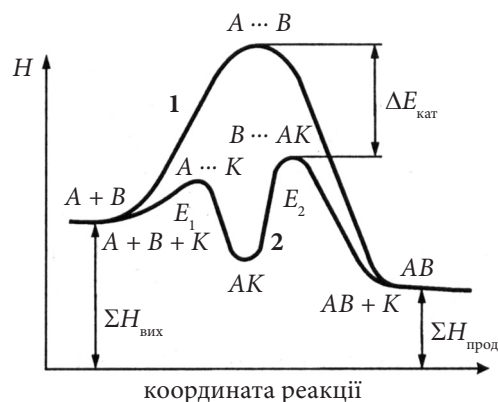


Рис. 7.3. Енергетична схема перебігу реакції при відсутності та наявності каталізатора

Прикладом гомогенного каталізу є гомогенна реакція окиснення SO_2 до SO_3 киснем у присутності каталізатора — нітроген(II) оксиду. Процеси гомогенного каталізу особливо важливі у біохімічних процесах, тому що життєдіяльність будь-яких організмів залежить від швидкості переробки продуктів харчування в речовини, необхідні для розвитку та функціонування організмів. Біологічні каталізатори називають *ферментами*. Ферменти є речовинами білкового походження. Деякі з них складаються з одного компонента (пепсин, трипсин). Більшість ферментів мають складну будову. Ферменти — це іонорганічні сполуки. Активними каталітичними центрами в них є іони d -елементів (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+}) або полярні групи (NH_2^- , HS^- , OH^- тощо).

Основними особливостями ферментів є винятково висока каталітична активність та хімічна специфічність. Наприклад, окисно-відновні реакції в організмі людини та тварин за участю ферментів, які містять ферум(II)-іони, перебігають у десятки тисяч разів швидше, ніж шляхом неорганічного каталізу. В останньому випадку для цього необхідно 10 тонн заліза, тоді як загальний його вміст в організмі людини складає 3–4 грами. Кожний фермент прискорює перебіг одного процесу: пепсин (міститься у шлунку) каталізує розщеплення білків на амінокислоти; амілаза (міститься у слині) — перетворення крохмалю на цукор; уреаза — спричиняє каталітичне розщеплення сечовини на CO_2 та NH_3 .

У разі гетерогенного каталізу реакційна суміш і каталізатор утворюють дві фази. Як правило, каталізатор — тверда речовина, а реагуючі речовини — гази або рідини. Гетерогенні каталітичні реакції відбуваються на поверхні каталізатора. При цьому дуже велике значення має поверхня зіткнення реакційної суміші з каталізатором. Тому тверді каталізатори зазвичай використовують у подрібненому стані, щоб площа зіткнення між ними і реагуючими речовинами була найбільшою. У неорганічному гетерогенному каталізі каталізаторами є губчаста або подрібнена платина, солі купруму, нікелю, меркурію, ванадій(V) оксид, алюміній оксид, ферум(III) оксид.

Теорія гетерогенного каталізу базується на явищі *адсорбції*. Згідно з цією теорією, поверхня каталізатора неоднорідна. Вона має активні центри, на яких адсорбуються реагуючі речовини. Результатом цього є збільшення їх концентрації на даній ділянці поверхні каталізатора, що призводить до збільшення швидкості реакції. Але цим не обмежується дія каталізаторів. Силкові поля активних

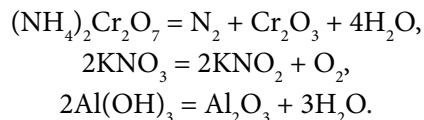
центрів послаблюють зв'язки між атомами адсорбованих молекул. Таким чином, полегшується реакція з іншою реагуючою частинкою. Наприклад, молекули водню, що адсорбовані на платині, дисоціюють на окремі атоми, що мають неспарений електрон і відзначаються високою хімічною активністю.

Прискорююча дія каталізатора в гетерогенному каталізі, як і в гомогенному, пов'язана з тим, що реагуючі речовини утворюють проміжні сполуки, що зумовлює зниження енергії активації.

Гетерогенний каталіз широко застосовують у хімічній промисловості в таких процесах, як синтез аміаку, виробництво сульфатної та нітратної кислот, одержання етилену, формальдегіду, синтетичного каучуку в реакціях крекінгу, гідрогенізації.

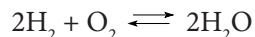
Хімічна рівновага

Хімічні реакції бувають оборотні та необоротні. Необоротні реакції перебігають тільки в одному напрямку та проходять практично до кінця. Прикладом необоротних реакцій є реакції термічного розкладу амоній дихромату, калій нітрату, алюміній гідроксиду:



Кінцеві продукти цих реакцій не взаємодіють між собою з утворенням вихідних речовин.

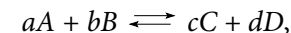
Оборотні реакції одночасно перебігають у взаємно протилежних напрямках і не проходять до кінця. Наприклад, реакція



при високій температурі практично необоротна, тобто реакція відбувається з утворенням води ($V_2 = 0$). У цьому випадку повністю витрачаються водень і кисень. Але при 2000 °C починає відбуватися зворотна реакція — водяна пара помітно розкладається на водень та кисень. Оборотноість процесу призводить до того, що швидкість прямої реакції завдяки витраті водню та кисню зменшується. Швидкість зворотної реакції (розкладання води), навпаки, збільшується. Через деякий час швидкість прямої реакції (V_1) стане рівною зворотній (V_2). Такий стан називають *рухомою* або *динамічною хімічною рівновагою*. За одиницю часу утворюється така кількість молекул води, яка розкладається на молекули водню та кисню. У стані рівноваги концентрації вихідних речовин та продуктів

реакції за даних умов залишаються незмінними. Такі концентрації називають *рівноважними*. Їх позначають не символом $c(B)$, а формулою реагенту в квадратних дужках.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є константа рівноваги K . Для реакції



згідно з законом діяння мас, швидкість прямої V_1 та зворотної реакцій виражають рівняннями:

$$\begin{aligned}V_1 &= k_1[A]^a[B]^b, \\ V_2 &= k_2[C]^c[D]^d.\end{aligned}$$

У стані рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій однакові, тобто $V_1 = V_2$, отже, можна прирівняти і праві частини рівняння:

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

або

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}.$$

Відношення констант швидкості прямої та зворотної реакцій також є константою. Її називають *константою рівноваги* даної реакції і позначають K .

$$K = \frac{k_1}{k_2},$$

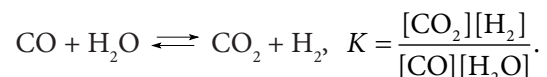
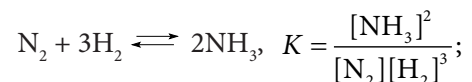
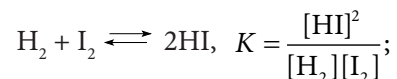
тоді

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b},$$

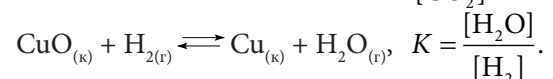
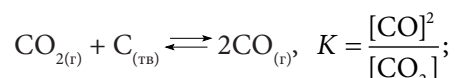
де $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ — рівноважні концентрації речовин A , B , C , D ; a , b , c , d — показники степеня, які чисельно дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Права частина рівняння містить рівноважні концентрації речовин, а ліва — постійну за даної температури величину.

Кожна рухома хімічна рівновага характеризується своєю константою, яка не залежить від концентрації реагуючих речовин, оскільки величини k_1 та k_2 , відношення яких вона є, від концентрації не залежать. Значення константи рівноваги знаходять на основі експериментальних даних або обчислюють. Вирази констант рівноваги деяких гомогенних реакцій наведені нижче:



Для гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги, аналогічно виразу для швидкості, згідно з законом діяння мас, входять концентрації лише тих речовин, які знаходяться у газовій або рідкій фазах:



Величина константи рівноваги залежить від природи реагуючих речовин і температури. Константа рівноваги визначає глибину перебігу процесу в момент досягнення стану рівноваги. Чим більша величина K , тим більше взаємодіють речовини.

З константою рівноваги пов'язані більшість обчислень: рівноважних, вихідних концентрацій тощо.

Рівноважна система характеризується константою рівноваги та енергією Гіббса ($\Delta G = 0$). Зв'язок між зміною стандартної енергії Гіббса та величиною константи хімічної рівноваги дає термодинаміка:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

Закон діяння мас для оборотних хімічних реакцій формулюють таким чином: *константа хімічної рівноваги прямо пропорційна добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції та обернено пропорційна добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин*. Концентрації записують у степені, який дорівнює стехіометричним коефіцієнтам речовин у рівнянні реакції.

Зміщення хімічної рівноваги.

Принцип Ле Шательє

Хімічна рівновага залишається постійною, доки не зміняться умови (концентрація, температура, а для газів — тиск), при яких вона існує. При зміні умов одна з протилежно напрямлених реакцій здатна прискорюватися більше, ніж інша, тому система виходить зі стану рівноваги. Через деякий час встановлюється новий стан рівноваги, але вже при інших значеннях рівноважних концентрацій. *Перехід реакційної системи з одного стану рівноваги в інший називають зміщенням хімічної рівноваги.*

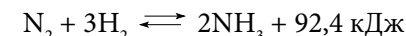
Напрямок зміщення хімічної рівноваги в будь-який бік при зміні зовнішніх умов визначають за принципом Ле Шательє: *якщо на систему, яка перебуває у стані рівноваги, спричинити будь-яку зовнішню дію, то, внаслідок перебігу в ній процесів, рівновага зміститься у тому напрямку, який сприяє зменшенню спричиненої дії.*

Важливими умовами, які визначають стан хімічної рівноваги, є концентрація реагуючих речовин, температура та тиск (у випадку газоподібних систем).

1. Вплив концентрації на зміщення хімічної рівноваги.

Константа хімічної рівноваги пов'язує концентрації всіх речовин, які беруть участь у реакції. Зміна концентрації будь-якої з них призводить до зміни концентрації всіх інших речовин.

Якщо у рівноважну систему реакції синтезу аміаку



ввести додаткову кількість водню, то внаслідок його взаємодії з азотом утворюється додаткова кількість аміаку. Через деякий час знову встановиться стан хімічної рівноваги, при цьому концентрація аміаку стане більшою, а концентрація азоту меншою, ніж до додавання водню. До зворотного результату (зростання концентрацій азоту та водню) призводить збільшення концентрації аміаку. Отже, збільшення концентрації речовини прискорює ту реакцію, яка використовує цю речовину: додавання в систему однієї з вихідних речовин спричиняє зміщення рівноваги вправо, а додавання продуктів реакції — вліво.

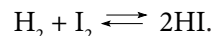
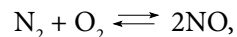
2. Вплив тиску на зміщення хімічної рівноваги. Тиск може чинити помітний вплив на газові системи, оскільки зі збільшенням тиску зростає концентрація компонентів системи. Тому реакції, які супроводжуються зменшенням об'єму, легше перебігають при підвищеному тиску. Згідно з принципом Ле Шательє, збільшення тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги в напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму, а зменшення тиску викликає зміщення рівноваги у протилежний бік. Для реакції утворення аміаку збільшення тиску вдвічі (при сталій температурі) зумовить зменшення об'ємів усіх речовин удвічі, що у свою чергу призведе до збільшення концентрацій реагуючих речовин також удвічі: $2[\text{H}_2]$, $2[\text{N}_2]$ та $2[\text{NH}_3]$. Швидкості прямої та зворотної реакцій дорівнюють:

$$V_1 = k_1[2\text{N}_2][2\text{H}_2]^3 = 16k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = 16V_1$$

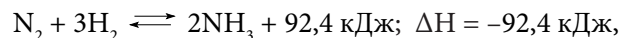
$$V_2 = k_2[2\text{NH}_3]^2 = 4k_2[\text{NH}_3]^2 = 4V_2.$$

Таким чином, збільшення тиску вдвічі призведе до збільшення швидкості прямої реакції у 16 разів, а зворотної — у 4 рази, тобто пряма реакція переважатиме над зворотною. Хімічна рівновага порушиться. Встановиться вона лише після того, як зрівняються швидкості прямої та зворотної реакцій.

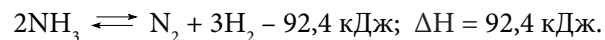
Відповідно до принципу Ле Шательє при збільшенні тиску рівновага зміщується в бік реакції, яка відбувається зі зменшенням числа молекул газу. Зменшення тиску сприяє реакції, яка призводить до збільшення кількості молекул газу. Якщо реакції відбуваються без зміни числа молекул газу, то зовнішній тиск не впливає на зміщення її рівноваги. Прикладом є реакції:



3. Вплив температури на хімічну рівновагу пов'язаний із тим, що екзотермічна та ендотермічна реакції неоднаково чутливі до температури. Так, реакція синтезу аміаку — екзотермічна:



а зворотна реакція — ендотермічна:



Швидкість ендотермічної реакції, яка потребує 92,4 кДж тепла, збільшиться при підвищенні температури більше, ніж екзотермічної. Тому підвищення температури сприяє розпаду аміаку

і рівновага зміститься вліво. Навпаки, зниження температури змістить рівновагу вправо. Таким чином, *підвищення температури зміщує рівновагу в бік ендотермічної реакції, а зниження — в бік екзотермічної реакції.*

Слід зазначити, що каталізатори прискорюють як пряму, так і зворотну реакції, тому вони не виводять систему зі стану хімічної рівноваги.

Оборотність хімічного процесу — явище небажане, оскільки зменшується вихід кінцевих продуктів реакції. Тому зміщення рівноваги має важливе значення у хімічній практиці. Отже, для будь-якого хімічного процесу можна підібрати такі умови, при яких забезпечується високий показник виходу продуктів реакції.

Розділ 8

ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ.

РОЗЧИНИ

Системи, в яких мікроскопічні частинки однієї речовини рівномірно розподілені в іншій, називають *дисперсними*.

Дисперсні системи складаються з дисперсної фази та дисперсійного середовища. Прикладами дисперсних систем є дим, туман тощо. У димі дисперсною фазою є частинки сажі, в тумані — частинки води. Дисперсійним середовищем в обох випадках є повітря.

Залежно від розміру частинок та агрегатного стану дисперсної фази дисперсні системи поділяють на грубодисперсні, колоїдні системи та справжні розчини.

Грубодисперсні системи характеризуються розміром частинок більше 100 нм. Їх поділяють на суспензії та емульсії.

Суспензії — дисперсні системи, в яких дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем — рідина, при цьому тверда речовина та рідина нерозчинні одна в одній (порошок крейди у воді). В емульсіях дисперсною фазою та дисперсійним середовищем є рідина. Прикладом емульсії є молоко, в якому дрібні кульки жиру плавають у рідині. Суспензії та емульсії являють собою гетерогенні системи. Стійкість суспензій та емульсій залежить від розміру частинок: чим дрібніші частинки, тим довше вони існують.

Колоїдні системи характеризуються розміром частинок дисперсної фази від 1 до 100 нм. Колоїдні частинки складаються з великої кількості молекул або іонів. Вони є високодисперсними (ультрамикрогетерогенними) системами, які агрегативно нестійкі. Без спеціальної стабілізації колоїдні частинки об'єднуються й осідають. Прикладами колоїдних систем є розчини желатину, клею, деяке кольорове скло, більшість рідин живого організму (кров, лімфа, травні соки тощо).

При утворенні істинних розчинів розчинена речовина розпадається на молекули або іони. Розчинена речовина та розчинник утворюють одну рідку фазу, в якій немає дисперсної фази та дисперсійного середовища.

Розчинами називають однорідні (гомогенні) системи, які складаються з двох або більше компонентів, відносна кількість яких може змінюватися у широких межах без порушення однорідності.

Компонентами розчину є розчинник та розчинені в ньому речовини. Розчинник — це середовище, в якому розчинені речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або іонів. Розчинником прийнято вважати компонент, агрегатний стан якого не змінюється при утворенні розчину або вміст якого переважає вміст інших компонентів. Поняття «розчинник» і «розчинена речовина» умовні. Наприклад, при змішуванні чистої води та твердої речовини солі одержують рідкий розчин. У даному випадку розчинником є вода. Якщо обидва компоненти до розчинення знаходились в одному агрегатному стані, то розчинником вважається компонент, взятий у більшій кількості, а якщо їх об'єми однакові, то байдуже, який із компонентів називати розчинником, а який розчиною речовиною.

Розчини класифікують за такими ознаками:

- залежно від природи розчинника розчини поділяють на водні та неводні (спиртові, бензольні тощо);
- залежно від концентрації іонів Гідрогену розчини можуть бути кислотними, нейтральними та лужними;
- залежно від агрегатного стану розчинника та розчиненої речовини розчини поділяють на газоподібні, рідкі та тверді.

Прикладом газоподібних розчинів є повітря. Воно складається з азоту, кисню, карбон(IV) оксиду, водяної пари та благородних газів. Молекули цих речовин, незалежно від їх походження, поведуться як молекули газу, тобто повітря є гомогенною системою.

До твердих розчинів належить більшість металічних сплавів. Сталь, наприклад, являє собою твердий розчин вуглецю в залізі.

Найбільш поширеними і вивченими є рідкі водні розчини. Це пояснюється тим, що більшість хімічних реакцій перебігають у водних розчинах, оскільки лише в них є сприятливі умови для дифузії та тісного зближення частинок, які необхідні для хімічної взаємодії. Велику роль відіграють розчини у життєдіяльності живих організмів. Процеси засвоєння їжі людиною, твариною та рослиною пов'язані з переходом харчових речовин у розчин. Розчинами є важливі фізіологічні рідини — кров, лімфа тощо. Важливе значення мають розчини у фармацевтичній практиці. Вони є найбільшою групою серед лікарських форм. Як лікарська форма розчини мають низку переваг: вони порівняно з іншими лікарськими формами швидше всмоктуються організмом людини, відповідно швидше досягається лікувальний ефект; у формі розчину виключається подразнення слизової оболонки; розчини зручні для вживання; технологія їх приготування та дозування відрізняється простотою.

Рідкі розчини можна одержати розчиненням газу в рідині (наприклад, газувана вода є розчином карбон(IV) оксиду у воді), рідини в рідині (розчин спирту у воді), твердої речовини в рідині (розчин солі у воді) тощо.

Основні параметри розчину — це температура, тиск та концентрація.

Залежно від концентрації розчиненої речовини розчини поділяють на розведені та концентровані.

Розведений розчин містить досить малу масу розчиненої речовини порівняно з масою розчинника. (Наприклад, в 100 г води розчинено 5 г гідрогенхлориду). Розчин, який містить 36,5 г гідрогенхлориду у 100 г води, вважають *концентрованим розчином хлоридної кислоти*. Однак межі між розведеними та концентрованими розчинами умовні. Наприклад, для сульфатної кислоти концентрованим вважається розчин, який містить 96 г H_2SO_4 , для нітратної — 63 г HNO_3 , для хлоридної — 37 г HCl в 100 г розчину.

Найважливішою кількісною характеристикою будь-якого розчину є *концентрація*, яка вказує на масу або кількість розчиненої речовини, що міститься в одиниці маси або об'єму розчину або розчинника. Існують різноманітні способи вираження концентрації розчинів.

Масова частка — це маса розчиненої речовини в 100 г розчину. Наприклад, розчин з масовою часткою кальцій хлориду 5 % містить 5 г кальцій хлориду в 100 г розчину. Оскільки маса розчину дорівнює сумі мас розчинника та розчиненої речовини, то в наведеному прикладі кожен 100 г розчину містять 5 г кальцій хлориду та 95 г води. Масову частку розчину позначають літерою $\omega(B)$ та виражають у частках одиниці або у відсотках. На практиці останню застосовують частіше.

Зв'язок між масовою часткою $\omega(B)$, масою розчиненої речовини $m(B)$ та масою розчину m_p виражають формулою:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m_p} \cdot 100 \, \%.$$

Вираз концентрації розчину за допомогою масової частки широко застосовують у фармацевтичній практиці. Масова частка належить до технічних концентрацій. Так, на виробництві сульфатну, нітратну та хлоридну кислоти одержують у вигляді концентрованих розчинів з масовими частками 96,63; 65,37 та 37 % відповідно. Ці розчини також характеризуються густиною (ρ , г/мл).

Молярну частку розчиненої речовини визначають відношенням кількості розчиненої речовини $n(B)$ до суми кількостей всіх компонентів розчину, включаючи розчинник. Молярну частку позначають $\chi(B)$ (це безрозмірна величина) і обчислюють за формулою:

$$\chi(B) = \frac{n(B)}{\sum n_i},$$

де $\sum n_i = n(B) + n_1 + n_2 + n_p$, де $n_1, n_2, \dots, n_i$ — кількість кожного компонента в розчині.

Сума молярних часток усіх речовин у розчині дорівнює одиниці. Запис $\chi(\text{NaCl}) = 0,02$ означає, що молярна частка NaCl у розчині дорівнює 2 %.

Молярну концентрацію речовини B у розчині c(B) визначають кількістю розчиненої речовини B, яка міститься в одному літрі розчину (одиниці вимірювання моль/м³ або моль/л).

$$c(B) = \frac{m(B)}{M(B)V_p}, \text{ оскільки } \frac{m(B)}{M(B)} = n(B), \text{ тоді } c(B) = \frac{n(B)}{V_p},$$

де $m(B)$ і $M(B)$ — маса та молярна маса розчиненої речовини, V — об'єм розчину, л; $n(B)$ — кількість розчиненої речовини. Співвідношення

$$c(B) = \frac{n(B)}{V_p}$$

показує, що молярна концентрація є відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину.

Молярну концентрацію також позначають таким чином:

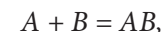
1 М — одномолярний розчин ($c(B) = 1$ моль/л),

0,1 М — децимолярний розчин ($c(B) = 0,1$ моль/л),

0,01 М — сантимольярний розчин ($c(B) = 0,01$ моль/л),

0,001 М — мілімолярний розчин ($c(B) = 0,001$ моль/л).

Молярну концентрацію розчину використовують при вивченні швидкості та механізму перебігу хімічних реакцій, при визначенні теплових ефектів реакцій, обчисленні констант дисоціації та гідролізу. Вона зручна тим, що значною мірою спрощує обчислення. Так, при однаковій молярній концентрації рівні об'єми різних розчинів містять однакову кількість розчинених речовин. Відповідно, для реакції



де 1 моль речовини A реагує з 1 молем речовини B, необхідно взяти рівні об'єми розчинів цих речовин з однаковою молярною

концентрацією. Якщо взаємодіє 1 моль речовини А з 2 молями речовини В, то об'єм розчину В необхідно взяти вдвічі більший, ніж об'єм розчину А, тощо.

Якщо відома масова частка розчиненої речовини та густина розчину, можна скористатися такою формулою для розрахунку молярної концентрації.

$$c_m(B) = \frac{\rho \cdot V \cdot \omega}{M},$$

де V — за визначенням молярної концентрації дорівнює 1000 мл, ω — масова частка у частці від 1.

Молярна концентрація речовини В у розчині ($c_m(B)$) показує, яка кількість розчиненої речовини припадає на 1 кг розчинника в даному розчині. Одиниці виміру — моль/кг. Так, 1т розчину NaOH означає, що у кілограмі води даного розчину знаходиться 1 моль натрій гідроксиду, тобто 40 г.

$$c_m(B) = \frac{m(B)}{M(B) \cdot m_{\text{розчинника}}} \quad \text{або} \quad c_m(B) = \frac{n(B)}{m_{\text{розчинника}}},$$

де $m(B)$ — маса розчиненої речовини, $m_{\text{розчинника}}$ — маса розчинника в кг.

Молярна концентрація еквівалентів речовини (В) у розчині (символ $c_{\text{екв}}(B)$ або «н», одиниці вимірювання моль/м³ або моль/л) показує кількість еквівалентів розчиненої речовини, яка міститься в 1 л розчину і дорівнює частці від ділення кількості еквівалентів речовини В $n_{\text{екв}}(B)$ на об'єм розчину V_p :

$$c_{\text{екв}}(B) = \frac{m(B)}{M_{\text{екв}}(B) \cdot V_p} \quad \text{або} \quad c_{\text{екв}}(B) = \frac{n_{\text{екв}}(B)}{V_p}.$$

Скорочене визначення одиниці молярної концентрації еквівалентів речовини «н» (розмірність моль/л): 0,1 н розчин H₂SO₄ або 0,01 н розчин HCl.

Добуток молярної концентрації еквівалентів речовини В на об'єм розчину V_p дорівнює кількості еквівалентів цієї речовини.

Особливістю розчинів з молярною концентрацією еквівалентів є те, що розчини з однаковою концентрацією реагують між собою у рівних об'ємах, оскільки містять рівні кількості еквівалентів.

Якщо розчини мають різні молярні концентрації еквівалентів речовини, то відповідно до закону еквівалентів їх об'єми обчислюють за співвідношенням:

$$c_{\text{екв}}(B) \cdot V_p(B) = c_{\text{екв}}(A) \cdot V_p(A) \quad \text{або} \quad \frac{c_{\text{екв}}(B)}{c_{\text{екв}}(A)} = \frac{V_p(A)}{V_p(B)},$$

де $V_p(B)$ і $V_p(A)$ — об'єми розчинів реагуючих речовин, $c_{\text{екв}}(B)$ і $c_{\text{екв}}(A)$ — молярні концентрації еквівалентів речовин у розчинах.

Таким чином, об'єми розчинів реагуючих речовин обернено пропорційні їх молярним концентраціям еквівалентів. Ці властивості розчинів застосовують не лише для обчислення об'ємів, але й навпаки, — за об'ємами розчинів, що витрачені на реакцію, визначають їх концентрації.

Титр розчину речовини В (символ Т, одиниці вимірювання — г/мл) показує, скільки міліграм розчиненої речовини міститься в одному мілілітрі розчину.

$$T(B) = \frac{m(B)}{V_p}.$$

Так, якщо в 1 л розчину міститься 40 г натрій гідроксиду, то титр цього розчину дорівнює:

$$T = \frac{40}{1000} = 0,0400 \text{ г/мл.}$$

Між титром та молярною концентрацією еквівалента існує залежність:

$$T = \frac{c_{\text{екв}}(B) \cdot M_{\text{екв}}(B)}{1000}.$$

Розчинність

Здатність речовин розчинятися в тому чи іншому розчиннику за даних умов називають розчинністю. Якщо надлишок кристалічної речовини, яка розчиняється, ввести у певну кількість розчинника, то в такій системі водночас відбуваються два взаємно протилежних процеси: від поверхні кристалів речовини, що розчиняється, відриваються окремі молекули або іони. Завдяки дифузії останні рівномірно розподіляються в усьому об'ємі розчинника. Одночасно з розчиненням відбувається зворотний процес — кристалізація. Частинки розчиненої речовини, які перейшли в розчин, притягуються поверхнею речовини, яка ще не розчинилася, і кристалізуються. Швидкості розчинення та кристалізації залежать від концентрації розчину. Очевидно, у перший момент швидкість розчинення перевищує швидкість кристалізації. Але в міру

збільшення концентрації розчиненої речовини в розчині зростає швидкість кристалізації та настає момент, коли швидкості розчинення та кристалізації стають однаковими:

$$V_{\text{розчинення}} = V_{\text{кристалізації}}$$

У системі встановлюється динамічна рівновага, при якій за одиницю часу розчиняється стільки молекул, скільки їх виділяється з розчину.

Розчин, який перебуває в рівноважному стані з речовиною, що розчиняється, називають насиченим розчином.

Концентрацію розчиненої речовини у насиченому розчині при даній температурі називають розчинністю. Розчинність чисельно виражають молярною концентрацією речовини B у розчині (моль/л). Часто розчинність виражають у грамах безводної речовини, яка насичує 100 г розчинника при заданій температурі. Виражену таким чином розчинність називають *коефіцієнтом розчинності*. Наприклад, при 20 °C у 100 г води розчиняється 35,9 г натрій хлориду, 31,6 г калій нітрату, 0,16 г кальцій гідроксиду. Відповідно коефіцієнти розчинності цих сполук дорівнюють 35,9; 36,1 та 0,16. Наведені значення коефіцієнтів розчинності показують, що за даних умов найменш розчинною речовиною є кальцій гідроксид, а найбільш розчинною — натрій хлорид.

Таким чином, концентрація насиченого розчину є кількісною характеристикою здатності речовин розчинятися у даному розчиннику при заданій температурі.

Якщо в 100 г води розчиняється більше 10 г речовини, то таку речовину називають *добре розчинною*; якщо розчиняється менше 1 г речовини — *малорозчинною*; якщо розчиняється менше 0,01 г речовини — *практично нерозчинною*.

Розчинність речовин залежить від природи розчинника і речовини, яка розчиняється, а також від умов розчинення (температури, тиску, концентрації, наявності інших розчинених речовин). До цього часу не існує наукової теорії, яка дозволяла б створити загальні закони розчинення. Звичайно користуються практично встановленим правилом «*подібне розчиняється в подібному*». Це означає, що речовини, для яких характерні іонний та полярний ковалентний типи зв'язку, краще розчиняються у полярних розчинниках (вода, спирти, рідкий аміак, оцтова кислота тощо). Навпаки, речовини з ковалентним неполярним або малополярним типом зв'язку добре розчиняються в неполярних розчинниках (ацетон, бензол тощо).

При розчиненні твердих речовин значна кількість енергії витрачається на руйнування кристалічної решітки, тому розчинність більшості твердих речовин зростає з підвищенням температури. Однак існують тверді речовини, розчинність яких практично не змінюється або навіть зменшується з підвищенням температури. Прикладом перших є натрій хлорид, а других — кальцій сульфат та гідроксид.

Залежність розчинності твердих речовин від температури прийнято зображати графічно у вигляді кривих розчинності (рис. 8.1).

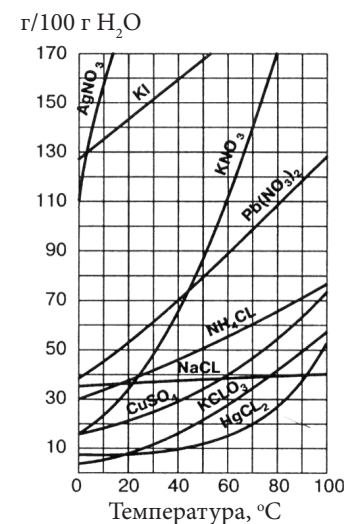


Рис. 8.1. Криві розчинності твердих речовин

Ці криві будують за експериментальними даними; відкладають на осі абсцис температуру, а на осі ординат — розчинність, г/100 г H_2O . За кривими розчинності можна зробити висновок про розчинність речовин. Так, хід кривих розчинності аргентум нітрату, калій нітрату та плюмбум(II) нітрату показує, що з підвищенням температури розчинність цих речовин суттєво зростає. Майже горизонтальний хід кривої розчинності натрій хлориду свідчить про незначну зміну його розчинності з підвищенням температури.

Розчинність більшості твердих речовин зменшується зі зниженням температури, тому при охолодженні гарячих насичених розчинів надлишок розчиненої речовини випадає у вигляді кристалів.

Виділення в осад речовини при охолодженні насиченого розчину називають *кристалізацією (перекристалізацією)*. Кристалізацію

з розчинів або перекристалізацію широко застосовують для очистки речовин, які розчиняються у воді або інших розчинниках.

При обережному та повільному охолодженні насиченого розчину кристалізація може не відбутися. У цьому випадку одержують *розчин, який містить значно більшу масу розчиненої речовини, ніж у насиченому при даній температурі розчини. Такий розчин називають пересиченим.*

Пересичені розчини — термодинамічно нестійкі системи. При струшуванні розчину, потраплянні в нього пилу або при додаванні кристалу розчиненої речовини відбувається миттєва кристалізація. Пересичені розчини легко утворюють натрій хлорид, сульфат і карбонат, натрій тетраборат (бура) тощо.

Розчинність рідин у рідинах може бути повною чи обмеженою. Більше поширена обмежена розчинність. При повній взаємній розчинності рідини змішуються у будь-яких співвідношеннях (спирт – вода). Рідини з обмеженою взаємною розчинністю завжди утворюють два шари. Прикладом системи з обмеженою розчинністю є система «анілін – вода». При змішуванні цих рідин завжди існує два шари: верхній шар складається в основному з води і містить анілін у невеликих кількостях (приблизно 13 %); нижній шар, навпаки, складається в основному з аніліну і містить близько 5 % води. Підвищення температури призводить до збільшення взаємного розчинення рідин.

Температуру, при якій обмежена взаємна розчинність рідин переходить у необмежену, називають *критичною температурою розчинення*. Для системи «анілін – вода» вона дорівнює 168 °C.

Правило, що подібне розчиняє подібне, часто використовують для визначення взаємного розчинення рідин. У полярних розчинниках добре розчиняються рідини з полярним типом зв'язку (спирти добре розчиняються у воді, спиртах тощо), а в неполярних — з неполярним типом зв'язку (вуглеводи — у вуглеводнях, йод — у бензолі).

Тиск, як правило, не впливає на взаємне розчинення рідин, оскільки розчинність рідин не супроводжується значною зміною об'єму.

Розчинність газів у рідинах досить різноманітна. На неї значною мірою впливають температура та тиск. Розчинність газів у воді являє собою екзотермічний процес ($\Delta H < 0$), тому з підвищенням температури розчинність газів зменшується (табл. 8.1). Так, кип'ятінням води можна видалити розчинені в ній гази.

Таблиця 8.1

**Розчинність деяких газів у воді при тиску 101,3 кПа
залежно від температури (°C)**

Газ	Розчинність, л (н. у.) / 1 л			
	0 °C	20 °C	60 °C	100 °C
H ₂	0,02148	0,01819	0,01600	0,01600
O ₂	0,04884	0,03103	0,01946	0,01720
CO ₂	1,713	0,878	0,359	–
NH ₃	1176	702	–	–

Розчинення газів в органічних розчинниках часто супроводжується поглинанням теплоти ($\Delta H > 0$); у подібних випадках розчинність газів зростає з підвищенням температури.

Залежність розчинності газів від тиску виражають законом Генрі (1803): *маса газу, який розчиняється при сталій температурі в даному об'ємі рідини, прямо пропорційна парціальному тиску газу.* Закон Генрі виражають рівнянням:

$$c = kp,$$

де c — масова концентрація газу в насиченому розчині; p — парціальний тиск газу; k — коефіцієнт пропорційності, який називається константою (коефіцієнтом) Генрі.

За законом Генрі, об'єм газу, який розчиняється при сталій температурі у даному об'ємі рідини, залежить від його парціального тиску. Цей висновок впливає з закону Бойля–Маріотта (1662) про залежність об'єму газу від тиску. Розчинність газів у рідинах виражається об'ємом газу в мілілітрах, який розчиняється в 100 мл розчинника при 0 °C (273 K) і тиску 101,325 кПа.

Закон Генрі стосується тільки дуже розведених розчинів при порівняно невеликому тиску і відсутності хімічної взаємодії молекул газів, що розчиняються, з розчинником або один з одним.

Механізм утворення розчинів

Самоплинний розподіл речовини, яку розчиняють, між молекулами розчинника називають *розчиненням*. Однак розчинення не можна розглядати як механічний процес, оскільки властивості розчиненої речовини та розчинника змінюються при утворенні розчину. Про це свідчить багато факторів: об'єм розчину ніколи не дорівнює сумі об'ємів розчинника та розчиненої речовини. Розчинення зазвичай супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, а інколи і зміною забарвлення розчину. В окремих випадках ці ефекти малі, але у деяких випадках вони стають дуже помітними. Наприклад, розчинення нітратів супроводжується сильним охолодженням розчину, а розчинення натрій і калій гідроксидів та сульфатної кислоти — сильним нагріванням. При змішуванні 500 мл води з 500 мл етилового спирту об'єм утвореного розчину стає рівним не 1 л, а 940 мл, тобто при розчиненні спирту у воді відбувається стиск системи (об'єм зменшується на 6 %). Це явище має назву *контракції* та обумовлено утворенням водневих зв'язків між гідроксогрупами молекул спирту та молекулами води, а також руйнуванням льодоподібних структур води. Розчинення білих кристалів CuSO_4 супроводжується утворенням блакитного розчину, а синіх кристалів CoCl_2 — рожевого. Усі ці явища зумовлені як фізичними, так і хімічними змінами в загальній системі розчину.

Вивчення властивостей розчинів сприяло появі двох теорій їх утворення: фізичної та хімічної (друга половина XIX ст.). Представники фізичної теорії розчинів, основоположником якої був Вант-Гофф, розглядали розчинення як фізичний процес. Розчинник являє собою деяке індиферентне середовище, в якому молекули розчиненої речовини рівномірно розподіляються в усьому об'ємі розчину за рахунок сил дифузії. При цьому виключається взаємодія між частинками розчиненої речовини та молекулами розчинника. Кількісне описання властивостей розведених розчинів було головною задачею фізиків. Фізики започаткували кількісну теорію, яка дала можливість визначати деякі властивості розведених розчинів за їх відомою концентрацією (закони Рауля, Вант-Гоффа, Генрі, закон розведення Оствальда, теорія електролітичної дисоціації С. Арреніуса).

Прихильники хімічної теорії розчинів прагнули вивчити природу явищ, що виникають внаслідок розчинення. Вони вважали, що між молекулами компонентів розчину має місце хімічна взаємодія, яка призводить до утворення суміші більш або менш стійких

сполук частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника. Таке уявлення про розчини вперше було сформульовано Д.І. Менделєєвим на основі численних експериментальних досліджень. Для розвитку хімічної теорії розчинів важливе значення мали роботи І.О. Каблукова, М.С. Курнакова, В.О. Кістяковського. Фізична та хімічна теорії склали основу сучасної теорії розчинів.

Процес розчинення — складний фізико-хімічний процес. Залежно від природи компонентів та умов утворення розчину (концентрації, температури, тиску) можуть переважати або фізичні, або хімічні явища.

До фізичних явищ належать як простий розподіл молекул розчиненої речовини серед молекул розчинника, так і взаємодія за рахунок сил електричної природи: іон-дипольна, диполь-дипольна, взаємодія між іонами протилежного знака. Фізичні сили діють на великих відстанях та упереджують хімічні, які діють на відстанях порядку діаметра молекул. Їх взаємодія пов'язана з перебудовою електронних оболонок атомів, молекул, іонів.

Сукупність усіх процесів, які виникають внаслідок появи в розчиннику розчиненої речовини, називають *сольватацією*, для водних розчинів — *гідратацією* (І.О. Каблуков, 1891).

Сполуки змінного складу, які утворюються внаслідок взаємодії молекул розчинника з частинками розчиненої речовини, називають *сольватами*. Якщо розчинник — вода, то їх називають *гідратами*. Існування гідратів змінного складу в розчинах сульфатної кислоти встановив Д.І. Менделєєв ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тощо). Із розчину спирту він виділив гідрат складу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Аналогічні сполуки (сольвати) можуть утворюватися в неводних розчинах, наприклад, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{HF}$ у рідкому HF; $\text{SO}_2 \cdot \text{BCl}_3$ у рідкому SO_2 тощо.

Розчинність зумовлена взаємодією між частинками різної природи. Продуктами такої взаємодії можуть бути іони та молекули. Не можна зрозуміти складних явищ у розчині і надати йому правильну характеристику, не враховуючи впливу всіх факторів на механізм утворення розчину.

При розчиненні іонних сполук процес гідратації починається з орієнтації диполів води відносно іонів кристалічної решітки розчиненої речовини. Наприклад, при розчиненні калій хлориду між молекулами води діють водневий зв'язок та сили ван-дер-ваальса (орієнтаційні сили). Між іонами Калію та Хлору, які розташовані

на поверхні кристалу калій хлориду, та молекулами води виникає іон-дипольна взаємодія. Полярні молекули води повертаються до K^+ -іона негативним, а до Cl^- -іона — позитивним полюсом диполя. Виникає іон-дипольна взаємодія, внаслідок чого іони Калію та Хлору відриваються від кристала, гідратуються та дифундують до розчинника. Тож кристал калій хлориду розпадається на гідратовані іони, які утворюють з водою гомогенну систему — іонний розчин (рис. 8.2).

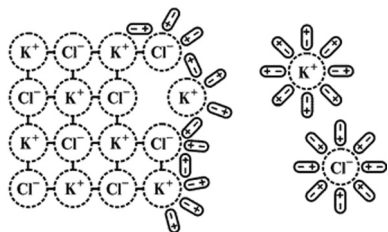
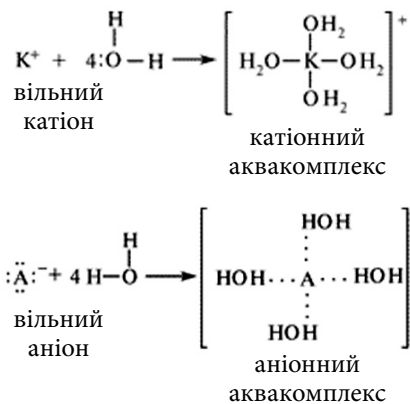


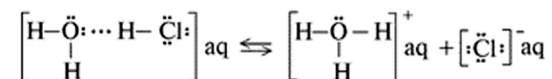
Рис. 8.2. Схема розчинення калій хлориду у воді

При цьому молекули води утримуються біля утворених іонів як за рахунок електростатичної, так і за рахунок донорно-акцепторної взаємодії. В останньому випадку позитивно заряджені іони (катіони) розчиненої речовини є акцепторами, а молекули води (розчинника) — донорами електронних пар. У результаті у водних розчинах відбувається утворення аквакомплексів. У катіонних аквакомплексах іони зв'язані з молекулами води за рахунок донорно-акцепторної взаємодії, а в аніонних аквакомплексах — за рахунок водневого зв'язку:

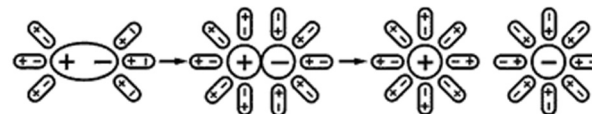


Аквакомплекси, у свою чергу, оточені молекулами води за рахунок водневих зв'язків.

При розчиненні речовин з ковалентним полярним типом зв'язку гідрати (сольвати) утворюються внаслідок диполь-дипольної взаємодії. Наприклад, при розчиненні HCl спочатку утворюється водневий зв'язок між молекулами води і молекулами HCl , який потім перетворюється на донорно-акцепторний за схемою:



У результаті диполь-дипольної взаємодії молекули води поляризують ковалентний зв'язок молекули HCl , викликаючи роз'єднання іонів. Відбувається розпад полярної молекули на іони (рис. 8.3).

Рис. 8.3. Схема розчинення HCl у воді

Як і у випадку розчинення іонного кристала, іони H^+ та Cl^- гідратуються та переходять у розчин.

Одним із наслідків гідратації (сольватації) є здатність речовин при виділенні з розчину зв'язувати деяку кількість молекул води: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Речовини, кристали яких містять молекули води, називають *кристалогідратами*, а воду — *кристалізаційною*. Кристалогідрати — у багатьох випадках нестійкі сполуки, при нагріванні вони втрачають воду. Кристалізаційна вода, наприклад, з $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ видаляється вже при кімнатній температурі, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ втрачає воду при $32^\circ C$, для зневоднення $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ потрібне досить сильне нагрівання.

Енергетичні ефекти при розчиненні. При розчиненні руйнуються зв'язки між молекулами, атомами та іонами в речовині, яка розчиняється, і в розчиннику, що пов'язано з затратою енергії (E). Процес сольватації — процес взаємодії молекул розчинника з частинками розчиненої речовини супроводжується виділенням енергії ($\Delta H_{\text{сольв}}$). Сумарний енергетичний ефект процесу розчинення являє собою алгебраїчну суму теплоти, яка поглинається та виділяється:

$$\Delta H_{\text{розч}} = -E + \Delta H_{\text{сольв}}.$$

Якщо енергія розриву зв'язків у речовині, що розчиняється, E більша за енергію, яка виділяється внаслідок сольватації $\Delta H_{\text{сольв}}$, то спостерігається охолодження розчину ($\Delta H_{\text{розч}} > 0$). Якщо $\Delta H_{\text{сольв}} > E$, то розчин нагрівається ($\Delta H_{\text{розч}} < 0$). *Кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при розчиненні одного моля речовини за даних умов, називають теплотою розчинення.*

Сольвати не можна розглядати як хімічні сполуки, оскільки їх склад змінюється залежно від концентрації розчину та температури. Так, число молекул розчинника, які зв'язані з частинками розчиненої речовини, з підвищенням температури зменшується, а зі зменшенням концентрації — зростає. До процесу розчинення не можна застосовувати стехіометричні закони. Однорідність розчинів споріднює їх з хімічними сполуками, а змінний склад — наближає їх до механічних сумішей.

Розділ 9

ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Найважливішими властивостями розчинів є тиск пари над розчином, температура кипіння та кристалізації, осмотичний тиск. Кількісне описання цих властивостей було зроблено для дуже розведених (ідеальних) розчинів ученими, які створили фізичну теорію розчинів. Ідеальним вважається розчин, в якому енергія взаємодії між молекулами розчиненої речовини дорівнює енергії взаємодії між молекулами розчинника. У середовищі ідеального розчину молекули розчиненої речовини розподіляються подібно до ідеального газу. Ідеальний розчин утворюється без теплового ефекту ($\Delta H = 0$), без зміни об'єму ($\Delta V = 0$) компонентів, які змішуються. Рушійною силою утворення ідеального розчину є зростання ентропії ($\Delta S > 0$). *Властивості ідеальних розчинів не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються лише концентрацією.* Близькі до ідеальних є дуже розведені розчини.

Зниження тиску пари над розчином

Пару, яка перебуває у рівновазі з рідиною, називають насиченою. Кожній рідині відповідає певне значення насиченої пари, яке збільшується з підвищенням температури. Рідина закипає, коли тиск її насиченої пари досягає значення атмосферного тиску. Тиск насиченої пари над розчином для кожної температури — величина стала.

Якщо до рівноважної системи рідина $\rightleftharpoons$ пара додати у розчин нелетку речовину, то концентрація вільних молекул розчинника зменшиться. Система вийде зі стану рівноваги. Згідно з принципом Ле Шательє у системі виникає процес, який прагне збільшити концентрацію розчинника — *конденсація пари* (перетворення пари на рідину). Нова рівновага встановиться при нижчому тиску насиченої пари. Таким чином, тиск пари над розчином завжди нижчий за тиск насиченої пари над чистим розчинником при сталій температурі. Це зниження буде тим значнішим, чим більша концентрація розчину.

Залежність між зниженням тиску пари над розведеним розчином неелектроліту та концентрацією розчиненої речовини встановлена Раулем (1887), її називають першим законом Рауля.

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином пропорційне молярній частці розчиненої речовини. Відносним зниженням тиску пари називають відношення:

$$\frac{p_0 - p}{p_0},$$

де p_0 — тиск насиченої пари чистого розчинника; p — тиск насиченої пари над розчином при тій самій температурі. Різницю $p_0 - p = \Delta p$ називають зниженням тиску насиченої пари розчинника. Математичним виразом першого закону Рауля є рівняння:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_B \text{ або } \frac{\Delta p}{p_0} = N_B.$$

$$\text{Оскільки } N_B = \frac{n_B}{n_B + n_A}, \text{ то } \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_B}{n_B + n_A},$$

де N_B — молярна частка розчиненої речовини, n_B та n_A — відповідно кількість розчиненої речовини та розчинника (моль).

Це рівняння виконується лише для дуже розведених розчинів, коли молярна частка розчиненої речовини являє собою малу величину ($N_B = 0,01$). При дуже малій величині $N_B \approx 0$ молярна частка розчинника $N_A = 1$, тоді $p = p_0 N_A$, тобто тиск насиченої пари над розчином дорівнює добутку його тиску над чистим розчинником на молярну частку розчинника.

Підвищення температури кипіння та зниження температури кристалізації розчину

Будь-яка чиста речовина плавиться, кипить та кристалізується при певній температурі. Так, вода за нормальних умов (101,325 кПа) кипить при 100 °С та замерзає при 0 °С. Температура кипіння та кристалізації розчину знаходиться у прямій залежності від величини тиску насиченої пари розчинника над розчином. Рідина починає кипіти, коли тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску.

Зниження тиску насиченої пари розчинника внаслідок розчинення в ньому нелеткої речовини потребує підвищення температури кипіння розчину для відновлення порушеної рівноваги рідина $\rightleftharpoons$ пара. Це буде досягнуто при деякій температурі t' . Для водного розчину $t' > 100^\circ$. Цим пояснюється той факт, що температура кипіння розчину нелеткої речовини вища за температуру кипіння чистого розчинника.

З іншого боку, будь-яка рідина замерзає при тій температурі, при якій вона має такий тиск пари, як і тверді кристали цієї речовини. Зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином пояснює нижчу температуру замерзання розчину порівняно з чистим розчинником.

Різницю між температурами кипіння розчину $t'_{\text{кип}}$ та чистого розчинника $t_{\text{кип}}$ називають *підвищенням температури кипіння*:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t'_{\text{кип}} - t_{\text{кип}}.$$

Різницю між температурами кристалізації розчину $t'_{\text{крист}}$ та чистого розчинника $t_{\text{крист}}$ називають *зниженням температури кристалізації*:

$$\Delta t_{\text{крист}} = t'_{\text{крист}} - t_{\text{крист}}.$$

Рауль дослідним шляхом встановив, що для розведених розчинів неелектролітів підвищення температури кипіння та зниження температури кристалізації пропорційне молярній концентрації розчину (другий закон Рауля). Математичний вираз цього закону має вигляд:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E c_m(B), \quad \Delta t_{\text{крист}} = K c_m(B),$$

де E і K — відповідно ебуліоскопічна та кріоскопічна константи розчинника; c_m — молярна концентрація розчину, що дорівнює:

$$c_m(B) = \frac{m(B) \cdot 1000}{M(B) \cdot m_1},$$

де m_1 — маса розчинника у грамах.

Значення молярної концентрації підставляють у рівняння другого закону Рауля і одержують:

$$\Delta t_{\text{кип}} = \frac{E \cdot m(B) \cdot 1000}{M(B) \cdot m_1}, \quad \Delta t_{\text{крист}} = \frac{K \cdot m(B) \cdot 1000}{M(B) \cdot m_1},$$

де $m(B)$ та $M(B)$ — маса та молярна маса розчиненої речовини; m_1 — маса розчинника в грамах. Якщо молярна концентрація речовини у розчині дорівнює одиниці, то $\Delta t_{\text{кип}} = E$, а $\Delta t_{\text{крист}} = K$. Отже, ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі показують підвищення температури кипіння, або зниження температури замерзання одномолярного розчину порівняно з температурами кипіння та замерзання чистого розчинника. Ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі залежать від природи розчинника та не залежать від природи розчиненої речовини. Значення ебуліоскопічних та кріоскопічних сталих для деяких речовин наведені в таблиці 9.1.

Таблиця 9.1

Значення ебуліоскопічних та кріоскопічних констант деяких речовин

Розчинник		$t_{\text{крис}}, ^\circ\text{C}$	K	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	E
назва	формула				
Вода	H_2O	0	1,86	100	0,52
Бензол	C_6H_6	5,5	5,1	80,2	2,57
Оцтова кислота	CH_3COOH	16,55	3,9	118,5	3,1
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	41	7,3	182,1	3,6
Анілін	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-5,96	5,87	114,8	2,6
Етанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-	-	78,4	1,16

На вимірюванні температур кипіння та замерзання розчинів речовин базуються ебуліоскопічний та кріоскопічний методи визначення молекулярних мас нелетких речовин. Обидва методи широко застосовують у хімії, — використовуючи різні розчинники, визначають молекулярні маси речовин.

Осмотичний тиск

Процес розчинення, зумовлений дифузією, є самоплинним розподілом частинок розчиненої речовини у середовищі розчинника. Причиною дифузії є безладний тепловий рух частинок. У розчинах молекули розчиненої речовини від ділянки з більшою концентрацією поступово переходять у ділянку чистого розчинника або в ділянку з меншою концентрацією того самого розчину. Одночасно молекули розчинника будуть проникати (дифундувати) в об'єм розчину з більшою концентрацією. Результатом такої двобічної дифузії буде вирівнювання концентрації розчиненої речовини в усьому об'ємі розчину.

Картина суттєво зміниться, якщо стикаються два розчини (наприклад, розчини цукру в воді) різної концентрації, відокремлені один від одного напівпроникною перегородкою (мембраною), що здатна пропускати молекули розчинника, але перешкоджає проходженню молекул розчиненої речовини.

Нехай розчин 1 має меншу концентрацію, ніж розчин 2 ($c_1(B) \ll c_2(B)$). Оскільки концентрація розчинника більша у менш концентрованому розчині, то молекули розчинника з розчину 1 крізь напівпроникну мембрану будуть переходити у розчин 2. Дійсно, розчинник може проникати крізь мембрану у двох

напрямах, але швидкість його проходження з розчину 1 в розчин 2 буде більшою, ніж у зворотному напрямку. Внаслідок такого переходу рівень рідини розчину 1 буде знижуватися, а розчину 2 — підвищуватися (рис. 9.1, пунктирні лінії).

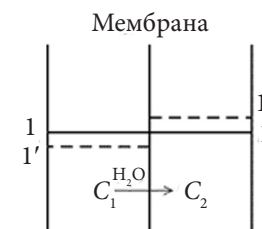


Рис. 9.1. Зміна концентрації речовини внаслідок осмосу

Такий процес однобічної дифузії через напівпроникну мембрану називають *осмосом*.

Перехід розчинника з розчину 1 у розчин 2 призведе до одночасного зростання концентрації $c_1(B)$ та зменшення концентрації $c_2(B)$, тобто концентрації будуть вирівнюватися. Рівновага встановиться при $c_1(B) = c_2(B)$ та осмос припиняється тоді, коли через мембрану в обох напрямках за одиницю часу проходить однакова кількість розчинника. Тиск, який відповідає такій рівновазі, служить кількісною характеристикою явища осмосу. Його називають *осмотичним тиском*.

Осмотичним тиском називають тиск, яким необхідно подіяти на розчин, щоб осмос припинився. Осмотичний тиск вимірюють за допомогою приладу, який називають *осмометром* (рис. 9.2).

Очевидно, коли концентрація речовини у розчині дорівнює нулю, то й осмотичний тиск дорівнює нулю. У міру збільшення концентрації речовини у розчині зростає різниця у швидкості переходу розчинника через мембрану в різних напрямках і, відповідно, зростає осмотичний тиск.

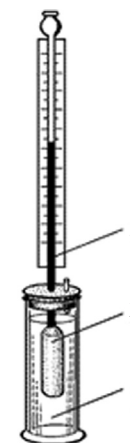


Рис. 9.2. Схема приладу для визначення осмотичного тиску: 1 — посудина з водою; 2 — посудина з напівпроникними стінками; 3 — трубка

На основі експериментальних даних Вант-Гоффа (1887) довів можливість використання газових законів до розведених розчинів неелектролітів. Схожість у поведінці розведених розчинів неелектролітів та ідеальних газів проявляється у вигляді закону: *осмотичний тиск розведеного розчину дорівнює тому газовому тиску, який мала б розчинена речовина, якби вона при тій самій температурі перебувала в газоподібному стані і займала об'єм, рівний об'єму розчину.*

Для кількісної характеристики осмотичного тиску він використав рівняння газового стану $pV = nRT$. Якщо газовий тиск p замінити на осмотичний тиск π , то

$$\pi V = nRT,$$

де π — осмотичний тиск, кПа; V — об'єм розчину, л; $n(B)$ — кількість розчиненого неелектроліту, моль; R — універсальна газова стала; T — абсолютна температура, К.

Якщо перенести V у праву частину рівняння, то

$$\pi = \frac{n(B)}{V} RT,$$

де $\frac{n(B)}{V}$ — молярна концентрація розчину, моль/л. Оскільки $\frac{n(B)}{V} = c(B)$, то залежність осмотичного тиску від концентрації

і температури виражається співвідношенням:

$$\pi = c(B)RT.$$

Це рівняння дозволяє визначати молекулярну масу розчиненої речовини за величиною осмотичного тиску:

$$c(B) = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V}, \text{ тоді } \pi = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V} RT.$$

Величина осмотичного тиску залежить від концентрації розчину і його температури, але не залежить від природи розчиненої речовини та природи розчинника.

Закон Вант-Гоффа застосовують для будь-яких розведених розчинів неелектролітів. У концентрованих розчинах і в розчинах електролітів спостерігається відхилення від закону Вант-Гоффа.

Явище осмосу відіграє важливу роль у життєдіяльності рослин і тварин. Оболонки клітин — це мембрани, через які легко проходять молекули води, але вони майже непроникні для речовин, які

розчинені у внутрішньоклітинній рідині. Проникаючи у клітини, вода створює в них надлишковий тиск, який підтримує клітини в напруженому стані (явище тургору). При випарюванні води об'єм внутрішньоклітинної рідини зменшується, оболонки клітин зморщуються (явище плазмолізу). Стійка величина осмотичного тиску в живих організмах лежить в основі процесу всмоктування, виділення води, втамування спраги. У клітинах організмів тварин і людини спеціальні біологічні механізми підтримують сталий осмотичний тиск (близько 0,8 МПа). Необхідність сталості осмотичного тиску в клітинах організму людини зумовлює те, що розчини деяких ліків для внутрішньовенного введення готують не на дистильованій воді, а на розчині натрій хлориду з масовою часткою 0,9 % (фізіологічний розчин), який має такий осмотичний тиск, як і плазма крові.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називають *ізотонічними*. Розчини, у рівних об'ємах яких міститься однакова кількість розчиненої речовини, називають *еквімолярними*. Згідно з законом Вант-Гоффа, усі еквімолярні розчини неелектролітів при даній температурі — *ізотонічні*. Більш концентровані розчини по відношенню до менш концентрованих називають *гіпертонічними*, а більш розбавлені — *гіпотонічними*.

Закон Вант-Гоффа дозволяє визначати молекулярні маси деяких речовин (нелетких неелектролітів).

Приклад. Осмотичний тиск розчину, в 100 мл якого міститься 5 г гемоглобіну при 27 °С, дорівнює 1,82 кПа. Обчисліть відносну молекулярну масу гемоглобіну.

Знаходять молярну концентрацію речовини у розчині за законом Вант-Гоффа:

$$c(B) = \frac{\pi}{RT} = \frac{1,82}{8,31 \cdot 300} = 0,00073 \text{ моль/л.}$$

Користуючись формулою $c(B) = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V}$, обчислюють відносну молекулярну масу гемоглобіну:

$$M(B) = \frac{m(B)}{c(B) \cdot V}, \quad M(B) = \frac{5}{7,3 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 68493 \approx 68500.$$

Розділ 10 ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Речовини, розчини та розплави яких проводять електричний струм, називають електролітами.

При вивченні властивостей розчинів електролітів було встановлено, що вони не підлягають законам Вант-Гоффа та Рауля, характерним для розведених розчинів неелектролітів. Згідно з цими законами колігативні властивості розведених розчинів неелектролітів, такі як осмотичний тиск, пониження температури кристалізації, підвищення температури кипіння, пониження тиску насиченої пари, лінійно змінюються зі зміною кількості розчиненої речовини, її молярної концентрації і не залежать від природи сполуки. Однак при збільшенні у розчині концентрації неелектроліту внаслідок підсилення взаємодії молекул розчиненої речовини одна з одною і з молекулами розчинника спостерігається відхилення від указаних законів. Експериментально визначені величини були меншими за теоретично обчислені. Навпаки, у розчинах електролітів експериментально визначені величини пониження температури їх замерзання, підвищення температури кипіння та зміна інших загальних властивостей завжди були більшими за теоретично обчислені значення цих величин. Для оцінки цих відхилень Вант-Гофф запропонував ввести коефіцієнт, який називають *ізотонічним* або коефіцієнтом Вант-Гоффа. Його позначають i та обчислюють за відношенням експериментальних значень величин $\Delta t_{\text{зам}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta \pi$ та $\Delta \pi_{\text{осм}}$ до теоретично обчислених:

$$i = \Delta t_{\text{кип. експ}} / \Delta t_{\text{кип. теор}} = \Delta t_{\text{зам. експ}} / \Delta t_{\text{зам. теор}} = \pi_{\text{осм. експ}} / \pi_{\text{осм. теор}}.$$

Як видно зі співвідношення, ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів відповідні експериментальні значення величин більші за теоретично обчислені за рівняннями Рауля та Вант-Гоффа, якщо концентрації розчинів однакові.

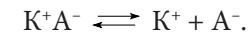
Експериментально встановлено, що ізотонічний коефіцієнт для розчинів електролітів більший за одиницю і залежить від концентрації розчину. Зі зменшенням концентрації розчину ізотонічний коефіцієнт збільшується. У розчинах бінарних електролітів типу NaCl, KOH, HCl ізотонічний коефіцієнт наближається до 2; у розчинах потрійних електролітів, таких як Na₂S, MgCl₂, H₂SO₄ — до 3. Значення ізотонічного коефіцієнта показує, що у розчинах

електролітів збільшується число частинок розчиненої речовини, що можна пояснити розпадом їх молекул на складові частини.

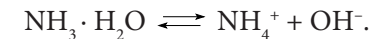
Теорія електролітичної дисоціації

До 80-х років минулого століття більшість учених вважали, що іони з'являються у розчинах електролітів внаслідок проходження крізь них електричного струму. Можливість появи та незалежного існування іонів у розчинах пояснює теорія електролітичної дисоціації, сформульована шведським вченим С. Арреніусом. Вивчаючи електропровідність розчинів електролітів, Арреніус прийшов до висновку, що при відсутності електричного струму в розчинах існує рівновага між іонами та недисоційованими молекулами. Позитивно та негативно заряджені іони з'являються у розчині внаслідок дисоціації (розпаду) молекул. При розведенні розчинів число молекул, які розпадаються на іони, збільшується. У дуже розведених розчинах електролітів знаходяться лише іони, які виникають внаслідок дисоціації молекул. Під дією електричного струму позитивно заряджені іони рухаються до катода, їх називають *катіонами*, а негативно заряджені іони — до анода, їх називають *аніонами*.

Дисоціація є оборотним процесом, оскільки одночасно відбувається процес розпаду молекул або кристалів на іони та зворотний процес сполучення іонів у молекули — асоціація або моляризація іонів. Тому в рівняннях дисоціації слабких електролітів записують знак оборотності. У загальному випадку рівняння дисоціації слабого електроліту має вигляд:



У випадку гідрату аміаку:



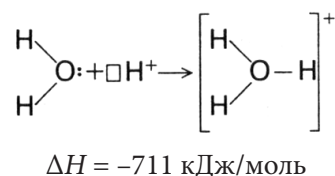
Однак Арреніус був прихильником «фізичної теорії розчинів», яка не враховувала взаємодію молекул та іонів розчиненої речовини між собою та з молекулами розчинника. Згідно з цією теорією, внаслідок теплового руху молекул відбувається їх зіткнення, що у деяких випадках спричиняє розпад молекул на складові частини, які потім зустрічаються і з'єднуються. Така «фізична» картина електролітичної дисоціації не відображала процеси, які відбуваються у розчинах електролітів.

Д.І. Менделєєв не визнавав гіпотезу Арреніуса і його пояснення причин розпаду молекул або кристалів речовини на іони, оскільки

справедливо вважав, що зіткнення молекул або коливання іонів кристалічної решітки речовини, що розчиняється, не здатне спричинити появу іонів у розчині.

Об'єднавши «фізичну» теорію електролітичної дисоціації Арреніуса та хімічну теорію розчинів Д.І. Менделєєва, російський фізико-хімік І.О. Каблуков у 1891 році пояснив механізм дисоціації електролітів, згідно з яким молекули розчинника взаємодіють з молекулами та іонами речовини, яка розчиняється, утворюючи нестійкі сполуки, які називають *сольватами*. У випадку, коли розчинником є вода, їх називають *гідратами*. Процес взаємодії молекул розчинника з молекулами та іонами розчиненої речовини називають *гідратацією* (*сольватацією*). Внаслідок гідратації утворюються *гідратовані іони* та комплексні сполуки іонів розчиненої речовини з молекулами води, які називають *аквакомплексами*.

Іон Гідрогену в розчині завжди сполучається з молекулою води, утворюючи іон гідроксонію H_3O^+ . Механізм утворення ковалентного зв'язку в іоні H_3O^+ — донорно-акцепторний:



У рівняннях реакції електролітичної дисоціації для спрощення пишуть здебільшого формули іонів без гідратної оболонки.

Процес дисоціації речовини, який є результатом дії молекул розчинника, і сольватації (гідратації) її іонів відбувається одночасно. Процес розпаду на іони сполуки з іонним типом зв'язку, наприклад кристалу NaCl , можна уявити таким чином: кожний іон, який знаходиться на поверхні кристалу, створює навколо себе електростатичне поле. Натрій-катіон створює поле позитивного знака, хлорид-іон — негативного. Внаслідок кулонівських сил тяжіння відбувається орієнтація полярних молекул води відносно іонів кристалічної решітки. Полярні молекули води, які безперервно рухаються навколо кристала, потрапляють в електростатичне поле дії іонів і орієнтуються так, що до негативно зарядженого іона хлору диполі молекул води направлені позитивно зарядженим кінцем, а до позитивно зарядженого іона Натрію — негативним. У результаті іон-дипольної взаємодії виділяється енергія, яка спричиняє розрив іонних зв'язків у кристалі та переведення іонів у розчин,

де їх оточують молекули води. Тобто відбувається гідратація іонів (рис. 10.1).

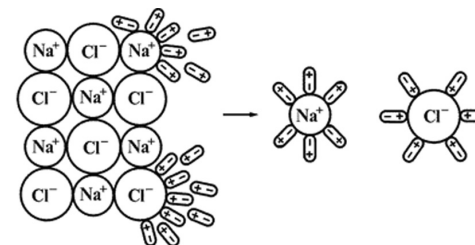
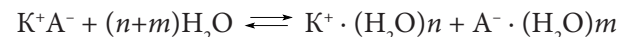


Рис. 10.1. Схема електролітичної дисоціації натрій хлориду у водному розчині

У випадку іонних сполук процес дисоціації записують рівнянням:



Гідратація іонів є екзотермічним процесом. Теплоту, яка виділяється при гідратації одного моля іонів за нормальних умов, називають *теплотою гідратації* та виражають у кДж/моль. Внаслідок гідратації 1 моля іонів Натрію виділяється 422 кДж, а 1 моля іонів Хлору — 351 кДж теплоти, що перевищує теплові ефекти багатьох хімічних реакцій.

Іони, оточені гідратною оболонкою, взаємодіють у розчинах. Однак така взаємодія залежить від природи та властивостей розчинника, у тому числі від його діелектричної проникності, яку позначають ϵ .

Діелектрична проникність розчинника показує, у скільки разів сила взаємодії між двома зарядами у даному середовищі менша, ніж у вакуумі. Вона залежить від полярності молекул розчинника. Наприклад, при 25°C $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80$, $\epsilon_{\text{HCOOH}} = 58$, $\epsilon_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = 21$, $\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2,3$.

Розчинники з великим значенням діелектричної проникності сприяють дисоціації, але не викликають її. Молекули електролітів у малополярних і неполярних розчинниках не дисоціюють на іони.

Дисоціація молекул з полярним ковалентним зв'язком відбувається складніше. Наприклад, при розчиненні полярної молекули гідроген хлориду у воді спочатку, як у випадку іонних сполук, відбувається орієнтація молекул води навколо полярних молекул гідроген хлориду. У результаті такої диполь-дипольної взаємодії електронна хмара, що утворює хімічний зв'язок, зміщується до більш електронегативного атома, тому полярний ковалентний

зв'язок перетворюється на іонний, відбувається іонізація зв'язку. Потім молекула легко розпадається на гідратовані іони (дисоціює). Молекули води оточують кожний іон електроліту, зв'язок між іонами настільки послаблюється, що вони поводяться як самостійні частинки (рис. 10.2).

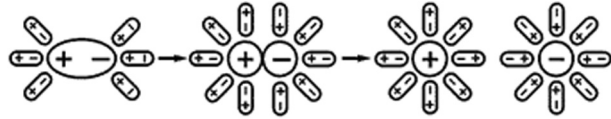
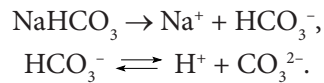


Рис. 10.2. Схема електролітичної дисоціації полярної молекули електроліту внаслідок дії розчинника

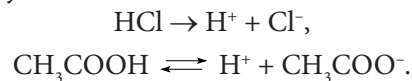
Отже, електролітична дисоціація — це розпад молекул або кристалів електроліту на іони внаслідок дії полярних молекул розчинника.

Дисоціація молекул може бути повною або частковою. Це залежить від природи хімічного зв'язку у молекулі. Сполуки, які містять одночасно іонний та полярний ковалентний зв'язок, спочатку дисоціюють за іонним, потім за полярним ковалентним зв'язком. Наприклад, натрій гідрогенкарбонат спочатку відщеплює катіон натрію, потім катіон гідрогену і практично не дисоціює за малополярним ковалентним зв'язком Оксигену з Карбоном:



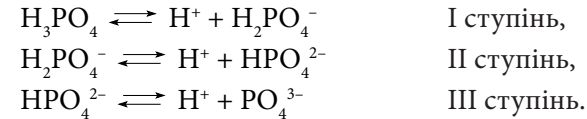
Дисоціація кислот, основ, солей

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, кислотами називають сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів Гідрогену:

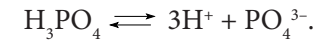


Оскільки дисоціація сильних електролітів відбувається повністю, а оборотний процес асоціації здійснюється з утворенням іонних пар, а не вихідних молекул, рівняння електролітичної дисоціації сильних електролітів зображають однією стрілкою. Як видно із прикладів, кислоти дисоціюють у водному розчині з утворенням лише катіонів Гідрогену та аніонів відповідної кислоти. Основність кислоти визначають числом іонів Гідрогену, які відщеплюються внаслідок її дисоціації. Так, HNO_3 , HCl , HCN , CH_3COOH — одноосновні

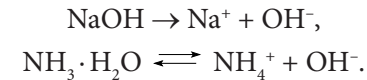
кислоти; H_2SO_4 , H_2CO_3 — двоосновні; H_3PO_4 , H_3AsO_4 — триосновні, оскільки при дисоціації наведені кислоти відщеплюють відповідно один, два та три катіони Гідрогену. Дво- та триосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:



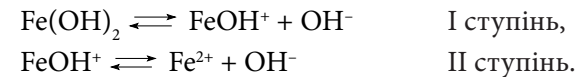
Сумарне рівняння дисоціації має вигляд:



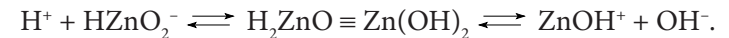
Основами називають сполуки, які внаслідок дисоціації утворюють гідроксид-іони.



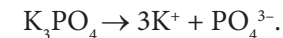
Тобто внаслідок дисоціації основ утворюються відповідні катіони та гідроксид-іони. Кислотність основ визначають числом гідроксид-іонів, які відщеплюються при їх дисоціації. Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто.



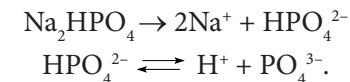
Амфотерні гідроксиди дисоціюють у водному розчині одночасно за типом кислот та основ. Вони відщеплюють катіони Гідрогену і гідроксид-іони.



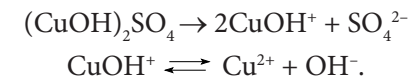
Солями називають сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку.



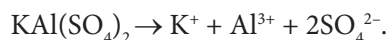
Кислі солі дисоціюють ступінчасто: спочатку відщеплюють катіони металу, а потім — іони Гідрогену:



Аналогічно дисоціюють основні солі, вони спочатку відщеплюють кислотні залишки, а потім — гідроксид-іони:



Подвійні солі дисоціюють одностадійно. Вони розпадаються у водному розчині з утворенням відповідних катіонів та аніона кислотного залишку.



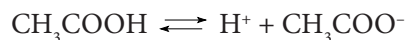
Ступінь та константа дисоціації

Електроліти по-різному дисоціюють у розчині. Кількісною характеристикою розпаду молекул на іони є ступінь електролітичної дисоціації, який позначають α і виражають у відсотках або частках одиниці.

Ступінь дисоціації дорівнює відношенню числа молекул електроліту, які розпалися у водному розчині на іони, до загального числа розчинених молекул.

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100 \, \%.$$

Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, природи розчинника, температури розчину та його концентрації. Наприклад, ступінь електролітичної дисоціації 0,01 М розчину оцтової кислоти при 18 °С дорівнює $4,3 \cdot 10^{-2}$ або 4,3 %. Це означає, що із 1000 розчинених молекул оцтової кислоти 43 молекули розпадаються на іони за схемою:



та утворюють відповідну кількість іонів Гідрогену і ацетат-іонів, а 957 молекул кислоти знаходяться у розчині у недисоційованому стані.

Зі збільшенням концентрації розчину ступінь дисоціації електроліту зменшується. Так, у 0,1 М розчині оцтової кислоти він дорівнює 1,3 %, тобто стає майже втричі меншим, ніж у 0,01 М розчині.

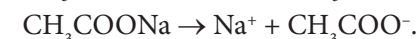
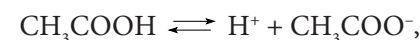
Природа розчиненої речовини суттєво впливає на значення ступеня дисоціації. Так, ступінь дисоціації 0,1 М розчину гіпохлоритної кислоти HClO при 18 °С набагато менший, ніж ступінь дисоціації оцтової кислоти. Він дорівнює 0,055 %.

Зміна температури впливає на ступінь електролітичної дисоціації таким чином. У розчинах сильних електролітів з підвищенням температури ступінь дисоціації зменшується, у розчинах слабких електролітів при підвищенні температури до 60 °С ступінь дисоціації збільшується, при подальшому підвищенні температури — зменшується. Тобто при підвищенні температури у розчинах

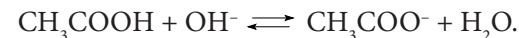
слабких електролітів значення ступеня дисоціації проходить через максимум. Величина ступеня дисоціації електроліту, крім хімічної природи розчиненої речовини, концентрації розчину та його температури, залежить від природи розчинника. Так, розчин гідроген хлориду у воді є сильним електролітом, а у бензолі — слабким.

На рівновагу електролітичної дисоціації слабого електроліту суттєво впливає зміна концентрації іонів — продуктів дисоціації.

Згідно з принципом Ле Шательє, при збільшенні концентрації одноіменних іонів у розчині електроліту ступінь дисоціації зменшується. Наприклад, при додаванні до розчину оцтової кислоти натрій ацетату рівновага між недисоційованими молекулами та іонами зміщується у сторону недисоційованих молекул.



Аналогічний ефект досягається при підкисленні розчину, внаслідок якого збільшується концентрація іонів Гідрогену. Навпаки, якщо до розчину оцтової кислоти додати розчин натрій гідроксиду, рівновага дисоціації зміститься праворуч, оскільки гідроксид-іони утворюють з катіонами гідрогену кислоти слабкий електроліт — воду:



Ступінь електролітичної дисоціації визначають експериментально за значенням електропровідності розчинів електролітів різних концентрацій або за величиною ізотонічного коефіцієнта:

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

де i — ізотонічний коефіцієнт, α — ступінь дисоціації електроліту, n — число іонів, на яке дисоціює молекула електроліту.

Залежно від величини ступеня дисоціації, усі електроліти поділяють на сильні, слабкі та електроліти середньої сили. Сильними є електроліти, для яких ступінь дисоціації у 0,1 н водному розчині перевищує 30 %, тобто $\alpha > 30 \, \%$. Експериментально визначене значення ступеня дисоціації сильних електролітів не відображає істинної картини розпаду електроліту на іони, тому його називають *уявним* (позірним). Сильні електроліти у водному розчині повністю розпадаються на іони, тому значення ступеня дисоціації має дорівнювати 1 або 100 %. У такому розчині не має бути недисоційованих молекул. Однак зі збільшенням у розчині концентрації сильного електроліту підсилюється притягання різнойменно заряджених

іонів, яке спричиняє утворення *іонних пар*. Вони поведуться як молекули, хоча не є ними. В іонних парах іони безпосередньо не стикаються, а розділені одним або кількома шарами води (рис. 10.3).

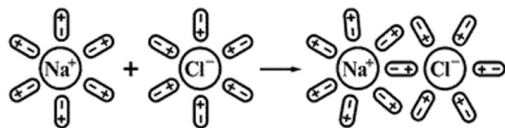


Рис. 10.3. Схема утворення іонної пари

У розчинах слабких електролітів ступінь дисоціації менший за 3 %. Електроліти середньої сили мають значення ступеня дисоціації менше за 30 % та більше за 3 %.

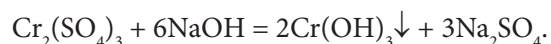
Сильними електролітами є розчинні основи (луги), сильні мінеральні кислоти, такі як HCl, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HMnO₄ і всі розчинні солі.

До слабких електролітів належать малорозчинні основи, амфотерні гідроксиди, слабкі мінеральні кислоти — H₂S, HCN, H₂CO₃, H₃BO₃, H₂SiO₃ і малорозчинні солі. До слабких електролітів належать майже всі органічні кислоти, вода, гідрат аміаку.

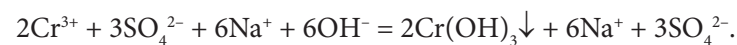
До електролітів середньої сили належить нечисленна група сполук. Це деякі органічні кислоти, такі як мурашина HCOOH та щавлева C₂H₂O₄, мінеральні кислоти — H₂SO₃, H₃PO₄, HNO₂, основи — Mg(OH)₂ та солі — CdCl₂.

Іонні рівняння реакцій

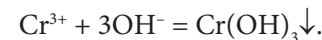
Згідно з теорією електролітичної дисоціації, реакції в розчинах електролітів здійснюються за допомогою іонів та малодисоційованих молекул, їх записують у вигляді іонних рівнянь. Іонні рівняння бувають *повними*, які містять іони та молекули, що знаходяться у реакційному середовищі, і *скороченими*, у яких записують лише іони та молекули, що безпосередньо беруть участь у реакції. При складанні іонних рівнянь малодисоційовані, малорозчинні, газоподібні речовини та комплексні іони записують у вигляді молекул. Коефіцієнти у рівнянні реакції знаходять, дотримуючись законів збереження маси речовин та електронейтральності. Тобто алгебраїчна сума зарядів іонів лівої частини рівняння повинна дорівнювати алгебраїчній сумі зарядів іонів правої частини. Наприклад, для молекулярного рівняння реакції:



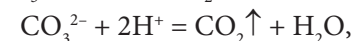
Повне іонне рівняння має вигляд:



Скорочене іонне рівняння містить лише іони та молекули, які беруть участь у взаємодії:



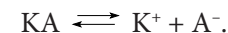
Рівновага реакції у розчинах електролітів завжди зміщена в бік утворення слабких електролітів — малорозчинних, газоподібних, малодисоційованих та комплексних сполук:



Рівновага у розчинах слабких електролітів

Слабкі електроліти у розчинах частково дисоціюють на іони. Тобто лише незначна кількість молекул розчиненої речовини розпадається на іони. Процес дисоціації є оборотним, оскільки через деякий час у розчині встановлюється рівновага між молекулами речовини та іонами, на які вони розпадаються. Число дисоційованих за одиницю часу молекул розчиненої речовини дорівнює числу молекул, утворених із іонів внаслідок взаємодії.

Такий рівноважний процес підлягає закону діяння мас, тому записують вираз для константи рівноваги, яку для процесу дисоціації кислот та основ називають *константою дисоціації* (константою іонізації). Перевага віддається терміну «константа дисоціації», оскільки іонізація молекул слабого електроліту відображає лише процес зміщення електронної хмари полярного ковалентного зв'язку внаслідок дії молекул розчинника, тобто процес іонізації зв'язку, який зумовлює наступну дисоціацію (розпад) молекул на іони. Для рівняння дисоціації слабого електроліту КА:

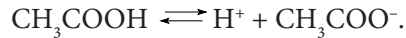


Вираз для константи дисоціації має вигляд:

$$K_d = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]},$$

де [K⁺], [A⁻] — рівноважні концентрації катіона та аніона в розчині, [KA] — рівноважна концентрація недисоційованих молекул.

Подібно до ступеня дисоціації, константа дисоціації є кількісною мірою дисоціації електроліту. Чим більше значення константи дисоціації електроліту, тим краще він дисоціює у розчині і тим більша концентрація його іонів. Константна дисоціація не залежить від концентрації електроліту. Вона змінюється залежно від температури, природи розчинника та розчиненої речовини. Константа дисоціації має розмірність концентрації — моль/л. Для рівняння електролітичної дисоціації оцтової кислоти:



Вираз для константи дисоціації має вигляд:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

Якщо позначити вихідну молярну концентрацію оцтової кислоти через c , а ступінь її дисоціації для цієї концентрації — через α , то після встановлення у розчині рівноваги електролітичної дисоціації концентрація катіонів Гідрогену і ацетат-іонів дорівнює:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha c,$$

а концентрація недисоційованих молекул:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - \alpha c = (1 - \alpha)c.$$

Якщо підставити значення рівноважної концентрації відповідних іонів та молекул у вираз для константи дисоціації, одержують:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Оскільки в розчинах слабких електролітів середніх концентрацій ступінь дисоціації досить малий, то $1 - \alpha \approx 1$. Тоді:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 c.$$

Наведена формула для обчислення $K_{\text{д}}$ є математичним виразом закону розведення Оствальда. Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації розчину:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{c}}$$

і показує, що зі збільшенням концентрації розчину ступінь дисоціації електроліту зменшується.

Користуючись математичним виразом закону розведення Оствальда, обчислюють кислотність середовища слабого електроліту:

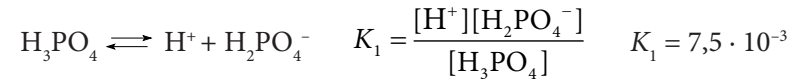
$$[\text{H}^+] = \alpha c \text{ або } [\text{H}^+] = c \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{c}} = \sqrt{K_{\text{д}} c}.$$

Аналогічно

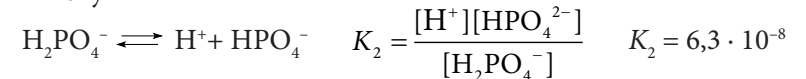
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{д}} c}.$$

Оскільки багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, для кожного ступеня їх дисоціації можна записати вираз константи дисоціації та обчислити її значення. Так, ортофосфатна кислота має три ступені дисоціації і відповідно три константи дисоціації:

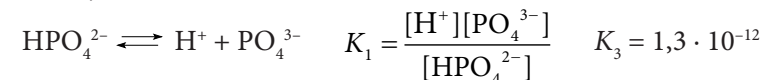
I ступінь



II ступінь

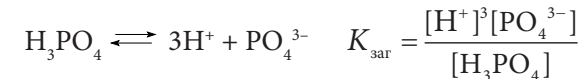


III ступінь



У розчинах багатоосновних кислот та багатокислотних основ найбільша концентрація іонів зумовлена першим ступенем дисоціації. Тому за першим ступенем дисоціації у розчинах багатоосновних кислот утворюється найбільша концентрація іонів Гідрогену. Відповідно $K_1 > K_2 > K_3$, тобто перша константа дисоціації більша за другу, а друга — більша за третю.

Сумарна константа дисоціації ортофосфатної кислоти має вигляд:

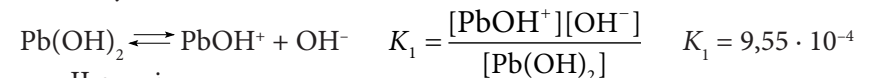


і дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації:

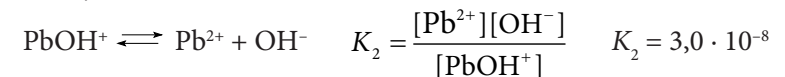
$$K_{\text{заг}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,3 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-12} = 6,1 \cdot 10^{-22}.$$

Багатокислотні основи також дисоціюють ступінчасто:

I ступінь



II ступінь



Іноді замість констант дисоціації кислот і основ використовують значення pK , тобто десяткові логарифми їх констант дисоціації з протилежним знаком:

$$pK = -\lg K$$

Наприклад, $pK \text{ H}_3\text{PO}_4 = -\lg 6,1 \cdot 10^{-22} = 22 - 0,78 = 21,22$.

Інколи константу дисоціації кислот записують з індексом a , а основ — з індексом b . Наприклад, константу дисоціації оцтової кислоти записують $K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$, відповідно $pK_a = 4,75$.

Константи дисоціації деяких слабких електролітів наведені у таблиці 10.1.

Таблиця 10.1

**Константи дисоціації кислот та основ
у водних розчинах при 25 °C**

Назва кислоти	Формула	Константа дисоціації кислоти K_a	$pK_a = -\lg K_a$
1	2	3	4
Нітритна	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,59
Боратна (мета)	HBO_2	$7,5 \cdot 10^{-10}$	9,12
Боратна (орто)	H_3BO_3	$K_1 5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Боратна (тетра)	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_2 5,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		$2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Гіпобромітна	HBrO	$2,1 \cdot 10^{-9}$	8,68
Силікатна (мета)	H_2SiO_3	$K_1 2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
		$K_2 1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Форміатна	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
Гідрогенпероксидна	H_2O_2	$K_1 2,6 \cdot 10^{-12}$	11,58
Сульфідна	H_2SO_3	$K_1 1,6 \cdot 10^{-2}$	1,80
		$K_2 6,3 \cdot 10^{-8}$	7,21
Сульфідна	H_2S	$K_1 6,0 \cdot 10^{-8}$	7,22
		$K_2 1,0 \cdot 10^{-14}$	14,00
Карбонатна	H_2CO_3	$K_1 4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		$K_2 4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Ацетатна	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Гіпохлоритна	HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Фосфатна (орто)	H_3PO_4	$K_1 7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
		$K_2 6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
		$K_3 1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Ціанідна	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
Оксалатна	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 5,4 \cdot 10^{-2}$	1,27
		$K_2 5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27

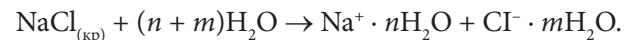
Закінчення табл. 10.1

1	2	3	4
Аміак (розчин)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Гідазин (розчин)	$\text{NH}_2 - \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Алюміній гідроксид	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K_3 1,4 \cdot 10^{-9}$	8,86
Барій гідроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$K_2 2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Ферум(II) гідроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K_2 1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Ферум(III) гідроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K_2 1,8 \cdot 10^{-11}$	10,74
		$K_3 1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
Кальцій гідроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$K_2 4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Магній гідроксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$K_2 2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Купрум(II) гідроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K_2 3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Плюмбум(II) гідроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
		$K_2 3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Аргентум(I) гідроксид	(AgOH)	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Хром(III) гідроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$K_3 1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Цинк гідроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K_2 4 \cdot 10^{-5}$	4,4

Властивості розчинів сильних електролітів

Згідно з теорією, сформульованою у 1923 році П. Дебаєм та Е. Гюккелем, сильні електроліти при розчиненні у воді повністю дисоціюють на іони. Це твердження є основним положенням теорії розчинів сильних електролітів.

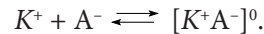
Процес дисоціації сильних електролітів є необоротним:



Недисоційовані молекули у такому розчині відсутні, оскільки іони кристалічної решітки речовини при розчиненні повністю переходять у гідратовані іони. У цьому випадку ступінь дисоціації електроліту $\alpha = 1$. Однак фізико-хімічні властивості концентрованих розчинів сильних електролітів не відповідають уявленням про їх повну дисоціацію. Експериментально визначений ступінь дисоціації таких розчинів менший за одиницю і наближається до неї лише у дуже розведених розчинах, коли їх молярна концентрація речовини у розчині має значення 10^{-3} – 10^{-4} моль/л. Це явище пояснюють тим, що внаслідок повної дисоціації сполук, концентрація іонів у розчинах сильних електролітів велика, що спричиняє значну міжйонну електростатичну взаємодію. Іони у розчині не можуть

рухатися незалежно, а взаємодіють між собою і молекулами розчинника. Така взаємодія підсилюється зі збільшенням концентрації розчинів. У розчинах сильних електролітів спостерігається деяка упорядкованість розміщення іонів — кожен іон оточений переважно іонами протилежного знака. Тобто навколо кожного іона утворюється іонна сфера, яка є наслідком електростатичної взаємодії центрального іона з іонами протилежного знака. Утворення іонної сфери є однією з причин зменшення рухливості іонів та їх хімічної активності, що формально зменшує ступінь дисоціації електролітів.

Хімічна активність та електропровідність розчинів сильних електролітів зменшується також внаслідок існування у розчинах тісних іонних пар:



Іонні пари (іонні асоціати) на відміну від молекул зберігають заряди іонів, відстань між іонами більша за міжатомну відстань у молекулах та іонних кристалах.

Міжіонна взаємодія і утворення іонних асоціатів впливають на властивості розчинів сильних електролітів. Внаслідок зниження хімічної активності іонів розчини електролітів у хімічних реакціях поведуть себе так, як розчини меншої концентрації. Оскільки ефективна концентрація розчинів сильних електролітів не відповідає їх реальній концентрації, а менша за останню, то замість концентрації використовують активність іонів. Це поняття введено у 1907 році американським вченим Дж. Льюїсом. *Активність іонів позначають a , вона означає ефективну, умовну концентрацію, згідно з якою іони діють у хімічних реакціях.* Наприклад, активність іонів Na^+ та Cl^- у 1 М розчині $NaCl$ дорівнює 0,65 моль/л.

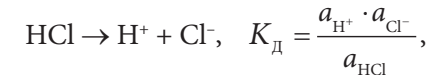
Відношення активності іонів до концентрації розчинів називають *коефіцієнтом активності* та позначають f :

$$f = \frac{a}{c}, \text{ звідси } a = fc.$$

У дуже розведених розчинах сильних електролітів f наближається до 1. Так, коефіцієнт активності водного розчину HCl з молярною концентрацією $c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л дорівнює 0,991.

Для розчинів сильних електролітів за значенням активності іонів на основі закону діючих мас обчислюють константи дисоціації.

Наприклад, для хлоридної кислоти:



де a_{H^+} , a_{Cl^-} , a_{HCl} — активність іонів H^+ , Cl^- та молекул HCl .

Коефіцієнт активності іонів f є функцією не лише концентрації розчинів, він залежить також від природи електроліту, температури та іонної сили розчину.

Іонна сила розчину дорівнює напівсумі добутку молярних концентрацій усіх присутніх у розчині іонів на квадрати їх зарядів:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_i z_i^2) = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

де c_1 , c_2 , c_i — концентрації іонів у розчині, z_1 , z_2 , z_i — їх заряди.

Іонна сила характеризує електростатичну взаємодію іонів у розчині. Експериментально встановлено, що зі збільшенням іонної сили розчину коефіцієнт активності зменшується.

За значенням іонної сили розведених розчинів сильних електролітів обчислюють коефіцієнти активності іонів за формулою:

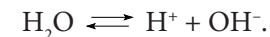
$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{\mu}$$

де z — заряд іона, μ — іонна сила розчину.

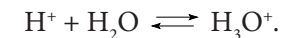
Визначення іонної сили розчинів сильних електролітів необхідне для проведення біологічних досліджень. Такі сильні електроліти, як $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, $MgCl_2$, містяться у крові та лімфі живих істот. Тому при вивченні дії розчинів сильних електролітів на організм слід застосовувати розчини однакової іонної сили.

Дисоціація води. Іонний добуток води

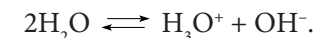
Експериментально встановлено, що чиста вода проводить електричний струм. Це свідчить про те, що молекули води частково дисоціюють на іони:



У воді та водних розчинах іони Гідрогену H^+ зв'язані з молекулами води і утворюють катіони гідроксонію H_3O^+ :



Тому рівняння дисоціації води має вигляд:



Зазвичай записують рівняння дисоціації води спрощено з утворенням катіона Гідрогену і гідроксид-іона.

На основі закону діяння мас константа електролітичної дисоціації води має вигляд:

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]},$$

$$K_{dH_2O} = 1,8 \cdot 10^{-16}, \text{ при } 22^\circ\text{C},$$

де $[H_2O]$ — рівноважна концентрація недисоційованих молекул води.

Одним зі способів визначення ступеня електролітичної дисоціації води є метод електропровідності. Визначений таким чином, він дорівнює $1,8 \cdot 10^{-9}$. Таке значення ступеня дисоціації води є показником того, що число молекул, які розпадаються на іони, надзвичайно мале. Тому рівноважну концентрацію води можна вважати сталою величиною $[H_2O] = \text{const}$, яка дорівнює її молярній концентрації. Чисельно молярну концентрацію води знаходять, поділивши масу 1 л води на її молярну масу:

$$[H_2O] = 1000 : 18 = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Тоді $K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$ або $K_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Це — стала при даній температурі величина, яку називають *іонним добутком води і позначають K_{H_2O} або K_w* . Зі зміною температури іонний добуток води також змінюється.

Наприклад, при 30°C $K_{H_2O} = 1,89 \cdot 10^{-14}$, при 50°C $K_{H_2O} = 5,6 \times 10^{-14}$, при 100°C $K_{H_2O} = 74 \cdot 10^{-14}$.

У чистій воді концентрація гідроксид-іонів дорівнює концентрації іонів Гідрогену. При 22°C концентрація цих іонів така:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Якщо до чистої води додати кислоту, то $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, а $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л. Навпаки, якщо до води додати луг, то $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, а $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л. Однак добуток цих величин при 22°C — величина стала і дорівнює 10^{-14} .

Концентрація іонів Гідрогену у розчині характеризує його кислотність. Кислотність середовища позначають водневим показником рН. *Водневим показником рН називають десятковий логарифм концентрації іонів Гідрогену зі знаком мінус*.

$$\text{pH} = -\lg[H^+] \text{ або } [H^+] = 10^{-\text{pH}},$$

де $[H^+]$ — молярна концентрація іонів Гідрогену у розчині.

За допомогою рН кислотність середовища позначають так: нейтральне — $\text{pH} = 7$, кисле — $\text{pH} < 7$, лужне — $\text{pH} > 7$.

Аналогічно концентрацію гідроксид-іонів виражають через показник рОН, який є десятковим логарифмом концентрації гідроксид-іонів, взятим зі знаком мінус.

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

де $[OH^-]$ — молярна концентрація гідроксид-іонів.

На основі іонного добутку води обчислюють концентрацію $[H^+]$ та $[OH^-]$ -іонів за формулами.

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}, \quad [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Оскільки $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, то $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ та $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$.

Рівновага у розчинах малорозчинних сполук.

Добуток розчинності

У гетерогенній системі малорозчинної сполуки, яка складається з осаду та насиченого розчину електроліту, з однаковою швидкістю безперервно здійснюються два процеси: під дією полярних молекул розчинника за одиницю часу іони речовини переходять у розчин і в такій самій кількості осідають на поверхні кристалу.

З часом при сталій температурі встановлюється динамічна рівновага між твердою фазою (осадам) та іонами у розчині.



Згідно з законом діяння мас, таку рівновагу характеризують величиною константи рівноваги.

$$K_p = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{CuS}]},$$

де $[\text{CuS}]$ — концентрація речовини в осаді, яка при переході іонів у розчин практично не змінюється, тому її вважають сталою величиною.

Оскільки $[\text{CuS}] = \text{const}$, то добуток константи рівноваги і рівноважної концентрації твердої фази — також величина стала. Для гетерогенних систем таку константу називають *добутком розчинності та позначають ДР або K_s* . Тому

$$\text{ДР}_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}].$$

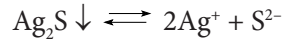
У загальному вигляді для реакції



добуток розчинності дорівнює:

$$DP_{K_m A_n} = [K^{n+}]^m [A^{m-}]^n.$$

Наприклад, для малорозчинної сполуки:



$$DP_{Ag_2S} = [Ag^+]^2 [S^{2-}].$$

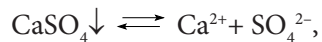
Таким чином, у насиченому розчині малорозчинної сполуки добуток рівноважних концентрацій іонів у степені стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні її дисоціації при даній температурі є величина стала. Значення добутку розчинності деяких малорозчинних електролітів наведені у таблиці 10.2.

Таблиця 10.2

Добуток розчинності малорозчинних електролітів при 25 °С

Речовина	Добуток розчинності (ДР)	Речовина	Добуток розчинності (ДР)
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	SnS	$1 \cdot 10^{-24}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-10}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
Cd(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-14}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Добуток розчинності характеризує розчинність речовини, тобто чим більше значення добутку розчинності, тим більша при даній температурі розчинність малорозчинного електроліту. Якщо розчинність CaSO₄ позначити S_{CaSO₄} (моль/л), то добуток розчинності має вигляд:



$$DP_{CaSO_4} = [Ca^{2+}]^2 [SO_4^{2-}].$$

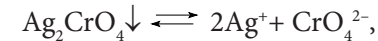
Рівноважні концентрації іонів у розчині дорівнюють концентрації розчиненої сполуки:

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S \text{ або } DP = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = S^2.$$

Тому

$$S_{CaSO_4} = \sqrt{DP}.$$

Якщо малорозчинний електроліт дисоціює з утворенням трьох іонів у розчині:



то вираз його добутку розчинності має вигляд:

$$DP_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}].$$

Оскільки розчинність Ag₂CrO₄ позначають S_{Ag₂CrO₄}, то [CrO₄²⁻] = S, а [Ag⁺] = 2S та DP_{Ag₂CrO₄} = (2S)²S = 4S³.

За значенням добутку розчинності Ag₂CrO₄ обчислюють розчинність цієї солі:

$$S_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{\frac{DP}{4}}.$$

Так визначають розчинність малорозчинної сполуки у моль/л. Щоб обчислити розчинність у г/л, її перемножують на молярну масу речовини, яка розчиняється:

$$S \text{ г/л} = S \text{ моль/л} \cdot M_{Ag_2CrO_4}.$$

Із поняття добутку розчинності визначають умови утворення і розчинення осаду. Якщо добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині дорівнює добутку розчинності малорозчинного електроліту, то гетерогенна система перебуває у стані рівноваги:



Малорозчинний електроліт випадає в осад, коли добуток рівноважних концентрацій іонів більший за значення добутку розчинності:

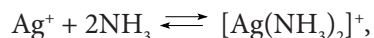
$$[Ag^+][Cl^-] > DP_{AgCl}$$

Це досягають додаванням до розчину слабого електроліту надлишку сильного електроліту, який містить Ag⁺ або Cl⁻ іони.

У свою чергу осад розчиняється у випадку, коли добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині буде меншим за величину добутку розчинності електроліту:

$$[Ag^+][Cl^-] < DP_{AgCl}$$

Осад розчиняється, коли один із його іонів утворює мало-розчинну сполуку, слабкий електроліт, комплексний іон або бере участь в окисно-відновній реакції. Наприклад, у випадку, коли до гетерогенної системи, яка складається з осаду AgCl і насиченого розчину його іонів, додати концентрований розчин NH_3 , який з аргентум-катионом утворює комплексний іон:



то внаслідок комплексоутворення зменшується концентрація аргентум-катионів у розчині, що спричиняє додаткове розчинення осаду.

Сучасні теорії кислот та основ

Перша спроба створення теорії кислот та основ належить Арреніусу, який визначав кислоти як гідрогенвмісні сполуки, що дисоціюють у водному розчині з утворенням катионів Гідрогену, а основи — як сполуки, що містять гідроксид-іон і відщеплюють його у водному розчині. Речовини, які дисоціюють з утворенням іонів H^+ та OH^- , є *амфотерними*. Відповідно з константою дисоціації кислот K_a та основ K_b характеризується кількісна міра кислотності чи основності сполук. Теорію кислот та основ Арреніуса застосовують і в наш час, але вона обмежена лише водними розчинами і стосується лише основ, які містять гідроксид-іон. Основні властивості таких сполук, як аміак, алкіламіни, анілін, піридин, не можна пояснити, користуючись теорією Арреніуса. На основі цієї теорії неможливо також пояснити властивості деяких сполук у неводних розчинах. Так, амоній хлорид NH_4Cl у водному розчині дисоціює з утворенням іонів NH_4^+ та Cl^- , тобто поводить себе як сіль. Однак у рідкому аміаку амоній хлорид виявляє властивості кислоти, розчиняє метали та виділяє водень. Нітратна кислота, розчинена у безводній сульфатній кислоті, виявляє властивості основи. Для пояснення подібних фактів використовують більш загальну протонну (протолітичну) теорію кислот і основ, запропоновану у 1923 році датським вченим Бренстедом і англійським — Лоурі.

Згідно з цією теорією, кислотами є речовини (молекули чи іони), які у даній реакції відщеплюють іони Гідрогену. Відповідно, основами є речовини (молекули чи іони), які їх приєднують. Тобто кислота — це донор іонів Гідрогену, а основа — їх акцептор. Тому кислоти та основи називають *протолітами* (від слова протон). Якщо для кислот протонна теорія і теорія Арреніуса співпадають,

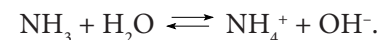
тільки протонна теорія поширює визначення кислот на неводні розчини, то для визначення основ ці дві теорії відрізняються. Згідно з протонною теорією, NaOH вважають основою тому, що гідроксид-іон OH^- здатний приєднувати протон за реакцією $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$. Тобто основою вважають власне не NaOH , а гідроксид-іон OH^- .

Кислота відщеплює протон і перетворюється на супряжену їй основу. Наприклад, у рівняннях $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ та $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ молекули HCl та HCN — кислоти, а аніони Cl^- та CN^- — відповідні їм основи. Навпаки, в реакції $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ аміак є основою, а амоній-катион — супряжена цій основі кислота. Природно, що чим сильніша кислота, тим слабша супряжена з нею основа, і навпаки.

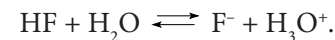
Співвідношення між кислотою та основою, згідно з протонною теорією, зображають схемою:



У системі, яка складається з двох здатних взаємодіяти з протонном речовин, основою завжди є та речовина, яка міцніше його зв'язує. Наприклад, у ряді сполук $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ здатність речовин утримувати протон зменшується. Тому у водному розчині аміаку вода поводить себе як кислота, а аміак — як основа:

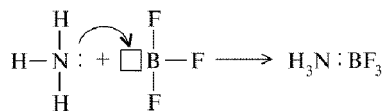


Навпаки, у водному розчині фторидної кислоти вода реагує як основа:



Обмеженість протолітичної теорії кислот та основ полягає у тому, що поняття «кислота» зв'язане лише з відщепленням протона. Однак такі речовини, як BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , SnBr_4 , які не здатні приєднувати або відщеплювати протон, у реакціях виявляють властивості кислот.

Тому разом із протолітичною теорією використовують *електронну теорію* кислот та основ, створену американським вченим Льюїсом. В основі цієї теорії лежить уявлення про донори та акцептори електронних пар. З точки зору електронної теорії кислотою є частинка (молекула чи іон), яка приєднує електронну пару. Відповідно, основою — частинка (молекула чи іон), яка здатна віддавати за донорно-акцепторним механізмом електронну пару для утворення ковалентного зв'язку:



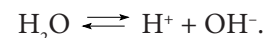
основа кислота

Протолітична та електронна теорії кислот і основ є сучасними і більш загальними теоріями, які на відміну від теорії Арреніуса пояснюють кислотні та основні властивості сполук, що не містять катіонів Гідрогену та гідроксид-іонів.

Розділ 11 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Реакцію обмінної взаємодії речовин з водою називають гідролізом. Гідролізу підлягають хімічні сполуки, які належать до різних класів: солі, солеподібні бінарні ковалентні сполуки, естери, жири, вуглеводи, білки тощо. Механізм гідролізу для різних типів сполук різний. У неорганічній хімії найчастіше вивчають гідроліз солей.

Солі при їх розчиненні у воді розпадаються на іони. Один із іонів (катіон або аніон) вступає у хімічну взаємодію з молекулами води з утворенням слабкого або малорозчинного електроліту. Внаслідок такої взаємодії рівновага дисоціації води зміщується праворуч:

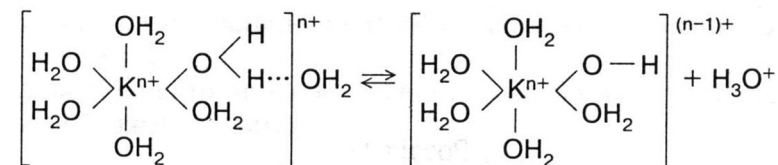


Залежно від природи вихідної солі, у розчині накопичуються іони H^+ або OH^- -іони, тому в розчині створюється кисле або лужне середовище.

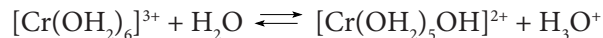
Механізм гідролізу

Гідроліз солей розглядають як результат поляризаційної взаємодії іонів солі з їх гідратною оболонкою. Чим сильніша поляризуюча дія іонів, тим інтенсивніше відбувається гідроліз.

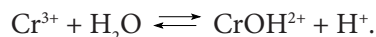
Катіони — акцептори електронних пар — зв'язуються у розчині з молекулами води за рахунок донорно-акцепторної взаємодії. Чим більший заряд та менший розмір катіона, тим сильніша його акцепторна здатність: міцніший зв'язок $\text{Me}^{n+} - \text{OH}_2$ та сильніше поляризується зв'язок $\text{O} - \text{H}$ координованої молекули води. Водночас стає сильнішим водневий зв'язок між молекулою води і молекулами H_2O розчинника. Це призводить до розриву зв'язку $\text{O} - \text{H}$ у молекулі води і до перетворення водневого зв'язку $\text{H} \cdots \text{OH}_2$ на ковалентний. Продукти такої взаємодії — іон гідроксонію H_3O^+ та гідроксо-аквакомплекс утворюються за схемою:



Для гідратованого хром(III) катіона подібне рівняння має вигляд:



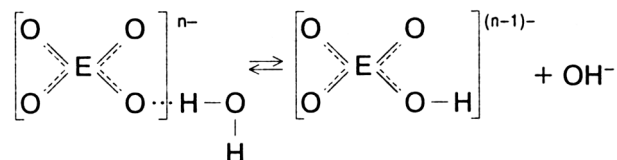
або умовно



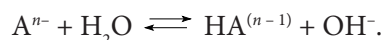
Внаслідок обмінної взаємодії у розчині утворюється надлишок іонів гідроксонію H_3O^+ , тобто середовище стає кислим.

Такий механізм гідролізу характерний для дво- і тризарядних катіонів: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} .

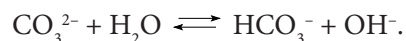
Аніони — донори електронних пар зв'язуються з молекулами води водневим зв'язком. Поляризаційна взаємодія аніонів з молекулами води може призвести до повного відриву протона від молекули води та приєднання його до аніона. В цьому процесі водневий зв'язок $\text{A} \cdots \text{H} - \text{OH}$ перетворюється на ковалентний $\text{A} - \text{H}$ за схемою:



або спрощено



Обмінна взаємодія карбонат-іона з водою має вигляд:

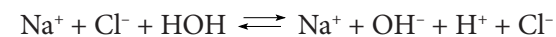


Взаємодія аніонів з молекулами води тим сильніша, чим більший негативний заряд та менший розмір аніона. Відомо, що енергія водневого зв'язку між аніонами EO_4^{n-} та молекулами води у ряді $\text{ClO}_4^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-} - \text{SiO}_4^{4-}$ зростає від 7,1 до 35,6 кДж/моль, завдяки чому збільшується їх здатність до гідролізу. Водночас у ряді однозарядних іонів $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ у міру збільшення їх розмірів здатність до утворення водневого зв'язку, тобто здатність до гідролізу, зменшується.

Таким чином, продукти гідролізу та pH розчинів гідролізованих солей визначають природою катіонів та аніонів. Продуктами гідролізу можуть бути слабкі кислоти та основи, малорозчинні та леткі сполуки. Реакція гідролізу завжди напрямлена у бік утворення таких сполук. Якщо продукти гідролізу — розчинні речовини, то гідроліз відбувається оборотно; у випадку утворення малорозчинних та летких речовин — гідроліз необоротний.

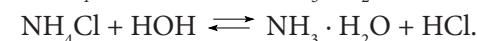
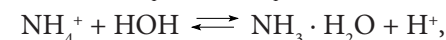
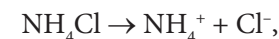
Залежно від акцепторної здатності катіонів та донорної здатності аніонів солі поділяють на чотири типи.

1. *Солі, утворені сильними основами та сильними кислотами*, у водних розчинах гідролізу не підлягають. При розчиненні таких солей (наприклад, NaCl) рівновага дисоціації води практично не зміщується, оскільки іони солі Na^+ та Cl^- не утворюють малодисоційованих сполук з молекулами води. У системі:



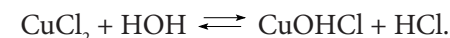
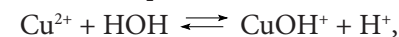
єдиною малодисоційованою сполукою є вода. Внаслідок цього рівновага реакції практично повністю зміщена ліворуч і розчин не містить помітного надлишку H^+ чи OH^- -іонів. Середовище розчину солей такого типу нейтральне ($\text{pH} = 7$).

2. *Солі, утворені слабкою основою та сильною кислотою*: NH_4Cl , CuSO_4 , ZnCl_2 , FeSO_4 , SnCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CrCl_3 тощо, гідролізуються за катіоном. Реакція супроводжується накопиченням у розчині H^+ -іонів. Так, гідроліз амоній хлориду представлений рівнянням:



Оскільки гідрат аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ більш дисоційований, ніж вода, то рівновага зміщена ліворуч. Гідроліз таких солей відбувається лише у незначній мірі. Однак у розчині накопичується деякий надлишок H^+ -іонів (HCl — сильна кислота), внаслідок цього $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ і $\text{pH} < 7$. Розчин амоній хлориду набуває кислої реакції.

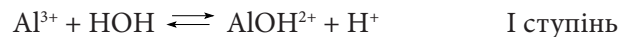
На практиці найчастіше зустрічається гідроліз солей, які містять у своєму складі багатозарядний катіон слабкої основи. Це найпоширеніший випадок, оскільки більшість гідроксидів металів є слабкими багатокислотними основами. При гідролізі подібних сполук утворюються, як правило, основні солі, тобто гідроліз солі відбувається переважно за першим ступенем. Наприклад,



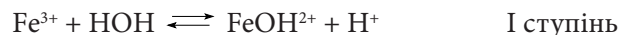
До утворення слабкої основи гідроліз зазвичай не доходить через накопичення у розчині H^+ -іонів.

Якщо катіон багатозарядний, а аніон однозарядний, то з великою кількістю води гідроліз може відбуватися ступінчасто

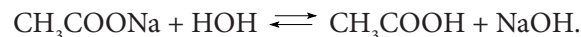
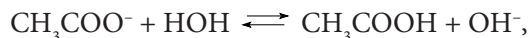
з утворенням різних продуктів. Це стосується хлоридів алюмінію, хрому(III), феруму(III) тощо.



У рідших випадках, наприклад, при додаванні кількох кристалів ферум(III) хлориду до киплячої води, відбувається III ступінь гідролізу з утворенням ферум(III) гідроксиду:

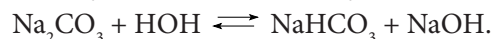
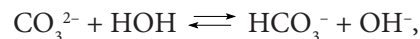


3. *Солі, утворені сильною основою та слабкою кислотою* (CH_3COONa , KCN , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , K_3PO_4 тощо), гідролізуються за аніоном. Прикладом такої реакції є взаємодія натрій ацетату з водою:



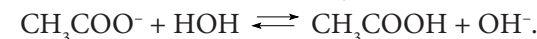
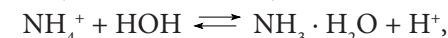
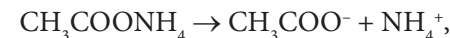
Наведені рівняння показують, що внаслідок гідролізу солі накопичується деякий надлишок гідроксид-іонів, тому $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$. Отже, розчини солей, утворених сильною основою та слабкою кислотою, мають лужну реакцію: $\text{pH} > 7$. Оскільки оцтова кислота сильніший електроліт, ніж вода, то рівновага реакції зміщена ліворуч. Сіль гідролізована у незначній мірі.

Солі, утворені сильною основою та слабкою багатоосновною кислотою, гідролізуються з утворенням кислої солі та сильної основи:



Гідроліз таких солей відбувається переважно за I ступенем, оскільки утворені OH^- -іони перешкоджають перебігу гідролізу за II ступенем з утворенням слабкої кислоти та сильної основи. Гідроліз не відбувається за II ступенем ще й тому, що продукт реакції HCO_3^- менш дисоційований, ніж H_2CO_3 .

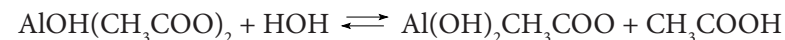
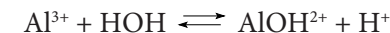
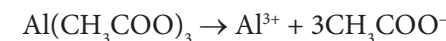
4. *Солі, утворені слабкою основою та слабкою кислотою:* CH_3CONH_4 , NH_4CN , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Al_2S_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ та інші, найбільш гідролізовані. У цьому випадку гідролізу підлягають як катіон, так і аніон солі з утворенням малодисоційованих або малорозчинних сполук. Слабка основа та слабка кислота утворюються у випадку гідролізу солі, катіон та аніон яких однозарядний:



Іони H^+ та OH^- нейтралізують один одного, тому рівновага значною мірою зміщена праворуч.

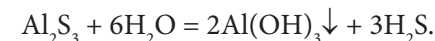
Кислотність середовища у розчинах таких солей залежить від співвідношення сили кислоти та основи. При їх рівній силі, як у наведеному прикладі, вона може бути нейтральною. Отже, нейтральна реакція розчину ще не свідчить про відсутність гідролізу солі.

Солі, утворені слабкою багатоосновною основою та слабкою одноосновною кислотою, підлягають гідролізу з утворенням основних солей за схемами:



Оцтова кислота — слабкий електроліт, але вона присутня в розчині, тому реакція розчину даної солі буде кислою.

Сульфіді алюмінію, хрому(III), феруму(III), а також карбонати алюмінію, хрому(III), феруму(III) в розчині не існують. При їх взаємодії з водою відбувається повний гідроліз:



Реакція необоротна, оскільки утворений алюміній гідроксид важко розчинний.

Ступінь та константа гідролізу

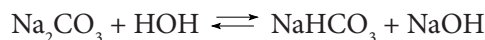
Кількісною характеристикою гідролізу солей є *ступінь гідролізу* та *константа гідролізу* K_r .

Ступінь гідролізу солі h є відношення концентрації гідролізованої солі n до її вихідної концентрації у розчині $c(B)$:

$$h = \frac{n}{c(B)} \cdot 100 \, \%.$$

Ступінь гідролізу змінюється у межах від 0 до 1, або від 0 до 100 %. Величина h залежить від природи солі, її концентрації у розчині та температури. Ступінь гідролізу солей, утворених сильною основою та сильною кислотою, практично дорівнює нулю. Для солей, утворених слабкою основою та сильною кислотою або сильною основою та слабкою кислотою, ступінь гідролізу дорівнює близько 1 % і не перевищує 5 %. Так, у 0,1 М розчинах натрій ацетату та амоній хлориду при 25 °C вона складає близько 0,1 %, а натрій ціаніду — 1,5 %. У випадку гідролізу сульфідів та карбонатів алюмінію та хрому(III), гідроліз яких перебігає до кінця, ступінь гідролізу складає 100 %.

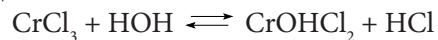
Згідно з законом діяння мас, ступінь гідролізу при розведенні розчинів зростає. Наприклад, при 25 °C для реакції



ступінь гідролізу залежно від концентрації солі дорівнює:

$c(B)$, моль/л	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
h , %	1,7	2,9	4,9	11,3	16,0	34,0

Великий вплив на ступінь гідролізу має температура. Це пов'язано з тим, що при нагріванні помітно зростає ступінь дисоціації води, внаслідок чого зростає концентрація H^+ та OH^- іонів. Для реакції

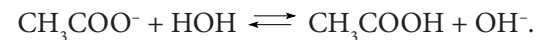


при концентрації солі 0,01 моль/л ступінь гідролізу залежно від температури дорівнює:

t , °C	0	25	50	75	100
h , %	4,6	9,4	17	28	40

При кип'ятінні розчину алюміній ацетату гідроліз перебігає до кінця, тобто сіль перетворюється на алюміній гідроксид та оцтову кислоту. Аналогічно за таких умов гідролізується ферум(III) хлорид.

Оскільки гідроліз є оборотним процесом, то до нього застосовують закон діяння мас і його можна характеризувати константою гідролізу. Іонне рівняння гідролізу солі, утвореної сильною основою та слабкою кислотою, має вигляд:



$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Концентрація води в розведених розчинах — це практично стала величина, добуток двох сталих величин $K_p[\text{H}_2\text{O}]$ є константою гідролізу:

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Помноживши чисельник і знаменник рівняння на $[\text{H}^+]$, одержують:

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]},$$

$$\text{де } \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a}; \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad \text{тоді } K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}.$$

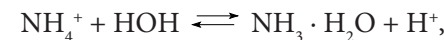
Отже, константа гідролізу бінарних солей, утворених сильною основою та слабкою кислотою, дорівнює частці від ділення іонного добутку води на константу дисоціації слабкої кислоти:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}.$$

Одержане співвідношення показує, що чим слабша кислота, тобто чим менша константа її дисоціації, тим більша константа гідролізу утвореної нею солі.

Значення константи гідролізу характеризує здатність даної солі підлягати гідролізу; чим більша константа гідролізу, тим більша міра (при однакових температурі та концентрації солі) перебігу гідролізу.

За аналогією з попереднім випадком можна показати, що константа гідролізу солі, утвореної слабкою основою та сильною кислотою, дорівнює:



$$K_r = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Помноживши чисельник і знаменник рівняння на рівноважну концентрацію $[\text{OH}^-]$, одержують:

$$K_r = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]},$$

де $\frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_b}$, тоді $K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}$.

Таким чином, константа гідролізу бінарної солі, утвореної слабкою основою та сильною кислотою, дорівнює:

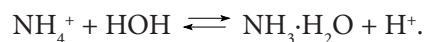
$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}.$$

Отже, чим слабша основа, тим більше підлягають гідролізу утворені нею солі.

Аналогічний висновок можна зробити для солі, утвореної слабкою основою та слабкою кислотою, константа гідролізу якої пов'язана з константами дисоціації основи та кислоти співвідношенням:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b \cdot K_a}.$$

Зв'язок між K_r та h розглядають на прикладі гідролізу солі слабкої основи та сильної кислоти NH_4Cl . Іонне рівняння гідролізу має вигляд:



Якщо вихідна молярна концентрація солі у розчині $c(B)$, моль/л, а ступінь гідролізу h , то $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = C_M \cdot h$; $[\text{H}^+] = c(B) \cdot h$, концентрація негідролізованої солі дорівнює $c(B) - c(B)h$. Підставляють ці значення концентрацій у вираз K_r даної солі і одержують:

$$K_r = \frac{c(B)h \cdot c(B)h}{c(B) - c(B)h} = \frac{c(B)^2 h^2}{c(B)(1-h)} \text{ або } K_r = \frac{c(B)h^2}{1-h} \text{ закон розведення}$$

Оствальда.

При h значно менше нуля рівняння K_r має вигляд:

$$K_r = c(B)h^2, \text{ або } h = \sqrt{\frac{K_r}{c(B)}}.$$

Оскільки

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}, \text{ то } h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{c(B) \cdot K_b}}.$$

Аналогічно записують ступінь гідролізу солі, утвореної сильною основою і слабкою кислотою:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{c(B) \cdot K_a}}.$$

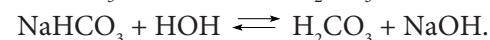
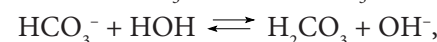
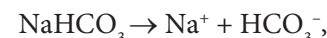
Закон розведення Оствальда показує, що:

- зі зменшенням концентрації солі ступінь гідролізу зростає;
- чим слабша кислота або основа, яка утворила сіль, тим більший ступінь гідролізу.

Гідроліз кислих солей.

Рівновага у розчинах амфолітів

У водному розчині натрій гідрогенкарбонату встановлюється рівновага:



Рівняння гідролізу характеризує вираз константи гідролізу:

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

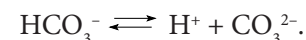
Перемноживши чисельник і знаменник рівності на $[\text{H}^+]$, одержують:

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}, \text{ оскільки } = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_{l_a}},$$

$$\text{тоді } K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{l_a}}.$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}, K_r = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

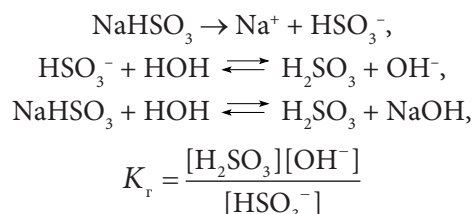
Іон HCO_3^- виявляє амфотерні властивості: може відщеплювати та приєднувати протон. Поряд зі здатністю до гідролізу іон HCO_3^- під дією полярних молекул води здатний відщеплювати протон (виявляти властивості кислоти):



Цю рівновагу характеризують другою константою дисоціації карбонатної кислоти $K_{2\text{H}_2\text{CO}_3}$:

$$K_{2к} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$

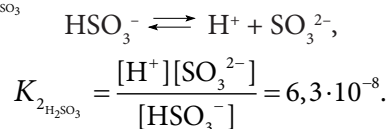
Порівняння K_{fNaHCO_3} та $K_{2H_2CO_3}$ ($2,2 \cdot 10^{-8} > 4,7 \cdot 10^{-11}$) свідчить про те, що у розчині HCO_3^- переважає тенденція приєднувати протон від молекули води, тобто продуктів гідролізу (OH^- -іонів) у розчині більше, ніж продуктів дисоціації кислоти (H^+). Тому розчин $NaHCO_3$ має лужне середовище. У водному розчині $NaHSO_3$ реакція середовища кисла, на це вказує порівняння константи гідролізу солі $NaHSO_3$ та константи дисоціації сульфитної кислоти за другим ступенем:



або

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{1H_2SO_3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13}.$$

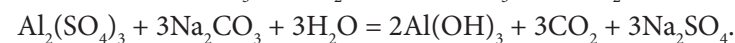
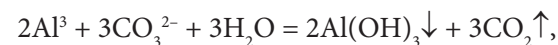
Дисоціацію гідрогенсульфіт-іона характеризують константою дисоціації — $K_{2H_2SO_3}$:



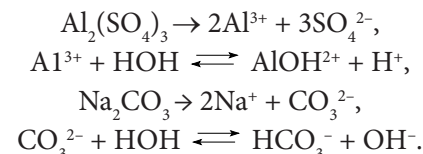
Оскільки $K_{fNaHSO_3} < K_{2H_2SO_3}$ ($5 \cdot 10^{-13} < 6,3 \cdot 10^{-8}$), то в розчині солі $NaHSO_3$ продуктів гідролізу (OH^- -іонів) менше, ніж продуктів дисоціації кислоти (H^+), тобто процес дисоціації HSO_3^- переважає над його гідролізом ($pH < 7$). Аналогічно гідролізуються усі кислі солі, аніони яких є амфолітами.

Сумісний гідроліз

Взаємодія у розчині двох солей, одна з яких утворена слабкою основою і сильною кислотою, а друга — сильною основою і слабкою кислотою, призводить до утворення осаду слабкої основи та мало-дисоційованої кислоти. Якщо змішати розчини солей $Al_2(SO_4)_3$ та Na_2CO_3 , то реакція перебігає за схемою:



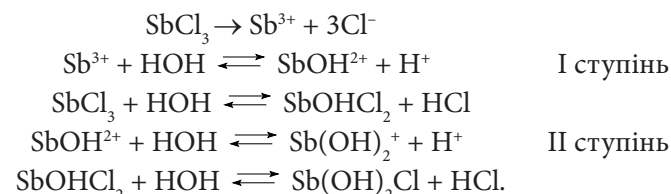
Пояснення цього факту обумовлене поведінкою солей у розчині:



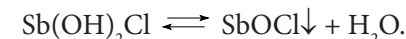
При змішуванні розчинів цих солей H^+ і OH^- -іони нейтралізують один одного, що призводить до взаємного підсилення гідролізу обох солей. *Взаємодію розчинів двох солей, які взаємно підсилюють гідроліз одна одної, називають сумісним гідролізом.*

Особливі випадки гідролізу

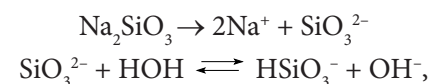
Гідроліз солей стибію(III), бісмуту(III), стануму(IV) і деяких інших відбувається за катіоном у дві стадії з утворенням осадів оксооселей:



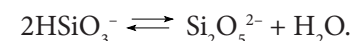
Утворена сіль дигідроксостибій(III) хлорид $Sb(OH)_2Cl$ відщеплює воду з утворенням нерозчинної оксосолі:



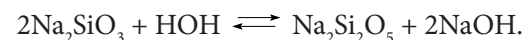
Гідроліз натрій силікату, на відміну від інших подібних солей, відбувається з утворенням диметасилікат-іона:



потім відбувається димеризація гідрогенсилікат-іона:



Сумарне рівняння гідролізу має вигляд:

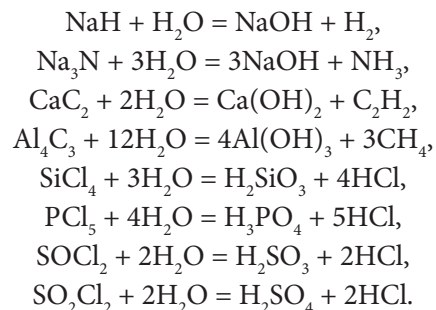


Наведені схеми гідролізу солей є умовними. В дійсності гідроліз перебігає через складні процеси комплексоутворення,

полімеризації тощо, тому механізм гідролізу для багатьох випадків вивчений недостатньо.

Гідроліз сполук з ковалентним зв'язком

Солеподібні сполуки з ковалентним зв'язком гідролізуються необоротно. Продуктами гідролізу є сильні і слабкі основи та кислоти. Оскільки ці сполуки не є електролітами, то рівняння гідролізу записують лише у молекулярному вигляді:



Зміщення рівноваги гідролізу

Гідроліз більшості солей є оборотною реакцією, відповідно рівновага цього процесу залежить від усіх тих факторів, які впливають на рівновагу реакцій іонного обміну. Наприклад, вона зміщується в бік розкладу вихідної солі за умови, що одержані продукти малорозчинні або леткі. Додаванням до системи надлишку однієї з утворених під час реакції речовин (кислоти або лугу), згідно з принципом Ле Шательє, зміщують рівновагу в бік вихідної солі. Так, рівновага гідролізу натрій ацетату практично повністю зміщується ліворуч при підлученні розчину. Для запобігання гідролізу станум(II) хлориду воду, перед розчиненням у ній солі, підкислюють.

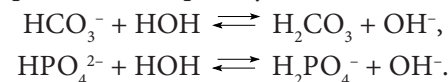
Додавання надлишку води (розведення розчину), навпаки, сприяє підсиленню гідролізу. Якщо до розчину гідролізованої солі додати реактив, який зв'яже утворені при гідролізі H^+ або OH^- іони, то за принципом Ле Шательє рівновага зміщується у бік підсилення гідролізу. У цьому випадку гідроліз може перебігати до кінця з утворенням слабких основи та кислоти.

Якщо розглядати солі як продукт нейтралізації кислоти основою, то гідроліз — реакція, зворотна нейтралізації. Якщо реакція нейтралізації перебігає з виділенням тепла (екзотермічна реакція), то гідроліз солей — реакція ендотермічна. Тому підвищення

температури призводить до збільшення ступеня гідролізу, тобто рівновага реакції зміщується праворуч.

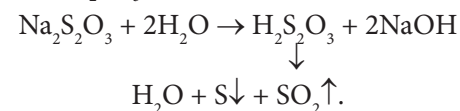
Отже, для запобігання гідролізу солей слід працювати з їх концентрованими розчинами на холоді. До розчину слід додавати надлишок одного з утворених продуктів гідролізу (кислоту або основу). Підсиленню гідролізу сприяють розведення розчину вихідної солі та підвищення температури.

Гідроліз має велике значення для багатьох процесів, які перебігають у живих організмах. Так, біологічна роль солей NaHCO_3 і Na_2HPO_4 , які входять до складу крові, полягає у підтримванні постійної концентрації іонів Гідрогену шляхом зміщення рівноваги:



Якщо в крові створюється надлишок H^+ -іонів, то вони зв'язуються OH^- -іонами і наведені рівноваги зміщуються праворуч, а при надлишку OH^- -іонів — ліворуч. Завдяки цьому рН крові здорової людини дуже незначно змінюється відносно середнього значення 7,35. У живих істотах у процесі життєдіяльності відбувається також гідроліз жирів, білків, вуглеводів.

Процес гідролізу має велике значення у фармації. У водних розчинах солі слабких кислот та сильних основ легко гідролізуються, що призводить до утворення малорозчинних сполук, які спричиняють помутніння розчину, що недопустимо для ін'єкційних розчинів. Гідролітичні процеси підсилюються у кислому середовищі, яке може утворитися при розчиненні у воді CO_2 . Для пригнічення реакції гідролізу до розчинів таких солей додають 0,1 н розчин натрій гідроксиду або натрій гідрогенкарбонату. Наприклад, розчин натрій тіосульфату має середовище, близьке до нейтрального, і при незначному зниженні рН Na_2SO_3 розкладається з виділенням сірки:



Для стабілізації розчину (рН 7,8–8,4) додають 20 г натрій гідрогенкарбонату на 1 л розчину.

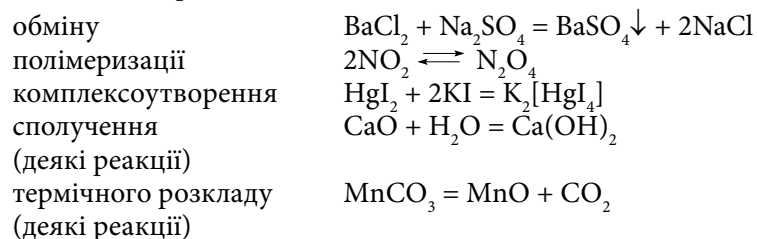
Гідроліз широко використовують для одержання таких цінних продуктів, як глюкоза, крохмаль, мило, гліцерин, харчові органічні кислоти тощо.

Гідроліз суттєво впливає на геохімічні процеси. Руйнування гірських порід обумовлено гідролізом алюмосилікатів, які входять до їх складу.

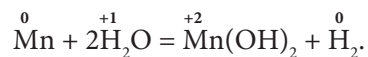
Розділ 12

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

За зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу реагуючих речовин та продуктів їх взаємодії, хімічні реакції ділять на дві групи. До першої групи належать реакції, які перебігають без зміни ступеня окиснення елементів. Продукти реакції у даному випадку утворюються внаслідок перегрупування атомів чи іонів. До них належать реакції:



До другого типу належать реакції, які перебігають зі зміною ступеня окиснення елементів. Такі реакції називають окисно-відновними:



У 1905–1914 роках російські хіміки Л.В. Писаржевський, А.І. Михайленко, С.О. Даїн, М.О. Шилов сформулювали теорію окисно-відновних реакцій.

Окисно-відновними називають реакції, які супроводжуються переходом електронів від одних молекул або іонів до інших, внаслідок чого змінюються ступені окиснення елементів.

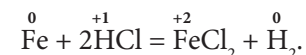
Основні поняття окисно-відновних процесів

Речовину, яка містить елемент, що віддає електрони, називають відновником.

Процес віддачі електронів атомами, молекулами, простими чи складними іонами, внаслідок якого збільшується ступінь окиснення елементів, називають *окисненням*. Умовно приймають, що у процесі окиснення відновник віддає електрони, а у процесі відновлення — окисник їх приєднує, при цьому будову частинок, природу хімічного зв'язку та механізм процесу не враховують.

Речовину, яка містить елемент, що приєднує електрони, називають окисником.

Процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном, який спричиняє зменшення ступеня окиснення елементів, називають *відновленням*. Наприклад, у реакції:



Ферум та Гідроген змінюють ступінь окиснення. Залізо є відновником, оскільки у реакції кожен атом Феруму віддає два електрони, внаслідок чого його ступінь окиснення збільшується — відбувається процес окиснення Феруму. Окисником у реакції є катіони Гідрогену, які приєднують електрони, зменшують ступінь окиснення від +1 до 0, внаслідок чого іони Гідрогену відновлюються.

Електронні рівняння цих перетворень мають вигляд:



Процеси відновлення та окиснення елементів перебігають одночасно і загальне число електронів, відданих відновником, дорівнює загальному числу електронів, які приймає окисник.

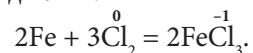
Окисно-відновні властивості простих речовин та сполук елементів

Окисно-відновна активність простих речовин залежить від конфігурації валентних електронів їх атомів, тому активність визначають за положенням елементів у Періодичній системі.

У головних підгрупах елементів Періодичної системи зі збільшенням атомного номера елемента відновні властивості простих речовин зростають, а окисні — зменшуються. Це зумовлено збільшенням числа енергетичних рівнів у елементів підгрупи і, відповідно, збільшенням їх атомних радіусів, внаслідок чого зовнішні електрони атомів утримуються слабше.

У межах періоду зі збільшенням порядкового номера елемента зростає число зовнішніх електронів, енергетичний рівень стає більш стійким, тому атоми елементів легше приєднують електрони, ніж віддають. Відповідно, відновні властивості простих речовин у межах періоду зменшуються, а окисні — зростають і стають максимальними у галогенів, серед яких найбільш активним є фтор.

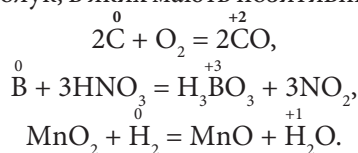
Внаслідок окисно-відновних реакцій галогени відновлюються до відповідних галогенід-іонів:



Оскільки метали мають у зовнішньому енергетичному рівні від одного до трьох електронів, їх прості речовини можуть бути лише відновниками. Отже, прості речовини елементів ІА, ІІА груп, усіх побічних підгруп, лантаноїдів та актиноїдів виявляють лише відновні властивості. Внаслідок реакції вони окиснюються до відповідних катіонів. Тому метали називають елементами-відновниками:



Для неметалів характерним є процес приєднання електронів, тому їх називають елементами-окисниками. Однак лише фтор має виключно окисні властивості, він лише приєднує електрони. Інші неметали можуть не лише приймати, але й віддавати електрони та виявляти окисно-відновну двоїстість. Як відновники, неметали окиснюються до сполук, в яких мають позитивні ступені окиснення:



Однак відновні властивості неметалів проявляються слабше, ніж окисні. Як окисники, неметали відновлюються до сполук, в яких виявляють негативні ступені окиснення.

Таким чином, залежно від положення елементів у Періодичній системі їх окисно-відновні властивості змінюються від виражених відновних у лужних металів до окисних у галогенів.

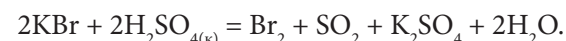
У елементів середніх груп Періодичної системи мало виражені окисні та відновні властивості, вони виявляють слабо виражену окисно-відновну двоїстість.

Оскільки електронегативність елементів характеризує неметалічні властивості їх простих речовин, за значенням електронегативності можна оцінювати окисно-відновні властивості простих речовин елементів. Елементи-окисники мають велике значення електронегативності: $\chi = 3,5\text{--}4,0$. Елементи-відновники мають електронегативність, меншу за одиницю: $\chi \leq 1$. Елементи, які однаковою мірою виявляють окисні та відновні властивості, мають значення електронегативності $\chi \approx 2$, що відповідає поділу елементів на метали та неметали.

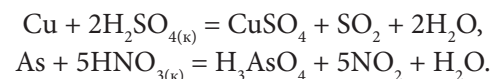
Катіони металів у вищому ступені окиснення виявляють лише окисні властивості, оскільки атоми цих елементів уже віддали валентні електрони і тепер спроможні лише приймати їх. Найбільші окисні властивості мають катіони малоактивних металів. Це катіони Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pb^{4+} , Sn^{4+} , які відновлюються внаслідок реакції до відповідних елементів або катіонів у нижчому ступені окиснення.

Катіони лужних і лужноземельних металів — слабкі окисники. У нижчому ступені окиснення катіони металів виявляють окисно-відновну двоїстість, з більш вираженими відновними властивостями. Так, катіони Fe^{2+} , Cu^+ , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Sn^{2+} є сильними відновниками, вони здатні віддавати електрони і утворювати катіони у вищому ступені окиснення.

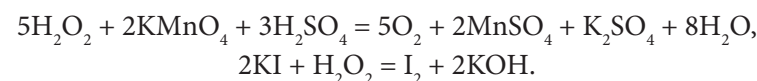
Неметали у нижчому ступені окиснення виявляють лише відновні властивості. Наприклад, Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} -іони мають завершену електронну конфігурацію ns^2np^6 , тому вони лише віддають електрони, окиснюючись до атомів відповідних елементів:



Залежно від ступеня окиснення елементів, складні речовини виявляють відновні або окисні властивості. Якщо елементи (метали або неметали) знаходяться у сполуці у вищому ступені окиснення, то сполука або іон виявляє лише окисні властивості та відновлюється внаслідок реакції до сполуки, яка містить елемент у нижчому ступені окиснення. Так, оксиди Mn_2O_7 , N_2O_5 , CrO_3 , Cl_2O_7 , PbO_2 є сильними окисниками. Аніони солей або кислот, які містять елемент (метал або неметал), у вищому ступені окиснення мають сильні окисні властивості. Наприклад, концентрована сульфатна кислота та сполуки, які містять NO_3^- , BiO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , SeO_4^{2-} , ClO_3^- -іони, є сильними окисниками, здатними окиснювати малоактивні метали та неметали:



Якщо до складу сполук входять елементи, які знаходяться у проміжному ступені окиснення, то такі речовини виявляють окисно-відновну двоїстість. Гідроген пероксид H_2O_2 , натрій нітрит NaNO_2 , натрій сульфит Na_2SO_3 , манган діоксид MnO_2 , хром(ІІІ) оксид Cr_2O_3 у реакціях виявляють окисно-відновну двоїстість. Наприклад, H_2O_2 у реакції з KMnO_4 є відновником, а при взаємодії з KI виявляє окисні властивості:



Таблиця 12.1

Найважливіші окисники та відновники

Відновники	Окиснена форма відновника
1	2
Метали	У кислому середовищі утворюють катіони: $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$ У нейтральному середовищі утворюють оксиди і гідроксиди: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ $\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ У лужному середовищі утворюють гідроксокомплекси: $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$
Неметали з малим значенням електро-негативності	$\text{H}_2 - 2\bar{e} = 2\text{H}^{+1}$ $\text{C} - 4\bar{e} = \text{C}^{+4}$ у формі CO_2 $\text{S} - 4\bar{e} = \text{S}^{+4}$ у формі SO_2 у надлишку кисню та у формі SO_3^{2-} у лужному середовищі $\text{S} - 6\bar{e} = \text{S}^{+6}$ у формі SO_4^{2-} у кислому середовищі дією сильних окисників
Катіони металів у нижчому ступені окиснення	Утворюють катіони у вищому ступені окиснення або входять до складу аніонів: $\text{Fe}^{+2} - \bar{e} = \text{Fe}^{+3}$ $\text{Cr}^{+3} - 3\bar{e} = \text{Cr}^{+6}$ у формі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у кислому середовищі у формі CrO_4^{2-} у лужному середовищі $\text{Mn}^{+2} - 2\bar{e} = \text{Mn}^{+4}$ у формі MnO_2 у нейтральному середовищі $\text{Mn}^{+2} - 4\bar{e} = \text{Mn}^{+6}$ у формі MnO_4^{2-} у лужному середовищі $\text{Mn}^{+2} - 5\bar{e} = \text{Mn}^{+7}$ у формі MnO_4^- у кислому середовищі
Аніони неметалів (аніони безоксиген-вмісних кислот)	$2\text{Br} - 2\bar{e} = \text{Br}_2$ $\text{S}^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}^0$ дією KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$, O_2 $\text{S}^{2-} - 6\bar{e} = \text{S}^{+4}$ у формі SO_2 у надлишку кисню $\text{S}^{2-} - 8\bar{e} = \text{S}^{+6}$ у формі SO_4^{2-} дією сильних окисників $\text{HNO}_{3(\text{дим})}$, хлорна вода
Молекули та іони, які мають атом неметалу у проміжному ступені окиснення	$\text{S}^{+4} - 2\bar{e} = \text{S}^{+6}$ у формі SO_4^{2-} дією сильних і середньої сили окисників $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}^{+}$ у кислому середовищі H_2O_2 окиснюється до O_2 $\text{N}^{+3} - 2\bar{e} = \text{N}^{+5}$ у кислому середовищі NO_2^- окиснюється до NO_3^- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{S} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^{+}$ за недостатчею сильних окисників хлорної та бромної води $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} - 8\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^{+}$ у надлишку хлорної та бромної води $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ у реакції зі слабкими окисниками I_2 , FeCl_3

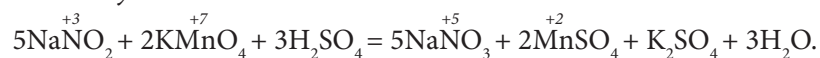
Закінчення табл. 12.1

1	2
Неметали з великим значенням електро-негативності	Приєднують електрони з утворенням відповідних аніонів: $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$ $\text{O}_2 + 4\bar{e} = 2\text{O}^{2-}$ у формі H_2O у кислому середовищі, у формі OH^- у лужному середовищі $\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$ у присутності сильних відновників
Катіони металів у вищому ступені окиснення	Приєднують електрони та утворюють катіони у нижчому ступені окиснення або атоми відповідних елементів: $\text{Fe}^{+3} + 1\bar{e} = \text{Fe}^{+2}$ $\text{Cu}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$
Іон Гідрогену H^{+}	$2\text{H}^{+} + 2\bar{e} = \text{H}_2$ у реакціях з металами, які розміщені в електрохімічному ряді напруг до водню
Іони та молекули, які містять елемент у вищому або високому ступені окиснення	Елемент приєднує електрони і зменшує ступінь окиснення: $\text{Cr}^{+6} + 3\bar{e} = \text{Cr}^{+3}$ у кислому середовищі у формі солі катіона Cr^{3+} $\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$ у кислому середовищі у формі солі катіона Mn^{2+} $\text{Mn}^{+7} + 3\bar{e} = \text{Mn}^{+4}$ у нейтральному середовищі у формі MnO_2 $\text{Mn}^{+7} + \bar{e} = \text{Mn}^{+6}$ у сильно лужному середовищі у формі MnO_4^{2-} $\text{S}^{+6} + 2\bar{e} = \text{S}^{+4}$ у формі SO_2 у реакції концентрованої H_2SO_4 з металами та малоактивними металами Pb , Cu , Hg , Ag $\text{S}^{+6} + 6\bar{e} = \text{S}^0$ та $\text{S}^{+6} + 8\bar{e} = \text{S}^{2-}$ у реакції з активними металами $\text{N}^{+5} + \bar{e} = \text{N}^{+4}$ у формі NO_2 у реакції концентрованої HNO_3 з металами та малоактивними металами Cu , Hg , Ag $\text{N}^{+5} + 3\bar{e} = \text{N}^{+2}$ у формі NO при взаємодії розведеної HNO_3 з малоактивними металами $\text{N}^{+5} + 4\bar{e} = \text{N}^{+1}$ у формі N_2O при взаємодії розведеної HNO_3 з активними металами $\text{N}^{+5} + 8\bar{e} = \text{N}^{-3}$ у формі NH_4NO_3 при взаємодії дуже розведеної HNO_3 з активними металами при нагріванні
Іони та молекули, які містять елемент у проміжному ступені окиснення	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ гідроген пероксид H_2O_2 відновлюється до гідроксид-іонів OH^- у лужному середовищі, до H_2O у кислому середовищі $\text{N}^{+3} + \bar{e} = \text{N}^{+2}$ у формі NO при взаємодії нітритів у кислому середовищі

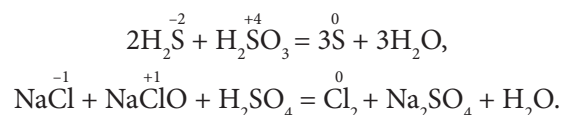
Типи окисно-відновних реакцій

Розрізняють три основних типи окисно-відновних реакцій: міжмолекулярний, внутрішньомолекулярний та диспропорціонування (дисмутації або самоокиснення–самовідновлення).

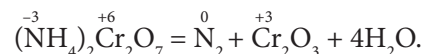
Міжмолекулярними називають окисно-відновні реакції, в яких елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу різних молекул:



У наведеному рівнянні реакції змінюють ступінь окиснення Нітроген, що входить до складу натрій нітриту, та Манган, який міститься у молекулі калій перманганату. Елементи, що окиснюються та відновлюються, входять до складу різних молекул. До міжмолекулярних окисно-відновних реакцій також належать реакції між речовинами, які містять один елемент у різних ступенях окиснення. Після реакції цей елемент має однаковий ступінь окиснення:

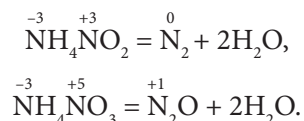


Окисно-відновні реакції, внаслідок яких змінюють ступінь окиснення два різних елементи, що входять до складу однієї молекули, називають внутрішньомолекулярними реакціями. Реакції термічного розкладу сполук є внутрішньомолекулярними окисно-відновними реакціями:



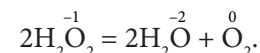
У наведеному рівнянні реакції змінюють ступінь окиснення атоми двох елементів, що входять до складу однієї молекули: відновлюється Хром, який зменшує ступінь окиснення від +6 до +3, і окиснюється Нітроген, який збільшує ступінь окиснення від –3 до 0.

До внутрішньомолекулярних окисно-відновних реакцій належать також реакції розкладу речовин, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення. Після реакції утворюється сполука, у якій цей елемент має однаковий ступінь окиснення:

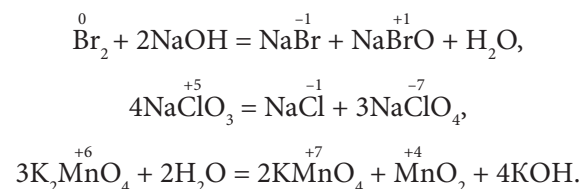


Іноді ці реакції виділяють в окрему групу та називають реакціями контрдиспропорціонування, або контрдисмутації.

Реакціями диспропорціонування (дисмутації) називають окисно-відновні реакції, внаслідок яких одночасно збільшується і зменшується ступінь окиснення одного елемента. Наприклад, внаслідок розкладання гідроген пероксиду, атоми Оксигену одночасно збільшують ступінь окиснення від –1 до 0 (окиснюються) та зменшують його від –1 до –2 (відновлюються):



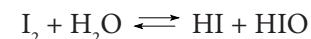
У даній реакції окисником і відновником є Оксиген, який входить до складу молекули H_2O_2 у ступені окиснення –1. Подібні реакції можуть відбуватися в тому випадку, коли речовина містить елемент у проміжному ступені окиснення, тоді його атоми можуть одночасно відновлюватися та окиснюватися. Наприклад,



Фактори, що впливають на перебіг окисно-відновних реакцій

Окисно-відновні реакції відбуваються лише за певних умов: кислотності середовища, температури, концентрації реагуючих речовин, наявності каталізатора, а для газоподібних речовин, крім вищесказаного, ще й залежно від тиску.

Окисно-відновні реакції здійснюються у різному середовищі: кислому (надлишок H^+ -іонів), лужному (надлишок OH^- -іонів) та нейтральному (водному). Вплив кислотності середовища у деяких випадках окисно-відновної взаємодії має настільки велике значення, що визначає напрямок перебігу реакції або можливість її здійснення. Наприклад, реакція:



у лужному середовищі перебігає праворуч, а у кислому — ліворуч. Окисні властивості сполуки хрому(VI) проявляють у кислому середовищі, а відновні сполуки хрому(III) — у лужному. Так, калій хромат у нейтральному середовищі не окиснює натрій нітрит

навіть при кип'ятінні. При підкисленні цього розчину реакція відбувається при кімнатній температурі:



Залежно від кислотності середовища змінюються продукти реакції, тобто процес окиснення або відновлення буде перебігати по-різному. Наприклад, перманганат-іон у кислому середовищі відновлюється до катіона Mn^{2+} , у нейтральному — до MnO_2 , а у лужному середовищі реакція відбувається з утворенням манганат-іона MnO_4^{2-} :

Окиснена форма	Відновлена форма	
MnO_4^-	$+5\text{e}^-, \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	безбарвний розчин
	$+3\text{e}^-, \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2$	бурий осад
	$+1\text{e}^-, \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	зелений розчин

Для створення кислого середовища використовують розведену сульфатну кислоту, оскільки нітратна кислота будь-якої концентрації є сильним окисником, а хлоридна — має відновні властивості. Лужне середовище створюють за допомогою розчинів гідроксиду калію або натрію.

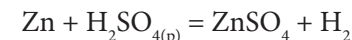
Аналогічно на перебіг окисно-відновних реакцій впливає температура: деякі реакції відбуваються лише при нагріванні або залежно від температури утворюються різні продукти взаємодії. Наприклад, при кімнатній температурі концентрована нітратна кислота не взаємодіє із залізом, хромом, алюмінієм, а концентрована сульфатна зі свинцем. При нагріванні реакційного середовища вказані реакції перебігають бурхливо. При кімнатній температурі у лужному середовищі галогени диспропорціонують з утворенням сполук зі ступенем окиснення -1 та $+1$:



При кип'ятінні реакційної суміші галогени окиснюються сильніше, утворюючи сполуки зі ступенем окиснення -1 та $+5$:



Вплив концентрації реагуючих речовин на окисно-відновний процес проявляється при взаємодії кислот з металами та неметалами. Так, розведена сульфатна кислота окиснює іоном Гідрогену всі метали, розміщені в електрохімічному ряді напруг до водню:



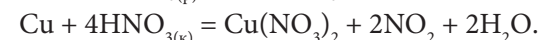
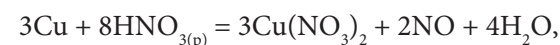
і не взаємодіє з металами, які знаходяться у ряді напруг після водню. Концентрована сульфатна кислота окиснює сульфат-іоном малоактивні метали — мідь, ртуть, срібло, розміщені у ряді напруг після водню:



Неметали легше окиснюються концентрованою нітратною кислотою:

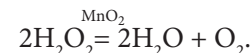


При взаємодії нітратної кислоти з металами, залежно від її концентрації, утворюються різні продукти відновлення нітрат-іона:

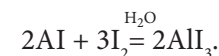


При взаємодії нітратної кислоти з активними металами продуктами відновлення нітрат-іона можуть бути N_2 , N_2O , NH_4NO_3 .

Вплив каталізатора на окисно-відновну взаємодію розглянемо на прикладі реакції диспропорціонування гідроген пероксиду та взаємодії алюмінію з йодом. Без каталізатора реакція розкладання гідроген пероксиду відбувається повільно. При наявності каталізатора, наприклад, манган діоксиду MnO_2 , реакція протікає миттєво:



На взаємодію алюмінію з йодом впливає додавання невеликої кількості води. Без каталізатора реакція практично не перебігає:



Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно знати емпіричні формули речовин, які вступають в реакцію, та продуктів реакції. Продукти реакції визначають експериментально або на основі властивостей елементів.

Окисно-відновна реакція можлива лише у тому випадку, коли реакційне середовище має окисник і відновник, тобто речовини, до складу яких входять елементи, здатні зменшувати та збільшувати ступінь окиснення.

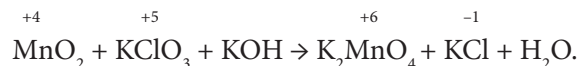
Щоб правильно записати рівняння окисно-відновної реакції, слід дотримуватися закону збереження маси речовин. Тобто у лівій та правій частинах рівняння реакції має знаходитися однакове число атомів однотипних елементів. Також необхідно дотримуватися закону збереження зарядів: в іонному рівнянні реакції сумарний заряд іонів лівої частини рівняння реакції має дорівнювати сумарному заряду іонів — продуктів реакції. При цьому сума зарядів іонів кожної частини рівняння може мати позитивне, негативне значення або дорівнювати нулю.

У рівнянні реакції першим записують відновник, а потім окисник. Останньою записують речовину, яка утворює реакційне середовище. Праворуч у рівнянні реакції спочатку записують продукт окиснення відновника, потім продукт відновлення окисника. Останніми записують інші продукти, які утворилися внаслідок реакції.

Для визначення коефіцієнтів у рівнянні окисно-відновної реакції використовують два методи: метод електронного балансу та електронно-іонний метод (метод напівреакцій).

Метод електронного балансу є універсальним, його застосовують для знаходження коефіцієнтів у рівняннях окисно-відновних реакцій, які перебігають у будь-якому агрегатному стані — твердому, газоподібному або у розчині. Цей метод базується на врахуванні зміни ступенів окиснення елементів вихідних речовин і продуктів реакції.

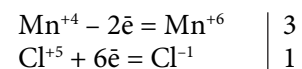
Розглянемо використання методу електронного балансу на прикладі окиснення манган діоксиду калій хлоратом у присутності калій гідроксиду у випадку, коли суміш твердих речовин взаємодіє при підвищеній температурі у розплаві. Спочатку записують схему реакції, в якій вказують вихідні речовини та продукти взаємодії. Потім обчислюють ступені окиснення усіх елементів і знаходять серед них ті, які внаслідок реакції його змінили. Зазначають ці елементи, вказуючи їх ступінь окиснення до та після реакції. Визначають окисник та відновник:



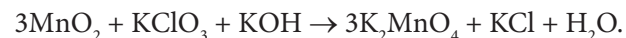
Внаслідок реакції Манган і Хлор змінили ступінь окиснення. Атом Мангану віддав два електрони, за рахунок чого збільшив свій ступінь окиснення від +4 до +6, тому манган діоксид — відновник, який окиснюється до калій манганату K_2MnO_4 . Атом Хлору приєднав шість електронів, зменшив ступінь окиснення від +5 до -1,

тому калій хлорат KClO_3 — окисник, який відновився до калій хлориду.

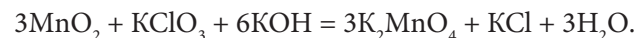
Записують електронні рівняння (схеми), які відображають процеси окиснення та відновлення елементів:



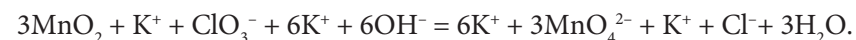
Оскільки число електронів, які віддає відновник, має дорівнювати числу електронів, що приєднує окисник, знаходять найпростіші співвідношення числа молей окисника та відновника, які відповідають цій умові. У наведеному прикладі атом Хлору приймає шість електронів, які мають віддати 3 атоми Мангану. Тому праворуч від електронних рівнянь записують співмножники 1 і 3, за допомогою яких урівнюють число електронів, відданих Манганом і приєднаних Хлором. Співмножники 3 і 1 є стехіометричними коефіцієнтами для відновника та окисника у рівнянні окисно-відновної реакції:



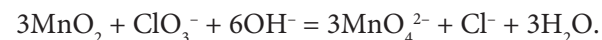
Потім знаходять коефіцієнти для інших речовин, які беруть участь у реакції. Спочатку урівнюють число усіх катіонів, крім катіона Гідрогену H^+ , потім — число аніонів. Щоб урівняти число катіонів Калію, необхідно до реакції взяти шість молекул KOH . Відповідно шість іонів Гідрогену, які містять молекули калій гідроксиду, утворюють три молекули води:



Для перевірки знайдених коефіцієнтів досить обчислити число атомів Оксигену у лівій та правій частинах рівняння. Ліворуч речовини містять $6 + 3 + 6 = 15$ атомів Оксигену, праворуч $12 + 3 = 15$ атомів Оксигену. Переписують рівняння окисно-відновної реакції в іонній формі:

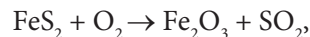


Після скорочення однакових іонів у лівій та правій частинах рівняння одержують скорочене іонне рівняння окисно-відновного процесу:

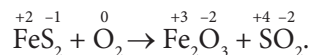


Якщо число елементів, які внаслідок реакції змінюють ступінь окиснення, більше двох, то обчислюють загальне число електронів, що віддають відновники та приймають окисники. Так визначають коефіцієнти у рівнянні реакції окиснення ферум дисульфиду

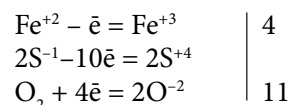
киснем. Спочатку записують формули вихідних речовин і продуктів реакції:



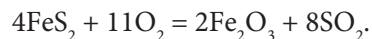
потім знаходять атоми, які змінили ступінь окиснення, визначають окисник та відновник:



У наведеному рівнянні окисно-відновної реакції іон Ферум(II) віддає електрон, внаслідок чого збільшує ступінь окиснення від +2 до +3. Два атоми Сульфуру, які входять до складу молекули FeS_2 , віддають 10 електронів, по 5 електронів кожний, і змінюють ступінь окиснення від -1 до +4. Тому атоми Феруму та Сульфуру виявляють відновні властивості. Окисником у цій реакції є молекулярний кисень, кожний атом якого приймає два електрони та зменшує ступінь окиснення від 0 до -2. Записують електронні рівняння окисно-відновних процесів і знаходять коефіцієнти для відновника та окисника:



Молекулярне рівняння реакції має вигляд:

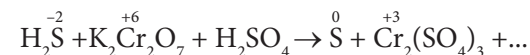


Перевіряють знайдені коефіцієнти у рівнянні реакції, тобто обчислюють число атомів Оксигену у лівій і правій частинах рівняння: $11 \cdot 2 = 6 + 16$, тобто $22 = 22$.

Іонно-електронний метод (метод напівреакцій) використовують для складання рівнянь окисно-відновних реакцій, які перебігають у розчинах електролітів. Згідно з *іонно-електронним методом враховують взаємодію іонів, які реально існують у розчині*. За цим методом процеси окиснення та відновлення речовин розглядають окремо і записують їх у вигляді іонних напівреакцій. Прості речовини, слабкі електроліти, малорозчинні та газоподібні сполуки записують у рівнянні у вигляді молекул. Потім рівняння напівреакцій підсумовують у загальне іонне рівняння. При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій за іонно-електронним методом слід дотриматися певних правил. Розглянемо їх на прикладі складання рівняння взаємодії гідроген сульфід H_2S з калій дихроматом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у середовищі сульфатної кислоти. Експериментально встановлено, що внаслідок взаємодії оранжевий розчин калій

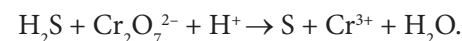
дихромату стає зеленим та утворюється осад. Така зміна реакційного середовища свідчить, що дихромат-іон відновився до хром(III)-катиона, а гідроген сульфід окиснився до сірки, яка утворила осад.

При визначенні коефіцієнтів у рівнянні реакції за іонно-електронним методом послідовність дій така ж, як і за методом електронного балансу. Спочатку складають схему реакції, у якій вказують вихідні речовини та продукти взаємодії, обчислюють ступені окиснення всіх елементів і визначають, які з них внаслідок реакції змінили ступінь окиснення:

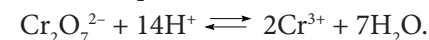
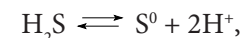


Три крапки у схемі реакції свідчать про те, що внаслідок взаємодії утворюються ще інші продукти реакції, які не беруть участі в окисно-відновному процесі.

У даній реакції відновником є гідроген сульфід, атом Сульфуру якого віддає два електрони і збільшує ступінь окиснення від -2 до 0, а окисником — калій дихромат, атом Хрому якого приймає три електрони і зменшує ступінь окиснення від +6 до +3. Складають іонну схему реакції, в якій записують лише ті іони і молекули, які беруть участь в окисно-відновному процесі:



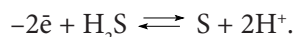
Дотримуючись закону збереження маси речовин, складають рівняння напівреакцій окиснення відновника та відновлення окисника таким чином, щоб число атомів кожного елемента у лівій і правій частинах рівняння було однаковим. Тобто за допомогою коефіцієнтів урівнюють число атомів усіх, крім Оксигену, елементів у лівій і правій частинах рівняння реакції. Потім урівнюють число атомів Оксигену у лівій та правій частинах напівреакції. **Якщо реакція перебігає у кислому середовищі, то надлишкові атоми Оксигену зв'язують іонами Гідрогену. До тієї частини напівреакції, яка містить більше атомів Оксигену, додають катіони Гідрогену. На кожний надлишковий атом Оксигену додають два іони Гідрогену, а в протилежну частину рівняння реакції — відповідну кількість утворених молекул H_2O :**



Дотримуючись закону електронейтральності, урівнюють сумарний заряд іонів лівої та правої частин напівреакції додаванням чи відніманням відповідного числа електронів у лівій частині

напівреакції. Слід зазначити, що у деяких підручниках електрони записують у ту частину напівреакції, де відбувається процес відновлення окисника. Однак автори дотримуються таких правил складання рівнянь окисно-відновних реакцій, які використовують при наступному вивченні даної теми у курсах аналітичної, органічної та фізичної хімії. Сумарний заряд іонів кожної частини напівреакції обчислюють як алгебраїчну суму їх зарядів.

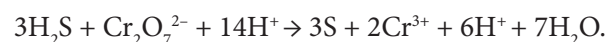
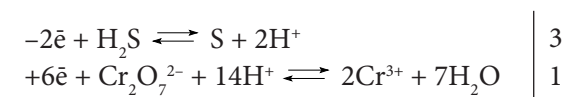
У напівреакції окиснення гідроген сульфід вихідна речовина електронейтральна, тому її заряд дорівнює нулю. Продукти взаємодії у цій напівреакції мають два позитивних заряди $2+$, зумовлені наявністю іонів Гідрогену 2H^+ . Щоб дотриматися умови збереження зарядів, слід у ліву частину напівреакції записати два електрони зі знаком мінус. Потім у рівнянні записують оборотні стрілки, оскільки окисно-відновний процес є термодинамічною рівновагою:



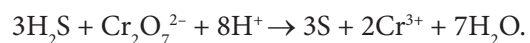
У напівреакції відновлення дихромат-іона вихідні речовини мають дванадцять позитивних зарядів $12+$, а продукти реакції — шість позитивних зарядів $6+$, тому ліворуч у рівняння напівреакції додають шість електронів:



Для складання загального іонного рівняння реакції знаходять такі співвідношення молекул окисника і відновника, щоб число відданих відновником електронів дорівнювало числу електронів, прийнятих окисником. Для цього знаходять найменше кратне для числа відданих і прийнятих електронів та визначають відповідні співмножники, на які у рівняннях напівреакцій перемножають коефіцієнти біля молекул та іонів. Потім записують іонне рівняння, підсумовуючи іони і молекули лівої та правої частин напівреакцій:

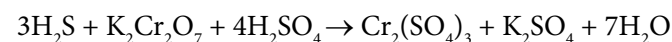
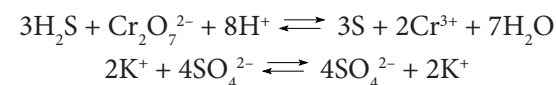


Скорочують однакові іони і молекули. У даному випадку ліву та праву частини рівняння скорочують на шість H^+ і одержують скорочене іонне рівняння:



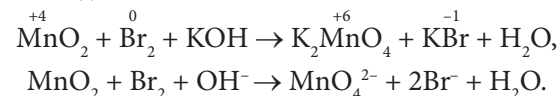
За Оксигеном перевіряють правильність складеного рівняння: число атомів Оксигену у лівій та правій частинах рівняння дорівнює 7. Заряд іонів правої частини рівняння дорівнює $(2-) + (8+) = 6+$, відповідно лівої частини $2(3+) = 6+$.

На основі іонного записують молекулярне рівняння реакції таким чином: для кожного катіона підбирають аніон, який знаходиться у розчині, а для кожного аніона — відповідний катіон. Для указаних іонів дотримуються закону збереження маси, тобто їх число у лівій та правій частинах рівняння має бути однаковим:



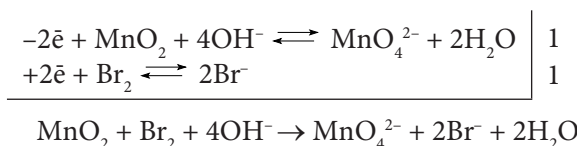
Якщо окисно-відновна реакція відбувається у лужному або нейтральному середовищі, то надлишкові атоми Оксигену у лівій та правій частинах напівреакції зв'язують молекулами води, додаючи на кожний надлишковий атом Оксигену молекулу H_2O , а у протилежну частину напівреакції записують вдвічі більше гідроксид-іонів OH^- . Наприклад, при взаємодії манган діоксиду з бромом у лужному середовищі забарвлення розчину з оранжевого стає зеленим і зникає темно-коричневий осад. Це свідчить про відновлення бром (оранжеве забарвлення) до бромід-іонів (безбарвний розчин) і про утворення сполуки манганат-іона, яка зумовлює появу зеленого забарвлення розчину.

Записують схему окисно-відновного процесу в молекулярному та іонному вигляді:



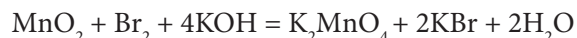
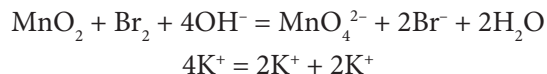
У даній реакції змінюють ступені окиснення Манган від $+4$ до $+6$ та Бром від 0 до -1 . Тому відновником є MnO_2 , а окисником — Br_2 .

Записують рівняння напівреакцій окиснення відновника та відновлення окисника:

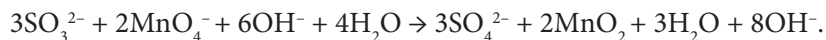
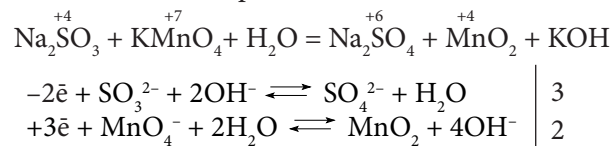


У першій напівреакції манган діоксид MnO_2 містить лише два атоми Оксигену, а продукт реакції MnO_4^{2-} — чотири. Тому у праву частину напівреакції додають дві молекули H_2O , а ліворуч записують чотири гідроксид-іони OH^- .

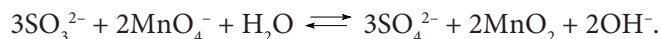
На основі іонного молекулярне рівняння реакції записують так:



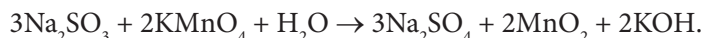
Якщо окисно-відновна реакція відбувається у нейтральному середовищі, наприклад, при взаємодії натрій сульфїту Na_2SO_3 з калій перманганатом KMnO_4 , надлишкові атоми Оксигену також зв'язують молекулами H_2O , а у протилежну частину напівреакції записують вдвічі більше гідроксид-іонів:



Після скорочення молекул H_2O та OH^- іонів у лівій та правій частинах рівняння реакції, скорочене іонне рівняння окисно-відновного процесу має вигляд:

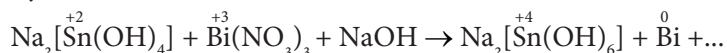


На основі іонного записують молекулярне рівняння реакції:

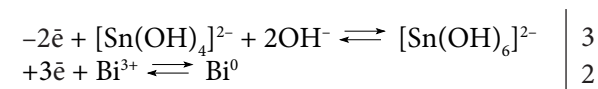


Слід звернути увагу на особливі випадки знаходження коефіцієнтів у рівняннях окисно-відновних реакцій.

1. Наприклад, у реакції якісного визначення катіонів Sn^{2+} використовують взаємодію солей стануму(II) і бісмуту(III) у лужному середовищі. Експериментально встановлено, що внаслідок реакції утворюється чорний осад металічного бісмуту, а сполука стануму(II) окиснюється до сполуки стануму(IV), яка у лужному середовищі знаходиться в розчині у вигляді гексагідроксокомплексу:



У наведеному прикладі відновником є станум(II) хлорид, який у лужному середовищі утворює гідроксокомплекс $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, а окисником — бісмут(III) нітрат. Записують напівреакції окиснення відновника та відновлення окисника. Рівняння напівреакції окиснення катіона Sn^{2+} записують таким чином: у лівій частині напівреакції тетрагідроксостанат(II)-іон, праворуч — гексагідроксостанат(IV)-іон. Потім, щоб дотриматися закону збереження маси речовин, у ліву частину напівреакції записують два OH^- -іони:

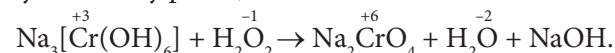


На основі іонного рівняння реакції записують молекулярне:

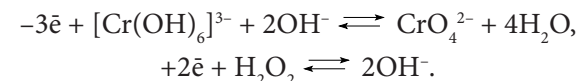


2. У реакції якісного визначення хром(III)-катіона використовують взаємодію його солей з гідроген пероксидом у лужному середовищі. Експериментально встановлено, що внаслідок взаємодії зелене забарвлення розчину, зумовлене наявністю гексагідроксохромат(III)-іона, стає жовтим, що свідчить про появу у розчині хромат-іона CrO_4^{2-} .

Записують схему реакції:

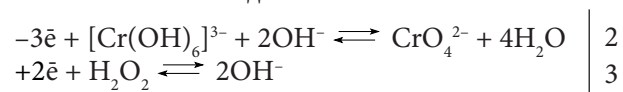


Відновником у даній реакції є натрій гексагідроксохромат(III), окисником — гідроген пероксид. Записують напівреакції окиснення гексагідроксохромат(III)-іона та відновлення гідроген пероксиду:

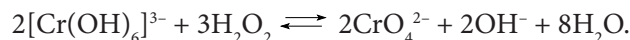


У першому рівнянні реакції спочатку урівнюють число атомів Оксигену у тій його частині, де відсутні гідроксид-іони. Тобто у праву частину напівреакції на чотири надлишкові атоми Оксигену додають чотири молекули H_2O , ліворуч — гідроксид-іони у кількості, яка дорівнює різниці між подвійним числом молекул H_2O і числом гідроксид-іонів, які входять до складу комплексного іона, тобто $2 \cdot 4 - 6 = 2$. Таким чином, у ліву частину першої напівреакції додають два гідроксид-іони. Записують напівреакцію відновлення гідроген пероксиду у лужному середовищі, з утворенням гідроксид-іонів.

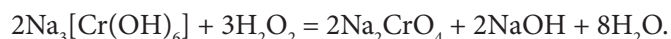
Урівнюють віддані відновником і приєднані окисником електрони, знаходять найменше кратне та відповідні співмножники для коефіцієнтів біля окисника та відновника:



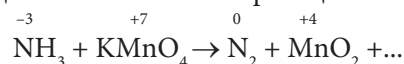
Скорочують ліву та праву частини рівняння на чотири гідроксид-іони:



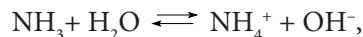
На основі іонного рівняння реакції записують молекулярне:



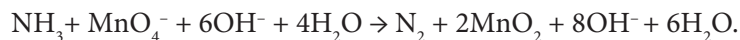
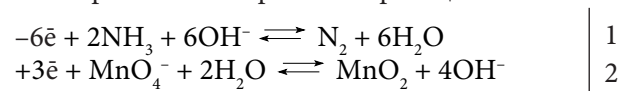
3. Експериментально встановлено, що у реакції окиснення водного розчину аміаку калій перманганатом внаслідок взаємодії зникає малинове забарвлення перманганат-іона, з'являється бурий осад MnO_2 та виділяється газ. Схема реакції має вигляд:



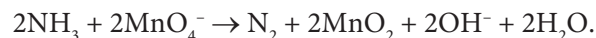
Відновником у даній реакції є аміак, який окиснюється калій перманганатом до вільного азоту. Оскільки у водному розчині відбувається гідроліз аміаку з утворенням лужного середовища:



перманганат-іон за цих умов відновлюється до манган діоксиду, який випадає в осад. Записують іонно-електронні рівняння напівреакцій та скорочене іонне рівняння реакції:

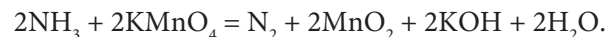


Скорочують однакові іони та молекули:



Оскільки реакція відбувається у лужному середовищі, у лівій частині першої напівреакції шість іонів Гідрогену зв'язують присутніми у водному розчині гідроксид-іонами, а праворуч у рівняння напівреакції записують шість молекул H_2O .

На основі іонного рівняння реакції записують молекулярне:



Розділ 13 ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Електрохімія — розділ хімії, в якому вивчають закономірності взаємного перетворення електричної та хімічної енергії. Подібні перетворення здійснюються лише в електрохімічних системах, складовими частинами яких є:

1. Електроліт, який є джерелом електричного струму (провідник другого роду) і містить речовини, здатні окиснюватись або відновлюватись на електродах.

2. Два електроди, занурені в електроліт, які забезпечують обмін електронами реагуючих речовин.

3. Зовнішній ланцюг (провідник першого роду) — металічний провідник, який з'єднує електроди.

Електрохімічні реакції є окисно-відновними гетерогенними реакціями, які перебігають на електродах, тобто на межі поділу двох фаз. Електроди бувають активними та інертними. *Активними називають електроди, які беруть участь в електрохімічних процесах. Внаслідок цього маса таких електродів з часом змінюється.*

Інертні електроди в електродних процесах участі не беруть. Вони служать лише для контакту електроліту з зовнішнім ланцюгом.

Електроліти — це водні або неводні розчини однієї або кількох речовин, розплавлена сіль або газ.

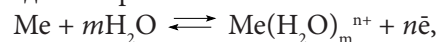
Електрохімічну систему, яка виробляє електричну енергію внаслідок хімічних реакцій, називають хімічним джерелом струму. В цьому випадку електрод, який посилає електрони у зовнішній ланцюг, називають негативним електродом — анодом. Електрод, який приймає електрони із зовнішнього ланцюга, називають позитивним електродом — катодом.

Електрохімічну систему, в якій за рахунок зовнішньої електричної енергії здійснюються хімічні перетворення, називають електролізером або електролітичною ванною. У такому разі електрод, який приймає електрони від учасників реакції, називають анодом. Електрод, який віддає електрони реагуючим речовинам, називають катодом. Частина електроліту, яка оточує анод, називають анолітом, а катод — католітом.

У будь-якій електрохімічній системі на аноді відбувається окиснення, а на катоді — відновлення.

Електродні потенціали

Відомо, що кристалічна решітка металу складається з позитивно заряджених іонів Me^{n+} та відносно вільних електронів (електронного газу). При зануренні металевої пластинки у воду під впливом її полярних молекул катіони металу переходять у рідку фазу. На межі «метал — розчин» досить швидко встановлюється рухома окисно-відновна рівновага:



або спрощено:



Виникає подвійний електричний шар подібний електричному конденсатору великої ємності. Обкладками конденсатора є, з одного боку, надлишкові негативні заряди на металі, а з іншого — надлишкові катіони в розчині, зосереджені на поверхні металу (рис. 13.1, а).

Різницю потенціалів, яка виникає між металом та водним середовищем у стані рівноваги, називають *рівноважним електродним потенціалом*, або *потенціалом електрода*.

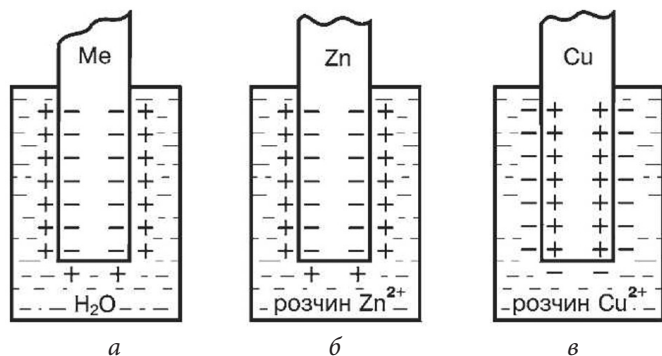


Рис. 13.1. Утворення подвійного електричного шару при зануренні:
а) металу у воду; б) активного металу у розчин його солі;
в) малоактивного металу у розчин його солі

При зануренні металу у розчин його солі виникає подвійний електричний шар, але в цьому випадку можливі два механізми його утворення. Якщо метал досить активний, то рівновага процесу окиснення металу зміщується праворуч, металева пластинка заряджається негативно (рис. 13.1, б). Якщо метал малоактивний, то рівновага зміщується ліворуч, металева пластинка заряджається позитивно (рис. 13.1, в).

Різниця потенціалів, яка виникає між металом та рідкою фазою, також є *електродним потенціалом* E . Потенціал металу в розчині його солі записують як $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ (у чисельнику — окиснена форма, в знаменнику — відновлена, риска — поверхня розділу). Потенціалу приписують той знак, який виникає на металі в подвійному електричному шарі.

Електродний потенціал залежить від природи металу, концентрації його іонів у розчині, температури та рН середовища. Цю залежність виражають рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

де E — електродний потенціал металу, В; E^0 — електродний потенціал, коли концентрація іонів металу дорівнює одиниці, В; R — універсальна газова стала, яка дорівнює $8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$; T — температура, К; n — заряд іона металу; F — стала Фарадея, яка дорівнює 96500 Кл ; $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ — рівноважні концентрації окисненої та відновленої форм реагуючих речовин, для металічного електрода $[\text{Ox}] = C_{\text{Me}^{n+}}$; $[\text{Red}] = \text{const}$.

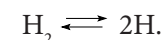
Підставляють у рівняння Нернста чисельні значення сталих величин, замінюють натуральний логарифм на десятковий і одержують спрощений вид рівняння Нернста при $T = 298 \text{ К}$:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

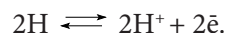
Потенціал, виміряний за стандартних умов ($C_{\text{Me}^{n+}} = 1 \text{ моль/л}$; $p = 101,325 \text{ кПа}$; $T = 298 \text{ К}$), називають *стандартним електродним потенціалом* (E^0).

Абсолютне значення потенціалу окремого електрода виміряти неможливо, оскільки він реалізується в різних фазах. Його вимірюють відносно величини потенціалу іншого електрода. Такі електроди називають *електродами порівняння*. Найчастіше для цієї мети використовують стандартний водневий електрод (рис. 13.2).

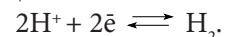
Він складається з платинової пластинки, яка покрита електролітично осажденою платиною (платиновою чорною). Електрод занурений у водний розчин сульфатної кислоти з $C_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$ та омивається струменем газоподібного водню під тиском $101,325 \text{ кПа}$. При насиченні платинової пластинки воднем молекули останнього розпадаються на атоми, які адсорбуються поверхнею пластинки. На поверхні платинової пластинки встановлюється рівновага:



Рівновага на межі електрода з розчином:



Водневий електрод можна зобразити схемою $2\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}$. На ньому перебігає реакція:



Потенціал стандартного водневого електрода умовно приймають за нуль $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$. Якщо $C_{\text{H}^+} \neq 0$, то рівняння для електродного потенціалу водневого електрода має вигляд:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg C_{\text{H}^+}$$

або

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН}.$$

Систему, яка складається з електрода, зануреного в розчин однойменної солі, називають *гальванічним напівелементом*. Для визначення електродного потенціалу металу з'єднують водневий електрод у гальванічний елемент з металічною пластинкою, зануреною в 1 М розчин однойменної солі, і визначають електрорушійну силу (ЕРС). Електрорушійна сила цього гальванічного елемента дорівнює різниці потенціалів електродів, з яких він складається (рис. 13.3). Оскільки потенціал водневого електрода дорівнює нулю, то величина стандартного електродного потенціалу металу дорівнює електрорушійній силі гальванічного елемента.

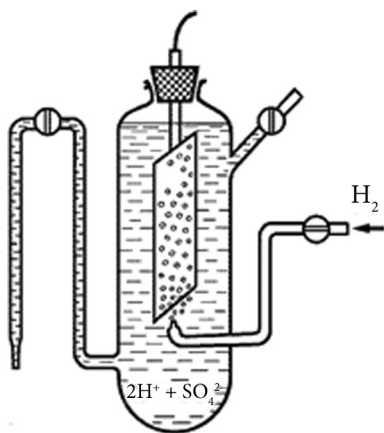


Рис. 13.2. Водневий електрод

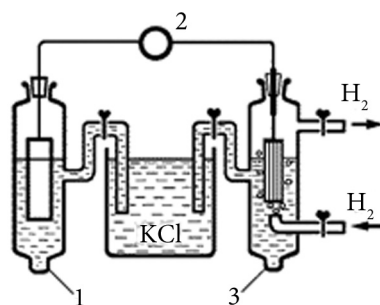
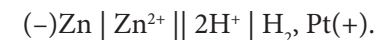


Рис. 13.3. Гальванічний ланцюг для вимірювання електродного потенціалу:

- 1 — вимірюваний електрод;
- 2 — потенціостат;
- 3 — водневий електрод

ЕРС, виміряна при температурі 298 К, є величиною стандартного електродного потенціалу металу E^0 .

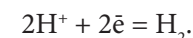
Для визначення електродного потенціалу цинку складають гальванічний ланцюг з двох напівелементів: стандартного водневого та цинкового електрода у розчині його солі з концентрацією (активністю) іонів Цинку 1 моль/л. У даному випадку гальванічний елемент записують:



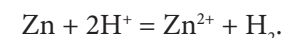
Електрони у зовнішньому ланцюгу рухаються від цинкового електрода до водневого. На цинковому електроді перебігає процес окиснення цинку:



на водневому — процес відновлення водню:

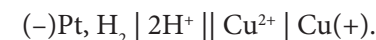


При роботі даного гальванічного елемента перебігає реакція



Стандартний електродний потенціал цинкового електрода чисельно дорівнює ЕРС такого гальванічного елемента і дорівнює $-0,763 \text{ В}$.

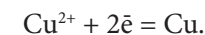
Аналогічно вимірюють електродний потенціал міді. Мідну пластинку занурюють у розчин солі купруму з концентрацією (активністю) іонів Купруму(II) 1 моль/л та з'єднують зі стандартним водневим електродом. Гальванічний елемент має вигляд:



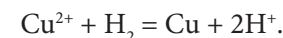
Електрони у зовнішньому ланцюгу рухаються від водневого електрода до мідного. На водневому електроді:



на мідному — відновлення катіонів Купруму:



У гальванічному елементі перебігає реакція.



ЕРС даного елемента, а відповідно, стандартний електродний потенціал міді дорівнює $+0,337 \text{ В}$.

Із наведених прикладів можна зробити висновок, що стандартні потенціали електродів, які посиляють електрони до водневого електрода, мають знак «мінус», а електроди, які приймають електрони від водневого електрода, — знак «плюс».

Більшість стандартних електродних потенціалів визначають експериментально. Але для лужних і лужноземельних металів значення E^0 обчислюють теоретично. Це пояснюється тим, що дані метали взаємодіють з водою.

Ряд стандартних електродних потенціалів

Стандартний електродний потенціал E^0 визначає залежність електродного потенціалу від природи металу. У зв'язку з цим усі метали розміщують у порядку зростання величин їх стандартних електродних потенціалів. Цей ряд називають *рядом стандартних електродних потенціалів*, або *електрохімічним рядом напруг* (табл. 13.1).

Таблиця 13.1

Стандартні електродні потенціали металів

Електрод	Електродна реакція	E^0 , В
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	3,045
K^+/K	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,925
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,179
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,788
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,2
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498

Стандартний електродний потенціал є мірою хімічної активності металу. Положення того чи іншого металу в ряді напруг характеризує відновну здатність металів та окисну здатність їх іонів у водних розчинах.

Чим менша величина потенціалу, тим більша відновна здатність цього металу і менша окисна здатність його іонів. Згідно з рядом стандартних електродних потенціалів, найсильнішим відновником є металічний літій, а найслабшим — золото.

Метали, розміщені у ряді напруг зліва від водню, витісняють його із води. Однак це не означає, що витіснення відбувається в усіх випадках. Лужні та лужноземельні метали (до магнію) взаємодіють з водою на холоді, магній витісняє водень лише з гарячої води. Метали, розміщені між магнієм і кадмієм, звичайно не витісняють водень із води. Це пояснюється захисною дією оксидних плівок, які утворюються на їх поверхні. Метали, розміщені у ряді напруг правіше від водню, не витісняють водень із води.

Усі метали, розміщені у ряді напруг лівіше від водню, витісняють його із розведених кислот, аніони яких не виявляють окисних властивостей. Однак свинець не взаємодіє з розведеною сульфатною кислотою, оскільки на поверхні свинцю утворюється шар малорозчинної солі — плюмбум(II) сульфату.

Метали здатні витискати один одного з розчинів солей. При цьому кожний метал витісняє всі наступні за ним у ряді напруг метали. Однак слід пам'ятати, що метали, розміщені у ряді напруг до магнію, витісняють водень не лише з води, але й з будь-якого розчину. Тому взаємне витіснення металів із розчинів їх солей відбувається лише у випадку металів, які розміщені у ряді напруг після магнію.

Зі стандартних електродних потенціалів витікає: чим більша різниця стандартних електродних потенціалів двох елементів, тим більша ЕРС побудованого з них гальванічного елемента.

Потенціали окисно-відновних реакцій

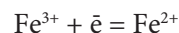
Якщо занурити пластинку платини або інший інертний електрод (електрод, який не надсилає у розчин свої іони) у розчин електроліту, в якому знаходиться окиснена та відновлена форми даної речовини, то різниця потенціалів між інертним електродом та рідкою фазою являє собою окисно-відновний потенціал системи.

Його обчислюють за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Окисн.}]}{[\text{Відн.}]},$$

де E — окисно-відновний потенціал даної системи, В; E^0 — стандартний окисно-відновний потенціал, В; [Окисн.] і [Відн.] — рівноважні концентрації окисненої і відновленої форм, моль/л; n — кількість електронів, які віддає відновник або приймає окисник.

Якщо платиновий електрод занурити у розчин солі феруму(III), то електродний процес виражають рівнянням:



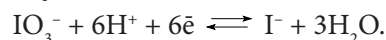
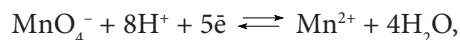
При цьому в розчині водночас знаходяться окиснена Fe^{3+} та відновлена Fe^{2+} форми. Їх концентрації — змінні величини. Окисно-відновний потенціал цієї системи дорівнює:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Для порівняння потенціалів системи беруть відношення $\frac{[\text{Окисн.}]}{[\text{Відн.}]} = 1$, тоді $E = E^0$. Величини окисно-відновних потенціалів вимірюють відносно стандартного водневого електрода.

Потенціал окисно-відновної системи, виміряний по відношенню до стандартного водневого електрода, за умови, коли відношення концентрацій (активностей) окисненої та відновленої форм дорівнює 1, називають стандартним електродним окисно-відновним потенціалом.

Більшість окисників і відновників є аніонами оксигенвмісних кислот, реакції їх відновлення (окиснення) перебігають у кислому, нейтральному або лужному середовищі:



Якщо в окисно-відновній реакції беруть участь іони Гідрогену, то величина окисно-відновного потенціалу залежить не лише від концентрації окисника та відновника, а й від концентрації іонів Гідрогену:

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = E^0_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{Окисн.}][\text{H}^+]^8}{[\text{Відн.}]},$$

Концентрацію іонів Гідрогену підносять до степеня, який дорівнює його стехіометричному коефіцієнту в рівнянні напівреакції.

Стандартні електродні потенціали для багатьох окисно-відновних систем визначені експериментально (табл. 13.2).

Таблиця 13.2

Стандартні електродні потенціали деяких окисно-відновних систем у водних розчинах при 25 °С

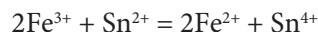
Окиснена форма	Відновлена форма	Електродна реакція	E^0 , В
1	2	3	4
PbSO_4	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{PbSO}_4 + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
S	S^{2-}	$\text{S} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,51
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
2H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Cu^{2+}	Cu^+	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,22
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2OH^-	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+0,401
$\frac{1}{2}\text{I}_2$	I^-	$\frac{1}{2}\text{I}_2 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{I}^-$	+0,536
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_{2(\text{тв})} + 4\text{OH}^-$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_{2(\text{тв})} + 4\text{OH}^-$	+0,57
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
2Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	$2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,910
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\frac{1}{2}\text{Br}_{2(\text{р})}$	Br^-	$\frac{1}{2}\text{Br}_2 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}^-$	+1,065

Закінчення табл. 13.2

1	2	3	4
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	$\frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,195
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2$	Cl^-	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ +$	$\text{PbO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
Co^{3+}	Co^{2+}	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,82
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\frac{1}{2}\text{F}_2$	F^-	$\frac{1}{2}\text{F}_2 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{F}^-$	+2,87

Напрямок окисно-відновних реакцій

За величиною стандартних електродних потенціалів можна визначити ЕРС окисно-відновної реакції та напрямок її самоплинної перебігу. Якщо ЕРС — величина позитивна, то реакція перебігає самоплинно у прямому напрямку ($\text{ЕРС} > 0$). Якщо ЕРС — величина негативна, то реакція перебігає у зворотному напрямку ($\text{ЕРС} < 0$). Так, реакція:

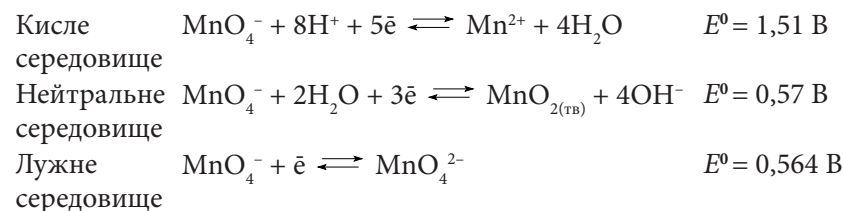


перебігає зліва направо, оскільки її ЕРС дорівнює:

$$\text{ЕРС} = E_{\text{ок.}}^0 - E_{\text{відн.}}^0$$

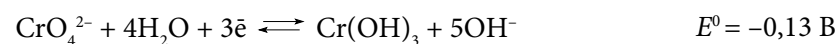
$$\text{ЕРС} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,771 - 0,15 = 0,621 \text{ В.}$$

За величиною стандартних електродних потенціалів можна зробити висновок про глибину перебігу окисно-відновного процесу. Наприклад, перманганат-іон залежно від середовища відновлюється до різних продуктів:



Зі значень потенціалів витікає, що окисні властивості перманганат-іона проявляються найбільшою мірою в кислому середовищі.

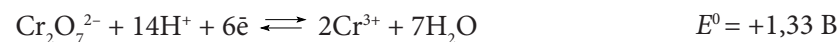
Змінюючи концентрацію іонів Гідрогену, можна змінити напрямок хімічної реакції. Наприклад, реакція відновлення хромат-іона нітрит-іоном у нейтральному середовищі не перебігає у прямому напрямку навіть при підвищеній температурі:



$$\text{ЕРС} = E_{\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}/\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-}^0 - E_{\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}/\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-}^0 = -0,13 - 0,01 = -0,14 \text{ В}$$

$$\text{ЕРС} = E_{\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}/\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-}^0 - E_{\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}/\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-}^0 = -0,13 - 0,01 = -0,14 \text{ В}$$

При підкисленні суміші хромат-іон переходить у дихромат і реакція перебігає зліва направо:



$$\text{ЕРС} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+/\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}}^0 = 1,33 - 0,94 = 0,39 \text{ В}$$

$$\text{ЕРС} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+/\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}}^0 = 1,33 - 0,94 = 0,39 \text{ В}$$

Зі значень стандартних електродних потенціалів та ЕРС наведених реакцій можна зробити висновок, що дихромат-іон відновлюється нітрит-іоном лише у кислому середовищі.

Електродні окисно-відновні потенціали називають *редокс-потенціалами* (від початкових складів слів *reductio* — відновлення та *oxydatio* — окиснення).

Гальванічні елементи

Перебіг окисно-відновних реакцій супроводжується переходом електронів від відновника до окисника. Окисно-відновні реакції можна здійснити таким чином, що окисна та відновна напівреакції будуть просторово розділені, а електрони будуть переходити від відновника до окисника по провіднику електричного струму (зовнішньому ланцюгу). Цей спрямований потік електронів є електричним струмом. При такому здійсненні окисно-відновної реакції її енергія буде перетворюватися на електричну енергію.

Прилади, які перетворюють енергію хімічної реакції на електричну, називають гальванічними елементами, їх називають також хімічними джерелами електричної енергії.

Гальванічний елемент складається з двох електродів, виготовлених із різних металів та занурених у розчини електролітів. На одному електроді відбувається окиснення, на другому — відновлення. Електрони передаються від відновника до окисника по зовнішньому ланцюгу. Як активний негативний електрод (анод) використовують метали: цинк, кадмій, залізо, свинець та інші, а як активний позитивний (катод) — оксиди мангану, плюмбуму, нікелю та купрум(II) сульфату тощо. Електролітами є концентровані водні розчини кислот, лугів, солей, а іноді — неводні розчини, розплави або тверді електроліти. Так, наприклад, мідно-цинковий гальванічний елемент (елемент Якобі–Данієля) складається з мідного та цинкового електродів, занурених у розчини їх солей (рис. 13.4).

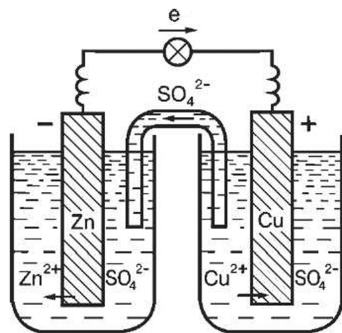
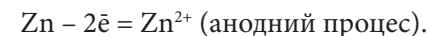
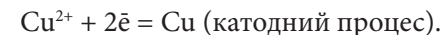


Рис. 13.4. Схема гальванічного елемента Якобі–Данієля

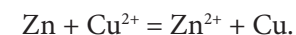
Обидва розчини стикаються один з одним, але для попередження змішування їх розділяють діафрагмою, яка виготовлена з пористого матеріалу. При роботі елемента, тобто при замкнутому ланцюгу, цинк окиснюється:



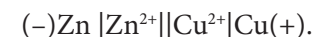
На мідному електроді відбувається відновлення іонів купруму:



Електрони від негативно зарядженого анода (Zn) по зовнішньому ланцюгу переходять до позитивно зарядженого катода (Cu). Сумарне рівняння реакції має вигляд:



Гальванічний елемент зображують відповідною електрохімічною схемою:



Причиною виникнення електричного струму в гальванічному елементі є різниця електродних потенціалів катода та анода, яку називають електрорушійною силою гальванічного елемента (ЕРС) і вимірюють у вольтах, В.

$$\text{ЕРС} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}},$$

де $E_{\text{К}}$, $E_{\text{А}}$ — електродні потенціали катода та анода.

Для елемента Якобі–Данієля:

$$\begin{aligned} \text{ЕРС} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = (E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0,059/2 \cdot \lg C_{\text{Cu}^{2+}}) - \\ &- (E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,059/2 \cdot \lg C_{\text{Zn}^{2+}}) = (0,34 + 0,059/2 \cdot \lg C_{\text{Cu}^{2+}}) - \\ &- (-0,76 + 0,059/2 \cdot \lg C_{\text{Zn}^{2+}}) = 1,1 + 0,0295 \cdot \lg C_{\text{Cu}^{2+}}/C_{\text{Zn}^{2+}} \end{aligned}$$

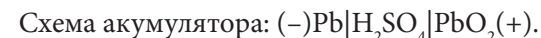
Якщо $C_{\text{Cu}^{2+}} = C_{\text{Zn}^{2+}}$, $\text{ЕРС} = 1,1 \text{ В}$.

Оскільки елемент Якобі–Данієля з часом втрачає електроліт, то частіше використовують сухі елементи, їх застосовують в електротехніці.

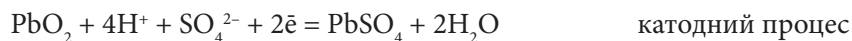
Акумулятори

Акумуляторами називають прилади багаторазової та оборотної дії. Вони здатні перетворювати накопичену хімічну енергію на електричну та навпаки. За складом електроліту акумулятори поділяють на кислотні та лужні.

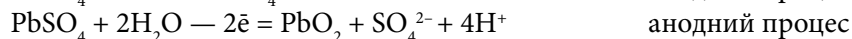
Серед хімічних джерел струму багаторазової дії більш поширений свинцевий акумулятор (кислотний). Він складається із двох перфорованих свинцевих пластин, одна з яких заповнена губчастим свинцем (анод), а друга — плюмбум(IV) оксидом (катод). Електролітом є розчин сульфатної кислоти з масовою часткою 25–30 %.



Використання свинцевого акумулятора як джерела струму називають *розрядом акумулятора*. Процес розряду акумулятора характеризують рівняннями напівреакцій:



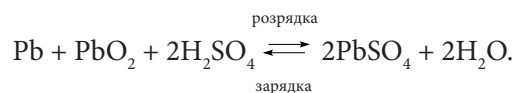
Якщо в процесі роботи ЕРС свинцевого акумулятора змінюється до 1,8 В, його перезаряджають. Джерелами постійного струму є анод, з'єднаний з катодом, та катод, з'єднаний з анодом. При зарядженні акумулятора відбуваються реакції:



ЕРС зарядженого свинцевого акумулятора складає:

$$\begin{aligned} \text{ЕРС} &= E_{\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} / \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{PbSO}_4 / \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}} = \\ &= 1,685 - (-0,356) = 2,041 \text{ В}. \end{aligned}$$

Процеси розрядження та зарядження акумулятора — оборотні:



Електроліз

Окисно-відновні реакції, які перебігають під дією постійного електричного струму на електродах гальванічної ванни, називають *електролізом*. Для здійснення електролізу необхідні джерело постійного електричного струму та електролітична комірка, до складу якої входять два електроди — катод і анод. Електрод, з'єднаний з негативним полюсом, називають *катодом*, а з позитивним полюсом — *анодом*. Обидва електроди занурюють у розчин або розплав електроліту. Електролітичну ванну, в якій відбувається електроліз, називають *електролізером*.

Проходження електричного струму крізь розчин або розплав електроліту зумовлює перебіг хімічних реакцій на поверхні розділу «електрод — розчин» (розплав електроліту). Це окисно-відновні реакції. При електролізі, як і в гальванічному елементі, на катоді протікає процес відновлення, а на аноді — окиснення.

При електролізі можуть бути використані активні та інертні електроди. У більшості випадків електродами є метали, але

використовують також неметалічні електроди, наприклад, графітові. Аноди можуть бути *активними (розчинними)* та *інертними (нерозчинними)*. Активний анод при окисненні надсилає до розчину іони. Інертні електроди виготовляють із графіту, вугілля, платини. У процесі електролізу такі електроди хімічно не змінюються, а служать лише для передачі електронів до зовнішнього ланцюга.

Розрізняють електроліз розплавів та розчинів електролітів. У розчині або розпаві будь-якого електроліту є позитивні та негативні іони, які рухаються безладно. Якщо в такий розплав (розчин) занурити вугільні електроди та пропустити постійний електричний струм, то рух іонів стає упорядкованим. Як приклад, розглянемо схему електролізу розплаву натрій хлориду (рис. 13.5).

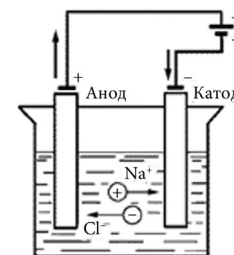
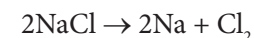
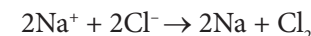


Рис. 13.5. Схема електролізу розплаву натрій хлориду

У розпаві натрій хлориду протікає процес дисоціації: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. При пропусканні крізь розплав постійного електричного струму катіони Na^+ рухаються до катоду, аніони Cl^- — до позитивного електрода — анода. На катоді виділяється металічний натрій, на аноді — газоподібний хлор.

Схема електролізу розплаву натрій хлориду:



Електроліз розплавів солей використовують у промисловості для одержання лужних, лужно-земельних металів та алюмінію.

Електроліз розчинів електролітів складніший внаслідок можливої участі в електродних процесах молекул води.

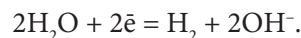
Для встановлення послідовності розряду іонів на електроді застосовують ряд стандартних електродних потенціалів.

Катодні процеси

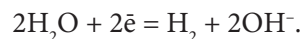
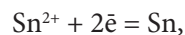
У першу чергу на катоді відновлюються катіони металів з найбільшим значенням стандартних електродних потенціалів. Катіони металів, які розміщені у ряді напруг праворуч від водню, мають великі позитивні значення стандартних електродних потенціалів (від Cu^{2+} до Pt^{2+}). При електролізі розчинів їх солей на катоді відбувається лише відновлення катіонів металів:



Катіони металів, що мають малі (негативні) значення електродних потенціалів, не відновлюються на катоді з водних розчинів. До них належать катіони лужних, лужно-земельних металів і катіон негативного електрода — алюмінію. Катодним процесом у даному випадку є процес відновлення води з виділенням водню:



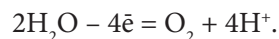
Катіони металів, розміщені у ряді напруг між алюмінієм і воднем, розряджуються на катоді разом з молекулами води. Наприклад, катодними процесами при електролізі розчину станум(II) хлориду є одночасно дві реакції:



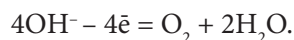
Анодні процеси

Характер анодного процесу залежить від природи аніона, присутності молекул води та матеріалу анода.

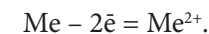
При використанні інертних анодів у першу чергу окиснюються аніони безоксигенвмісних кислот у порядку зростання їх стандартних електронних потенціалів, причому такий потенціал не повинен перевищувати +1,5 В. Аніони безоксигенвмісних кислот та їх солей окиснюються на інертному аноді до елементного стану в такий послідовності: S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- . При електролізі водних розчинів, які містять аніони оксигенвмісних кислот (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} тощо), на аноді окиснюються молекули води:



У лужних розчинах на інертному аноді окиснюються гідроксид-іони:



При використанні розчинних анодів, виготовлених із міді, цинку, срібла, нікелю та інших металів, електрони у зовнішній ланцюг анод посилає внаслідок окиснення металу:



Прикладом електролізу з активним (розчинним) анодом є електрохімічне рафінування міді, при якому анодом є пластина міді, що підлягає очищенню, а катодом — пластина з хімічно чистої міді. Електролітом є водний розчин купрум(II) сульфату. Схема електродних процесів має вигляд:



Електроліз із розчинними анодами використовують у промисловості для одержання чистих (рафінованих) металів.

Кількісно процеси електролізу обчислюють за законами Фарадея.

Перший закон Фарадея: *маса речовини, яка виділяється при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла крізь електроліт:*

$$m = kQ = kIt,$$

де Q — кількість електрики, Кл; k — електрохімічний еквівалент, г/А · с; I — сила струму, А; t — час, с.

Електрохімічним еквівалентом називають масу речовини, яка виділяється на електроді при пропусканні одиниці кількості електрики. За одиницю кількості електрики прийнятий 1 Кл = 1 А · с.

Другий закон Фарадея: *при пропусканні однакової кількості електрики крізь розчини або розплави різних електролітів маси речовин, які виділилися на електродах, пропорційна їх еквівалентним масам.*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_{m1}}{E_{m2}}.$$

Враховуючи перший закон Фарадея, записують:

$$\frac{k_1 Q}{k_2 Q} = \frac{E_{m1}}{E_{m2}} \Rightarrow \frac{E_{m1}}{k_1} = \frac{E_{m2}}{k_2} = \text{const} = F.$$

Відношення еквівалентної маси будь-якої речовини до її електрохімічного еквівалента є сталою Фарадея, яка дорівнює 96500 Кл або 26,8 А · год.

Таким чином, кількість електрики, що дорівнює $1F$, відновлює на катоді та окиснює на аноді 1 моль-еквівалент будь-якої речовини, незалежно від її природи.

Обидва закони об'єднують загальною формулою.

$$m = \frac{E_m Q}{F} = \frac{E_m It}{96500}.$$

Хоча закони Фарадея є загальними та точними законами електролізу, на практиці часто трапляються випадки так званих уявних відхилень від них. Виміряні кількості електрики та маси речовин, що прореагували, часто не відповідають наведеним закономірностям. Таке може бути лише в випадку, коли враховують не всі реакції, які перебігають в електрохімічній системі. Такі відхилення від законів Фарадея називають *уявними*. Наприклад, при проходженні електричного струму крізь розчини солей багатьох металів поряд з виділенням металу на катоді утворюється газоподібний водень. Якщо цього не враховувати, то маса одержаного металу не відповідає кількості пропущеної електрики. До уявних відхилень від законів Фарадея може призвести наявність у системі іонів різної валентності, а також взаємодія продуктів електролізу з електролітом або матеріалом електрода.

Показником ефективності електролізу є вихід за струмом (BC), який визначають відношенням маси речовини, фактично одержаної за даних умов ($m_{\text{практ.}}$), до маси речовини, теоретично обчисленої на основі законів Фарадея ($m_{\text{теор.}}$):

$$BC = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%.$$

Електроліз широко застосовують у металургійній та хімічній промисловості. Електролізом розплавів одержують лужні, лужноземельні метали та алюміній. Електролізом водних розчинів солей одержують цинк, кадмій, мідь та деякі інші метали. Електрохімічне рафінування металів використовують для одержання чистих металів (міді, олова, свинцю, срібла).

Процеси електроосадження використовують для покриття поверхні одного металу іншим. За допомогою електролізу одержують металічні копії художніх виробів тощо.

Електроліз використовують у хімічній промисловості для одержання ряду хімічних сполук: гідроген пероксиду, калій перманганату, калій хлорату тощо. Електрохімічне одержання гідроген пероксиду базується на анодному окисненні сульфатної кислоти (або

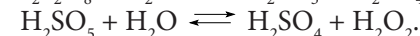
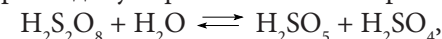
амоній сульфату) до пероксодисульфатної кислоти (або пероксодисульфату) з подальшим їх гідролізом та відгонкою утвореного гідроген пероксиду.

Основні реакції

на катоді (Pb) $2\text{HSO}_4^- - 2\bar{e} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$,

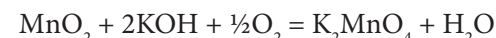
на аноді (Pt) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$.

Гідроліз пероксодисульфатної кислоти перебігає у дві стадії:



Дезінфікуючий засіб — калій перманганат у промисловості одержують двома способами: комбінованим (напівелектрохімічним) та електрохімічним.

Комбінований спосіб базується на сплавленні піролюзиту MnO_2 з KOH у присутності кисню:



з подальшим електрохімічним окисненням калій манганату.

Основні реакції

на катоді $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;

на аноді $2\text{MnO}_4^{2-} - 2\bar{e} = 2\text{MnO}_4^-$.

Електроліт — лужний розчин K_2MnO_4 . Електроди виготовлені з нікелю або сталі. Утворений малорозчинний KMnO_4 випадає на дно електролізера.

Основні реакції електрохімічного способу одержання KMnO_4 :

на катоді $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;

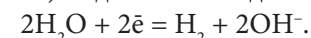
на аноді $\text{Mn} + 8\text{OH}^- - 7\bar{e} = \text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$.

Як електроліт використовують розчин KOH . Анод виготовлено з феромангану (сплав мангану з залізом).

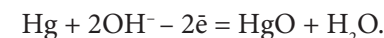
Електрохімічний синтез меркурій(II) оксиду (антисептичний засіб) здійснюється при електролізі водних розчинів калій карбонату та калій гідроксиду, а також суміші цих речовин з калій хлоридом.

Утворення HgO відбувається внаслідок розчинення ртутного анода:

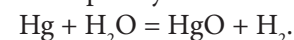
На катоді (Fe або Ni) виділяється водень:



На аноді



Сумарний процес електролізу:



КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

В умовах експлуатації та зберігання металічні вироби руйнуються (кородують). Руйнування металів під дією навколишнього середовища називають корозією. Корозія — це самоплинний необоротний окисно-відновний процес, який відбувається на межі розділу фаз і супроводжується виділенням енергії та зростанням ентропії системи ($\Delta G < 0$; $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$). Причиною корозії металів є їх термодинамічна нестійкість у різних середовищах. При цьому метали окиснюються з утворенням оксидів, гідроксидів, солей, тобто переходять до більш стійкого стану. Відмінною особливістю корозійних процесів є їх складність та багатостадійність.

Зміна поверхні металу внаслідок корозійних процесів залежить від властивостей металу та умов їх перебігу. Види корозійних пошкоджень визначають характером руйнування (рис. 13.6).

1. Суцільна (рівномірна та нерівномірна), коли корозією пошкоджена приблизно в однаковій мірі вся поверхня металу чи сплаву (рис. 13.6, а).

2. Місцева — пошкодження локальні — можуть бути у вигляді плям або глибоких пошкоджень, які називають виразками або крапками. Місцева корозія пошкоджує лише незначну частину поверхні, процес корозії поширюється головним чином у глибину металу (рис. 13.6, б, в).

3. Пітінг — пошкодження проникає всередину металу (рис. 13.6, в).

4. Селективна пошкоджує не чистий метал, а металічний сплав. У хімічну взаємодію у першу чергу вступає більш активний компонент такого сплаву. Наприклад, знецинкування латуні (рис. 13.6, г).

5. Інтеркристалітна (міжкристалітна) — характеризується руйнуванням металу за межами зерен (рис. 13.6, д). Міжкристалітна корозія залежить від природи металу. Вона характерна для мідних сплавів (латунь, бронза тощо), а також деяких сталей.

6. Транскристалітна корозія — розсікає метал тріщиною крізь зерна (рис. 13.6, е).

За механізмом перебігу розрізняють хімічну та електрохімічну корозію.

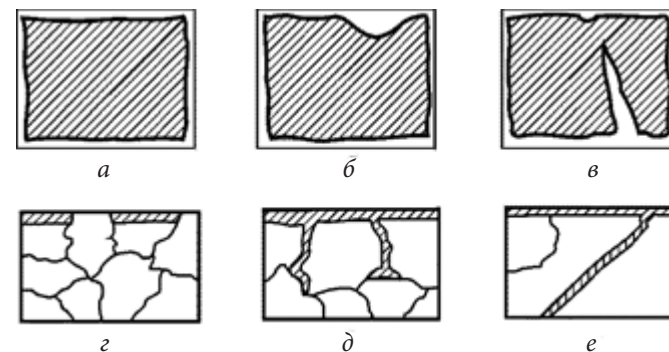


Рис. 13.6. Види корозійних пошкоджень

Хімічна корозія

Руйнування металу при окисненні його в навколишньому середовищі без виникнення електричного струму називають хімічною корозією. Хімічна корозія перебігає при взаємодії металу з газами та неелектролітами. При дії на метал сухих газів (кисню, азоту, галогенів) або газових сумішей (сірководню, оксидів сульфору та нітрогену) корозійний процес супроводжується переходом електронів від металу до окисника. Продукти корозії утворюються безпосередньо на кородованих ділянках і електричний струм у системі не виникає.

Принципову можливість спонтанного перебігу хімічної корозії визначають величиною стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу відповідної реакції (ΔG^0). Процес хімічної корозії можливий, якщо $\Delta G^0 < 0$. Негативні значення ΔG^0 указують на високу реакційну здатність металу та термодинамічну стійкість корозійних продуктів.

Взаємодія металів з киснем при підвищеній температурі призводить до утворення на поверхні металу оксидної плівки. На поверхні таких металів, як хром, нікель, мідь, оксидна плівка дуже тонка, тому зовнішній вигляд металу не змінюється. При товщині плівок 5–10 нм метал зовні змінюється, він втрачає свій металічний блиск. У магнію, алюмінію, свинцю товщина плівок досягає 20–40 нм. Ці метали набувають забарвлення своїх оксидів. Швидкість окиснення металу залежить від власної хімічної реакції та швидкості дифузії окисника крізь плівку. Чим більша суцільність плівки, тим вища захисна її дія. Товщина оксидної плівки змінюється залежно від часу, температури та інших факторів.

При хімічній взаємодії заліза з киснем на його поверхні утворюється оксидна плівка. Зовнішній шар її містить ферум(III) оксид Fe_2O_3 — гематит ($\Delta G^0 = -740,9$ кДж/моль); внутрішній шар плівки, де доступ кисню недостатній, утворений FeO — в'юститом ($\Delta G^0 = -244,3$ кДж/моль), і проміжний шар складається з магнетиту Fe_3O_4 . Безводний Fe_2O_3 має кубічну структуру, таку саму, як у заліза, тому цей оксид може захистити залізо від подальшої корозії. У процесі старіння Fe_2O_3 , особливо при контакті з вологою, плівка стає пористою, тим самим відкривається доступ кисню до поверхні металу. Найчастіше хімічна корозія відбувається при високих температурах, тому її називають **високотемпературною** (газовою) **корозією**.

До хімічної корозії належить корозія металів у неелектролітах (бензолі, мазуті, бензині, рідкій сірці тощо). У цих середовищах корозію зумовлює хімічна реакція між металом та корозійним середовищем.

Швидкість хімічної корозії залежить від температури, природи металу та навколишнього середовища. З підвищенням температури інтенсивність корозії зростає.

Електрохімічна корозія

Руйнування металу в середовищі електроліту з виникненням електричного струму називають електрохімічною корозією. У цьому випадку нарівні з хімічними процесами (віддачею електронів) перебігають і електричні (перенесення електронів від однієї ділянки металу до іншої).

Електрохімічна корозія металів відбувається на межі розділу фаз «метал — електроліт». Цей вид корозії не залежить від типу електроліту та його кількості (корозію може спричиняти навіть шар води товщиною в кілька десятків мілімікронів). Єдина умова, яка необхідна для здійснення процесу, — це можливість сумісного перебігу анодної реакції іонізації металу та катодної реакції відновлення іонів або молекул, що окиснюють метал.

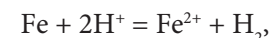
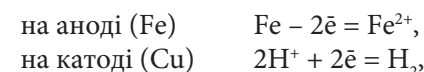
Електрохімічну корозію спричиняють домішки інших металів, неметалічних речовин або неоднорідність поверхні. У цих випадках при стиканні металу з електролітом на металічній поверхні виникають гальванічні мікроелементи. При цьому метал з найбільш негативним значенням електродного потенціалу руйнується — його іони переходять у розчин, а електрони — до менш активного металу, на якому відбувається відновлення іонів Гідрогену (воднева

деполяризація) або відновлення розчиненого в електроліті кисню (киснева деполяризація). Наприклад, при контакті заліза з міддю у кислому розчині виникає гальванічний елемент:



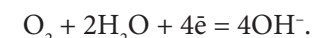
$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}, E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В}.$$

Більш активний метал — залізо окиснюється і переходить у розчин у вигляді іонів Fe^{2+} . Іони гідрогену рухаються до міді (катода) і відновлюються. Рівняння реакції на електродах мають вигляд:



або в молекулярній формі $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$.

Таким чином, при корозії заліза у кислому середовищі продуктами корозії є солі Феруму. Корозія заліза у нейтральному середовищі супроводжується окисненням Феруму — анодний процес. Катодним процесом є процес відновлення кисню, розчиненого у воді:



Утворені гідроксид-іони з'єднуються з іонами Fe^{2+} , які перейшли у розчин:



Ферум(II) гідроксид у присутності води і кисню утворює ферум(III) гідроксид:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ поступово втрачає воду та переходить у сполуку FeOON (іржа):



Унаслідок нерівномірного доступу кисню до вологої металічної поверхні утворюється особлива гальванопара: ділянка всередині краплі, якої не досягає кисень, виступає анодом, а ділянка по краях краплі — катодом. Корозія з кисневою деполяризацією найбільш поширена.

Особливостями електрохімічної корозії вважають: розподіл на два одночасно перебігаючих незалежних електродних процеси — анодний і катодний; залежність швидкості електрохімічної корозії від величини електродного потенціалу металу; можливість локалізації електродних реакцій на різних ділянках поверхні металу, який кородує.

Швидкість корозії оцінюють гравіметричним методом, тобто обчислюють показник зміни маси металевого зразка після видалення продуктів корозії:

$$V_{\text{кор.}} = \frac{(m_0 - m_1)}{St},$$

де $V_{\text{кор.}}$ — швидкість корозії, $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$; m_0 — маса вихідного зразка, г; m_1 — маса зразка після видалення продуктів корозії, г; S — площа зразка, м^2 ; t — час випробування, рік.

Із зовнішніх факторів впливу на швидкість, вид та характер розвитку корозійного процесу найбільш суттєво впливають кислотність та температура корозійного середовища.

За впливом кислотності середовища на швидкість корозії метали поділяють на п'ять груп:

1. Благородні метали Pt, Au, Pd та Ti, на корозію яких рН не впливає.
2. Амфотерні метали Zn, Al, Pb, Sn, стійкі у нейтральному середовищі, але нестійкі в кислому та лужному.
3. Метали Mo, W, Ta, стійкі в кислому та нейтральному середовищах, але сильно кородують у лужному.
4. Метали Ni, Co, Cd слабо кородують у нейтральному та лужному середовищах, але швидкість їх корозії зростає в сильнокислому середовищі.
5. Метали Cu, Fe, Mn, нестійкі в кислому середовищі, помірно кородують у нейтральному, але в лужному середовищі їх стійкість підвищується.

Якщо корозійний процес відбувається з водневою деполяризацією, то з підвищенням температури швидкість корозії зростає.

Швидкість корозійних процесів, які перебігають з кисневою деполяризацією, з підвищенням температури зменшується внаслідок зниження розчинності кисню. Крім того, підвищення температури іноді призводить до пасивування металу.

Захист від корозії

Методи захисту від корозії досить різноманітні. Найважливіші з них: захист поверхні металу покриттями, створення сплавів з антикорозійними властивостями, електрохімічні методи (протекторний захист та електрозахист), зміна складу середовища.

Захисні покриття поділяють на дві групи — *металеві* та *неметалеві*. Неметалеві покриття бувають органічними (лаки, фарби, бітуми, пластмаси, епоксид, гума тощо) і неорганічними (цемент,

оксиди, силікати, фосфати, сульфіді тощо). Металеві покриття можуть бути анодними та катодними. Якщо потенціал покриття більш негативний, ніж металу, який захищають, його називають *анодним*. Якщо потенціал покриття більш позитивний — *катодним*. Наприклад, залізо покрите цинком (оцинковане залізо) — покриття анодне, оскільки $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$, $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В}$. Залізо покрите оловом (лужене залізо) — покриття катодне, оскільки $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В}$, $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$.

Анодне покриття захищає метал. При пошкодженні цинкового захисного шару (в присутності вологи) виникає гальванічна пара «залізо — цинк». Електрони переходять від цинку до заліза і зв'язуються молекулами кисню. Цинк розчиняється, залізо залишається захищеним. З порушенням катодного покриття корозія металу прискорюється.

Одним зі способів зниження швидкості корозії заліза є легування його хромом, нікелем, кобальтом, міддю та іншими металами. Ці домішки підвищують схильність сплавів до пасивації, зменшуючи таким чином швидкість їх саморозчинення.

При використанні металевих виробів та конструкцій у сильно агресивних середовищах найчастіше застосовують протекторний та електрохімічний захист.

Протектор виготовлений з більш активного металу, ніж метал конструкції. При захисті сталей роль протектора найчастіше відіграють Mg, Al, Zn та їх сплави. У процесі корозії протектор стає анодом і руйнується; тим самим він запобігає руйнуванню основного металу.

На цьому принципі базується також електрозахист. Конструкція, яка знаходиться у середовищі електроліту, з'єднується з іншим металом, але через зовнішнє джерело струму. При цьому конструкцію, що захищають, приєднують до катода, а метал — до анода джерела струму. У цьому випадку під дією джерела струму електрони переходять від анода до катода. Анод руйнується, а на катоді відбувається відновлення окисника.

Щоб уповільнити корозію металевих виробів, до електроліту додають спеціальні речовини, які називають *інгібіторами*.

За своєю природою інгібітори корозії бувають іонними (катионного типу — катапін, аніонного — тіосечовина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) або в вигляді молекулярних сполук (антранілова кислота).

Останнім часом розроблені леткі або атмосферні інгібітори. Ними обробляють папір, яким обгортають металеві вироби. Пара інгібіторів адсорбується на поверхні металу, утворюючи на ній захисну плівку.

Розділ 14 КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Основні положення координаційної теорії

З кінця XIX століття в хімії відомо ряд сполук, утворення яких неможливо пояснити, користуючись основними положеннями теорії хімічного зв'язку. Наприклад, молекула CoCl_3 — кобальт(III) хлориду приєднує від однієї до шести молекул аміаку з утворенням стійких сполук $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. У складну молекулу об'єднуються ціаніди $\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CN})_3$ і KCN з утворенням $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$, $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$.

Від кристалогідратів типу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і подвійних солей $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ ці сполуки відрізняються тим, що при розчиненні у воді не повністю дисоціюють на іони, а утворюють стійкі складні частинки, які називають *комплексними іонами*. Сполуки такого складу, на відміну від звичайних речовин, називають комплексними сполуками.

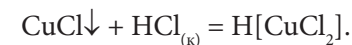
Комплексна сполука — це продукт сполучення звичайних, здатних самотійно існувати речовин. Таке визначення комплексним сполукам давав відомий російський вчений Л.А. Чугаєв.

Хром(III) сульфат та калій або натрій сульфат при їх спільній кристалізації з води також утворюють складні сполуки $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Такі сполуки називають *галунами*. При розчиненні у воді галуни повністю розпадаються на складові частини. Тому їх не відносять до комплексних сполук. Не вважають комплексними сполуками і *шьоніти* — подвійні сульфати, які містять катіони одно- та дво-валентних металів. Наприклад, до шьонітів належить сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Як і галуни, шьоніти повністю дисоціюють у водному розчині.

При утворенні комплексних сполук значно змінюються або зовсім не виявляються властивості їх складових частин. Так, у водному розчині $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ аналітичними реакціями неможливо визначити присутність катіона Co^{3+} та аміаку, тобто *комплексні сполуки незмінно існують як у кристалічному стані, так і в розчині*.

Щоб пояснити, чому одні молекули приєднують інші, швейцарський хімік А. Вернер запропонував поняття головної та побічної

валентностей. Наприклад, осад купрум(I) хлорид CuCl розчиняється у концентрованому розчині хлоридної кислоти з утворенням комплексної сполуки:

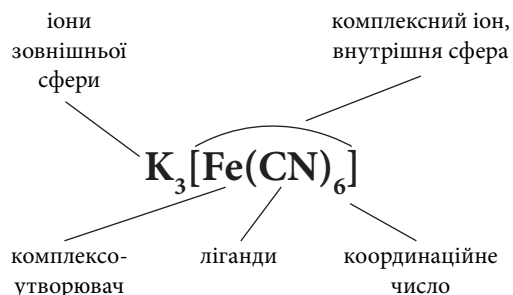


За Вернером утворення такої комплексної сполуки можна пояснити таким чином: купрум(I)-катіон приєднує хлорид-іон та утворює електронейтральну молекулу CuCl . За рахунок побічної валентності купрум(I)-катіон може додатково приєднати ще один хлорид-іон і утворити при цьому комплексний іон, який складається з купрум(I)-катіона і двох хлорид-іонів. Зовні комплексного іона знаходяться іони зовнішньої сфери. У комплексній сполуці $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ до зовнішньої сфери належить іон Гідрогену.

А. Вернер сформулював теорію комплексоутворення у 1893 році, коли ще не була відома будова атома, тому пояснити природу головної та побічної валентності він не міг. Зараз вважають, що головна валентність зумовлена утворенням іонного або ковалентного зв'язку за обмінним механізмом, а побічна — утворенням ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом. Тому *комплексними слід вважати сполуки, які містять хоча б один ковалентний зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом*.

За Вернером кожна комплексна сполука містить *комплексний іон*, який складається з центрального атома — *комплексоутворювача* та розміщених навколо нього *лігандів*. Лігандами є нейтральні молекули або іони. Число лігандів перевищує число зв'язків, які може утворити центральний атом своїми неспареними електронами. *Загальне число зв'язків* комплексоутворювача з лігандами, незалежно від їх механізму, називають його *координаційним числом*. Центральний атом та ліганди, що його оточують, складають *внутрішню сферу комплексу*, або *комплексний іон*. При зображенні комплексної сполуки внутрішню сферу комплексу обмежують квадратними дужками. Наприклад, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ або $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. За межею комплексного іона розміщені іони зовнішньої сфери. Зовнішню сферу комплексу утворюють катіони та аніони. Найчастіше це катіони лужних, лужноземельних металів і катіон амонію або аніони безокисигенвмісних, окисигенвмісних кислот і гідроксид-іон. Існують комплексні сполуки, які не мають іонів зовнішньої сфери. Заряд їх комплексного іона дорівнює нулю. Наприклад, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ тощо.

Будову комплексної сполуки зображають схемою:



На основі будови комплексних сполук сформульовано їх сучасне визначення: *комплексними називають складні сполуки, які містять комплексний іон, що складається з комплексоутворювача та координованих навколо нього лігандів, здатний самостійно існувати у розчині.*

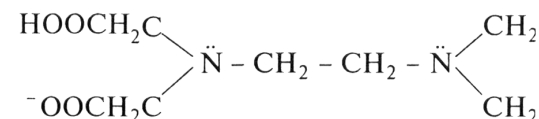
Комплексоутворювачами можуть бути атоми практично всіх елементів Періодичної системи Д.І. Менделєєва або їх іони. Однак лужні та лужноземельні метали та їх катіони утворюють дуже нестійкі комплекси. Необхідною умовою комплексоутворювача є наявність вільних, енергетично вигідних атомних орбіталей. Тому найбільш типовими комплексоутворювачами є *d*- і *f*-елементи та їх катіони. Атоми та катіони цих елементів мають малий атомний радіус та великий заряд ядра, тому вони легко поляризують аніони та молекули лігандів, утворюючи при цьому комплексні іони. Типовими комплексоутворювачами є атоми елементів Cr, Co, Ni, Fe, Mn та катіони Ag⁺, Au⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Pt²⁺, Pt⁴⁺ тощо.

Катіони *s*- та *p*-елементів також здатні бути комплексоутворювачами. Це катіони металів Be²⁺, Al³⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Pb²⁺ та атоми неметалів Si, B, P, N у певному ступені окиснення. Наприклад, Силіцій у H₂[SiF₆], Бор у H[B(OH)₄] та Na[BF₄], Фосфор у K[PF₆], Нітроген у NH₄Cl. Слід зазначити, що амоній хлорид вважають комплексною сполукою умовно. Він є перехідною речовиною між звичайними та комплексними сполуками.

Лігандами можуть бути нейтральні молекули або аніони кислот. Необхідною вимогою до лігандів є наявність у їх складі хоча б одного атома з однією або кількома неподіленими електронними парами. Розрізняють моно-, бі- та полідентатні ліганди. *Монодентатними* називають ліганди, які займають у внутрішній сфері комплексу одне координаційне місце. Такі ліганди утворюють один

хімічний зв'язок з комплексоутворювачем. До монодентатних лігандів належать одноатомні іони S²⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, складні іони OH⁻, CN⁻, NO₂⁻, S₂O₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ та нейтральні молекули H₂O, NH₃, NH₂OH, CH₃NH₂, C₆H₆, C₅H₅N.

Прикладами бідентатних лігандів є аніони оксалатної, карбонатної, сульфатної кислот: C₂O₄²⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻. Слід зазначити, що SO₄²⁻-іон проявляє властивості моно- та бідентатного ліганда. Бідентатними лігандами можуть бути нейтральні молекули, які мають два донорних атоми, наприклад, гідразин NH₂ – NH₂, етилендіамін H₂N – CH₂ – CH₂ – NH₂, який скорочено позначають Еп. Молекула або іон бідентатного ліганда утворює з центральним атомом два хімічних зв'язки. До полідентатних лігандів належить двозарядний або чотиризарядний аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти:



Цей іон скорочено позначають ЕДТА²⁻, він має шість донорних атомів — чотири атоми Оксигену та два атоми Нітрогену.

Для однакових лігандів координаційне число комплексоутворювача збільшується з ростом його заряду. Згідно з *емпіричним правилом Вернера* координаційне число центрального атома часто в два рази більше, ніж абсолютне значення його ступеня окиснення.

Таблиця 14.1

Можливі координаційні числа комплексоутворювача

Ступінь окиснення комплексоутворювача	Характерні координаційні числа	Координаційні числа, які рідко трапляються
+1	2	3
+2	4	6
+3	6	4
+4	6	8

Нижче наведені координаційні числа, характерні для деяких комплексоутворювачів:

Координаційне число	2	4	6	8
Комплексоутворювачі	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺	Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Au ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , Pd ²⁺ , Sn ²⁺ , Zn ²⁺	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Al ³⁺ , Pt ⁴⁺ , Pb ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺

Координаційні числа центрального атома у різних комплексних сполуках змінюються від 2 до 12. Однак вони часто приймають значення 4 та 6. Сполуки з великими координаційними числами — 8 і більше — трапляються рідко. Координаційне число комплексоутворювача, зв'язаного з монодентатними лігандами, дорівнює кількості лігандів. Наприклад, для комплексу $K_4[Fe(CN)_6]$ координаційне число катіона Fe^{2+} дорівнює 6. При наявності у внутрішній сфері комплексу бідентатних лігандів координаційне число комплексоутворювача обчислюють із врахуванням, що кожний ліганд з центральним атомом утворює два хімічних зв'язки, тобто займає два координаційних місця. Наприклад, у комплексі $Na_3[Co(C_2O_4)_3]$ координаційне число катіона Co^{3+} дорівнює 6.

Координаційне число комплексоутворювача залежить від співвідношення радіусів комплексоутворювача та лігандів. Наприклад, катіон Al^{3+} утворює комплексні іони $[AlF_6]^{3-}$ та $[AlCl_4]^-$. Тобто ліганди, які мають більший розмір, дають менше координаційне число, оскільки шість хлорид-іонів не можуть розташуватися у просторі навколо катіона Al^{3+} .

До аналогічних результатів призводить збільшення іонного радіуса комплексоутворювача для однакових лігандів. Наприклад, $Na_3[AlF_6]$, але $Na[BF_4]$.

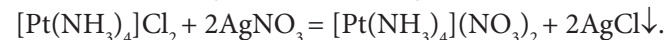
Щоб правильно записувати формули комплексних сполук, необхідно вміти обчислювати *заряд комплексного іона, який дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача та лігандів*. Наприклад, заряд комплексного іона $[Ag(CN)_2]^x$, утвореного аргентум(I)-катіоном, дорівнює $x = (1+) + 2(1-) = 1-$. Формула комплексного іона $[Ag(CN)_2]^-$.

Ступінь окиснення комплексоутворювача обчислюють із врахуванням того, що молекула комплексу електронейтральна, тому алгебраїчна сума зарядів усіх її складових частин дорівнює нулю. Наприклад, у сполуці $K_2[HgI_4]$ ступінь окиснення Меркурію обчислюють таким чином: $2(+1) + x + 4(-1) = 0$, де $x = +2$. Ступінь окиснення Меркурію дорівнює +2.

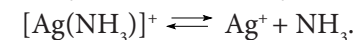
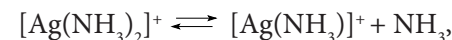
Поведінка комплексних сполук у розчинах

Розрізняють первинну та вторинну дисоціацію комплексних сполук. У розчині кожна молекула комплексної сполуки розпадається на комплексний іон та іони зовнішньої сфери. Оскільки комплексні іони зв'язані з катіонами та аніонами зовнішньої сфери за допомогою іонного зв'язку, первинна дисоціація комплексних

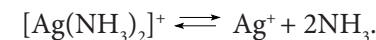
сполук перебігає за типом сильних електролітів. Процес дисоціації необоротний. Тому іони зовнішньої сфери повністю взаємодіють з реактивами, які утворюють з ними важкорозчинні сполуки:



Комплексні іони, у свою чергу, підлягають вторинній дисоціації, внаслідок якої відщеплюють ліганди. Оскільки ліганди з комплексоутворювачем зв'язані ковалентним зв'язком, така дисоціація перебігає за типом слабких електролітів. Процес дисоціації є ступінчастим і оборотним:



Сумарний процес дисоціації комплексного іона виражають рівнянням реакції:



Завдяки вторинній дисоціації у розчині комплексної сполуки можна виявити невелику кількість катіонів Ag^+ та молекул аміаку.

Оскільки дисоціація комплексних іонів є оборотним процесом, до стану їх рівноваги застосовують закон діяння мас і записують вираз для константи рівноваги. Для комплексних сполук такі константи називають *константами нестійкості*. Кожному з рівнянь ступінчастої дисоціації катіона діамінаргентум(I) відповідає константа нестійкості:

$$K_{\text{нест}_1} = \frac{[Ag(NH_3)]^+ \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)_2]^+};$$

$$K_{\text{нест}_2} = \frac{[Ag]^+ \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)]^+}.$$

Комплексний іон відщеплює першу молекулу аміаку легше, ніж другу, тому $K_{\text{нест}_1} > K_{\text{нест}_2}$.

Процес дисоціації комплексного іона виражають також загальною константою нестійкості:

$$K_{\text{нест}[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag]^+ \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

Загальна константа нестійкості комплексного іона дорівнює добутку ступінчастих констант:

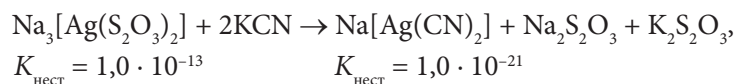
$$K_{\text{нест}[Ag(NH_3)_2]^+} = K_{\text{нест}_1} \cdot K_{\text{нест}_2}.$$

В аналітичній хімії використовують константу стійкості комплексного іона. Це величина, обернена константі нестійкості:

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}.$$

Величина константи нестійкості комплексного іона залежить від його природи та температури і не залежить від концентрації розчину. Визначені при сталій температурі константи нестійкості комплексних іонів наведені у довідниках з хімії. Чим менше значення константи нестійкості комплексного іона та більше константи стійкості, тим міцнішим буде комплексний іон. Комплексні іони, для яких $K_{\text{нест}} < 10^{-5}$, вважають стійкими. Якщо $10^{-5} < K_{\text{нест}} < 10^{-1}$, то комплекси належать до сполук середньої стійкості, комплексні сполуки з $K_{\text{нест}} > 10^{-1}$ є подвійними солями. Подвійні солі відрізняються від комплексних сполук лише дисоціацією комплексного іона: у подвійних солях вона перебігає практично повністю, у комплексних сполуках — незначно.

Користуючись значенням констант нестійкості комплексних іонів, можна передбачити напрямок перебігу реакцій у розчинах комплексних сполук. Оскільки рівновага у розчинах електролітів завжди зміщена в бік утворення слабшого електроліту, у розчинах утворюється комплекс з меншою константою нестійкості. Наприклад, при додаванні до розчину натрій дитіосульфатоаргентату(I) калій ціаніду утворюється більш стійка комплексна сполука натрій диціаноаргентат(I). Тобто під дією ціанід-іонів руйнується дитіосульфатоаргентат(I)-іон:

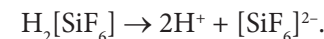


Класифікація та номенклатура комплексних сполук

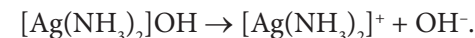
Залежно від заряду комплексного іона комплексні сполуки поділяють на катіонні $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, аніонні $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та нейтральні $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ комплекси. Якщо заряд внутрішньої сфери комплексу позитивний, як у випадку $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, комплекс називають *катіонним*. Відповідно, негативний заряд комплексного іона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ зумовлює появу *аніонного комплексу*. Комплексну сполуку, яка не має іонів зовнішньої сфери і заряд її комплексного іона дорівнює нулю, називають *нейтральним комплексом*. Нейтральними є комплекси карбонілів металів $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$,

деякі комплекси платини $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, кобальту $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ та інших *d*-елементів.

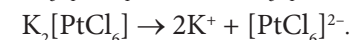
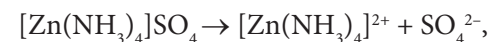
Залежно від кислотності середовища водного розчину комплексних сполук їх поділяють на *комплексні кислоти*, *комплексні основи* та *комплексні солі*. Розчини *комплексних кислот* мають кисле середовище, оскільки вони дисоціюють з утворенням іонів Гідрогену:



Комплексні основи у розчині відщеплюють гідроксид-іони, внаслідок чого їх розчини мають лужне середовище:



Комплексні солі дисоціюють з утворенням катіонів та аніонів, причому одна з частинок є комплексним іоном:



Нейтральні комплекси є неелектролітами, вони практично не дисоціюють у розчині.

При класифікації комплексних сполук велику увагу приділяють природі лігандів. За природою лігандів розрізняють такі типи комплексних сполук.

Аквакомплекси — сполуки, у яких лігандами є молекули води: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$. У водному розчині всі катіони *d*-елементів утворюють стійкі аквакомплекси.

Аміакати та *амінати* містять комплексні іони, лігандами яких є молекули аміаку або амінів: метиламіну CH_3NH_2 , етиламіну $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, етилендіаміну $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Аміакати та амінати $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Co}(\text{En})_3](\text{OH})_3$ є сильними основами.

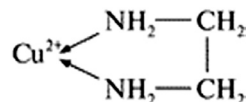
Ацидокомплекси містять ліганди, які є кислотними залишками. Наприклад, $\text{K}[\text{BiI}_4]$, $\text{Na}_2[\text{NiCl}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Гідроксокомплекси — сполуки, лігандами яких є гідроксид-іони. Наприклад, $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

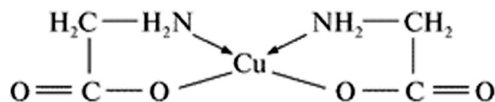
Полігалогеніди як ліганди містять нейтральні молекули галогенів. Комплексоутворювачем у таких сполуках є негативно заряджений іон галогену. Наприклад, $\text{K}[\text{I}(\text{I}^0)_2]$, $\text{Cs}[\text{I}(\text{I}^0)_2]$, $\text{Rb}[\text{I}(\text{I}^0)_4]$. Для зручності ці сполуки записують так: KI_3 , CsI_5 , RbI_9 .

Комплексні сполуки *змішаного типу* містять різні ліганди — як іони, так і нейтральні молекули. Наприклад, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

Циклічні або хелатні (кешнеподібні) комплекси містять бі- та полідентатні ліганди, які утворюють з центральним атомом кілька зв'язків. Конфігурація такого комплексного іона нагадує кешню рака, тому їх називають кешнеподібними:



Внутрішньокешні сполуки відносять до хелатних, у них центральний атом входить до складу циклу, але у внутрішньокешних сполуках кешнеутворювач зв'язаний з лігандами ковалентними зв'язками як за донорно-акцепторним, так і за обмінним механізмом. Кешні сполуки такого типу характерні для амінокарбонових кислот. Так, амінооцтова кислота $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (гліцин) утворює з катіонами Cu^{2+} , Pt^{2+} внутрішньокешні сполуки:



До внутрішньокешних сполук відносять гемоглобін і хлорофіл.

Кешні сполуки, які включають один центральний атом, називають *одноядерними*. У *багоядерних* кешках до складу сполуки входять два або більше кешнеутворювачів. Серед них розрізняють кешки з *містковими* лігандами, які зв'язують одночасно два кешнеутворювачі, наприклад, $[\text{Cl}_2\text{AlCl}_2\text{AlCl}_2]$, та *кештерні* сполуки, в яких центральні атоми зв'язані безпосередньо. Наприклад, $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ або $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4]$.

Серед багоядерних кешків найбільш поширені ізополі- та гетерополісполуки.

Ізополісполуки — багоядерні сполуки з кешними аніонами, в яких кешнеутворювачами є атоми одного елемента, а лігандами (в тому числі містковими) є атоми Оксигену O^{2-} . Наприклад, дифосфатна кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ є ізополікештою, її зображають $\text{H}_4[\text{O}_3\text{PORO}_3]$. Калій дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — калієва сіль дихроматної ізополікешти — $\text{K}_2[\text{O}_3\text{CrOCrO}_3]$.

Гетерополісполуки — багоядерні кешні сполуки, в яких кешнеутворювачі є атомами різних елементів, а лігандами (в тому числі містковими) є атоми Оксигену O^{2-} . Наприклад, $\text{H}_2[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]$ та $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.

Для назви кешних сполук застосовують номенклатуру, створену Міжнародною спілкою з питань по чистій (теоретичній) та прикладній хімії — IUPAC.

Кешні сполуки читають зліва направо, тобто першим називають катіон, а потім аніон.

У кешних іонах першими справа наліво читають ліганди у тому порядку, як вони записані, незалежно від їх заряду. Аніонним лігандам дають закінчення *-о*, нейтральні ліганди називають як відповідні молекули, за винятком H_2O — аква, NH_3 — амін, CO — карбоніл, NO — нітрозил. Нижче наведені назви деяких лігандів:

Аніонні ліганди	Назва	Аніонні ліганди	Назва
F^-	фторо-	SCN^-	тіоціанато-
Cl^-	хлоро-	NO_2^-	нітро-
Br^-	бromo-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	тіосульфато-
I^-	йодо-	CO_3^{2-}	карбонато-
S^{2-}	сульфідо-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалато-
OH^-	гідроксо-	NO^-	ніtrato-
CN^-	ціано-	SO_4^{2-}	сульфато-

Число лігандів кожного виду вказують числовими префіксами: *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-*, *гекса-*, *гепта-*, *окта-*, *нона-*, *дека-*. Якщо ліганди складні і їх назви вже містять префікси *ди-*, *три-* тощо, то для позначення їх числа 2, 3, 4 використовують префікси *біс-*, *трис-*, *тетракис-*. Назву складного ліганда інколи беруть у круглі дужки. Наприклад, кеш $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ називають дихлоробіс(етилендіамін)кобальт(III) нітрат.

У нейтральних кешках спочатку називають ліганди, а потім кешнеутворювач. Записують назву такої координаційної сполуки у називному відмінку одним словом. Наприклад, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлородіамінплатина, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ — тринітротриамінкобальт.

Якщо координаційна сполука є катіонним кешком, то спочатку у називному відмінку називають катіон, потім — аніон. Кешний катіон читають справа наліво, вказуючи ліганди та їх число. Останнім називають кешнеутворювач, для якого у круглих дужках римськими цифрами вказують його ступінь окиснення. Назви аніона та катіона записують окремо. Наприклад, катіонний кеш $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ називають хлоропентаамінкобальт(III) хлорид.

Якщо кешна сполука є аніонним кешком, то спочатку називають у називному відмінку катіон зовнішньої сфери,

потім — комплексний аніон. Комплексоутворювач називають, додаючи до кореня латинської назви елемента суфікс *-am*. Ступінь окиснення центрального атома вказують у дужках римськими цифрами. Наприклад, аніонні комплекси $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ відповідно називають гідроген тетрахлоаурат(III) та калій тетранітродіамінкобальтат(III).

Деякі комплексні сполуки мають спеціальні назви:

$K_4[Fe(CN)_6]$ — жовта кров'яна сіль,

$K_3[Fe(CN)_6]$ — червона кров'яна сіль.

Хімічний зв'язок у комплексних сполуках

У наш час для пояснення утворення, будови та властивостей комплексних сполук використовують три теорії: метод валентних зв'язків (ВЗ), теорію кристалічного поля (ТКП), метод молекулярних орбіталей (МО).

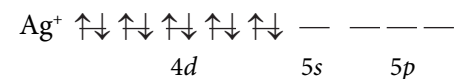
Відповідно до методу ВЗ ліганди та комплексоутворювач з'єднані у комплексних сполуках двоелектронним ковалентним зв'язком, який здійснюється за донорно-акцепторним механізмом. Донором електронних пар є ліганди, а акцептором — комплексотворювач, який має вільні атомні орбіталі. Ковалентний зв'язок виникає внаслідок перекривання заселених електронною парою атомних орбіталей ліганда та вакантних атомних орбіталей центрального атома. Зв'язок здійснюється гібридними атомними орбіталями комплексотворювача. Явище гібридизації пояснює, чому різні за формою та енергією атомні орбіталі комплексотворювача утворюють ковалентні зв'язки однакової енергії та довжини. Гібридні орбіталі мають електронну хмару витягнутої форми, яка при взаємодії з орбіталями лігандів сприяє утворенню більшої площі їх перекривання, внаслідок чого зміцнюється зв'язок у комплексних сполуках. Тип гібридизації атомних орбіталей визначає електронна конфігурація комплексотворювача, його координаційне число, природа і електронна будова лігандів. Гібридизація атомних орбіталей комплексотворювача, у свою чергу, визначає геометрію комплексу.

Таблица 14.2

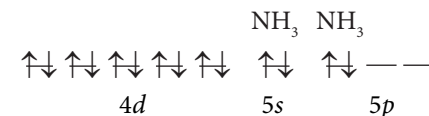
Геометрична будова комплексних іонів

Координатне число комплексотворювача	Тип гібридизації АО комплексотворювача	Геометрична будова комплексного іона	Комплексні іони
2	sp	лінійна	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
4	sp^3	тетраедрична	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$
	dsp^2	квадратна	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
6	d^2sp^3	октаедрична	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]^0$
	sp^3d^2	октаедрична	$[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$

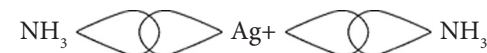
За методом валентних зв'язків утворення лінійного комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ можна пояснити таким чином: катіон Аргентуму Ag^+ з конфігурацією валентних електронів $4d^{10}5s^05p^0$ є акцептором двох електронних пар, які для утворення хімічного зв'язку надають молекули аміаку. Ці електронні пари повинні займати дві вільні атомні орбіталі комплексоутворювача з найменшою енергією. Згідно з електронно-графічною формулою катіона Ag^+ це $5s$ - та одна $5p$ -орбіталь, які перебувають у стані sp -гібридизації:



Гібридні орбіталі комплексоутворювача взаємодіють з орбіталями молекул аміаку, які містять неподілені електронні пари з утворенням лінійного комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



Перекривання орбіталей центрального атома з орбіталями молекул аміаку зображають таким чином:



Комплекс діамантний, оскільки всі його електрони спарені, і зовнішньоробітальний — в його утворенні беруть участь *sp*-гібридні орбіталі зовнішнього енергетичного рівня.

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & & & & \text{NH}_3 & \text{NH}_3 & \text{NH}_3 & \text{NH}_3 \\
 \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\
 3d & & & & & 4s & & 4p &
 \end{array}$$

Cu^{2+} $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ — — — $\uparrow$
 $3d$ $4s$ $4p$

$\begin{array}{ccccccc} & \text{NH}_3 & \text{NH}_3 & \text{NH}_3 & \text{NH}_3 \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ 3d & & 4s & & & & 4p \end{array}$

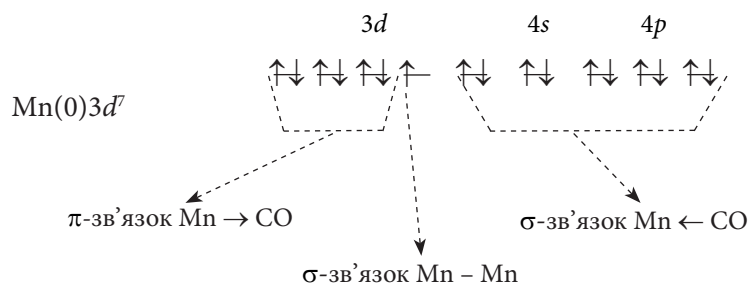
288

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & \text{NH}_3\text{NH}_3 & \text{NH}_3 & \text{NH}_3\text{NH}_3 & \text{NH}_3 \\
 \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\
 3d & & & 4s & & & 4p
 \end{array}$$

Оскільки фторид-іон є лігандом слабкого поля, механізм утворення комплексного іона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ зовсім інший. Електрони комплексоутворювача не спарюються при взаємодії з лігандами. Тому в процес комплексоутворення вступають sp^3d^2 -гібридні орбіталі центрального атома з утворенням зовнішньоробітального парамагнітного комплексного іона $[\text{CoF}_6]^{3-}$:



Ліганд, донорний атом якого має неподілені пари електронів та вільні орбіталі, може одночасно бути донором і акцептором електронних пар. Такі властивості виявляє молекула карбон(II) оксиду у карбонілах металів. Як ліганд завдяки електронній парі атома Карбону CO виявляє σ -донорні, а за рахунок $\pi^{\text{розп}}$ орбіталей — акцепторні властивості. Карбоніли d -елементів мають теоретичне і практичне значення. Хімічний зв'язок у карбонілах металів включає σ - і π -зв'язки. Наприклад, Mn^0 утворює нейтральний комплекс — декакарбонілдиманган $[\text{Mn}_2(\text{CO}_{10})]$. Конфігурація валентних електронів Мангану $3d^5 4s^2$. Під дією лігандів сильного поля — молекул CO, $3d$ -електрони Мангану спарюються, а його $4s$ -електрони переходять на $3d$ -орбіталі з утворенням електронної конфігурації $3d^7$:



$\text{Mn}(0)$ за рахунок п'яти вільних dsp^3 -гібридних орбіталей приєднує п'ять молекул CO з утворенням комплексного радикала $\bullet\text{Mn}(\text{CO})_5$. Стійкість зв'язку $\text{Mn} - \text{CO}$ збільшується за рахунок дативної π -взаємодії $\text{Mn} - \text{CO}$, в якій беруть участь $3d$ -електронні пари атома Мангану та $p^{\text{розп}}$ орбіталі молекул CO. Крім цього, неспарені електрони атома Мангану утворюють зв'язок $\text{Mn} - \text{Mn}$, тому радикали $\bullet\text{Mn}(\text{CO})_5$ об'єднуються у молекулу $[\text{Mn}_2(\text{CO}_{10})]$.

Метод валентних зв'язків пояснює утворення карбонілів металів, магнітні властивості речовин, значення координатних чисел, геометричну будову комплексних іонів. Головною перевагою методу є його наукова обґрунтованість: кожній валентності відповідає двоелектронний зв'язок. Однак метод має недоліки, оскільки не всі зв'язки у комплексах двоелектронні, він не надає інформації про оптичні властивості комплексних сполук, їх забарвлення, спектри поглинання. Тому для пояснення властивостей хімічного зв'язку в комплексних сполуках часто застосовують ще один метод — *теорію кристалічного поля*.

Згідно з теорією кристалічного поля зв'язок між лігандами та комплексоутворювачем — іонний. Він виникає внаслідок

електростатичної взаємодії різнойменно заряджених комплексоутворювача і лігандів. При взаємодії центрального атома та лігандів внаслідок електростатичного впливу поля лігандів змінюється енергія атомних орбіталей комплексоутворювача.

Розглянемо основні положення теорії кристалічного поля на прикладі утворення одноядерних комплексних іонів d -елементів. У d -елементів валентними є електрони зовнішнього і другого ззовні енергетичного рівнів. У катіонів d -елементів валентні електрони розміщені на d -орбіталях передзовнішнього рівня. d -Орбіталі по-різному орієнтовані у просторі відносно атомного ядра. Орбіталь dz^2 спрямована вздовж осі z , $d_{x^2-y^2}$ — вздовж осей x та y , тоді як орбіталі d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} розміщені між осями (рис. 14.1). Орбіталі d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ позначають e_g або d_g , а орбіталі d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} позначають t_{2g} або d_g . В атомі або іоні усі d -орбіталі мають однакову енергію, тобто вони п'ятикратно вироджені. Якщо уявити, що комплексоутворювач поміщають у сферичне поле лігандів, то між d -електронними хмарами центрального атома і негативно зарядженими лігандами діють сили відштовхування, які спричиняють збільшення енергії d -електронів. Оскільки комплексоутворювач знаходиться на однаковій відстані від лігандів, які розміщені на сфері, енергія його d -електронів збільшується на однакову величину і виродження не знімається, їх енергія залишається однаковою. Якщо помістити комплексоутворювач не у сферичне, а в реальне тетраедричне або октаедричне оточення лігандів, то енергія d -орбіталей змінюється і стає різною. Наприклад, у октаедричному оточенні негативно заряджених іонів або полярних молекул d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ електрони спрямовані до вершин октаедра, тому більше відштовхуються від лігандів. Електрони, які розміщені на d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбіталях, відштовхуються менше, оскільки вони більше віддалені від лігандів.

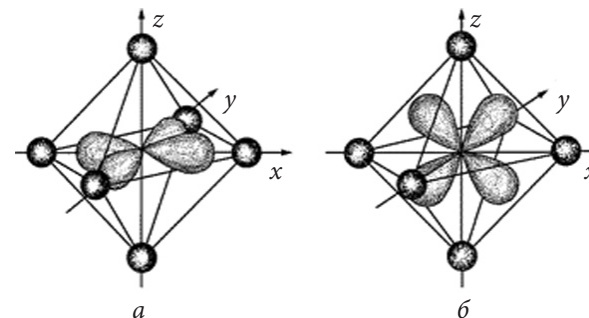


Рис. 14.1. Орбіталі $d_{x^2-y^2}$ (а) і d_{xz} (б) в октаедричному полі лігандів

Середня енергія d -орбіталей залишається такою, як у сферичному полі лігандів, але вони утворюють два підрівні — двократно вироджений верхній e_g (d_γ) і трикратно вироджений нижній t_{2g} (d_ϵ).

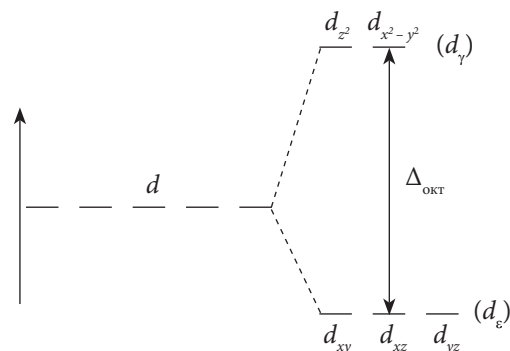


Рис. 14.2. Розщеплення енергії d -орбіталей комплексоутворювача у полі лігандів октаедричного комплексу

Різницю енергії d_ϵ та d_γ підрівнів називають *енергією розщеплення* і позначають $\Delta_{окт}$, $\Delta_{тетр}$ або просто Δ . Значення Δ залежить від природи комплексоутворювача, його радіуса і заряду, а також від природи лігандів. Зі збільшенням ступеня окиснення комплексоутворювача (збільшенням заряду його іона) енергія розщеплення збільшується, оскільки ліганди сильніше притягуються до центрального атома і спричиняють більше розщеплення енергії його d -орбіталей. Для певного комплексоутворювача та однакової конфігурації комплексного іона значення Δ тим більше, чим сильніше поле, утворене лігандами. За здатністю спричиняти розщеплення енергії d -орбіталей ліганди розміщують у спектрохімічний ряд.

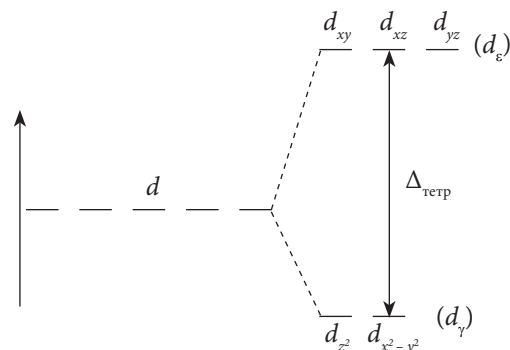


Рис. 14.3. Розщеплення енергії d -орбіталей комплексоутворювача у полі лігандів тетраедричного комплексу

Для тетраедричного оточення лігандів розщеплення енергії d -орбіталей має протилежний характер, тобто d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбіталі мають більшу енергію, а d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ — меншу.

d -Електрони комплексоутворювача заселяють d_ϵ та d_γ орбіталі відповідно до принципу найменшої енергії, принципу Паулі та правила Хунда. Однак характер розподілу електронів на d -орбіталях комплексоутворювача залежить також від співвідношення величин енергії розщеплення Δ та енергії відштовхування електронів. У випадку лігандів слабого поля енергія міжелектронного відштовхування більша, ніж енергія розщеплення, і п'ять d -орбіталей послідовно заповнюються спочатку одним, а потім другим електронном.

У випадку лігандів сильного поля енергія розщеплення Δ більша за енергію міжелектронного відштовхування, тому спочатку повністю заповнюються орбіталі з меншою енергією, а потім — орбіталі з більшою. Порядок заповнення атомних орбіталей комплексоутворювача в октаедричному полі лігандів визначають таким чином:

- якщо комплексоутворювач містить від одного до трьох d -електронів, вони незалежно від сили лігандів, згідно з правилом Хунда послідовно заселяють орбіталі d_ϵ енергетичного підрівня;
- якщо на d -орбіталях комплексоутворювача знаходиться від 4 до 7 електронів, їх розподіл на d_ϵ та d_γ підрівнях залежить від сили лігандів. У випадку лігандів слабого поля електрони спочатку по одному заселяють орбіталі d_ϵ та d_γ підрівнів. У випадку лігандів сильного поля електрони спочатку спарюються на орбіталях d_ϵ підрівня. Наприклад, у октаедричних комплексах, утворених катионом Co^{3+} з лігандами слабого поля — фторид іонами $[\text{CoF}_6]^{3-}$ та лігандами середнього поля — молекулами аміаку $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, d -електрони комплексоутворювача розподіляються так:

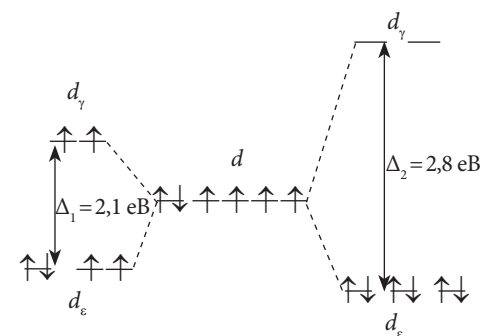


Рис. 14.4. Розподіл d -електронів катіона Co^{3+} в октаедричних комплексах $[\text{CoF}_6]^{3-}$ та $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Оскільки в октаедричному полі лігандів слабого поля — фторид-іонів, значення енергії розщеплення d -орбіталей комплексоутворювача невелике, розподіл електронів на d -орбіталях центрального атома такий, як у катіона Co^{3+} . При утворенні комплексного іона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ на d -орбіталях комплексоутворювача знаходяться 4 неспарених електрони, тому комплекс є високоспіновим, парамагнітним.

У випадку лігандів середньої сили — молекул NH_3 , енергія розщеплення більша, тому енергетично вигідно, щоб d -електрони комплексоутворювача знаходилися лише на орбіталях з меншою енергією. У цьому випадку відсутні неспарені електрони, комплекс низькоспіновий, діамагнітний.

Крім магнітних властивостей, теорія кристалічного поля пояснює забарвлення комплексних сполук. При збудженні атома електрон поглинає квант енергії $h\nu = \Delta$ і переходить із d -орбіталі з меншою енергією на d -орбіталь з більшою. Оскільки значення енергії розщеплення в основному відповідає енергії квантів видимого світла, то у видимій ділянці спектра з'являється забарвлення комплексного іона. Однак не всі комплексні сполуки забарвлені. Якщо комплексоутворювач не має d -електронів або має стійку d^5 чи d^{10} електронну конфігурацію, то перехід електронів не відбувається, і тому такі комплекси безбарвні.

Таким чином, теорія кристалічного поля пояснює магнітні, оптичні, енергетичні властивості комплексних іонів. Разом із тим, оскільки в теорії кристалічного поля враховується лише електростатична дія лігандів на електрони комплексоутворювача, а ліганди вважають незмінними частинками, її використання обмежене описанням лише іонного зв'язку. Тому, користуючись теорією кристалічного поля, неможливо пояснити будову та властивості багатьох комплексних сполук.

Ізомерія комплексних сполук

Речовини, які мають однаковий якісний і кількісний склад, але різну будову, а тому й різні фізичні та хімічні властивості, називають ізомерами. Ізомерія поширена серед комплексних сполук. Розрізняють просторову ізомерію, яка включає геометричну та оптичну ізомерію, і структурну ізомерію, яку поділяють на гідратну, іонізаційну та координаційну ізомерію.

Оптичну (дзеркальну) ізомерію у 1911 році відкрив А. Вернер. Будова оптичних ізомерів відрізняється як предмет і його

дзеркальне відображення. Такі ізомери здаються абсолютно однаковими, але ніякими переміщеннями у просторі не можна добитися, щоб вони співпали між собою. Найпростішим оптичним ізомером є комплексний іон, який має тетраедричну конфігурацію, і у вершинах тетраедра знаходяться чотири різних монодентатних ліганди або два несиметричних бідентатних, як у випадку нейтрального комплексу дигліцинат цинку $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$. Комплексна сполука $[\text{Pt}(\text{En})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{3+}$ також має два оптичні ізомери (рис. 14.5).

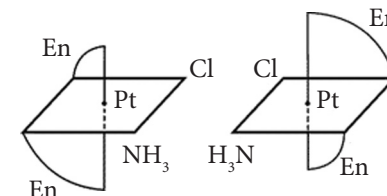
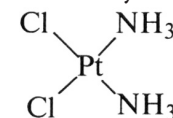


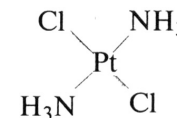
Рис. 14.5. Дзеркальні ізомери $[\text{Pt}(\text{En})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{3+}$

Розчини дзеркальних ізомерів виявляють оптичну активність: вони обертають поляризований промінь світла у протилежному напрямку на однаковий кут. Один із оптичних ізомерів обертає площину поляризації світла ліворуч (L -ізомер), інший — праворуч (D -ізомер).

Геометричні ізомери відрізняються розміщенням лігандів відносно один одного. Наприклад, у нейтральному комплексі $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ два іони хлору або дві молекули аміаку можуть займати суміжне положення у плоскому квадратному комплексі та знаходяться по один бік від комплексоутворювача:



Цей ізомер називають цис-дихлородіамінплатина, він виявляє протипухлинну активність. У транс-ізомері цього комплексу однакові ліганди займають протилежне положення, вони розміщені по діагоналі. Він не проявляє біологічну активність:



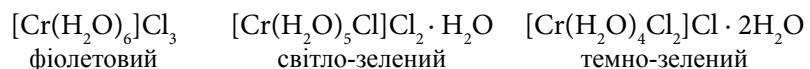
Цис-транс-ізомерія властива також октаедричним комплексам. Наприклад, при випарюванні розчину транс- $[\text{CoCl}_2(\text{En})_2]\text{Cl}$,

забарвленого у зелений колір, утворюються фіолетові кристали більш стійкого за цих умов цис- $[\text{CoCl}_2(\text{En})_2]\text{Cl}$.

Для комплексних іонів з координаційним числом центрального атома два або три та тетраедричних комплексів геометрична ізомерія неможлива.

У випадку цис-транс-ізомерії міцність зв'язку ліганда з комплексоутворювачем залежить від природи ліганда, який знаходиться у транс-положенні. Російський вчений І.І. Черняєв експериментально визначив, що у ряді лігандів NO_2^- , Br^- , Cl^- , NH_3 , H_2O ліганд, який розміщений ліворуч, сильніше зв'язаний з комплексоутворювачем, тому легко заміщує транс-ліганд, якщо він розміщений у ряді лігандів праворуч (правило транс-впливу Черняєва). Згідно з цим правилом можна передбачити, що під дією аміаку на комплексну сполуку, яка містить комплексний іон $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, утворюється цис-ізомер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, а під дією хлорид-іонів на комплексний іон $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — транс-ізомер цього комплексу. Теоретичне правило Черняєва має велике значення для здійснення спрямованого синтезу координаційних сполук.

Гідратна ізомерія зумовлена перерозподілом молекул води між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Класичним прикладом гідратної ізомерії є аквакомплекс хром(III)-катиона. Експериментально встановлено існування трьох сполук складу $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, які відрізняються забарвленням та електропровідністю:



Такі формули ізомерів підтверджують дією розчину аргентум нітрату на розчин відповідної комплексної сполуки. У випадку фіолетового ізомеру усі хлорид-іони утворюють осад аргентум хлориду, розчин темно-зеленого кольору при взаємодії з AgNO_3 утворює лише один моль осаду AgCl .

Іонізаційна ізомерія зумовлена перерозподілом лігандів — кислотних залишків між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Наприклад, розчин комплексної сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ має червоно-фіолетове забарвлення, а розчин $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ — червоне. Із розчину червоно-фіолетового ізомеру при дії BaCl_2 випадає осад BaSO_4 . Із розчину червоного ізомеру, навпаки, осад BaSO_4 не утворюється, а при дії AgNO_3 випадає осад AgBr .

Координаційна ізомерія зумовлена обміном лігандами двох комплексоутворювачів. Вона характерна для координаційних сполук, які містять комплексний катіон та комплексний аніон. Наприклад, координаційними ізомерами є комплексні сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ та $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Ізомерія зв'язку характерна для комплексних сполук, які містять ліганд з двома різними атомами, здатними зв'язуватися з комплексоутворювачем. Наприклад, ліганд NO_2^- може координуватися через атом Нітрогену, тоді його називають нітро-, та через атом Оксигену, тоді його називають нітрито-. Наприклад, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ називають нітропентаамінкобальт(III) хлорид, а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ — нітритопентаамінкобальт(III) хлорид.

Застосування комплексних сполук

Організм людини містить лише три відсотки металів від загальної її маси, але вони повністю забезпечують його життєдіяльність. Іони лужних і лужноземельних металів — калію, натрію, кальцію, магнію — у розчині (крові, лімфі, тканинних рідинах) знаходяться у вигляді акваіонів і забезпечують передачу нервових імпульсів.

Комплексні сполуки металів побічних підгруп з органічними лігандами беруть участь в окисно-відновних процесах організму як каталізатори. Серед перехідних металів вміст Феруму в організмі людини найбільший. Залежно від природи лігандів, Ферум утворює комплексні сполуки у ступені окиснення +2 (міоглобін, гемоглобін) та +3 (каталаза, оксидаза).

Гемоглобін — один із найскладніших природних комплексів — містить гем, комплекс ферум(II)-катиона з порфірином (рис. 14.6).

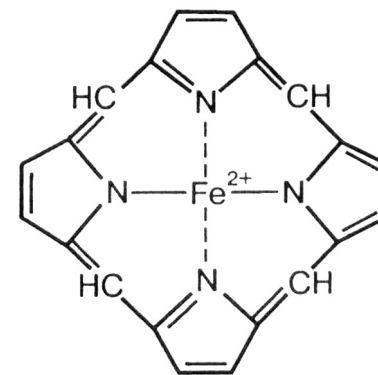


Рис. 14.6. Схема будови гема

Білкова частина молекули гемоглобіну (глобін) утворена чотирма поліпептидними ланцюжками. Без глобіну гем не може здійснювати свої біологічні функції. Гемоглобін приєднує кисень і розносить його по кровоносній системі з легенів до кожної клітини тіла.

Хлорофіл зелених рослин, який є родоначальником усього живого, за будовою нагадує гемоглобін, але комплексоутворювачем у цій сполуці є катіон Mg^{2+} .

Наявність в організмі комплексних сполук Кобальту підсилює обмін речовин, активізує синтез білків у м'язах, збільшує кількість вітамінів і заліза. Катіон Кобальту(II) є комплексоутворювачем у молекулі вітаміну B_{12} .

Ряд комплексних сполук, як лікарські препарати, використовують у медичній практиці. Так, комплекс платини(II) $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ сповільнює ріст злоякісних пухлин. Протипухлинну дію спричиняє також комплекс іридію $(NH_4)_2[IrCl_6]$. Комплекси ауруму з α -тіоспіритами використовують для лікування туберкульозу та прокази. Препарат коамід — комплексну сполуку кобальт(II) хлориду з амідом нікотинової кислоти — використовують для лікування анемії, закритих переломів. Він також спричиняє протипухлинну дію та сповільнює ріст саркоми. Препарат ферамід — комплексну сполуку Ферум(II)-катіона з амідом нікотинової кислоти — застосовують для підвищення вмісту Феруму в організмі.

Для якісного та кількісного визначення катіонів металів Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} тощо в аналітичній хімії використовують також комплексні сполуки.

За допомогою комплексних сполук одержують та очищають платинові метали, золото, срібло, мідь, хром, нікель, кобальт та розділяють рідкісноземельні елементи.



Розділ 15

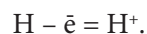
ХІМІЯ s-ЕЛЕМЕНТІВ. ГІДРОГЕН

s-Елементами Періодичної системи Д.І. Менделєєва називають елементи, в атомах яких валентними електронами є електрони s-підрівня зовнішнього рівня. До них належать елементи ІА і ІІА груп та Гелій.

Періодична система містить усього 14 s-елементів. s-Елементи виявляють лише позитивні ступені окиснення +1 для ІА групи і +2 для ІІА групи.

Гідроген

Гідроген — хімічний елемент І групи Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Електронна конфігурація атома Гідрогену $1s^1$. У зв'язку з цим його формально відносять до s-елементів і він є аналогом лужних металів. Як і лужні метали, Гідроген може віддавати один електрон, утворюючи позитивно заряджений іон H^+ :



У твердому стані водень при $-259^\circ C$ проводить електричний струм, у розчинах утворює гідратований позитивний однозарядний іон H_3O^+ .

Виходячи з того, що для утворення стійкого двоелектронного стану в атома Гідрогену не вистачає одного електрона, як і в атомах галогенів, Гідроген необхідно віднести до VIIA групи. Дійсно, у гідридах лужних і лужноземельних металів Гідроген, подібно до галогенів, виявляє ступінь окиснення -1 . Водень схожий на галогени як за агрегатним станом, так і за складом молекули H_2 .

У зв'язку з тим, що Гідроген не має дійсних елементів-аналогів внаслідок особливості будови його атома, цей елемент вивчають окремо.

Поширення у природі

Гідроген — один із найпоширеніших елементів не тільки на нашій планеті, але й у Всесвіті. З кожних 100 атомів, які входять до складу земної кори, 17 є атомами Гідрогену. В атмосфері Сонця вміст Гідрогену складає 75–85 %. У вільному стані на Землі він зустрічається досить рідко. В атмосферу Гідроген потрапляє при розкладанні деяких органічних речовин мікроорганізмами. Основна

маса Гідрогену в земній корі міститься у вигляді хімічних сполук — води, вуглеводнів нафти і горючих газів. Гідроген входить до складу речовин, з яких складаються рослинні і тваринні організми.

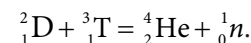
Ізотопи Гідрогену

Гідроген має три ізотопи, тобто існує три види атомів, які мають однаковий заряд ядра (+1) і різну масу. Легкий ізотоп Гідроген 1_1H — *протій* — містить в ядрі протон. Назва «протій» походить від слова «протос» — первинний, оскільки це головний ізотоп Гідрогену. Його вміст у природі серед інших ізотопів складає 99,98 %.

Ізотоп 2_1D називають *дейтерієм*. До складу ядра важкого ізотопу дейтерію, крім протона, входить нейтрон. Частка дейтерію серед природних ізотопів Гідрогену складає 0,02 %. Воду, у складі якої замість протію міститься дейтерій D_2O , називають *важкою* і використовують в ядерній енергетиці.

Ізотоп 3_1T називають *тритієм*. Його масове число дорівнює 3,0170. До складу ядра тритію окрім протона входить два нейтрони. Він безперервно утворюється у верхніх шарах атмосфери при ядерних реакціях, під дією космічних променів. Радіоактивний ізотоп тритій має період напіврозпаду 12,4 року.

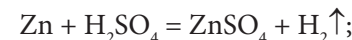
Тритій має важливе значення при здійсненні реакцій термо-ядерного синтезу. Його, зокрема, використовують у водневій бомбі. Реакція, яка перебігає при термоядерному вибухові, має вигляд:



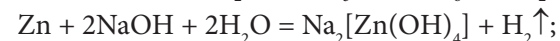
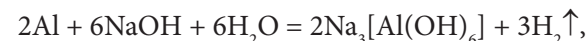
Ця реакція супроводжується виділенням надзвичайно великої кількості енергії.

Одержання

У лабораторних умовах водень одержують різними шляхами: взаємодією металу (найчастіше цинку) з хлоридною чи розведеною сульфатною кислотою (реакцію проводять в апараті Кіппа):



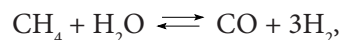
взаємодією амфотерних металів з водними розчинами лугів:



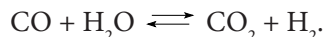
електролізом води. Для збільшення електропровідності води до неї додають лути чи сульфат лужного металу.

У промисловості водень одержують:

- як побічний продукт при виробництві хлору і гідроксидів лужних металів електролізом розчинів їх хлоридів;
- паровою конверсією метану чи легких вуглеводнів нафти над нікелевим каталізатором при температурі 800–850 °С:

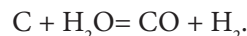


потім у окремому реакторі при 300–350 °С карбон монооксид відновлює воду над залізним або мідним каталізаторами:



Карбон діоксид, який при цьому утворюється, поглинають розчином лугу;

- газифікацією твердого палива шляхом взаємодії водяної пари з розжареним вугіллям:



З утвореної суміші CO і H₂, яка має назву *водяний газ*, водень виділяють глибоким охолодженням.

Фізичні властивості

За звичайних умов молекулярний водень — безбарвний газ, без смаку і запаху. З усіх відомих газів він найлегший: у 14,32 рази легший за повітря.

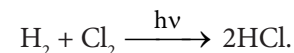
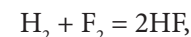
Водень — газ, який важко скраплюється. Лише при температурі –240 °С і під тиском водень перетворюється на безбарвну рідину.

Через те, що зв'язок у молекулі водню ковалентний неполярний, він дуже мало розчиняється у полярних розчинниках. Так, за н. у. в 100 об'ємах H₂O розчиняється лише 2,15 об'єму H₂. Водень добре розчиняється у багатьох металах: нікелі, платині, паладії та ін. Пояснюється це тим, що молекули водню мають малі розміри, тому добре дифундують усередину металу, при цьому більша його частина переходить у атомний стан і включається в міжатомний простір кристалічної решітки металу. Внаслідок цього підвищується реакційна здатність водню. Тому дрібнодисперсні метали використовують як каталізatori реакції гідрогенізації.

Хімічні властивості

Атоми Гідрогену в молекулі зв'язані міцним ковалентним зв'язком, для розриву якого необхідна енергія 436 кДж/моль. Розпад молекули H₂ на окремі атоми відбувається лише при температурі, вищій за 2000 °С.

За звичайних умов у газоподібному водні активних молекул небагато, тому молекулярний водень хімічно малоактивний. Він здатний безпосередньо взаємодіяти лише з найбільш активним неметалом — фтором і при освітленні — з хлором:



З бромом реакція відбувається менш енергійно, а з йодом не перебігає до кінця навіть при високій температурі.

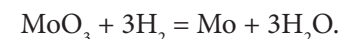
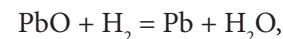
Суміш водню з киснем при підпалюванні або опромінюванні ультрафіолетовими променями вибухає:



Наведену суміш називають *гримучим газом*.

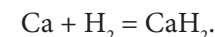
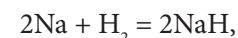
Механізм взаємодії H₂ і O₂ досить складний. Швидкість цієї реакції залежить від температури. Якщо суміш H₂ і O₂ зберігати при кімнатній температурі, то, як показують розрахунки, знадобляться мільярди років, щоб реакція синтезу H₂O завершилась. При 300 °С реакція закінчується за декілька діб, а при 580 °С — за кілька годин. При 700 °С реакція перебігає майже миттєво, з вибухом.

При нагріванні водень відновлює оксиди багатьох металів, наприклад:



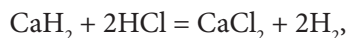
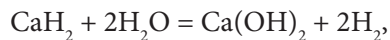
При дії на H₂ при зниженому тиску «тихого» електричного розряду утворюється атомарний водень. Він існує протягом секунди. Щоб з двох атомів знову утворилася молекула H₂, необхідні мільйони зіткнень. Атомарний водень має високу хімічну активність. За звичайних умов він сполучається з азотом, сіркою, фосфором і арсеном. У той час як молекулярний водень з азотом реагує в присутності каталізатора при 500–550 °С, із фосфором молекулярний водень взагалі не реагує.

Пропускання водню над нагрітими металами приводить до утворення гідридів. Найлегше ця реакція перебігає з лужними та лужноземельними металами:

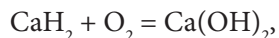


Гідриди лужних і лужноземельних металів — це тверді кристалічні речовини, зв'язок в яких близький до іонного. Гідроген у них

виявляє ступінь окиснення -1 . Ці гідриди енергійно реагують з водою та хлоридною кислотою:



окиснюються киснем повітря:



при цьому кожний гідрид-іон H^- віддає два електрони атому Оксигену і набуває ступеня окиснення $+1$.

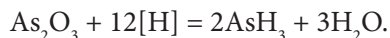
Використання

Водень у великій кількості використовують у хімічній промисловості для одержання аміаку, гідроген хлориду, метилового спирту та інших речовин. Реакцією гідрогеізації олій у харчовій промисловості одержують маргарин.

У багатьох країнах світу проводять інтенсивні пошуки, спрямовані на використання водню в двигунах внутрішнього згорання. Як джерело водню пропонують використовувати прості та комплексні гідриди. У зв'язку з тим, що при згорянні водню утворюється лише вода і атмосфера залишається чистою, водень вважають екологічно чистим паливом.

Оскільки воднево-кисневе полум'я має температуру близько 2800°C , його використовують для плавлення тугоплавких металів у автогенному зварюванні.

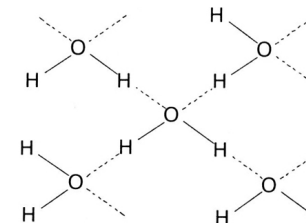
Водень як відновник використовують у фармацевтичному і токсикологічному аналізі. Так, на відновленні атомарним воднем оксидів арсену базується реакція Марша — якісна реакція виявлення сполук Арсену:



Вода

Найважливішою і поширеною сполукою Гідрогену є вода H_2O . Поверхня земної кулі на $\frac{3}{4}$ вкрита водою. Вона відіграє особливу роль у різноманітних процесах життєдіяльності людини. Більше половини маси живих організмів складає вода. Усі рідкі середовища організму людини, в яких відбуваються важливі біохімічні процеси, є розчинами. Багато лікарських препаратів використовують у вигляді водних розчинів. Суттєвий вплив на властивості цих розчинів мають фізичні та хімічні властивості води.

Щоб уявити структуру води, необхідно порівняти її з будовою льоду. Лід — це нескінченна решітка з атомів Оксигену, кожен з яких має тетраедричне оточення з чотирьох інших, і кожна пара атомів Оксигену зв'язана водневим зв'язком. Це можна зобразити схемою:



Оскільки водневий зв'язок довший за ковалентний, структура льоду досить крихка і має багато вільних порожнин. Цим пояснюється надзвичайно мала густина льоду — $0,9 \text{ г/см}^3$.

При плавленні льоду частина водневих зв'язків руйнується, і в рідині з'являються молекулярні асоціати, які містять до 100 молекул води. При нагріванні води від 0 до 4°C відбувається подальше руйнування тетраедричної структури, яке приводить до збільшення густини води. Вода має максимальну густину при температурі $+4^\circ\text{C}$. Вище і нижче цієї температури густина води зменшується.

Чиста вода прозора і безбарвна. Вона не має ні запаху, ні смаку. Маса 1 мл води при 4°C дорівнює $1,0 \text{ г}$. Вода замерзає при температурі 0°C , закипає при температурі 100°C (нормальний тиск). Вода є найаномальнішою речовиною у природі. У пароподібному стані вона перебуває у вигляді окремих молекул H_2O . Висока температура плавлення і кипіння пояснюється тією енергією, яку необхідно витратити на розрив частини водневих зв'язків при плавленні та всіх водневих зв'язків при кипінні.

Хімічні властивості води визначаються полярністю її молекул. Вода є досить реакційноздатною речовиною. Вона вступає в окисно-відновні реакції, може брати участь у реакціях обміну, функціонувати як ліганд у комплексних сполуках. Докладніше подібні реакції води будуть розглянуті при вивченні хімії окремих елементів.

Природна вода містить певну кількість неорганічних та органічних домішок. Неорганічні або мінеральні речовини являють собою солі лужних і лужноземельних металів, а також Феруму. Воду, яка містить значну кількість солей кальцію і магнію, називають *твердою*.

До води, яку використовують у медичній і фармацевтичній практиці, висувають особливі вимоги, пов'язані в першу чергу з її чистотою.

Для приготування рідких лікарських форм використовують *воду очищену* (Aqua purificata).

Вода очищена має бути безбарвною, прозорою, без запаху, смаку. Вона не повинна містити нітратів, нітритів, хлоридів, сульфатів, слідів аміаку та інших домішок, її рН може змінюватися в межах 5,0–7,0. Із методів одержання води очищеної найбільш поширений метод дистиляції (перегонки).

Питну воду, яка містить велику кількість органічних речовин, а також для її знезараження від мікроорганізмів і продуктів їх життєдіяльності, перед дистиляцією обробляють розчином калій перманганату з масовою часткою 1 %:



Активний кисень, який при цьому виділяється, окиснює органічні речовини.

Розділ 16 МЕТАЛИ

Розташування металів у Періодичній системі

Усі прості речовини поділяють на метали і неметали. Якщо провести діагональ від Бору до Астату в довгоперіодній формі таблиці Д.І. Менделєєва, то вона стає межею між металічними і неметалічними елементами. Ліворуч від діагоналі розташовані *s*-, *p*-, *d*- і *f*-метали. У правій верхній частині Періодичної системи, яка заштрихована, знаходяться елементи неметали. Амфотерні елементи, як і передбачається, розташовані біля цієї межі.

Н								(H)	He
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti...Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr...Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La–Lu	Hf...Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac–Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun

Розподіл елементів на метали і неметали базується на суттєвій різниці в характері фізичних і хімічних властивостей речовин, які вони утворюють. Оскільки на ці властивості дуже впливає характер хімічного зв'язку, вивчення металів починають з їх внутрішньої будови.

Внутрішня будова металів

Кристалічна решітка металів складається з позитивно заряджених іонів, між якими рухаються електрони. Усупільнені валентні електрони зв'язують усі атоми кристала в єдине ціле. Такий зв'язок називають *металічним*. Металічний зв'язок неспрямований та ненасичений, внаслідок чого метали мають кристалічну решітку з великими координаційними числами (к. ч. = 8–12), тобто з більш компактною структурою.

Розрізняють три основні типи кристалічних решіток металів (рис. 16.1).

1. *Об'ємноцентрична кубічна* з координаційним числом 8 (Na, K, Rb, Cs, Cr, Mo, W).
2. *Гранецентрична кубічна* з координаційним числом 12 (Ag, Au, Cu, Li, Al, Ni, Pd, Pt).
3. *Гексагональна* з координаційним числом 12 (Zn, Cd, Be, Mg, Ru, Os).

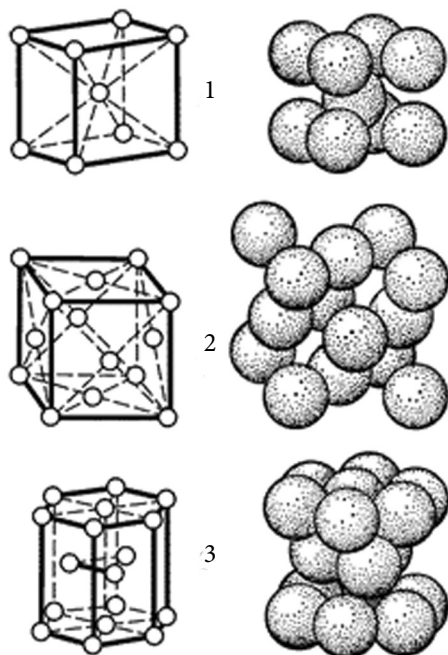


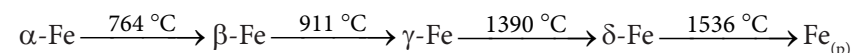
Рис. 16.1. Типи просторових кристалічних решіток металів:

- 1 — об'ємноцентрична кубічна;
- 2 — гранецентрична кубічна;
- 3 — гексагональна решітка щільної структури

Усі метали є полікристалами, тобто агрегатами, які складаються з великої кількості безладно з'єднаних монокристалів. У процесі кристалізації (з переходом металу з рідкого стану до твердого) при зростанні кристалів їх правильна форма порушується. Кристали неправильної форми у полікристалічному агрегаті називаються *зернами* або *кристалітами*. Різниця окремих зерен — у різній просторовій орієнтації кристалічної решітки. При повільному відводі тепла при кристалізації можна одержати метал, який є одним кристалом, так званий *монокристал*. Монокристали великих розмірів (масою у декілька сотень грамів) виготовляють для наукових

досліджень, а також для деяких спеціальних галузей техніки. Властивості монокристалів одного напрямку відрізняються від властивостей другого. Різницю властивостей залежно від напрямку називають *анізотропією*. Усі кристали анізотропні.

Для багатьох металів характерний *поліморфізм*, тобто здатність приймати різні кристалічні форми у твердому стані. Перехід однієї кристалічної форми в іншу відбувається при зміні температури. Поліморфні модифікації металів позначають грецькими літерами. Залізо, наприклад, існує у вигляді чотирьох поліморфних модифікацій (α , β , γ , δ), кожна з яких має свій інтервал термодинамічної стійкості:



Поліморфні модифікації металів відрізняються одна від одної внутрішньою структурою та фізичними властивостями.

α -Залізо та β -залізо мають кубічну об'ємноцентричну решітку, яка зумовлює магнітні властивості: α -залізо — феромагнетик, β -, γ -, δ -залізо — парамагнетики. γ -Залізо має кубічну гранецентричну структуру. У δ -заліза та у α -заліза структури однакові, але параметри решітки різні, що обумовлено тепловим розширенням.

Класифікація металів

Метали поділяють на дві великі групи — чорні і кольорові.

Чорні метали мають темно-сірий колір, велику густину (крім лужноземельних), високу температуру плавлення, значну твердість і в багатьох випадках є поліморфними. У свою чергу їх поділяють:

1. На *залізні метали* — залізо, кобальт, нікель (феромагнетики) і близький до них за властивостями манган. Кобальт, нікель і манган використовують як добавки до сплавів заліза, а також як основи для відповідних сплавів, які мають властивості високолегованих сталей.

2. *Тугоплавкі метали*, температура плавлення яких вища за температуру плавлення заліза (1536 °C) (наприклад, молібден, вольфрам). Їх використовують як добавки до легуваних сталей, а також як основи для відповідних сплавів.

3. *Уранові метали* — актиноїди, використовують у сплавах для атомної енергетики.

4. *Рідкісноземельні метали* — лантан, церій, неодим, празеодим та інші лантановіди, а також схожі на них за властивостями ітрій і скандій. Ці метали мають близькі хімічні, але різні фізичні

властивості. Застосовуються як присадки до сплавів інших елементів.

5. *Лужні та лужноземельні метали* у вільному стані не використовують, за виключенням спеціальних випадків (наприклад, як теплоносії в атомних реакторах).

Кольорові метали найчастіше мають характерне забарвлення: червоне, жовте, біле; значну пластичність, малу твердість, відносно низьку температуру плавлення. Крім цього, у них відсутній поліморфізм.

Кольорові метали поділяють:

1. На *легкі метали* — берилій, магній, алюміній, які мають малу густину.

2. *Благородні метали* — срібло, золото, метали платинової групи (платина, паладій, іридій, осмій, родій та рутеній). До них можна віднести також «напівблагородну» мідь. Усі ці метали стійкі до корозії.

3. *Легкоплавкі метали* — цинк, кадмій, ртуть, олово, свинець, бісмут, калій, стибій та метали з менш вираженими металічними властивостями — галій, германій.

Фізичні властивості металів

Електропровідність

Висока електропровідність металів обумовлена присутністю в кристалах вільних електронів, які спрямовано рухаються в електричному полі. Метали — провідники першого роду, які проводять електричний струм без хімічних змін. Кращими провідниками електрики є срібло (електропровідність при 293 К дорівнює $62 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) та мідь ($58 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), гіршими — свинець ($4,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) та ртуть ($1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$).

З підвищенням температури електропровідність металів зменшується, тому що посилюється безладний тепловий рух позитивних іонів кристалічної решітки, який гальмує напрямлений потік електронів. Наявність домішок у металах також призводить до зменшення електропровідності.

При охолодженні електропровідність зростає і для деяких металів близько абсолютного нуля прагне до нескінченості. Це явище називають *надпровідністю*.

Теплопровідність

Метали мають високу теплопровідність. Передача тепла у кристалічній решітці металів здійснюється за допомогою електронів, які стикаються з іонами, що коливаються. При цьому відбувається енергетичний обмін. Найбільшу теплопровідність мають метали з кращою електропровідністю: срібло ($427 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), мідь ($398 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

Металічний блиск

Більшість металів майже повністю відбиває світло усіх довжин хвиль видимої частини спектра і має білий або сіро-чорний колір. Мідь поглинає зелений, а золото — блакитний колір, тому світлові промені, які відбивають ці метали, мають червоний і жовтий колір.

Відбивна здатність металів викликана розсіюванням електромагнітних хвиль вільними електронами.

Метали з високою електро- і теплопровідністю мають також значну відбивну здатність. Найбільшу відбивну здатність мають золото і срібло.

Магнітні властивості

Залежно від магнітних властивостей метали поділяють на *парамагнітні*, які втягуються в магнітне поле, і *діамагнітні*, які виштовхуються з магнітного поля. Парамагнетизм обумовлений наявністю в атомах неспарених електронів, діамагнетизм — їх відсутністю. Високі парамагнітні властивості мають *d*-елементи, в атомах яких *d*-підрівень частково заповнений електронами. До них належать ванадій, титан, ніобій, молібден та ін. Слабкі парамагнітні властивості мають лужні, лужноземельні метали та алюміній. Метали *p*-сімейства, а також ІВ і ІІВ груп, які мають повністю заповнені *d*-підрівні — діамагнітні.

Залізо, кобальт, нікель і деякі лантаноїди здатні згущати магнітні силові лінії та зберігати стан намагнічування, їх називають *феромагнетиками*.

Температура плавлення та кипіння

За температурою плавлення метали поділяють на *тугоплавкі* (температура плавлення перевищує 1500°C) і *легкоплавкі* (температура плавлення нижча за 1000°C). Найбільш тугоплавким є вольфрам (3390°C), найнижча температура плавлення у ртуті (-39°C).

У розплаві метали зберігають електропровідність і блиск — ознаки металічного зв'язку, у пароподібному стані відбувається

його руйнування. Киплять метали при дуже високих температурах (платина — 4350 °С, мідь — 2877 °С).

У Періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва зі зростанням порядкового номера елемента в періоді температури плавлення і кипіння металів підвищуються. Максимальної величини вони досягають у елементів VIВ і VIIВ груп, які мають найбільшу кількість неспарених електронів (винятком є манган, який має особливу кристалічну решітку).

Густина

Метали, густина яких менша 5 г/см³, називають *легкими*, інші — *важкими*. Найлегший метал — літій (0,5 г/см³), найважчий — осмій (22,5 г/см³).

Густина металу визначається величиною атомної маси, атомного радіуса, а також характером зв'язку між атомами. Зі збільшенням порядкового номера елемента у Періодичній системі Д.І. Менделєєва густина металів зростає. Найбільша вона у металів VI періоду, які розташовані у VIIВ та IB групах (осмій, платина, золото). Вони мають велику атомну масу при відносно невеликих атомних радіусах.

Механічні властивості

Механічні властивості металів, які є полікристалічними системами, залежать від розмірів, форми, розміщення монокристалів, від неоднорідності та дефектів структури, а також від умов кристалізації і методу термічної обробки.

Металічний зв'язок характеризується міцністю і відсутністю напрямленості. Під дією навантаження одна площина кристалічної решітки металу зміщується відносно іншої, але зв'язок між площинами зберігається за рахунок усупільнених електронів. Внаслідок цього метали деформуються без порушення кристалічної решітки. Тому вони мають високу міцність і пластичність.

Міцність — опір металів руйнуванню. Механічно міцні метали деформуються тільки під дією великого навантаження.

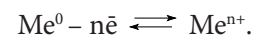
Пластичність — здатність металів зберігати форму після припинення дії деформуючих сил. Пластичність дозволяє витягувати метали у дрід, прокатувати у листи, кувати, пресувати, штампувати. Найбільшу пластичність мають золото, мідь, срібло. Один грам золота можна витягнути у дрід довжиною 2 км. Із золота виготовляють фольгу товщиною $8 \cdot 10^{-5}$ мм. Збільшенню пластичності металів сприяє зменшення в них кількості домішок.

Хімічні властивості металів

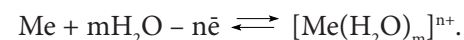
Хімічні властивості металів зумовлені особливостями будови їх атомів: порівняно великими розмірами атомів, значним віддаленням зовнішніх електронів від ядра та слабким зв'язком з ним.

Характерна хімічна властивість усіх металів — їх відновна активність, тобто здатність атомів легко віддавати валентні електрони і перетворюватися у позитивні іони.

Про можливість перетворення газоподібних атомів металу в іони можна зробити висновок за величиною *потенціалу іонізації*. Чим менша ця величина, тим легше відбувається процес віддачі електронів металом:



Якщо іонізація відбувається у водному розчині, то процес переходу твердого або рідкого металу в катіони за стандартних умов (298 К, 101325 Па) визначають величиною *стандартного електродного потенціалу металу* ($E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$)



Метали, які розташовані в порядку зростання стандартних електродних потенціалів, утворюють електрохімічний ряд напруг:

Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd,
Co, Ni, Sn, Pb, H, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Стандартні електродні потенціали літію і цезію відповідно дорівнюють $E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,05$ В, $E^0_{\text{Cs}^+/\text{Cs}} = -2,92$ В. Таким чином, у водному розчині літій окиснюється легше, ніж цезій. У газоподібному стані, навпаки, цезій легше віддає електрон, ніж літій, тому що його потенціал іонізації менший:



Ця уявна суперечність пояснюється з урахуванням енергії гідратації обох іонів. Іон Літію має значно менший радіус (0,068 нм), ніж іон Цезію (0,165 нм), тому процес гідратації іона Літію відбувається інтенсивніше і супроводжується значним виділенням енергії.

Оксиди та гідроксиди металів

Більшість металів, за винятком благородних, безпосередньо взаємодіють з киснем із утворенням оксидів. Хімічні властивості оксидів визначаються залежно від положення металу в Періодичній системі. У головних підгрупах Періодичної системи Д.І. Менделєєва зі зростанням порядкового номера елемента збільшується атомний радіус, посилюється основний характер оксидів і гідроксидів. У побічних підгрупах атомний радіус, як правило, зменшується, що призводить до послаблення основних властивостей оксидів і гідроксидів. У межах періоду посилюються їх кислотні властивості.

У металів, які проявляють у сполуках різні ступені окиснення, з їх збільшенням посилюються кислотні властивості сполук. Наприклад, CrO — основний, Cr₂O₃ — амфотерний, CrO₃ — кислотний оксид.

Хімічний зв'язок між металом і Оксигеном в основних оксидах та гідроксидах іонний, або ковалентний полярний, у кислотних — ковалентний.

Таблиця 16.1

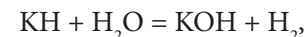
Типи гідроксидів

Ступінь окиснення металу	Емпірична формула	Хімічний характер	Приклади
+1	MeOH	основний	NaOH, KOH, TlOH
+2	Me(OH) ₂	основний або амфотерний	Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , Mn(OH) ₂ , Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₂ , Zn(OH) ₂ , Sn(OH) ₂ , Pb(OH) ₂ , Be(OH) ₂
+3	Me(OH) ₃	основний або амфотерний	Tl(OH) ₃ , Al(OH) ₃ , Cr(OH) ₃ , Au(OH) ₃
+4	Me(OH) ₄ , H ₄ MeO ₄ , H ₂ MeO ₃	основний або амфотерний	Zr(OH) ₄ , U(OH) ₄ , Sn(OH) ₄ ≈ H ₂ SnO ₃ = H ₄ SnO ₄
+5	HMeO ₃	кислотний	HVO ₃
+6	H ₂ MeO ₄	кислотний	H ₂ WO ₄ , H ₂ MoO ₄ , H ₂ CrO ₄ , [H ₂ MnO ₄], [H ₂ FeO ₄]
+7	HMeO ₄	кислотний	HMnO ₄ , HReO ₄

Гібриди металів

Гібридами називають сполуки металів з Гідрогеном. За характером хімічного зв'язку їх поділяють на три групи.

До першої групи належать *солеподібні гібриди* — гібриди лужних і лужноземельних металів з іонним типом зв'язку (NaN, KN, CaH₂, BaH₂). Одержують їх безпосередньою взаємодією металів з воднем при підвищеній температурі. Це білі кристалічні речовини з високими температурами плавлення. Характерною особливістю таких сполук є здатність енергійно взаємодіяти з водою з виділенням водню:



тобто гібрид-іон має відновні властивості. При електролізі розплавів солеподібних гібридів водень виділяється на аноді.

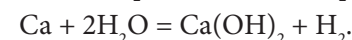
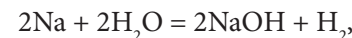
До другої групи належать *гібриди з ковалентним зв'язком* — гібриди алюмінію та металів IVA, VA груп (AlH₃, GeH₄, BiH₃, SnH₄). Це леткі сполуки, їх термічна стійкість у групах Періодичної системи Д.І. Менделєєва зверху донизу зменшується, тому що зростає атомний радіус металу, зменшується його відносна електронегативність, зменшується міцність зв'язку Me — H. Ковалентні гібриди IVA групи важко розчиняються у воді.

Третя група — *гібриди впровадження* (гібриди з переважно металічним характером зв'язку), їх утворюють *d*-елементи IVB, VB, VIIB груп. За своїми властивостями та зовнішнім виглядом вони нагадують метали, мають високу електро- та теплопровідність.

Взаємодія металів з водою

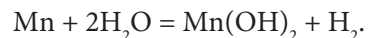
Метали розчиняються у воді, витискуючи водень, якщо електродний потенціал металу більш від'ємний, ніж електродний потенціал водневого електрода при pH = 7,2. Нерозчинність цілого ряду електронегативних металів, наприклад, алюмінію ($E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,67 \text{ В}$), хрому ($E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,74 \text{ В}$) у воді зумовлена утворенням на їх поверхні щільної плівки оксидів.

При кімнатній температурі у воді розчиняються лужні та лужноземельні метали:

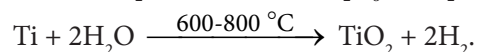
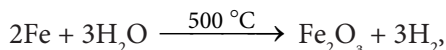


Магній ($E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ В}$) практично не взаємодіє з холодною водою, але повільно витискує водень з води при кип'ятінні. Аналогічно поведуть себе лантаніди та уран.

Манган ($E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18 \text{ В}$) у компактному стані не взаємодіє з водою, але у порошкоподібному стані розкладає її:



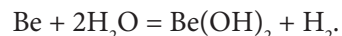
При високій температурі цілий ряд металів (Fe, Ti, Zr, Hf та інші) реагують з парою води. При цьому виділяється водень і утворюються оксиди металів:



Взаємодія металів з лугами

При взаємодії металів з лугами окисником є вода, а внаслідок реакції утворюються гідроксиди, які розчиняються у надлишку лугу. В лугах розчиняються метали, які мають від'ємний електродний потенціал і утворюють амфотерні гідроксиди. До таких металів належать берилій, цинк, алюміній, індій, галій, олово, свинець. Процес їх розчинення у лугах відбувається у дві стадії:

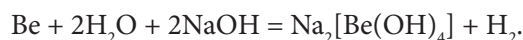
1. Метал, який не має окисної плівки, взаємодіє з водою з утворенням гідроксиду:



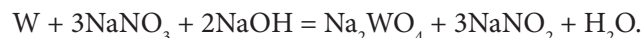
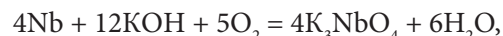
2. Утворений гідроксид взаємодіє з лугом:



Сумарне рівняння реакції:



Цілий ряд металів, які мають високу хімічну стійкість, розчиняються в розплавлених лугах у присутності окисників (Nb, Ta, Mo, W, платинові метали). Внаслідок цих реакцій, як правило, утворюються солі, в яких метали виявляють вищі ступені окиснення:



Взаємодія металів з кислотами

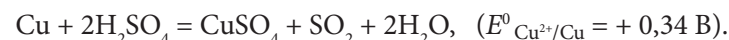
При взаємодії металів з кислотами, аніони яких не виявляють окисних властивостей, окисником є катіон Гідрогену кислоти. До таких кислот належать усі безоксигеномісні кислоти, а також розведена сульфатна кислота. Метали, які мають від'ємний електродний потенціал, витісняють при цьому водень:



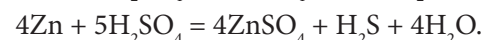
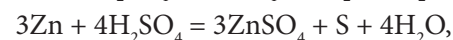
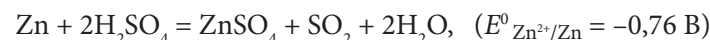
Якщо утворена внаслідок взаємодії сіль нерозчинна у воді, то на поверхні металу утворюється захисна плівка і реакція припиняється. Наприклад, свинець ($E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ В}$) практично нерозчинний у хлоридній і розведений сульфатній кислотах внаслідок утворення малорозчинних солей PbCl_2 і PbSO_4 .

При взаємодії металів з кислотами-окисниками ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$, HNO_3 , HMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SeO_4) водень не виділяється. Продукти відновлення кислоти залежать від її концентрації та величини електродного потенціалу металу.

Концентрована сульфатна кислота при взаємодії з малоактивними металами відновлюється до сульфур(IV) оксиду:



При її взаємодії з більш активними металами можливе відновлення сульфат-іона до різних продуктів:

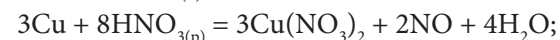
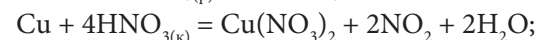


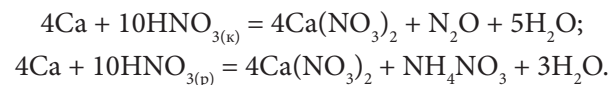
Таблиця 16.2

Взаємодія нітратної кислоти з металами

Концентрація кислоти	Метали	Продукти відновлення кислоти
$\text{HNO}_{3(\text{к})}$	важкі метали	NO_2
$\text{HNO}_{3(\text{к})}$	Fe, Cr, Al, Au, Pt, Ir, Ta	не взаємодіє
$\text{HNO}_{3(\text{к})}$	лужні, лужноземельні	N_2O
$\text{HNO}_{3(\text{р})}$	лужні, лужноземельні, Sn, Fe, Al	$\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$
$\text{HNO}_{3(\text{р})}$	важкі метали	NO

Відновлення нітрат-іона відбувається тим сильніше, чим більше розведена нітратна кислота та активніший метал:





Одержання металів із руди

Метали, які знаходяться в природі у вільному стані, називають *самородними*. Це малоактивні метали, які розташовані в електрохімічному ряді напруг після водню, наприклад, золото та платина. Самородні метали також необхідно добувати, тобто відділяти їх від пустої породи.

Активні метали знаходяться у природі тільки у вигляді сполук і одержують їх шляхом хімічної переробки руди. Легкі метали, як правило, знаходяться у вигляді хлоридів, сульфатів, карбонатів, фосфатів. Руди важких металів — це їх оксиди, сульфідів, карбонати.

Найбільш поширені *руди-оксиди*: *магнітний залізняк (магнетит)* Fe_3O_4 , *червоний залізняк (гематит)* Fe_2O_3 , *бурий залізняк (лімоніт)* $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *червона мідна руда (куприт)* Cu_2O , *олов'яний камінь (каситерит)* SnO_2 , *піролюзит* MnO_2 , *боксит* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Найважливіші *руди-сульфідів*: *залізний або сірчаний колчедан (пірит)* FeS_2 , *мідний блиск* Cu_2S , *свинцевий блиск* PbS , *цинкова обманка* ZnS , *срібний блиск* Ag_2S , *кіновар* HgS .

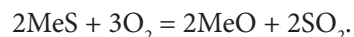
До *руд-карбонатів* належать: *кальцит* CaCO_3 , *магнезит* MgCO_3 , *залізний шпат* FeCO_3 , *цинковий шпат* ZnCO_3 , *малахіт* $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Процес відновлення металів із руди при високій температурі за допомогою відновників називається *пірометалургією*. Чим активніший метал, тим сильніший відновник необхідно використати для його виділення. Вибір відновника визначають можливістю перебігу окисно-відновної реакції ($E_{\text{рс}} > 0$). Залежно від відновника пірометалургія поділяється на декілька видів.

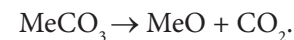
Карботермія — відновлення оксидів металів коксом. За допомогою цього методу одержують більшість металів *d*-електронного сімейства (Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Ni), а також Pb і Zn:



Якщо руди містять сульфідів металів (ZnS, PbS), то їх попередньо піддають окисному випалюванню:

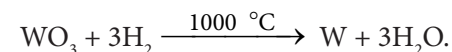


Карбонати розкладаються при нагріванні на оксид металу і карбон діоксид:



Незважаючи на те, що вуглець (у вигляді коксу) може бути потенційним відновником оксидів майже усіх металів, існують причини, які перешкоджають його широкому використанню. Наприклад, висока вартість нагрівання, необхідного для перебігу реакцій, складність пригнічення побічних реакцій та інші.

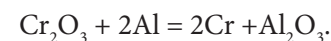
Відновлення воднем. Водень є порівняно м'яким відновником. За його допомогою одержують такі метали, як Mo, W, Re і т. п.



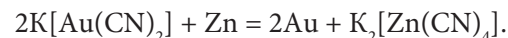
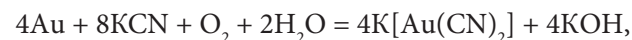
При цьому метали найчастіше утворюються у дрібнодисперсному стані та мають високу реакційну здатність. Залізо і нікель, одержані таким чином, використовують як каталізatori.

Металотермія — витіснення більш активними металами (Al, Mg) менш активних з їх сполук (оксидів, галогенідів, сульфідів).

Для одержання таких металів, як хром, манган, залізо, ванадій, широко використовують алюміній. Процес відновлення оксидів цих металів алюмінієм, який супроводжується виділенням великої кількості тепла, називають *алюмотермією*:



Гідрометалургія — вилучення металів із руд і концентратів за допомогою хімічних реагентів з подальшим виділенням металів з розчинів. Наприклад, одержання золота або срібла ціанідним способом:



Руди, які містять мідь, обробляють розчином сульфатної кислоти та одержують розчинний у воді купрум(II) сульфат. Мідь у вільному стані виділяють із розчину електролізом.

Електрометалургія — катодне відновлення металів при електролізі розчинів і розплавів їх солей. Найбільш активні метали ІА та ІІА груп одержують електролізом розплавів солей або гідроксидів. Малоактивні метали — електролізом водних розчинів солей.

Вибір режиму електролізу здійснюється на основі значень електродних потенціалів відповідних реакцій.

Металічні сплави

Сплави — системи, які складаються з двох чи більшої кількості металів або металів і неметалів. Сплави мають різноманітні властивості, тому в техніці їх використовують частіше, ніж чисті метали.

Сплави зберігають високу електропровідність, теплопровідність та інші металічні властивості. Однак їх властивості відрізняються від властивостей окремих металів. Слід мати на увазі, що температури плавлення сплавів нижчі за температури плавлення вихідних компонентів. Наприклад, сплав Вуда (Bi — Pb — Zn — Cd) плавиться при 75 °C, а температура плавлення найбільш легкоплавкого компонента — олова 232 °C.

Як правило, сплави твердіші за вихідні метали. Наприклад, твердість латуні (Cu — Zn) складає 150 умовних одиниць, а вихідних компонентів — міді та цинку — відповідно 40 і 50.

Питомий електричний опір сплавів зазвичай вищий, ніж у вихідних чистих металів. Наприклад, у ніхрому (Ni — Cr) опір $1,1 \cdot 10^{-4}$, у хрому — $1,5 \cdot 10^{-5}$, у нікелю — $7 \cdot 10^{-6}$ Ом · см.

Легуючі добавки нікелю, хрому, мангану, молібдену, ванадію та інших металів дозволяють одержувати неіржавіючі кислотостійкі сталі, які використовують для виготовлення хімічної апаратури. Сплави одержують різними способами: сплавленням, електролізом розчинів і розплавів, спіканням металевих порошків, конденсацією пари металів та іншими.

Властивості сплавів визначаються їх складом, природою хімічної взаємодії між компонентами, температурою кристалізації.

Матеріали обладнання хіміко-фармацевтичної промисловості

Обладнання хіміко-фармацевтичних виробництв експлуатуються в жорстких умовах: високі температури та тиск, механічні навантаження та агресивне середовище. Металічні матеріали, з яких виготовляють технологічну апаратуру, повинні задовольняти комплексу вимог, у першу чергу мати високу корозійну стійкість.

Чорні метали

Основними промисловими металами є чавун і сталь, які є сплавами заліза з вуглецем. У чавунах міститься 2,14–6,67 % вуглецю, у сталях — 0,08–2,14 %.

Для виготовлення хімічної апаратури використовують леговані чавуни. Для роботи у лужних середовищах застосовують чавуни,

які містять до 20 % нікелю та 5–6 % міді. Високохромисті чавуни (28–30 % хрому) стійкі до дії нітратної, фосфатної, ацетатної кислот, хлоровмісних сполук. Крім того, вони мають високу зносостійкість (до 1100 °C).

Сталі поділяють на низьколеговані (сумарний вміст легуючих компонентів ≤ 3 %), середньолеговані (3–10 %), високолеговані (> 10 %). Легуючі елементи впливають на механічні та фізико-хімічні властивості сталі.

Хром підвищує міцність, твердість і зносостійкість сталі. Параметри кристалічної решітки хрому аналогічні параметрам α -заліза, тому вони розчиняються один в одному у необмежених кількостях.

Нікель зміцнює сталь і водночас надає їй високу пластичність і в'язкість. Параметри кристалічної решітки нікелю аналогічні параметрам γ -заліза.

Молібден підвищує міцність і твердість сталі, надає їй жаростійкості, але знижує пластичність і в'язкість.

Вольфрам підвищує міцність і твердість сталі, сприяє утворенню дрібнозернистої структури.

Ванадій підвищує твердість та пружність сталі.

Манган поліпшує механічні характеристики.

Кремній підвищує міцність і пружність сталі без погіршення її в'язкості.

Алюміній підвищує твердість сталі.

Титан сприяє утворенню дрібнозернистої структури, тим самим поліпшує механічні та технологічні властивості сталі.

Кольорові метали

Мідь має високу електро- і теплопровідність, корозійну стійкість, а також добрі механічні та технологічні властивості. При низьких температурах міцність міді зростає, тому з неї виготовляють апарати глибокого охолодження. Високі технологічні характеристики мають сплави міді з цинком (латуні) і оловом (бронзи).

Титан та його сплави мають малу густину та високу міцність, корозійну стійкість, значну теплостійкість і парамагнітні властивості, тому вони є перспективними конструкційними матеріалами для хіміко-фармацевтичної промисловості. З цих матеріалів виготовляють фільтри, автоклави, ємкості, базові деталі компресорів і насосів, теплообмінники, які працюють в агресивних середовищах, трубопроводи, які призначені для перекачування агресивних рідин або газів.

Тугоплавкі метали (хром, молібден, вольфрам, ніобій, тантал) використовують як конструкційні матеріали тільки за умов високого ступеня їх очистки від домішок, які підвищують крихкість. З ніобію, танталу та їх сплавів виготовляють теплообмінники, мішалки, нагрівачі, реактори, адсорбери, вентилі, трубопроводи, фільтри.

Використання металічних матеріалів у медицині

Чорні метали. Із чавуну виготовляють базові деталі медичного обладнання: основи медичних столів і крісел, хрестовини стояків різних приладів і апаратів. Зі сталі — більшість медичних інструментів і деталі медичної апаратури.

Міцність сталі визначається вмістом Карбону. Сталі (до 0,5 % Карбону) використовують для менш відповідальних виробів, а більш міцні — інструментальні ($\leq 0,7$ % Карбону) — для виготовлення хірургічних інструментів.

Більшість медичних інструментів виготовляють з легованих неіржавіючих сталей. Сталь 9X18 (0,9 % Карбону і 18 % Хрому) використовують для виготовлення ріжучих інструментів у нейрохірургії та офтальмології; сталь EI-515 (1 % Карбону, 13 % Хрому, 1,6 % Молібдену) — для скальпелів; сталь ХВЧ (4 % Вольфраму) — для зубних борів. Ці сталі — загартовані, твердість інструментів забезпечується за рахунок карбідів феруму, хрому і вольфраму, які утворюються при термообробці.

Кольорові метали. Найбільш поширеними у виготовленні медичних інструментів і обладнання є сплави міді, алюмінію, магнію, нікелю, хрому.

Мідь марки МІ (99,9 % міді) має високу пластичність, її використовують для виготовлення гнучких медичних інструментів (гнучкі зонди, ложки). Сплави міді з цинком — латуні — для стерилізаторів, катетерів, зондів, ватотримачів. Із нейзильберу (сплав міді з цинком, нікелем, кобальтом) виготовляють інструменти, які повинні мати високу корозійну стійкість (трахеотомічні трубки, канюлі, очні ложки та ін.).

Для виготовлення деталей складної форми, але невеликої маси використовують сплав алюмінію з кремнієм — силумін, який добре лється і має малу густину.

Тантал з домішкою ніобію широко використовують як шовний матеріал у вигляді скоб для зшиваючих апаратів. Цей сплав є нейтральним для тканин організму людини.

Широке використання у медицині знаходять титан і його сплави завдяки їх високій корозійній стійкості у біологічних середовищах. Вони відрізняються високою міцністю, використовуються для виготовлення інструментів, призначених для з'єднання кісток.

Розділ 17 ЕЛЕМЕНТИ ІА ГРУПИ

Загальна характеристика елементів ІА групи

До ІА групи Періодичної системи належать *s*-елементи: Літій Li, Натрій Na, Калій K, Рубідій Rb, Цезій Cs і Францій Fr, які називають *лужними металами*.

Атоми *s*-елементів ІА групи на останньому енергетичному рівні містять один валентний ns^1 електрон, мають найбільші атомні радіуси у періоді, тому характеризуються найменшими значеннями енергії іонізації. У лужних металів найсильніше виражені металічні властивості. Їх атоми легко віддають валентний електрон, виявляють ступінь окиснення +1. У підгрупі зверху донизу атомний радіус збільшується, енергія іонізації зменшується, що обумовлює збільшення металічних властивостей елементів, а також основних властивостей їх оксидів та гідроксидів. Деякі властивості елементів ІА групи наведені у таблиці 17.1.

Таблиця 17.1

Властивості елементів ІА групи

	Li	Na	K	Rb	Cs
Атомна маса	6,94	22,99	39,1	85,47	132,9
Валентні електрони	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Металічний радіус, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,267
Радіус іона E^+ , нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, еВ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
Густина, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,52	1,89
Температура плавлення, °С	180,0	97,8	63,5	38,7	28,5
Температура кипіння, °С	1340,0	882,5	758,5	696,0	706,0
Стандартний електродний потенціал $E^0_{Me^{+}/Me}$	-3,045	-2,714	-2,924	-2,925	-2,923

Літій відрізняється від інших елементів ІА групи малими розмірами і найменшою, порівняно з ними, активністю. У цьому відношенні він нагадує розміщений по діагоналі від Li елемент ІІА групи — Магній. Великий показник енергії гідратації катіонів

Літію пояснює більш від'ємну величину ($-3,045$ В) стандартного електродного потенціалу літію, порівняно з натрієм.

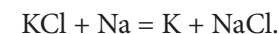
Поширення у природі

У вільному стані лужні метали не зустрічаються. Значна кількість солей Натрію й Калію розчинена у морській воді. Існує багато мінералів, які містять Натрій і Калій у вигляді солей: хлоридів, сульфатів, нітратів, карбонатів. Натрій і Калій — найбільш поширені у природі елементи, вміст кожного з них складає приблизно 2,5 %.

Літій знаходиться в основному у вигляді алюмосилікатів і алюмофосфатів ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, $LiAlPO_4F$). Рубідій і Цезій є супутниками калієвих мінералів. Вміст у земній корі Rb — $1,5 \cdot 10^{-2}$ %; Cs — $3,7 \cdot 10^{-4}$ %.

Одержання

Літій і натрій одержують електролізом розплавів солей або легкоплавких сумішей типу $CaCl_2 + NaCl$. Калій, рубідій і цезій важко одержати електролізом, оскільки вони мають низькі температури плавлення і легко випаровуються. Ці метали одержують обробкою розплавлених хлоридів парою натрію:

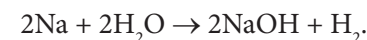


Очищають лужні метали методом перегонки.

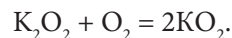
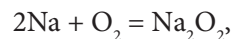
Фізичні та хімічні властивості

Усі лужні метали дуже м'які, мають низькі температури плавлення. Літій, натрій, калій і рубідій мають сріблястий колір, цезій — золотисто-жовтий. У зв'язку з тим, що лужні метали на повітрі легко окиснюються, їх зберігають у склянках під шаром гасу. Скляні банки, у свою чергу, поміщають у металічну тару. Простір між ними заповнюють азбестом.

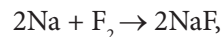
При окисненні лужних металів киснем повітря при звичайній температурі літій, натрій, калій вкриваються плівкою оксидів, пероксидів та карбонатів, а цезій — плівкою пероксиду. З водою натрій реагує бурхливо, рубідій і цезій — з вибухом:



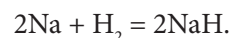
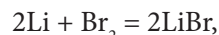
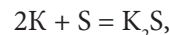
В атмосфері кисню лужні метали згоряють. При цьому літій утворює оксид, натрій — пероксид, а інші метали — надпероксиди EO_2 , наприклад:



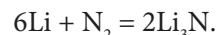
За звичайних умов лужні метали горять в атмосфері фтору і хлору:



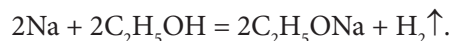
а при незначному нагріванні взаємодіють з сіркою, бромом, воднем та іншими неметалами, утворюючи відповідні сульфідів, бромідів, гідриди:



Літій реагує з азотом на холоді, інші лужні метали при дії на азот електричного розряду:

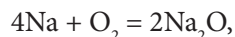


Слід пам'ятати, що працювати з лужними металами необхідно з великою обережністю, оскільки вони легко спалахують, бурхливо реагують з водою та іншими речовинами. Тому метал виймають зі склянки з гасом пінцетом, висушують фільтрувальним папером і відрізають необхідну кількість металу. Залишки лужних металів знищують в етиловому спирті:



Сполуки лужних металів

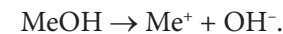
Оксиди натрію, калію, рубідію та цезію можна одержати при недостатці кисню або взаємодією металів з пероксидами:



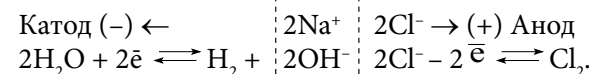
Оксиди літію і натрію безбарвні, оксиди калію та рубідію — жовті, оксид цезію — оранжевий. Ці оксиди інтенсивно взаємодіють з водою з утворенням відповідних гідроксидів, наприклад:



Гідроксиди лужних металів MeOH — безбарвні, легкоплавкі, дуже гігроскопічні кристалічні речовини, розчинні у воді та спиртах. У водних розчинах дисоціюють майже повністю, тому належать до найсильніших основ (лугів):

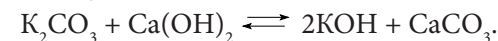
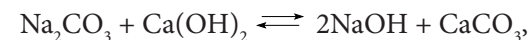


Гідроксиди одержують електролізом водних розчинів хлоридів лужних металів. Схематично процес електролізу NaCl має такий вигляд:



Іони Натрію рухаються до катода, а хлорид-іони — до анода. Натрій — дуже активний метал, потенціал виділення у нього значно менший, ніж у водню, тому його не можна виділити з водного розчину у вигляді металу. На катоді виділяється водень, у прикатодному просторі утворюється натрій гідроксид. Розчин NaOH упарюють і одержують твердий луг. Побічними продуктами виробництва є водень і хлор.

Крім наведеного методу, гідроксиди натрію та калію можна одержати вапняним способом — взаємодією розчину соди або поташу з гашеним вапном:

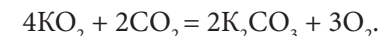


Оброблена сода стає їдкою, тому гідроксид натрію, який одержують таким способом, називають *каустичною содою* (каустичний в перекладі з грецької означає «їдкий»). Технічні назви NaOH і KOH — *їдкий натр* та *їдке калі*.

Використання лужних металів та їх сполук

Серед лужних металів найбільше використовують натрій. Його застосовують для одержання натрій пероксиду, в органічних синтезах, у металотермії для витіснення таких металів, як титан, тантал і цирконій із їх хлоридів, як теплоносії у ядерних реакторах, як осушувач деяких органічних розчинників (бензол, діоксан).

Із калію одержують KO_2 , який застосовують як джерело кисню для дихання в автономних системах (підводні човни, батискафи, космічні кораблі):



Рубідій і цезій використовують для виготовлення фотоелементів. Велике промислове значення має натрій карбонат. Його використовують у багатьох галузях промисловості: хімічній, миловарній, паперовій, текстильній, харчовій та ін. Натрій карбонат

виробляють у вигляді Na_2CO_3 (кальцинована сода), у вигляді кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кристалічна сода) чи у вигляді гідрогенкарбонату NaHCO_3 (питна сода).

Біологічна роль лужних металів

Літій належить до біогенних елементів. Він входить до складу крові, тканин і органів людини. Найбільша кількість Літію концентрується у м'язах. Солі літію беруть участь у водно-електролітному обміні у мозку.

Іони K^+ і Na^+ є одним із основних компонентів рідких середовищ організму. Концентрації неорганічних іонів усередині та на поверхні клітини перебувають у динамічній рівновазі. Клітини контактують з рідиною, яка постачає їм усе необхідне. Від оточуючого середовища клітина відокремлена мембраною, крізь яку в одному напрямку проходять поживні речовини, в іншому — продукти життєдіяльності клітини. Мембрани клітин проникні для іонів K^+ , внаслідок чого внутрішньоклітинна концентрація K^+ значно вища, ніж іонів Na^+ . У плазмі крові концентрація іонів Натрію перевищує вміст іонів Калію.

Розподіл концентрації катіонів K^+ і Na^+ має важливе фізіологічне значення. Різниця їх концентрацій призводить до виникнення різниці потенціалів з обох боків клітинної мембрани. Завдяки існуванню цього потенціалу нервові волокна здатні передавати імпульси, а м'язи — скорочуватися. Катіони K^+ і Na^+ відіграють важливу роль у підтриманні осмотичного тиску в клітині.

Порушення співвідношення вмісту K^+ і Na^+ у клітинах організму призводить до різних захворювань. Серцеві м'язи реагують на підвищений вміст Калію зменшенням процесів збудження і провідності. Добова потреба організму людини в Натрії 4–7 г. Доросла людина на добу споживає Калію в середньому 2–3 мг на 1 кг маси. Більшу частину Калію, необхідного для організму, людина одержує з рослинною їжею.

Калій — один із важливих елементів для життєдіяльності рослин. Він бере участь у процесі фотосинтезу, недостача його у ґрунті призводить до зниження крохмалю у зерні та відмирання листя рослин. При недостачі Калію у ґрунті для одержання високих врожаїв вносять калійні добрива (KCl , KNO_3 , KPO_3).

Лікарські засоби

Літій карбонат — Li_2CO_3 . Використовують для профілактики і лікування деяких нервово-психічних розладів.

Натрій хлорид — NaCl . Водний розчин натрій хлориду з масовою часткою 0,9 % називають *ізотонічним розчином*. Використовують при значній втраті рідини в організмі внаслідок блювоти, поносу, шоку, опіків, до і після операцій для підтримання об'єму плазми крові. Розчини більшої концентрації (5 % і 10 %) називають *гіпертонічними* і використовують зовнішньо для вилучення гнійних ексудатів із ран.

Натрій гідрокарбонат — NaHCO_3 . Використовують при підвищенні кислотності шлункового соку, як відхаркувальний засіб у мікстурах, для полоскань при нежиті, кон'юнктивітах, стоматитах.

Інші препарати, які містять катіон Натрію (NaI , NaBr , Na_2HAsO_4 , NaNO_2 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2SO_3), буде розглянуто у відповідних розділах підручника.

Розділ 18 ЕЛЕМЕНТИ ІІА ГРУПИ

Загальна характеристика елементів ІІА групи

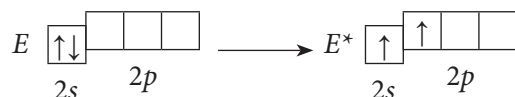
ІІА групу Періодичної системи очолюють типові *s*-елементи Берилій Be і Магній Mg. Їх електронні аналоги — Кальцій Ca, Стронцій Sr, Барій Ba — об'єднують під загальною назвою *лужноземельні елементи*. Ця назва пов'язана із прийнятим ще за часів алхіміків звичаєм називати усі малорозчинні у воді сполуки «землями». Оскільки землі CaO, SrO і BaO при змочуванні водою утворювали лужне середовище, ці оксиди стали називати лужними землями, а елементи — лужноземельними. Найважчий елемент ІІА групи Радій Ra не має стабільних ізотопів, тому його відносять до радіоактивних елементів. Деякі властивості елементів ІІА групи наведені у таблиці 18.1.

Таблиця 18.1

Властивості елементів ІІА групи

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Атомна маса	9,01	24,31	40,08	87,62	137,34	[226]
Валентні електрони	2s ²	3s ²	4s ²	5s ²	6s ²	7s ²
Металічний радіус атома, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Радіус іона E ²⁺ , нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138	0,144
Енергія іонізації E ⁰ → E ⁺ , eВ E ⁺ → E ²⁺ , eВ	9,32 18,21	7,65 15,03	6,11 11,87	5,69 11,03	5,21 10,00	5,28 10,15
Відносна електронегативність	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89	–
Температура плавлення, °С	1284	651	851	757	710	700
Стандартний електродний потенціал E ⁰ → E ²⁺ + 2ē, В	–1,85	–2,36	–2,87	–2,89	–2,91	–2,92

У атомів елементів ІІА групи на зовнішньому енергетичному рівні міститься два спарених *s*-електрони. У незбудженому стані атоми



виявляють нульову валентність. Для утворення двох ковалентних зв'язків необхідно перевести атом у збуджений стан. Тому молекули EX₂ є лінійними, оскільки атомні орбіталі елементів знаходяться у стані *sp*-гібридизації. При цьому елементи виявляють ступінь окиснення +2.

У ряді *s*-елементів ІІ групи Періодичної системи закономірно змінюються основні характеристики: зростають атомні та іонні радіуси, величини енергії іонізації зменшуються, металічні властивості елементів та основні властивості оксидів і гідроксидів збільшуються.

Поширення у природі та спосіб одержання

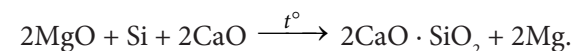
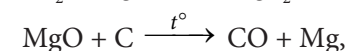
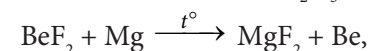
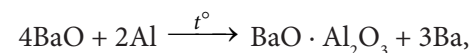
Елементи ІІА групи хімічно активні, тому знаходяться у природі лише у вигляді сполук.

Берилій знаходиться у вигляді мінералу *берилу*. Берил — берилій алюмосилікат 3BeO · Al₂O₃ · 6SiO₂ (або, що те саме, Be₃Al₂(SiO₃)₆), має колір, який залежить від домішок. Монокристали берилу, що містять хром, відомі як коштовне каміння — смарагди, які містять домішку Fe(III) — блакитно-зелені аквамарини.

Магній найчастіше трапляється у вигляді осадових порід — *магнезиту* MgCO₃ і *доломіту* MgCO₃ · CaCO₃. Кальцій у земній корі знаходиться у вигляді силікатів CaO · SiO₂, а також таких гірських порід, як крейда, мармур, вапняк, яким відповідає загальна формула CaCO₃.

Найбільш відомі мінерали стронцію і барію є сульфатами: SrSO₄ — *целестин* і BaSO₄ — *барит*.

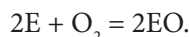
Найважливіший спосіб одержання металів ІІА групи — електrolіз розплаву їх хлоридів у суміші з NaCl (Be), KCl (Mg, Ca) і CaF₂ (Ca). Використовують також відновлення оксидів і фторидів металів алюмінієм, магнієм, вуглецем і кремнієм:



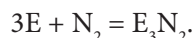
Фізичні та хімічні властивості

У вільному стані елементи ІІА групи — сріблясто-білі, легкі метали; вони значно твердіші за лужні. На повітрі Ca, Sr і Ba швидко вкриваються плівкою оксидів і карбонатів, а при тривалому зберіганні руйнуються. Зберігають лужноземельні метали під шаром газу.

Метали ІІА групи — сильні відновники. Вони досить легко реагують з більшістю неметалів. При нагріванні усі лужноземельні метали згоряють на повітрі з утворенням оксидів:



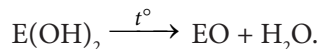
Метали цієї групи з азотом взаємодіють при нагріванні, утворюючи нітриди:



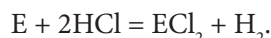
З водою берилій практично не взаємодіє, магній повільно розчиняється у киплячій воді, а інші метали інтенсивно розкладають воду:



Гідроксиди елементів ІІА групи $E(OH)_2$ — слабші основи, ніж гідроксиди лужних металів. Основні властивості гідроксидів збільшуються від $Be(OH)_2$ до $Ba(OH)_2$. Вони термічно менш стійкі, ніж гідроксиди лужних металів, і втрачають воду до того, як почнеться плавлення:



Із кислот неокисників лужноземельні метали витісняють водень:



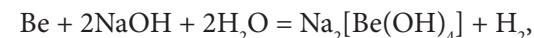
Розведена нітратна кислота відновлюється активними металами ІІА групи в основному до амоній нітрату:



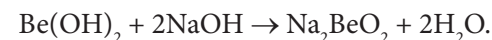
Особливі властивості Берилію та його сполук

Берилій помітно відрізняється від інших елементів ІІА групи високою енергією іонізації. Він здатний віддавати електрони, але в жодній кристалічній решітці не існує у вигляді двозарядного іона, навіть у BeF_2 , хоча ступінь окиснення Берилію у сполуках +2. Для нього характерні ковалентні зв'язки у сполуках і комплекси як катіонного, так і аніонного типу, в яких координаційне число Берилію дорівнює 4.

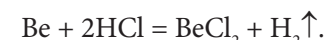
Хімія Берилію схожа з хімією Алюмінію (діагональна схожість у Періодичній системі). Подібно до алюмінію, він реагує з кислотами і лугами, тобто має типові амфотерні властивості. Металічний берилій, його оксид та гідроксид розчиняються у сильних основах з утворенням тетрагідроксоберилат(ІІ)-іона:



При сплавленні з лугами утворюються берилати лужних металів:



Берилій легко розчиняється в кислотах:



Концентрована нітратна кислота (при звичайній температурі) пасивує берилій, як і алюміній.

Використання берилію

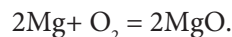
Металічний берилій має підвищену проникність для рентгенівських променів, його використовують для виготовлення вікон рентгенівських трубок. Берилієві бронзи (до 2,5 % Be) мають високу пружність, але внаслідок дефіциту берилію їх застосовують у виключних випадках. В атомних реакторах берилій використовують як уповільнювач і відбивач нейтронів. Головною перешкодою для використання берилію та його сполук є їх токсичність. Особливо небезпечна пара берилію та його оксиду, її вдихання викликає біль у легенях і серці, при великих дозах настає бериліоз — загальне отруєння організму. При контакті зі шкірою розчинні сполуки берилію викликають дерматити. Тому при роботі з металічним берилієм і його сполуками необхідно дотримуватися відповідних застережень.

Магній

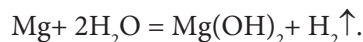
Електронна конфігурація Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. У збудженому стані атом Магнію має два неспарених електрони. Тому, віддаючи ці електрони більш електронегативному атому, Магній утворює сполуки у ступені окиснення +2. Іон Магнію Mg^{2+} має значну поляризуючу дію і здатний до утворення як іонних, так і ковалентних полярних зв'язків, а за рахунок вільної 3d-орбіталі — ще й координаційних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом (к. ч. = 6).

Як комплексоутворювач Магній входить до складу чотирьохпирольного кільця порфірину і утворює систему хлорофілу.

Магній — сріблясто-білий метал, відносно стійкий у сухому повітрі внаслідок утворення на його поверхні захисної плівки MgO. При підпалюванні згоряє сліпучим полум'ям, утворюючи MgO і невелику кількість Mg_3N_2 :

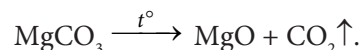


Магній хімічно активний, але з холодною водою взаємодіє дуже повільно. Киплячу воду розкладає з виділенням водню:



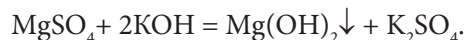
Легко розчиняється у кислотах неокисниках, крім HF і H_3PO_4 , які утворюють на поверхні магнію малорозчинні солі MgF_2 і $Mg_3(PO_4)_2$. Розчини сильних лугів практично не діють на магній.

Магній оксид (палена магнезія) — білий тугоплавкий порошок. Одержують його прожарюванням магній карбонату (магнезиту):



MgO на відміну від BeO не розчиняється в лугах, що підтверджує його основні властивості. При зберіганні на повітрі магній поступово перетворюється на суміш: $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ і $(MgOH)_2CO_3$.

Магній гідроксид $Mg(OH)_2$ одержують із розчинних солей магнію дією розчинів лугів:



Магній гідроксид погано розчиняється у воді ($DP_{Mg(OH)_2} = 6 \cdot 10^{-10}$), є основою середньої сили ($K_d Mg(OH)_2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$), не розчиняється в лугах. З кислотами утворює солі, катіонами яких є $[Mg(OH)_2]^{2+}$.

Магній сульфат кристалізується у вигляді гептагідрату — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Його можна представити як комплексну сіль — $[Mg(OH)_2]SO_4 \cdot H_2O$. Це біла кристалічна речовина, добре розчинна у воді.

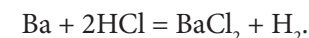
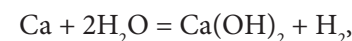
Лужноземельні метали

Елементи підгрупи Кальцію — Кальцій, Стронцій та Барій — схожі між собою. На зовнішньому енергетичному рівні усі вони містять два електрони. Відносна електронегативність і стандартні електродні потенціали цих елементів практично однакові. Від Ca до Ba незначно зростає хімічна активність елементів. Як і лужні

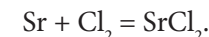
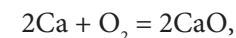
метали, лужноземельні утворюють солеподібні гідриди, їх гідроксиди є сильними основами. Катіони лужноземельних металів є слабкими комплексоутворювачами. У своїх сполуках Ca, Sr і Ba виявляють ступінь окиснення +2, характер зв'язку в їх сполуках іонний.

Фізичні та хімічні властивості

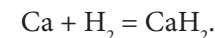
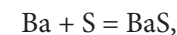
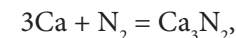
Кальцій, стронцій і барій — білі блискучі метали, які окиснюються на повітрі. Усі вони активніші за берилій і магній, з води і розчинів кислот неокисників витискують водень. Активність взаємодії у ряді Ca–Sr–Ba помітно зростає:



Метали підгрупи Кальцію за звичайних умов взаємодіють з киснем і галогенами:



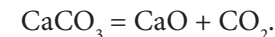
З менш активними неметалами (азот, халькогени, водень) вони реагують при незначному нагріванні:



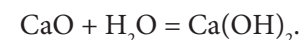
Сполуки лужноземельних елементів

Неорганічні сполуки Кальцію, Стронцію і Барію — кристалічні речовини з високою температурою плавлення, їх оксиди в техніці одержують термічним розкладом відповідних природних карбонатів.

Кальцій оксид CaO (негашене вапно) одержують випалюванням вапняку:



Кальцій оксид — біла тугоплавка речовина, яка має всі властивості основних оксидів і енергійно реагує з водою:

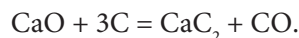


Ця реакція має назву «гасіння вапна негашеного».

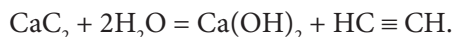
Кальцій гідроксид $Ca(OH)_2$ (гашене вапно) — сильна основа, помітно розчинна у воді ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л). У ряді Ca–Sr–Ba основний

характер гідроксидів збільшується. Гашене і негашене вапно використовують у будівництві. Якщо при гасінні вапна воду замінити на розчин NaOH, то одержують так зване *натронне вапно*. Тверде подрібнене натронне вапно (суміш $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і NaOH), а також розчин барій гідроксиду (баритова вода) широко використовують у хімічних лабораторіях для поглинання вуглекислого газу.

З інших сполук Кальцію широке застосування знаходить *кальцій карбід* CaC_2 . Технологія його добування ґрунтується на реакції кальцій оксиду з вугіллям:



Реакція відбувається з поглинанням великої кількості теплоти, її проводять в електричних печах при температурі понад 1900 °С. *Кальцій карбід* розкладається водою з виділенням ацетилену:



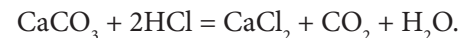
Оксиди і гідроксиди лужноземельних металів взаємодіють з кислотами з утворенням відповідних солей. Як правило, ці солі безбарвні, їх розчинність залежить від природи аніонів. Солі з такими аніонами, як Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- добре розчинні; з аніонами F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} навпаки — малорозчинні у воді.

Серед галогенідів лужноземельних металів у фармацевтичній практиці найбільше значення має *кальцій хлорид* CaCl_2 . Із розчинів кальцій хлорид виділяється у вигляді гексагідрату $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Нагріванням при температурі понад 260 °С одержують безводний CaCl_2 , який, у зв'язку з його гігроскопічністю, використовують як осушувач. Кальцій хлорид кристалічний має широке медичне застосування.

Барій хлорид використовують для боротьби зі шкідниками сільського господарства та як важливий реактив на сульфат-іон SO_4^{2-} у хімічних лабораторіях.

Карбонати лужноземельних металів практично нерозчинні у воді. Найбільше значення серед них має *кальцій карбонат* CaCO_3 . У вигляді крейди його використовують як наповнювач для мінеральних фарб і замазки. Кальцій карбонат, з якого виробляють зубні порошки і зубні пасту, готують зі штучної крейди. Застосування природного продукту для цих цілей недопустиме, тому що він має грубі абразивні властивості. Кальцій карбонат у вигляді вапняку використовують для будівельних робіт, а також як вихідну сировину для одержання важливих будівельних матеріалів — вапна

і цементу. Із мармуру в лабораторних умовах одержують вуглекислий газ (в апаратах Кіппа):



На відміну від карбонатів *гідрогенкарбонати* лужноземельних металів добре розчинні у воді. Вони утворюються внаслідок взаємодії карбонатів з карбон(IV) оксидом і водою:

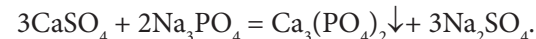
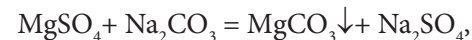
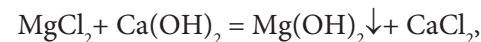


Наявність у природній воді розчинних солей кальцію і магнію зумовлює *твердість води*. За наявності у воді гідрогенкарбонатів кальцію і магнію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ твердість води може бути *тимчасовою*, її називають *карбонатною твердістю*. При кип'ятінні гідрогенкарбонати розкладаються:

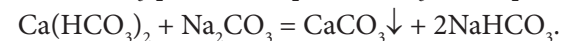
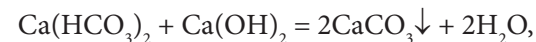


Тимчасова твердість при цьому усувається. *Постійна*, або *некарбонатна твердість* води зумовлена вмістом хлоридів і сульфатів кальцію і магнію. Ці солі не випадають в осад при кип'ятінні, тому для їх усунення необхідно проводити спеціальну очистку води.

Для пом'якшення води (усунення твердості) застосовують два методи: *осадження* та *іонний обмін*. Для осадження іонів Кальцію і Магнію використовують кальцій гідроксид, натрій карбонат і натрій фосфат:

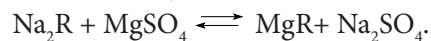
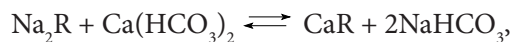


Тимчасову твердість можна усунути вапняним чи содовим методом:

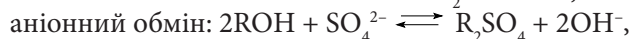
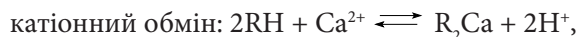


Широке застосування в техніці одержав метод усунення твердості води шляхом іонного обміну. У цьому методі використовують здатність деяких високомолекулярних сполук — *іонітів* — обмінювати іони, які входять до їх складу, на іони, що знаходяться у розчині.

Якщо як іоніт використовувати *катіоніт* (наприклад, алюмосилікат загальної формули $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$), між алюмосилікатом і твердою водою відбувається такий обмін:



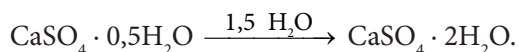
Для пом'якшення води також використовують *іонобмінні смоли*. Пропускаючи природну воду послідовно крізь систему катіонітів і аніонітів, одержують воду, яка не містить магній та кальцій сульфати:



де R — складний органічний радикал.

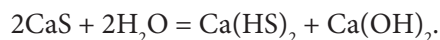
Велике значення в народному господарстві та медицині мають сульфати лужноземельних металів.

Сульфати стронцію і барію кристалізуються без води. Безводний кальцій сульфат CaSO_4 називають *ангідритом*. При нагріванні природний гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ втрачає значну частину води і перетворюється на *алебастр* $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Алебастр енергійно приєднує воду і при цьому тужавіє:



Залежно від умов випалювання природного гіпсу, час для утворення кристалічної структури $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ коливається від декількох хвилин до кількох годин. Такий гіпс використовують у будівельній техніці, а також для накладення гіпсових пов'язок при переломах кісток.

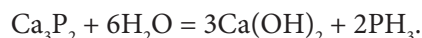
Сульфід кальцію, стронцію та барію — це тверді білі речовини, які практично повністю гідролізуються водою:



Кальцій гідрогенсульфіду *гексагідрат* $\text{Ca}(\text{HS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ використовують у косметологічній практиці для видалення волосся (депіляції).

Тверді розчини сульфідів лужноземельних і деяких важких металів світяться у темряві, тому їх застосовують для покриття предметів.

Фосфіди лужноземельних металів Ca_3P_2 , Sr_3P_2 , Ba_3P_2 одержують прямим синтезом з простих речовин. У водному розчині ці солеподібні сполуки гідролізуються. Так, кальцій фосфід Ca_3P_2 з водою утворює кальцій гідроксид і фосфін:

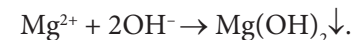


Якісні реакції на катіони елементів ІІА групи

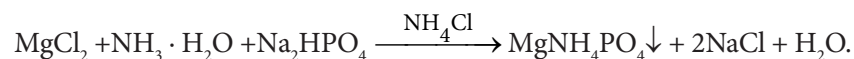
Леткі сполуки лужноземельних металів забарвлюють полум'я пальника у характерні кольори: Ca — у цегляно-червоний, Sr — у карміново-червоний, Ba — у жовто-зелений. Цим користуються для попереднього якісного виявлення відповідних катіонів.

Якісні реакції на катіон Mg^{2+}

Утворення малорозчинного магній гідроксиду. При дії лугів на розчини солей магнію утворюється білий аморфний осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

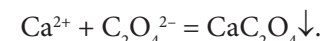


Утворення малорозчинного магній-амоній фосфату:



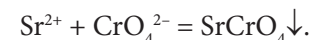
Якісна реакція на катіон Ca^{2+}

Розчинні солі кальцію утворюють з розчином амоній оксалату $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ білий дрібнокристалічний осад CaC_2O_4 :



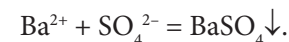
Якісна реакція на катіон Sr^{2+}

Калій хромат K_2CrO_4 виділяє з концентрованих розчинів солей стронцію жовтий осад SrCrO_4 :



Якісна реакція на катіон Ba^{2+}

Сульфатна кислота і розчинні сульфати утворюють із солями барію білий кристалічний осад BaSO_4 , нерозчинний у розведений хлоридній кислоті:



Біологічне значення і використання у медичній практиці

Про біологічне значення Магнію відомий дієтолог Р. Дж. Вільямс писав: «Дефіцит Магнію, навіть незначний, може бути причиною серцевих хвороб, але серйозна нестача цього мінералу веде до пагубних наслідків, як правило, до серцевих інфарктів». Цей елемент має спазмолітичні та судинорозширювальні властивості,

тонізує м'язові оболонки серця, знижує рівень холестерину, активізує діяльність серцевих м'язів. Організм людини масою 60 кг містить 420–840 г Кальцію. Близько 99 % його кількості припадає на кісткову і зубну тканини. Основну масу Кальцію людина споживає з продуктами харчування (молоко, овочі, злаки). Як показали медичні дослідження, Кальцій необхідний для здійснення передачі нервових імпульсів, скорочення кісткових м'язів і м'язів серця, для формування кісткової тканини, згортання крові.

Недостача Кальцію в організмі призводить до багатьох захворювань. У сучасній фармації нараховується близько двадцяти лікарських препаратів, які містять катіон Кальцію. Аніони цих сполук складають залишки органічних і неорганічних кислот. Найбільше використовують *кальцій хлорид* CaCl_2 , який застосовують при алергічних захворюваннях, підвищеному виділенні Кальцію з організму, як кровоспинний засіб. Кальцій хлорид допомагає боротися з набряками, запаленнями, знімає спазми серцево-судинної системи.

Схожий за властивостями з Кальцієм Стронцій також бере участь в обміні речовин і відкладається у кістковій тканині замість Кальцію. Найбільшу небезпеку для організму людини виявляють радіоактивні ізотопи Стронцію, особливо ^{90}Sr , які утворюються внаслідок ланцюгової ядерної реакції. Період його напіврозпаду — 27,7 років. Електрони, які випромінюють ізотопи Стронцію, активно впливають на живу тканину організму, спричиняючи руйнування кровотворних органів, виникнення пухлинних клітин.

Барій сульфат BaSO_4 використовують як рентгеноконтрастну речовину при рентгеноскопії шлунка. Розчинні солі барію дуже токсичні, але барій сульфат внаслідок низької розчинності ($DP = 1 \cdot 10^{-10}$ моль/л) після рентгеноскопії виводиться з організму в незмінному стані.

У медичній практиці крім лужноземельних металів використовують також сполуки Магнію.

Магній оксид MgO і *магній гідроксокарбонат* $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ застосовують як засіб при підвищеній кислотності шлунка.

Магній сульфат $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — гірка або англійська сіль. Використовують як заспокійливий, протисудомний і послаблюючий засіб.

Розділ 19 ЕЛЕМЕНТИ IIIA ГРУПИ

Загальна характеристика *p*-елементів

У *p*-елементів валентними електронами є *s*- та *p*-електрони зовнішнього енергетичного рівня.

Періодична система елементів містить 30 *p*-елементів, які складають IIIA–VIIIA групи. Властивості *p*-елементів у Періодичній системі закономірно змінюються. У періоді атомні радіуси зі зростанням атомного номера елемента зменшуються, а енергія іонізації, без урахування вторинної періодичності, збільшується.

При переході від IIIA до VIIA групи спостерігається підсилення окисної активності нейтральних атомів, зростають величини спорідненості до електрона та електронегативності.

У групах зверху вниз зі зростанням атомного номера *p*-елементів збільшуються атомні радіуси, енергія іонізації зменшується, що призводить до зростання металічних властивостей простих речовин, а також підсилення основних властивостей оксидів та гідроксидів, які вони утворюють.

Загальна характеристика елементів IIIA групи

До *p*-елементів III групи належать типові елементи — Бор B, Алюміній Al та елементи підгрупи Галію — Галій Ga, Індій In і Талій Tl. Деякі властивості елементів IIIA групи наведені у таблиці 19.1.

Атоми елементів IIIA групи містять три ns^2np^1 електрони. Така електронна конфігурація дає можливість існування сполук, в яких елементи одновалентні. Алюміній утворює такі сполуки лише при високій температурі у газовій фазі:



При переході від Al до Ga і далі до In та Tl все важливішу роль відіграє одновалентний стан елемента. Так, сполуки Tl^+ стійкіші, ніж Tl^{3+} .

У зв'язку з тим, що для переведення електрона з *ns*- на *np*-підрівень потрібна незначна енергія — 0,17 кДж/моль для Бору і 1,34 кДж/моль для Алюмінію, найбільш характерний ступінь окиснення елементів IIIA групи +3.

Таблиця 19.1

Властивості елементів IIIA групи

	B	Al	Ga	In	Tl
Атомна маса	10,81	26,98	69,72	114,82	204,37
Валентні електрони	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
Атомний радіус, нм:					
металічний	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
ковалентний	0,088	0,126	0,127	0,144	0,147
Радіус іона E^{3+} , нм	0,020	0,057	0,062	0,092	0,105
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, еВ	8,298	5,986	5,998	5,786	6,11
Відносна електронегативність	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44
Густина, г/см ³	2,34	2,70	5,90	7,31	11,9
Температура плавлення, °C	2074	660,2	29,8	156,6	303,0
Температура кипіння, °C	2550	2327	2237	2075	1460
Стандартний електродний потенціал $E^0 \rightarrow E^{3+} + 3e^-$, В	–	-1,663	-0,65	-0,336	+0,71

Бор — єдиний неметал у IIIA групі. Алюміній, галій та індій мають амфотерні властивості. Талій — типовий метал. За багатьма характеристиками Бор суттєво відрізняється від інших елементів IIIA групи, тому його хімічні властивості розглядають окремо.

Бор

При вивченні хімії Бору слід згадати про правило «діагональної схожості» у Періодичній системі. Згідно з цим правилом перший елемент головної підгрупи за хімічними властивостями схожий з другим елементом наступної головної підгрупи. Хімічні та фізичні властивості бору (прості речовини) і його складних сполук схожі не з алюмінієм — його найближчим електронним аналогом, а з Силіцієм, розташованим у Періодичній системі по діагоналі від Бору. Нижчі гідриди бору і силіцію малостійкі та газоподібні. Близькі за властивостями їх оксиди і гідроксиди. Однакова здатність сполук бору і силіцію утворювати численні полімерні структури. Галогеніди бору і силіцію легко гідролізуються, утворюючи відповідні окиснені кислоти. Так, BF_3 і SiF_4 аналогічно поведуться в реакції гідролізу, відрізняючись від інших галогенідів елементів IIIA групи.

Електронна формула Бору $1s^2 2s^2 2p^1$. При збудженні один зі спарених $2s^2$ -електронів Бору легко переходить на $2p$ -орбіталь. Тому

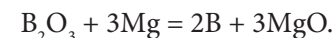
Бор у збудженому стані має sp^2 -гібридну конфігурацію атомних орбіталей, яка відповідає тривалентності. Молекули BE_3 неполярні та мають будову плоского трикутника з валентним кутом 120° . Рідше Бор виявляє валентність чотири, надаючи вакантну $2p$ -орбіталь неподіленій електронній парі донора, при цьому утворюється четвертий ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом $[BF_4]^-$. Наслідком цього стає тетраедричне розташування σ -зв'язків, що відповідає sp^3 -гібридизації його атомних орбіталей.

Внаслідок малого розміру атома Бору енергія його іонізації набагато більша, ніж у його аналогів по групі. Так, перший потенціал іонізації Бору в 1,4 разу більший, ніж у Алюмінію. Тому Бор не утворює простих катіонів B^{3+} . З Бору починається та сама діагональ «від Бору до Астату», біля якої розташовані амфотерні елементи і яка є межею металів і неметалів.

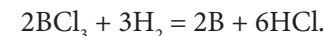
Поширення в природі та одержання

Вміст Бору в земній корі $3 \cdot 10^{-4} \%$. У природі у вільному стані Бор не зустрічається, а знаходиться у вигляді окисненіх сполук: боратної кислоти H_3BO_3 , натрій тетраборату $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бури) і деяких складніших мінералів.

При одержанні бору з боратної кислоти останню нагрівають з утворенням оксиду B_2O_3 , з якого бор відновлюють металотермічно:



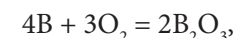
При цьому утворюється аморфний бор, забруднений домішками. Після обробки продуктів реакції хлоридною кислотою (для вилучення MgO) залишається бор у вигляді темно-бурого порошку. Чистіший кристалічний бор одержують відновленням його хлориду воднем:

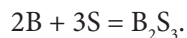
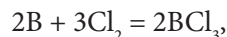


Фізичні та хімічні властивості

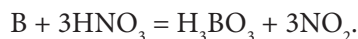
Чистий бор сірувато-чорного кольору, тугоплавкий ($t_{пл} = 2074^\circ C$). Він має густину $2,34 \text{ г/см}^3$. За твердістю бор поступається лише алмазу і бор нітриду (BN).

У звичайних умовах кристалічний бор дуже інертний і реагує тільки з концентрованими окиснюючими агентами. Аморфний бор більш активний. При високих температурах в інтервалі $400\text{--}700^\circ C$ він взаємодіє з киснем, хлором, сіркою:





Вище 900 °С з азотом утворює нітрид BN — високоякісний матеріал для виготовлення вогнетривів, який за властивостями нагадує графіт. Концентрована нітратна кислота поступово окиснює бор до ортоборатної кислоти:

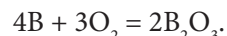


Кристалічний бор не реагує навіть з киплячими лугами. Аморфний бор поступово розчиняється у розчинах лугів з утворенням відповідних метаборатів:

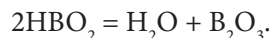


Сполуки Бору

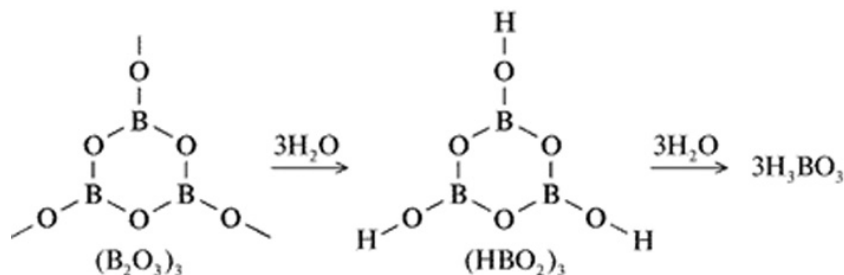
Бор оксид B_2O_3 . На повітрі при температурі близько 700 °С бор згоряє з утворенням B_2O_3 :



Бор оксид зручніше одержувати прожарюванням ортоборатної кислоти:



Спочатку утворюється метаборатна кислота HBO_2 , яка при подальшому нагріванні утворює бор оксид. B_2O_3 є гігроскопічною речовиною. При взаємодії з водою відбувається реакція, зворотна прожарюванню ортоборатної кислоти. Гідратацію B_2O_3 можна зобразити у вигляді схеми:

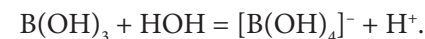


У надлишку води завжди утворюється ортоборатна кислота.

Ортоборатна кислота

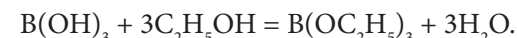
Ортоборатна (борна) кислота — біла кристалічна речовина з $t_{\text{пл}} = 171$ °С, має шарувату структуру, в якій молекули міцно з'єднані водневими зв'язками. Ортоборатна кислота добре розчинна у воді та етиловому спирті.

H_3BO_3 — дуже слабка кислота ($K_{\text{д1}} = 7,3 \cdot 10^{-10}$). Незважаючи на наявність трьох гідроксильних груп, у водних розчинах вона поводить себе як одноосновна кислота. На відміну від звичайних кислот, її кислотні властивості пояснюються не відщепленням протона, а приєднанням OH^- -іонів молекули води:

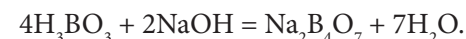


Додаткова гідроксильна група приєднується за донорно-акцепторним механізмом і надає більш стійкого стану атому Бору.

За певних умов боратна кислота може бути трьохосновною. Так, у присутності концентрованої сульфатної кислоти як водовіднімаючого засобу вона реагує з етиловим (метиловим) спиртом з утворенням борноетилового естеру:

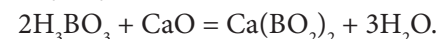
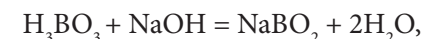


Пара утвореного естеру горить блідо-зеленим полум'ям; за цією ознакою якісно виявляють борати. При нейтралізації H_3BO_3 утворюються не ортоборати, які містять ортоборат-іон (BO_3^{3-}), а тетраборати, метаборати чи солі інших поліборатних кислот:

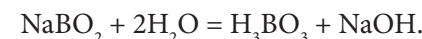


Неможливість утворення ортоборатів пояснюється дуже малою дисоціацією H_3BO_3 . У зв'язку з цим солі, які б могли при цьому утворитися, практично повністю гідролізуються.

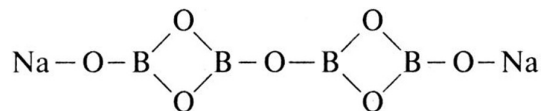
Безводні метаборати одержують сплавленням H_3BO_3 з лугами чи оксидами металів:



Метаборати активних металів у воді гідролізуються з утворенням лужного середовища:



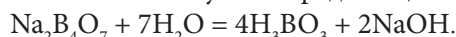
Тетраборатна кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ у вільному стані невідома. Її солі — тетраборати — добре відомі, оскільки зустрічаються в природі. Найбільш поширена натрієва сіль $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — *натрій тетраборат (бура)*. Будова натрій тетраборату наведена нижче.



Буру одержують нейтралізацією ортоборатної кислоти натрій гідроксидом. Вона виділяється з розчину у вигляді кристалогідрату:



Тетраборати лужних металів розчинні у воді. Внаслідок гідролізу їх розчини мають сильно лужне середовище:



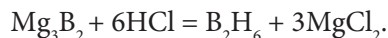
При підкисленні водних розчинів натрій тетраборату утворюються білі лусочки ортоборатної кислоти:



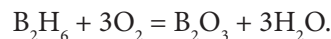
Гідриди Бору

Бор утворює ряд молекулярних гідридів, які називають *боранами*. Найпростіший бороводень BH_3 — боран — за звичайних умов не існує і димеризується у *диборан* B_2H_6 . Диборан — газ, інші гідриди — рідкі чи тверді речовини, з характерним неприємним запахом, дуже токсичні. За способом добування і властивостями борани дещо нагадують силани.

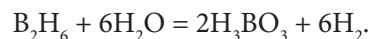
Бор безпосередньо не взаємодіє з воднем, тому його гідриди одержують непрямыми методами. Наприклад, при дії хлоридної кислоти на магній борид утворюється найпростіший бороводень B_2H_6 :



Диборан самозаймається і згоряє на повітрі з утворенням B_2O_3 і H_2O :



Він легко гідролізується водою з утворенням боратної кислоти і молекулярного водню:

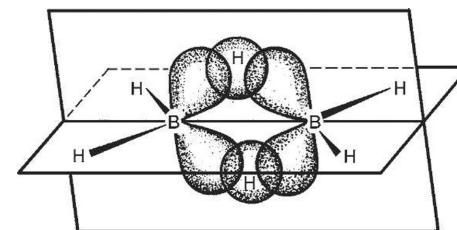


Будова боранів не схожа на будову інших гідридів, наприклад вуглеводнів. Для утворення звичайних хімічних зв'язків необхідно як мінімум два електрони. Однак у жодного з диборанів не вистачає кількості електронів, достатньої для утворення двоцентрових зв'язків. Наприклад, у B_2H_6 в утворенні восьми зв'язків мають

брати участь 16 електронів. Насправді у молекулі диборану міститься лише 12 електронів.

Для пояснення механізму утворення зв'язків $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ у диборані використовують уявлення про двоелектронні трицентрові зв'язки.

Геометрична структура B_2H_6 така: дві групи BH_2 розташовані в одній площині.



Два атоми Гідрогену розміщені над та під цією площиною і утворюють так звані «місткові» зв'язки.

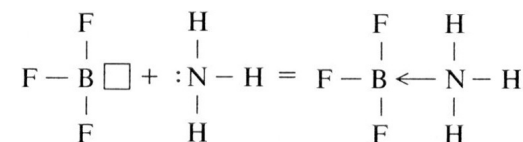
Борани є вихідними речовинами для одержання інших бороводневих сполук. У середовищі етеру B_2H_6 реагує з літій гідридом, утворюючи борогідрид:



Борогідриди — кристалічні речовини. Завдяки високій реакційній здатності їх застосовують у неорганічному й органічному синтезі як відновники і каталізatori процесів полімеризації.

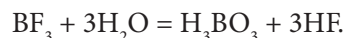
Галогеніди Бору

При кімнатній температурі з фтором і при нагріванні з іншими галогенами бор утворює галогеніди загальної формули BF_3 . У галогенідах Бору атомні орбіталі Бору перебувають у стані sp^2 -гібридизації. Завдяки наявності вакантної $2p$ -орбіталі у атома Бору його галогеніди здатні виступати в ролі акцептора електронної пари:

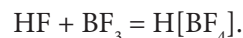


Донорами неподіленої електронної пари можуть бути не лише аміак, а й молекули води, спиртів, ефірів. У продуктах приєднання координаційне число Бору дорівнює 4, а атомні орбіталі Бору знаходяться у стані sp^3 -гібридизації.

Галогеніди Бору активно взаємодіють з водою з утворенням двох кислот — боратної та галогеноводневої, наприклад:



Гідроген фторид, який виділяється внаслідок гідролізу з BF_3 , утворює міцний комплекс $[\text{BF}_4]^-$ — тетрафтороборат(III)-іон:



Фтороборатна кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$ існує лише у розчинах. Це дуже сильна кислота (сильніша за H_2SO_4 і HNO_3).

Алюміній

Електронна формула атома Алюмінію у незбудженому стані $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

У порівнянні з Бором атомний радіус Алюмінію більший, а енергія іонізації менша, тому металічні властивості з переходом від Бору до Алюмінію зростають. На відміну від неметалу Бору, Алюміній є амфотерним елементом. Так, металічний алюміній, його оксид та гідроксид розчиняються як у кислотах, так і в лугах.

Природні сполуки та одержання алюмінію

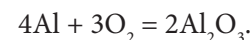
Алюміній — один із найпоширеніших елементів. Він займає перше місце серед металів і третє місце після Оксигену та Силіцію. У зв'язку з високою хімічною активністю Алюміній у вільному стані в природі не зустрічається. Найбільш доступні поклади гідратів алюміній оксиду типу *бокситів* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а також поклади *кріоліту* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Проте більша частина Алюмінію міститься в алюмосилікатах, з яких в основному сформована земна кора. Їм відповідають такі мінерали, як *каолін* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і *нефелін* $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Алюміній одержують електролітично у значних кількостях з бокситу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (де $n = 1-3$). Він є найбільш цінною алюмінієвою рудою, яка містить понад 50 % Al_2O_3 . Боксит, у якому присутні домішки заліза, міді та кремнію, очищають розчиненням у водному розчині NaOH з наступним переосадженням у вигляді $\text{Al}(\text{OH})_3$ за допомогою CO_2 . Алюміній гідроксид нагрівають до утворення Al_2O_3 , який розчиняють у розплаві кріоліту $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ для зниження температури плавлення електроліту і поліпшення перебігу процесу. Проводять електроліз при 800–1000 °С. Одержаний за таким методом алюміній містить 98,5–99,8 % основної речовини. Шляхом електролітичного рафінування можна одержати алюміній з чистотою 99,9 %.

Фізичні та хімічні властивості алюмінію

Алюміній — сріблясто-білий метал, відносно легкий ($d = 2,7 \text{ г/см}^3$). Завдяки високій пластичності він легкий в прокаті, штампуванні і волочінні. При виробництві готових лікарських засобів широко використовують алюмінієву фольгу як пакувальний матеріал.

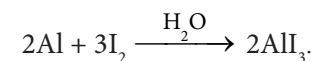
На повітрі алюміній вкривається дуже міцною тонкою плівкою Al_2O_3 (приблизно 10^{-6} см). Це пояснює його стійкість за звичайних умов до дії кисню, води і багатьох інших реагентів. При прожарюванні дрібнодисперсного порошкоподібного алюмінію він енергійно згоряє на повітрі:



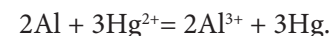
Аналогічно відбувається його взаємодія з сіркою:



З галогенами, за винятком йоду, алюміній взаємодіє при кімнатній температурі. При змочуванні водою (каталізатор) суміші подрібнених алюмінію та йоду відбувається бурхлива реакція:



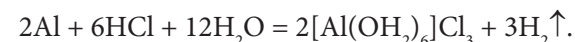
За звичайних умов алюміній не взаємодіє з водою. Оксидну плівку з поверхні алюмінію можна зняти двома шляхами: механічним і амальгуванням. Оскільки ртуть має здатність розчиняти в собі алюміній з утворенням речовини темно-сірого кольору — амальгами, то цілісність оксидної плівки можна порушити дією металічної ртуті або нанесенням на алюмінієву поверхню розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. При цьому відбувається «витіснення» металічної ртуті з розчину солей $\text{Hg}(\text{II})$:



Внаслідок втрати захисної плівки алюміній активно взаємодіє з водою з утворенням алюміній гідроксиду та виділенням бульбашок водню:

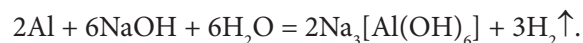


У зв'язку з тим, що алюміній має амфотерні властивості, він легко розчиняється у розчинах кислот:



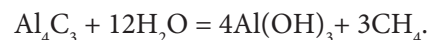
У водному розчині катіон Алюмінію завжди утворює гідратований іон $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, в якому він має координаційне число 6.

У розчинах лугів алюміній розчиняється з утворенням гексагідроксокомплексів:



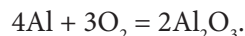
Оскільки на поверхні металічного алюмінію існує міцна захисна плівка Al_2O_3 , алюміній не взаємодіє з концентрованими нітратною і сульфатною кислотами.

Нагріванням алюмінію з вуглецем в електричній печі ($\sim 2000^\circ$) одержують карбід Al_4C_3 , який взаємодіє з водою з утворенням алюміній гідроксиду і метану:



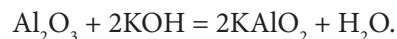
Найважливіші сполуки алюмінію

Алюміній оксид Al_2O_3 . При нагріванні алюміній енергійно взаємодіє з киснем:

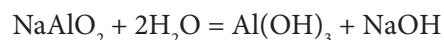


Алюміній оксид існує у вигляді двох модифікацій: α - Al_2O_3 і γ - Al_2O_3 . Частіше зустрічається α -форма Al_2O_3 — *корунд*. Інколи у природі трапляється корунд, у структурі якого присутні інші елементи, що надають йому певного забарвлення. Червоний *рубін* забарвлений домішками сполук $\text{Cr}(\text{III})$, синій *сапфір* — домішками $\text{Ti}(\text{IV})$ і $\text{Fe}(\text{III})$ — коштовне каміння.

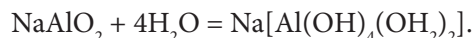
Корунд за твердістю поступається лише алмазу, карборунду (SiC), *ельбору* (BN), його використовують як абразивний матеріал у вигляді корундових кругів та наждаку. α -Форма Al_2O_3 хімічно досить стійка сполука, не взаємодіє з водою і кислотами. γ -Форму Al_2O_3 одержують дегідратацією водного оксиду $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при температурі $\sim 450^\circ\text{C}$. γ -Форма легко поглинає воду і розчиняється в кислотах. У розчинний стан її можна перевести сплавленням з лугами:



Утворений натрій метаалюмінат добре розчиняється у воді, при цьому він практично повністю гідролізується:



або



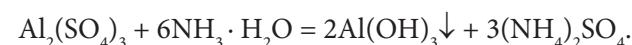
При дегідратації свіжоприготованого алюміній гідроксиду утворюється γ - Al_2O_3 — *алюмогель*. Це пориста речовина, яка

не розчиняється у воді і не набрякає, використовується у техніці як адсорбент.

Внаслідок амфотерності алюміній оксид розчиняється у кислотах і розчинах лугів:



Алюміній гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$. Оскільки алюміній оксид не розчиняється у воді, $\text{Al}(\text{OH})_3$ одержують не прямим методом, а взаємодією розчинних солей $\text{Al}(\text{III})$ з аміаком (луги для цього не використовують у зв'язку з можливістю розчинення $\text{Al}(\text{OH})_3$ з утворенням гідроксокомплексів):



Білий драглистий осад алюміній гідроксиду розчиняється як у кислотах



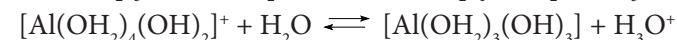
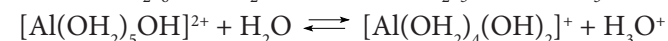
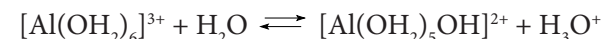
так і у розчинах лугів, що дозволяє говорити про його амфотерність



В алюміній гідроксиді основні та кислотні властивості виражені приблизно однаково.

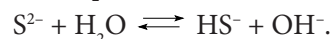
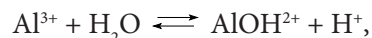
Слід зазначити, що склад продуктів розчинення алюміній гідроксиду в розчинах лугів не треба спрощувати з урахуванням складного процесу гідратації. Координаційне число $\text{Al}(\text{III})$ у водному розчині завжди дорівнює 6. При розчиненні полімерної структури $[\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot aq]$ у розчинах лугів відбувається заміщення H_2O у координаційній сфері $\text{Al}(\text{III})$ на іони OH^- з утворенням гідроксокомплексів складу: $[\text{Al}(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ тощо.

Солі алюмінію $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ добре розчинні у воді та внаслідок гідролізу створюють кисле середовище. Гідроліз солей алюмінію є складним і багатостадійним процесом:



За таким механізмом гідролізуються усі солі $\text{Al}(\text{III})$, які утворені сильними кислотами, та їх кристалогідрати: AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

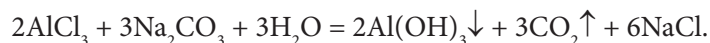
Солі Al(III), які утворені слабкими кислотами, підлягають такому сильному гідролізу, що в гідратованому стані існувати не можуть (наприклад, Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$). Внаслідок гідролізу за катіоном і аніоном процес перебігає до кінця, тому одержати алюміній сульфід змішуванням розчинів AlCl_3 і Na_2S неможливо. У водних розчинах кожного з цих реагентів, взятих окремо, відбувається гідроліз за I ступенем, внаслідок якого у випадку AlCl_3 виникає кисле середовище, а у випадку Na_2S — лужне:



При змішуванні цих розчинів внаслідок реакції нейтралізації зменшується концентрація іонів Гідрогену та гідроксид-іонів і, згідно з принципом Ле Шательє, рівновага гідролізу зміщується праворуч. Таким чином, AlCl_3 і Na_2S у водному розчині взаємно підсилюють гідроліз один одного, він перебігає до кінця, не утворюючи Al_2S_3 :



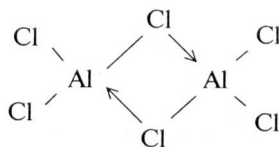
Аналогічно відбувається взаємне підсилення гідролізу при змішуванні розчинів солей Al(III) з розчинами карбонатів лужних металів:



Галогеніди алюмінію AlX_3 за звичайних умов — безбарвні кристалічні речовини. На відміну від інших галогенідів алюмінію, його фторид у воді практично нерозчинний. Хлорид, бромід та йодид алюмінію добре розчиняються у воді, а внаслідок гідролізу димлять на повітрі.

У пароподібному стані та в деяких органічних розчинниках AlCl_3 знаходиться у вигляді димеру Al_2Cl_6 . Прості молекули AlCl_3 існують лише при високій температурі та утворюються після термічної дисоціації Al_2Cl_6 при 700 °С.

Будова димерної молекули Al_2Cl_6 пояснюється наявністю місткових зв'язків:



Три зв'язки атом Алюмінію утворює за обмінним механізмом за рахунок своїх трьох електронів, які знаходяться на sp^3 -гібридизованих атомних орбіталях і p -електронів трьох атомів Хлору. Четвертий зв'язок утворюється за донорно-акцепторним механізмом. Акцептором електронної пари є p -орбіталь Алюмінію, а донором — атом Хлору.

Алюміній фторид одержують синтезом з елементів:



Безводний AlCl_3 можна одержати нагріванням алюмінію в струмені хлору чи газоподібного HCl :



Бромід і йодид алюмінію синтезують із елементів при нагріванні.

Безводний алюміній хлорид використовують як каталізатор в органічній хімії. Алюміній сульфат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ застосовують для очистки природних вод від колоїдних частинок, які співосаджуються з об'ємним осадом алюміній гідроксиду, що утворюється внаслідок гідролізу цієї солі.

Металічний алюміній широко використовують у сучасній техніці. Він входить до складу легких сплавів: *дюралюміну* (сплав алюмінію, міді, магнію і мангану), *силуміну* (сплаву алюмінію і кремнію) та деяких інших. Легкість, пластичність і стійкість до корозії забезпечили алюмінію та його сплавам використання в авіаційній, автомобільній і космічній промисловості. В електротехніці алюміній замінив мідь як матеріал для виготовлення проводу.

Біологічна роль і використання в медицині сполук бору та алюмінію

Відомо, що сполуки Бору беруть участь у вуглеводно-фосфорному обміні речовин. Але з огляду на загальну токсичність, їх використовують лише зовнішньо як антисептичні та протизапальні засоби.

Найбільше значення має *боратна кислота* H_3BO_3 , яка виявляє слабкі дезінфікуючі властивості, тому у вигляді спиртових розчинів, очних і вушних крапель, мазей її використовують в офтальмології, дерматології та косметології.

Натрій тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (*буру*) — використовують зовнішньо як антимікробний і протизапальний засіб.

Алюміній належить до незамінних для живого організму мікроелементів. Добова потреба організму людини в алюмінії складає 49 мг. Біологічна роль алюмінію вивчена недостатньо. Відомо, що він бере участь у побудові епітеліальної та сполучної тканин організму та в процесах регенерації кісткової тканини.

Солі алюмінію мають в'язучу, протизапальну, кровоспинну та антимікробну дію.

Алюміній гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ застосовують зовнішньо у вигляді присипок, паст, мазей, як адсорбуючий і обволікаючий засіб у дерматології. У вигляді суспензії в суміші з магній гідроксидом він входить до складу лікарського препарату «Альмагель», який використовують при лікуванні гастриту і виразки шлунка як антацидний, адсорбуючий та обволікаючий засіб.

Алюміній — калій сульфат додекагідрат $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (алюмокалієві галуни) використовують у медичній і косметологічній практиці у вигляді водних розчинів як в'язучий і кровоспинний засіб.

Розділ 20 ЕЛЕМЕНТИ IVA ГРУПИ

Загальна характеристика елементів IVA групи

До *p*-елементів IV групи належать Карбон С, Силіцій Si, Германий Ge, Станум Sn і Плюмбум Pb. Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів цих елементів у незбудженому стані — ns^2np^2 .

Таблиця 20.1

Константи елементів IVA групи

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомна маса	12,01115	28,086	72,59	118,69	207,19
Валентні електрони	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Атомний радіус, нм: металічний ковалентний	0,077	0,134 0,117	0,139 0,122	0,158 0,140	0,175 –
Радіус іона E^{2+} , нм	–	–	0,065	0,102	0,126
Радіус іона E^{4+} , нм	0,020	0,039	0,044	0,067	0,076
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, eV	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Відносна електронегативність	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Густина, г/см ³	3,52 (алмаз) 2,26 (графіт)	2,42 (кристал)	5,32	7,30 (біле) 5,85 (сіре)	11,34
Температура плавлення, °C	3750 (графіт)	1415	937	232	327
Стандартний електродний потенціал $E^0 \rightarrow E^{4+} + 4\text{e}^-$, В	–	–	+0,05	–0,136	–0,126

Атомні радіуси елементів IVA групи при переході від Карбону до Плюмбуму закономірно збільшуються, енергія іонізації та відносна електронегативність зменшуються, неметалічні властивості зменшуються, а металічні зростають.

Карбон істотно відрізняється від інших елементів IVA групи високим показником енергії іонізації. Карбон — типовий неметалічний елемент. Проста речовина Германію має металічні ознаки, а олово і особливо свинець виявляють типові металічні властивості.

Карбон

Поширення в природі

Карбон знаходиться в природі у вільному стані та в сполуках. Більша його частина входить до складу карбонатів CaCO_3 , MgCO_3 , нафти, природного газу, кам'яного і бурого вугілля. В атмосфері Карбон знаходиться у вигляді карбон діоксиду 0,03 %. У розчиненому стані карбон діоксид міститься в усіх природних водах. Велика роль Карбону в живій природі. Тканини тварин і рослин складаються зі сполук Карбону. Рослини поглинають карбон діоксид шляхом фотосинтезу і утворюють життєво важливі складні органічні сполуки.

Алотропні видозміни і фізичні властивості Карбону

Карбон існує у вигляді кількох алотропних видозмін — це алмаз, графіт, карбін, полікумулен і фулерен. Так званий аморфний вуглець (сажа, деревне і кістяне вугілля) не є окремою алотропною модифікацією Карбону, а складається з дрібнодисперсних кристалів графіту.

Алмаз — прозора безбарвна кристалічна речовина. У кристалічній решітці алмазу (рис. 20.1, а) атомні орбіталі Карбону знаходяться у стані sp^3 -гібридизації. Кожний атом утворює чотири міцні ковалентні зв'язки. По відношенню до будь-якого атома Карбону чотири найближчих сусідніх атоми розташовані у вершинах правильного тетраедра. Міцні тривимірні зв'язки у кристалічній решітці алмазу визначають його найважливіші фізичні та хімічні властивості.

Алмаз — найтвердіша з усіх відомих у природі речовин. Він не проводить електричний струм, погано проводить теплоту, хімічно малоактивний. Кислоти і луги не діють на нього навіть при високій температурі. Алмаз горить лише у чистому кисні при 600–800 °С. Продуктом його горіння є карбон діоксид.

Алмази можна одержати штучно з графіту при високому тиску і високих температурах у присутності металічних каталізаторів (Cr, Fe, Pt). Дуже висока міцність алмазу надає можливість використати

його для обробки особливо твердих матеріалів, при бурових роботах. Добре відшліфовані прозорі кристали алмазу називають діамантами, з них виготовляють ювелірні прикраси.

Друга важлива модифікація Карбону — графіт. Це сіро-чорна кристалічна речовина з металічним блиском. На відміну від алмазу графіт дуже м'який, добре проводить електричний струм. Графіту властиві тугоплавкість, жаростійкість і хімічна інертність.

Різниця у фізичних і хімічних властивостях алмазу і графіту обумовлена особливостями будови їх кристалів. Атоми Карбону в графіті розташовані у вершинах правильних шестикутників, які знаходяться у паралельних площинах (рис. 20.1, б). Кожний атом Карбону на площині оточений трьома сусідами (sp^2 -гібридизація атомних орбіталей). В алмазі довжина зв'язку C – C досить мала (0,154 нм), але ще менша (0,134 нм) відстань між атомами Карбону в шарах графіту. Відстань між паралельними шарами графіту дуже велика (0,335 нм). Це вказує на існування лише слабого зв'язку між шарами. Тому графіт має меншу за алмаз густину, легко розщеплюється на тонкі лусочки. Цим пояснюється здатність графіту залишати написи на папері.

У природі трапляються великі поклади графіту. Штучний графіт можна одержати шляхом сумісного нагрівання суміші коксу з піском і смолами у спеціальних печах при температурі близько 3000 °С з подальшою кристалізацією одержаного «аморфного вуглецю». Графіт широко використовують у техніці. З нього виготовляють електроди в електролізерах, вогнестійкі тиглі, рухомі контакти в електричних двигунах, мастильні матеріали та олівці.

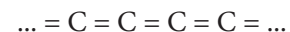
У зв'язку з тим, що графіт має здатність поглинати нейтрони, він є основним конструкційним матеріалом у ядерних реакторах.

Карбін — чорна дрібнокристалічна речовина. Одержують його дегідруванням ацетилену, в умовах окисного процесу ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$) при прожарюванні до 1000 °С. При цьому одержують лінійний полімер, в якому атомні орбіталі Карбону знаходяться у стані sp -гібридизації:



Довжина зв'язку C – C у карбіні ще менша, ніж у графіті (0,126 нм). При нагріванні до 800 °С карбін перетворюється на графіт.

Одержано інший лінійний полімер Карбону — полікумулен, в якому атоми Карбону з'єднані подвійними зв'язками:



Фулерени — одна з кількох алотропних модифікацій Карбону, що складається зі сферичних молекул з парною кількістю атомів Карбону (рис. 20.1, в). Найвідоміший фулерен — молекула C_{60} , яка має ідеальну форму футбольного м'яча. Термін «фулерен» застосовують до широкого класу сполук із мінімально можливою будовою з 60 атомів Карбону, що поєднані ковалентним зв'язком у сферичну молекулу, де кожен атом Карбону поєднаний із трьома іншими, утворюючи 12 п'ятикутників та 20 шестикутників на поверхні. Сфери можливого застосування фулеренів виявилися досить широкими і різноманітними — від мікроелектроніки до косметики. Нині фулерени використовують як добавки для одержання штучних алмазів та для виготовлення акумуляторів і електричних батарей. Вони виявилися незамінними при конструюванні нових матеріалів з магнітними і надпровідними властивостями, матеріалів з малим тертям, біологічно активних речовин, потенційно придатних у клінічній практиці. Використання фулеренів у медицині ґрунтується на їх адаптогенних та імуномодуляторних властивостях при лікуванні імунодефіциту людини.

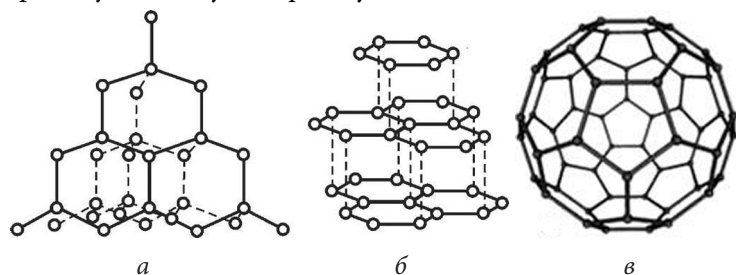


Рис. 20.1. Кристалічні решітки алмазу, графіту та фулерену

Активоване вугілля

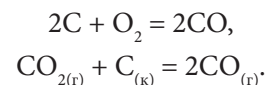
У хіміко-фармацевтичній і медичній практиці застосовують такий важливий фізико-хімічний процес, як *адсорбція*. Речовини, на поверхні яких відбувається поглинання газів, пари і розчинених речовин, називають *адсорбентами*. Найчастіше як адсорбент використовують активоване вугілля. Його одержують спалюванням деревини нехвойних порід, кісток, фруктових кісточок при температурі 170–400 °С без доступу повітря. При цьому відбувається випалювання органічних речовин і утворення об'ємного карбонового каркаса. Одержане вугілля-сирець активують, видаляючи з пор продукти сухої перегонки. Це досягається дією перегрітої водяної пари при температурі 800–900 °С. Після подрібнення одержують

активоване вугілля з дуже розвиненою поверхнею. Питома поверхня деяких сортів такого вугілля залежно від технології видобутку має поверхню від 500 до 1500 м²/г.

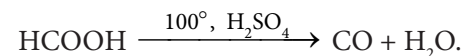
Активоване вугілля використовують у промисловості для розділення суміші газів і розчинених речовин, осушення та очистки газів (наприклад, повітря у протигазах), рідин (етиловий спирт очищають від сивушних масел). У медичній практиці активоване вугілля використовують у вигляді препарату «Карболен», який призначають при захворюваннях системи травлення, що супроводжуються підвищеною кислотністю, бродінням, метеоризмом. Великі дози активованого вугілля рекомендують для профілактики і лікування деяких алергічних захворювань.

Оксигенвмісні сполуки Карбону

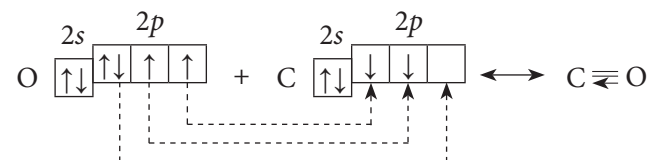
Карбон(II) оксид CO — безбарвний дуже отруйний газ без запаху. Утворюється при спалюванні вуглецю або його сполук при нестачі кисню, а також внаслідок взаємодії карбон(IV) оксиду з розжареним вугіллям:



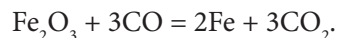
У лабораторії карбон(II) оксид одержують нагріванням до 100 °С мурашиної кислоти HCOOH у присутності сульфатної кислоти:



За хімічною будовою, деякими фізичними і хімічними властивостями карбон(II) оксид має велику схожість з молекулярним азотом. Енергія зв'язку в молекулі CO — 1075 кДж/моль — близька до енергії зв'язку в молекулі N₂ — 940 кДж/моль. Це пояснюється тим, що, як і в молекулі N₂, в карбон(II) оксиді існує потрійний зв'язок. Згідно з методом ВЗ у молекулі CO — два ковалентні зв'язки, утворені за обмінним механізмом, та один ковалентний зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом. При цьому донором електронної пари є атом Оксигену — вільну орбіталь (акцептор) надає незбуджений атом Карбону:



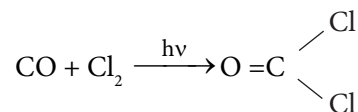
Наявність потрійного зв'язку в молекулі пояснює хімічну інертність карбон(II) оксиду за звичайних умов. При нагріванні він виявляє відновні властивості, що широко використовують у піро-металургії:



Деякі *d*-елементи приєднують карбон(II) оксид з утворенням карбонілів металів, наприклад: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Вони являють собою леткі рідини або тверді речовини, хімічно стійкі. При нагріванні вище певної температури карбоніли розкладаються з утворенням дрібнодисперсного металу та карбон(II) оксиду. Їх використовують для одержання високочистих металів. Будову карбонілів розглядають при вивченні *d*-елементів.

Карбон(II) оксид завжди вважали несолетворним оксидом. Однак пропусканням струменя CO над розплавленим NaOH одержують сіль мурашиної кислоти — натрій форміат HCOONa . Таким чином, у жорстких умовах (200 °C, $15,2 \cdot 10^5$ Па) карбон(II) оксид виявляє властивості ангідриду.

Під дією світла карбон(II) оксид вступає в реакцію з хлором:



Внаслідок реакції утворюється COCl_2 , який з хімічної точки зору є хлорангідридом карбонатної кислоти. Вперше COCl_2 одержав англійський хімік Гемфрі Деві. У зв'язку з тим, що реакція синтезу *фосгену* відбувається при освітленні, сполука COCl_2 дістала поетичну назву «фосген», що в перекладі з англійської — «народжений світлом». Але виявилось, що фосген — це сильна отрута, яка спричиняє параліч дихальних шляхів.

У наш час фосген одержують взаємодією CO і Cl_2 при 125–150 °C над активованим вугіллям. Фосген використовують у хімічній промисловості для одержання барвників, ліків, пластмас і каучуків.

Карбон(IV) оксид — CO_2 (вуглекислий газ) безбарвний газ, у 1,5 рази важчий за повітря. Під дією високого тиску ($\approx 5,05 \cdot 10^6$ Па) перетворюється на безбарвну рідину. При її охолодженні внаслідок випарювання CO_2 перетворюється на тверду снігоподібну масу («сухий лід»). Близько 0,03 % карбон(IV) оксиду входить до складу повітря. Він утворюється при горінні вугілля, окисненні органічних речовин (процеси дихання, бродіння, гниття), міститься

у багатьох мінеральних водах. У техніці його одержують випалюванням вапняку:

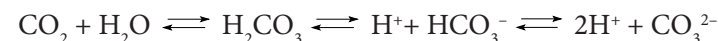


Такий вуглекислий газ може містити домішки. Тому у харчовій промисловості використовують вуглекислий газ, який збирають над чанами, де проходить бродіння при одержанні спирту. В лабораторіях CO_2 одержують в апараті Кіппа дією на мармур хлоридної кислоти:

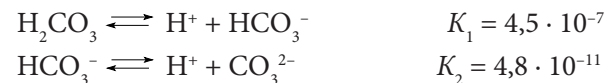


Молекула карбон діоксиду має симетричну лінійну будову $\text{O} = \text{C} = \text{O}$, з довжиною зв'язку $\text{C} = \text{O}$ 0,116 нм. Хоча зв'язки $\text{C} = \text{O}$ мають полярний характер, внаслідок симетричності молекула CO_2 у цілому неполярна. Цим можна пояснити погану розчинність вуглекислого газу у воді. При 15 °C 1 об'єм H_2O розчиняє 1 об'єм CO_2 .

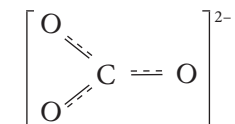
За хімічною природою карбон(IV) оксид є кислотним оксидом. При розчиненні у воді утворює нестійку *карбонатну кислоту*, у розчині якої встановлюється рівновага:



У зв'язку з тим, що карбонатна кислота двохосновна і слабка, вона дисоціює ступінчасто:



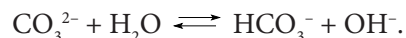
Іон CO_3^{2-} має плоску трикутну будову. Атом Карбону за рахунок електронів, які знаходяться на sp^2 -гібридних орбіталях, утворює три σ -зв'язки, які лежать у площині під кутом 120°. Четвертий, не гібридний електрон Карбону утворює π -зв'язок. Три атоми Оксигену мають шість неспарених електронів. В утворенні делокалізованих π -зв'язків з атомом Карбону беруть участь чотири електрони. Останні два — обумовлюють заряд іона 2-. Насправді усі три зв'язки між Карбоном і атомами Оксигену рівноцінні і негативний заряд рівномірно розподіляється між усіма атомами Оксигену.



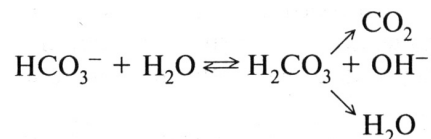
Внаслідок делокалізації π -електронної хмари порядок зв'язку між атомами Оксигену і Карбону складає $1\frac{1}{3}$.

Карбонатна кислота як двохосновна утворює середні та кислі солі. Перші називають *карбонатами*, другі — *гідрогенкарбонатами*. Na_2CO_3 і CaCO_3 — натрій і кальцій карбонати; NaHCO_3 і $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — натрій і кальцій гідрогенкарбонати. Усі гідрогенкарбонати та карбонати лужних металів і амонію добре розчинні у воді.

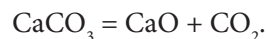
У розчині карбонат-іони гідролізуються з утворенням лужного середовища:



Водні розчини гідрогенкарбонатів лужних металів, внаслідок гідролізу гідрогенкарбонат-іонів мають слабколужне середовище з $\text{pH} \sim 8,4$:



Солі карбонатної кислоти термічно нестійкі. Стійкими є лише карбонати лужних металів. Вони, крім Li_2CO_3 , плавляться без розкладу. Розкладання карбонатів лужноземельних металів необхідно проводити при значному нагріванні, так CaCO_3 розкладається при 825°C :



Що стосується карбонатів малоактивних металів (міді, срібла, ртуті), то вони зовсім нестійкі. Для розкладання Ag_2CO_3 достатньо нагрівання до 100°C .

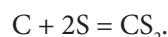
Гідрогенкарбонати як лужних, так і лужноземельних металів легко розкладаються при слабкому нагріванні:



Стабільність гідрогенкарбонатів і карбонатів зростає зі збільшенням металічних властивостей солетворних елементів.

Сполуки Карбону з неметалами

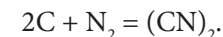
При високій температурі вуглець взаємодіє з сіркою:



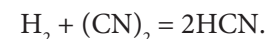
Сірковуглець CS_2 — це безбарвна рідина з низькою температурою кипіння $46,2^\circ\text{C}$. Її пара дуже токсична і легко спалахує. Він є гарним розчинником для багатьох органічних речовин,

наприклад, жирів, смол, фарб тощо, а також деяких неорганічних речовин (сірки, бром, йоду).

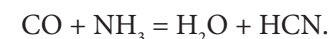
При високій температурі в умовах електричного дугового розряду вуглець взаємодіє з азотом, утворюючи *диціан* — безбарвний отруйний газ:



Подібно до галогенів, диціан реагує з воднем, утворюючи гідроген ціанід — HCN :

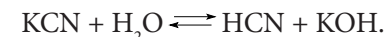


У промисловості HCN одержують при нагріванні CO і NH_3 за реакцією:



Гідроген ціанід HCN — безбарвна летка рідина із запахом гіркого мигдалю, надзвичайно отруйна, добре розчинна у воді. Водні розчини гідроген ціаніду називають *ціанідною*, або *синильною кислотою*. Це слабка кислота ($K_d = 6,2 \cdot 10^{-10}$). Ціаніди калію і натрію KCN і NaCN застосовують при добуванні золота. Розчинність ціанідів у воді залежить від активності металів, які їх утворюють. Солі активних металів добре розчинні у воді, а менш активних, як правило, малорозчинні.

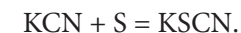
Розчинні ціаніди внаслідок гідролізу мають лужну реакцію і пахнуть HCN :



Гідроген ціанід і ціаніди містять Карбон у ступені окиснення +2, тому вони порівняно легко окиснюються. Так, при нагріванні розчини ціанідів поступово окиснюються киснем повітря, утворюючи *ціанати*:



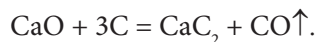
а при кип'ятінні розчинів ціанідів з сіркою утворюються *тіоціанати* (роданіди):



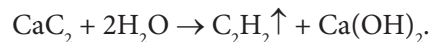
На відміну від ціанідів роданіди не отруйні. Тіоціанат-іони, як і ціанід-іони, відіграють роль лігандів у комплексних сполуках, їх використовують в аналітичній хімії. Гідроген тіоціанід у вільному стані дуже нестійкий і існує лише у вигляді розведених розчинів. Це досить сильна кислота, тому роданіди лужних металів не гідролізуються.

При взаємодії вуглецю з металами при високих температурах утворюються сполуки, які мають загальну назву *карбіди*.

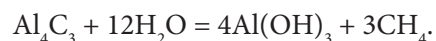
Наприклад, кальцій карбід CaC_2 , який має найбільше практичне значення, одержують сплавленням кальцій оксиду з вугіллям:



З хімічної точки зору кальцій карбід є ацетиленідом, тому він з водою утворює ацетилен і кальцій гідроксид:



Алюміній карбід Al_4C_3 є метанідом. Його взаємодією з водою у лабораторних умовах одержують метан:



Карбіди деяких металів відзначаються дуже великою твердістю і високими температурами плавлення. Так, температури плавлення карбідів танталу та гафнію (TaC і HfC) відповідно дорівнюють 3900 і 3890 °C.

Алмазоподібний ковалентний силіцій карбід SiC має високу твердість, тугоплавкість і хімічну інертність. Під назвою *карборунд* його використовують для виготовлення ріжучого матеріалу, нагрівальних елементів і абразивів.

Силіцій

Поширення у природі

Силіцій — другий за розповсюдженням у природі елемент Періодичної системи після Оксигену. У вільному стані у природі не трапляється. Земна кора більше ніж наполовину складається з кремнезему SiO_2 , силікатних і алюмосилікатних порід.

Фізичні та хімічні властивості

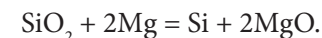
Силіцій — типовий неметал і найближчий електронний аналог Карбону. У сполуках з Оксигеном та іншими неметалами виявляє ступінь окиснення +4, рідше +2, у сполуках з Гідроеном –4.

У атома Силіцію, як і в атома Карбону, в незбудженому стані на s -орбіталі знаходяться два спарених електрони, а p -орбіталі мають два неспарених електрони. У зв'язку зі збільшенням числа електронних шарів у Силіцію атомний радіус більший, ніж у Карбону, а енергія іонізації і спорідненість до електрона — менші. Цим пояснюється зменшення міцності міжатомних зв'язків, особливо у гомоатомних ланцюгах. Силіцій, на відміну від Карбону, менш схильний утворювати кратні зв'язки.

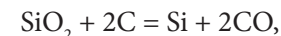
Оскільки у атома Силіцію зовнішній енергетичний рівень має $3d$ -орбіталі, крім координаційного числа 4 у стані sp^3 -гібридизації,

у нього трапляються сполуки, де Силіцій шестивалентний у sp^3d^2 -гібридному стані.

Залежно від умов одержання кремній різниться за зовнішнім виглядом та властивостями. Аморфний кремній одержують прожарюванням суміші силіцій діоксиду з магнієм:

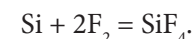


Це бурий реакційноздатний порошок. Якщо відновлювати силіцій діоксид коксом в електропечах —



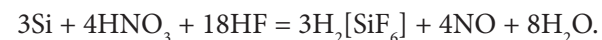
утворюється кристалічний кремній у вигляді сірих твердих, але досить крихких кристалів з температурою плавлення 1415 °C. Як показали досліди, аморфний і кристалічний кремній не є алотропними модифікаціями кремнію, вони різняться лише ступенем дисперсності.

Хімічна активність кремнію дуже залежить від стану його поверхні. Аморфний кремній значно легше вступає у хімічну взаємодію, ніж кристалічні компактні зразки. Дрібнодисперсний кремній реагує з фтором за звичайних умов:



Хлором і киснем кремній окиснюється лише при підвищеній температурі з утворенням SiCl_4 та SiO_2 . Взаємодія з вуглецем, азотом, бором перебігає тільки при дуже високій температурі.

За звичайних умов кислоти на кремній не діють. Розчиняється він лише у суміші фторидної та нітратної кислот. При цьому нітратна кислота окиснює кремній, а плавикова переводить нерозчинні продукти окиснення (SiO_2) у комплексну сполуку — *гідроген гексафторосилікат(IV)*:



У водному розчині $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ стійка сильна кислота, в молекулі якої атомні орбіталі Силіцію знаходяться у стані sp^3d^2 -гібридизації.

У розчинах лугів кремній розчиняється навіть при охолодженні:

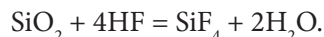


Кремній високої чистоти застосовують в електроніці і в електротехніці як напівпровідниковий матеріал.

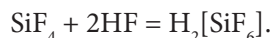
Сполуки Силіцію

Силіцій діоксид SiO_2 — найбільш поширений оксид у земній корі. Він існує у вигляді кількох модифікацій. Звичайною формою SiO_2 є кварц. Забруднений домішками кварц — звичайний пісок.

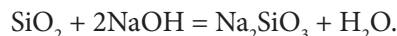
У воді SiO_2 практично нерозчинний. Не діють на нього і кислоти, за винятком HF :



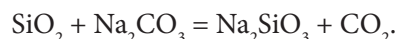
Причиною розчинності SiO_2 у HF є, по-перше, утворення газоподібного SiF_4 , а по-друге — у надлишку HF силіцій тетрафторид утворює добре розчинну у воді комплексну сполуку $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$:



Із лугами SiO_2 реагує повільно, нагрівання прискорює цей процес:



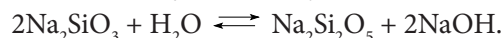
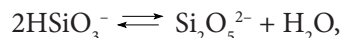
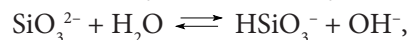
Формула утвореного внаслідок реакції натрій метасилікату умовна, оскільки залежно від умов проведення реакції утворюються силікати різної будови. Натрій метасилікат одержують спіканням SiO_2 з натрій гідроксидом або натрій карбонатом:



Здатність силіцій діоксиду взаємодіяти з лужними реагентами доводить його кислотну природу.

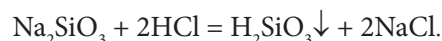
Утворений *натрій метасилікат* часто називають «розчинним склом», а його водні розчини «рідким склом», яке застосовують у будівництві для закріплення ґрунту.

Як сіль слабкої кислоти, натрій метасилікат у водному розчині сильно гідролізований:



Внаслідок гідролізу утворюється *натрій диметасилікат*, і реакція середовища стає лужною.

Оскільки SiO_2 нерозчинний у воді, метасилікатну кислоту одержують непрямим шляхом — дією мінеральних кислот на розчини метасилікатів:



Утворена силікатна кислота виділяється з розчину у вигляді драглистого осаду — золю. Його склад відповідає формулі $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Залежно від умов проведення реакції утворюються різні силікатні кислоти. Найпростішими кислотами є H_2SiO_3 — *метасилікатна* і H_4SiO_4 — *ортосилікатна*. Усі кислоти, для яких $x > 1$, називають *полісилікатними*.

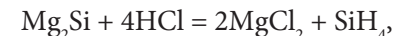
Утворений золь силікатних кислот має ланцюгову і шарувату структуру. Через деякий час утворюється об'ємна тривимірна сітка. Золі силікатної кислоти спонтанно переходять у гелі. Цей процес значно прискорюють нагріванням.

Висушений гель силікатної кислоти (*силікагель*) має пористу будову із сильно розвинутою внутрішньою поверхнею. Його використовують як активний адсорбент газів, рідин і пароподібної води. У медичній практиці його використовують як адсорбент під назвою «біле вугілля».

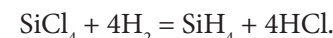
Сполуки Силіцію з Гідрогеном називають *силанами*. За складом і структурою кремневодні аналогічні вуглеводням.

Формула сполук гомологічного ряду силанів має вигляд $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. У вільному стані виділені: SiH_4 — моносилан, Si_2H_6 — дисилан, Si_3H_8 — трисилан тощо, до Si_6H_{14} включно.

Одержують силани дією кислот на силіциди активних металів:

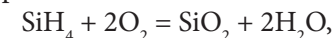


а також відновленням галогенідів силіцію воднем:

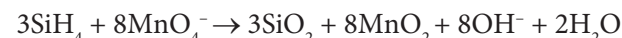
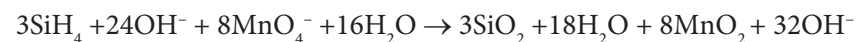
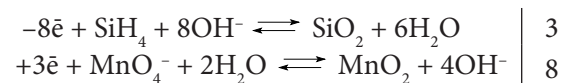
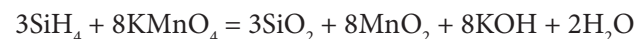


За будовою і фізичними властивостями силани схожі на насичені вуглеводні. За хімічними властивостями вони різко відрізняються від представників гомологічного ряду метану. Це пояснюють меншою міцністю зв'язків Si – Si та більшою іонністю зв'язку S – H порівняно зі зв'язками C – C та C – H.

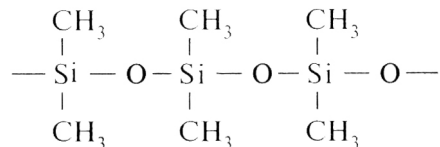
Силани виявляють значні відновні властивості, легко окиснюються киснем повітря:



відновлюють KMnO_4 до MnO_2

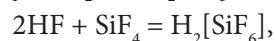
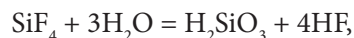


Силани застосовують для синтезу силіційорганічних сполук. Гідролізом галогенозаміщених силанів одержують сполуки силіцію — *силікони*. У них атоми Силіцію зв'язані між собою через Оксигеновий місток. Силікони з довгими ланцюгами

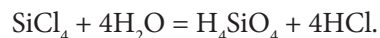


є маслянистими рідинами або пастоподібними речовинами і навіть каучукоподібними матеріалами. Силікони використовують в естетичній хірургії. Силіконові пластмаси — конструкційний матеріал для виготовлення внутрішніх протезів.

Галогеніди Силіцію SiF_4 можна одержати взаємодією відповідних речовин. За звичайних умов SiF_4 газоподібний, SiCl_4 і SiBr_4 — рідини, SiI_4 — тверда речовина. Усі вони взаємодіють з водою. Продуктами гідролізу SiF_4 є суміш двох кислот — слабкої H_2SiO_3 і сильної $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.



Гідроліз солеподібного SiCl_4 перебігає до кінця:



Молекули H_4SiO_4 з часом полімеризуються з відщепленням води:



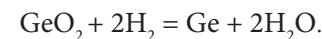
Внаслідок гідролізу SiCl_4 у вологому повітрі дуже димить. Силіцій тетрафторид, як і силани, застосовують для одержання силіційорганічних сполук.

Германій, Станум, Плюмбум

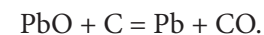
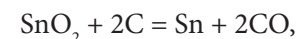
Поширення в природі та одержання

Вміст цих елементів у земній корі складає: $\text{Ge} \approx 10^{-4} \%$, $\text{Sn} \approx 4 \cdot 10^{-3} \%$, $\text{Pb} \approx 1,0 \cdot 10^{-4} \%$. Це малопоширені елементи. Германій сульфід трапляється як домішка до сульфідів цинку, купрум та аргентуму. Основною формою природних покладів олова є мінерал *каситерит* SnO_2 , а свинцю — *галеніт* PbS .

Германій добувають відновленням германій(IV) оксиду воднем при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$:



Олово і свинець добувають, відновлюючи їх оксиди коксом:



Фізичні та хімічні властивості

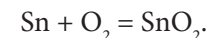
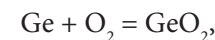
Германій — це крихка речовина сріблясто-сірого кольору, схожа на метал.

Олово — сріблясто-білий легкоплавкий метал. За звичайних умов існує у вигляді стабільної β -модифікації (біле олово), яка за низької температури поступово переходить в алмазоподібну α -модифікацію (сіре олово). Перехід $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$ прискорюється у присутності деякої кількості $\alpha\text{-Sn}$, частинки якого діють як центри кристалізації. Протягом цього переходу метал перетворюється на сірий порошок зі значним збільшенням питомого об'єму. Олов'яні вироби при цьому практично розсипаються. Це явище здобуло назву «олов'яної чуми».

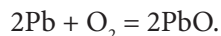
Третій представник цієї підгрупи елементів — Плюмбум — у вільному стані являє собою метал сірого кольору з синюватим відтінком, блискучий на поверхні свіжого зрізу, дуже м'який і пластичний.

У ряді $\text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$ зростають металічні властивості простих речовин. За звичайних умов усі три речовини стійкі по відношенню до води та повітря. На поверхні свинцю знаходиться матова оксидна плівка, яка захищає його від подальшого окиснення.

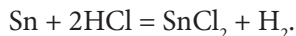
Германій і олово при підвищеній температурі окиснюються киснем до вищих оксидів:



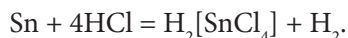
У цих умовах свинець окиснюється до плюмбум(II) оксиду:



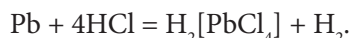
В електрохімічному ряді напруг германій розміщений за воднем, тому з кислотами-неокисниками не взаємодіє. Олово і свинець розміщені безпосередньо перед воднем, тому олово повільно розчиняється в розведений HCl:



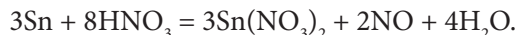
З концентрованою HCl воно реагує легко:



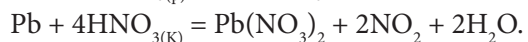
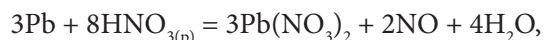
Свинець у розведених хлоридній і сульфатній кислотах практично не розчиняється внаслідок утворення на його поверхні малорозчинних PbCl_2 і PbSO_4 . Як і олово, свинець краще розчиняється у концентрованій хлоридній кислоті, оскільки при цьому утворюється розчинна у воді комплексна сполука:



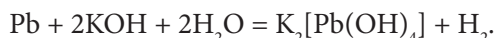
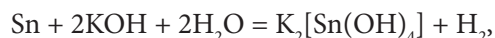
Розведена і концентрована нітратна кислота по-різному діє на германій, олово і свинець. У розведений HNO_3 олово, утворюючи станум(II) нітрат, виявляє металічні властивості:



Свинець взаємодіє з HNO_3 будь-якої концентрації як метал і утворює внаслідок реакції сіль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:



Оскільки олово та свинець — амфотерні елементи (свинець меншою мірою), при нагріванні вони взаємодіють з водними розчинами лугів, утворюючи відповідні гідроксокомплекси:

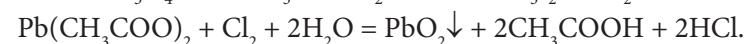


Оксиди і гідроксиди елементів підгрупи Германію

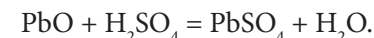
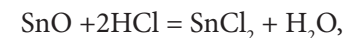
Для елементів підгрупи Германію відомі оксиди типу EO і EO_2 . При нагріванні простих речовин на повітрі утворюються оксиди германію(IV) і стануму(IV) — GeO_2 і SnO_2 та плюмбуму(II) PbO . Оксиди GeO і SnO менш стабільні. Крім PbO , Плюмбум утворює PbO_2 , Pb_2O_3 і Pb_3O_4 . Останні два оксиди слід розглядати

як змішані оксиди плюмбуму $\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ і $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$. Оскільки для Плюмбуму більш характерний двовалентний стан, то більш стійким оксидом є PbO .

Плюмбум(IV) оксид одержують розкладанням сурику (Pb_3O_4) у нітратній кислоті або окисненням солей $\text{Pb}(\text{II})$ сильними окисниками (Cl_2 , CaOCl_2):



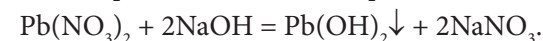
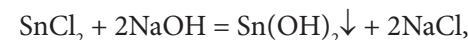
Усі оксиди елементів підгрупи Германію малорозчинні у воді, тому відповідні їм гідроксиди можна одержати непрямим шляхом. Оксиди у нижчому ступені окиснення амфотерні, хоча легше взаємодіють з кислотами, що свідчить про перевагу їх основного характеру:



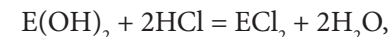
Ці оксиди також розчиняються у водних розчинах лугів:



Гідроксиди Германію, Стануму та Плюмбуму в ступені окиснення +2 одержують дією розведених лугів на відповідні водорозчинні солі:

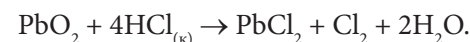


Гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_2$ амфотерні. Вони взаємодіють як з кислотами, так і з лугами:

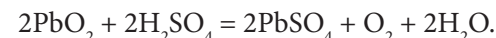


Плюмбум(IV) оксид PbO_2 — темно-бурий порошок. Це амфотерний оксид з переважно кислотними властивостями. У розведених хлоридній, сульфатній і нітратній кислотах він не розчиняється.

При дії концентрованої HCl на PbO_2 утворюється PbCl_4 — жовта важка рідина, яка легко розкладається на PbCl_2 і Cl_2 :



З концентрованою сульфатною кислотою PbO_2 реагує з виділенням O_2 :



Це приклад окисно-відновної реакції, в якій роль окисника виконує PbO_2 , а відновника — молекула води.

Оксиди стануму(IV) і плюмбуму(IV) амфотерні з перевагою кислотних властивостей:

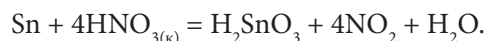


Оксидам EO_2 відповідають дуже слабкі кислоти — *германатна*, *станатна* і *плюмбатна*. Їх формули правильніше було б записати у вигляді гідратованих оксидів $\text{EO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Для $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ відомі дві форми кислоти: α - і β -станатна кислота. α -Станатна кислота утворюється гідролізом SnCl_4 або випадає у вигляді об'ємного білого осаду при дії амоній гідроксиду на розчини солей Sn^{4+} :



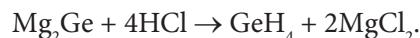
α -Станатна кислота легко розчиняється у кислотах і розчинах лугів. При зберіганні α -станатної кислоти відбувається її «старіння» і перехід у β -станатну. β -Станатна кислота не розчиняється у кислотах і лугах. Її одержують окисненням металічного олова концентрованою нітратною кислотою:



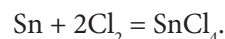
Різниця у хімічній активності α - і β -станатних кислот обумовлена різною будовою гідратованих форм їх оксидів.

Гідриди і галогеніди елементів підгрупи Германію

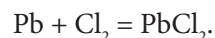
Елементи підгрупи Германію утворюють вищі гідриди загальної формули EH_4 . Крім PbH_4 , вони добре вивчені. Стійкість гідридів у ряді GeH_4 (герман) — SnH_4 (станан) — PbH_4 (плюмбан) різко падає. У зв'язку з тим, що ці елементи з воднем не взаємодіють, їх гідриди одержують непрямим шляхом. Дією на деякі германіди і станіди хлоридної кислоти утворюються відповідні гідриди:



Елементи підгрупи Германію безпосередньо взаємодіють з галогенами. При взаємодії з хлором германій та олово утворюють GeCl_4 і SnCl_4 :



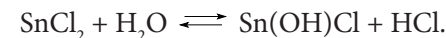
При дії хлору на металічний свинець утворюється PbCl_2 :



PbCl_4 одержують хлоруванням суспензії PbCl_2 у концентрованій HCl .

Хлориди SnCl_2 і PbCl_2 одержують розчиненням металів у концентрованій HCl .

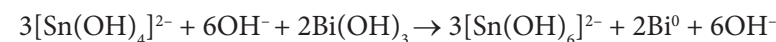
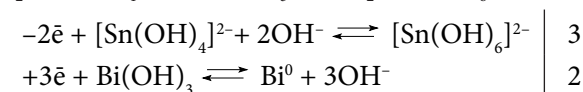
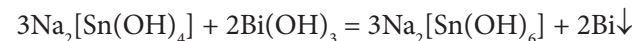
Станум(II) хлорид SnCl_2 — біла кристалічна речовина, яка легко розчиняється у воді, спирті, ацетоні. У водному розчині SnCl_2 гідролізується:



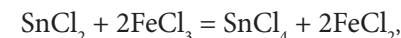
Для запобігання гідролізу SnCl_2 його розчин зазвичай підкислюють невеликою кількістю HCl . Це зміщує рівновагу реакції вліво і запобігає випадінню осаду основної солі.

SnCl_2 — використовують у неорганічній та органічній хімії як відновник. Із розчинів солей він відновлює до металів золото, срібло, ртуть, бісмут.

Солі бісмуту(III) краще відновлюються станум(II) хлоридом у лужному середовищі. Дією на SnCl_2 надлишку лугу одержують тетрагідроксостанат(IV)-іон. У лужному середовищі він відновлює $\text{Bi}(\text{OH})_3$, який утворився з розчинних солей $\text{Bi}(\text{III})$, до металічного бісмуту:



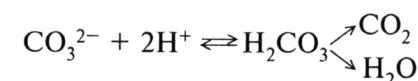
Станум(II) хлорид відновлює солі Fe^{3+} до Fe^{2+} :



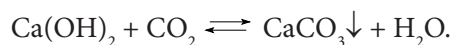
хромати до Cr^{3+} , перманганати до Mn^{2+} , нітрогрупу в органічних сполуках — до аміногрупи, сульфат-іон — до вільної сірки.

Реакція якісного виявлення карбонат-іонів

У пробірку з газовідвідною трубкою поміщають суху досліджувану речовину і додають декілька крапель розведеної сульфатної кислоти:



Газовідвідну трубку опускають в іншу пробірку з вапняною $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або баритовою $\text{Ba}(\text{OH})_2$ водою:

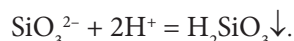


Карбон діоксид, що виділяється, утворює малорозчинні осад CaCO_3 або BaCO_3 , які при дії надлишку CO_2 переходять у розчинні гідрогенкарбонати кальцію чи барію:



Реакція якісного виявлення силікат-іонів

До розчину, який містить силікат-іони, додають розведену хлоридну або сульфатну кислоту:

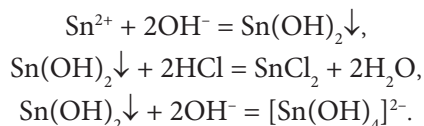


У присутності силікат-іонів силікатна кислота виділяється у вигляді білого драглистого осаду.

Реакція якісного виявлення сполук Стануму(II) та Плюмбуму(II)

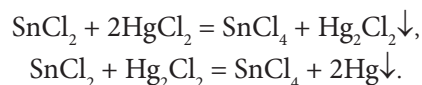
Утворення малорозчинного станум(II) гідроксиду

Розчини лугів осаджують білий осад *станум(II) гідроксиду*, який розчиняється в кислотах і в надлишку лугів:



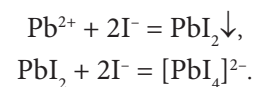
Реакції відновлення іонами Стануму(II)

Іони Стануму(II) виявляють відновні властивості у кислому середовищі ($E^0 = 0,15 \text{ В}$) і є сильними відновниками у лужному середовищі ($E^0 = -0,93 \text{ В}$). При взаємодії SnCl_2 з солями Меркурію(II) утворюється білий осад Hg_2Cl_2 , який чорніє внаслідок відновлення до металічної ртуті:



Утворення малорозчинного плюмбум(II) йодиду

При взаємодії іонів Pb^{2+} з розчином KI утворюється жовтий осад, який розчиняється у надлишку реактиву з утворенням тетраїодоплюмбат(II)-іона:



Для повного осадження PbI_2 слід уникати великого надлишку KI.

Плюмбум(II) йодид розчиняється при кип'ятінні у розведеній ацетатній кислоті та після повільного охолодження розчину виділяється з нього у вигляді дуже красивих блискучих золотисто-жовтих кристалів.

Біологічна роль і застосування у медицині сполук елементів IVA групи

Загальна масова частка Карбону в організмі людини складає 21,15 %. Карбон — основа усіх органічних сполук. Він входить до складу всіх тканин і клітин у вигляді біологічно важливих сполук: білків, жирів, вітамінів, гормонів, ферментів.

Із неорганічних сполук Карбону в медицині застосовують вуглекислий газ (5 %) у суміші з киснем. Він виявляє пряму і рефлекторну дію на центр дихання, стимулюючи акт вдиху. Цю суміш використовують для інгаляцій при ослабленні дихання внаслідок шоку, пригніченні центру дихання, асфіксії новонароджених.

Якщо у малих дозах (до 3 %) CO_2 шкідливого впливу на організм людини не спричиняє, то вдихання CO_2 у більших концентраціях призводить до серйозних розладів у роботі організму. У зв'язку з тим, що вуглекислий газ у 1,4 разу важчий за повітря, він накопичується на дні колодязів, у погребках, які не вентилуються, і внаслідок гниття овочів концентрація CO_2 може збільшитися від 10 % до 20 %. Вдихання такого повітря призводить до паралічу за кілька секунд. Сучасна хірургія використовує вуглекислий газ для ізолювання раньової поверхні від мікробіологічного зараження.

Газована мінеральна вода і напої, які містять вуглекислий газ, підвищують секреторну і всмоктувальну функції травного каналу.

Дуже токсичним для організму людини є карбон(II) оксид — чадний газ. Він утворюється при згорянні палива (вугілля, дров) при нестачі кисню, а також міститься в автомобільних вихлопних газах. CO — ліганд сильного поля, тому з гемоглобіном крові він

утворює міцний комплекс — карбоксигемоглобін. З цієї причини оксигемоглобін не утворюється, і перенесення кисню кров'ю не здійснюється. Навіть невеликі домішки СО викликають важке отруєння. Вдихання повітря, яке містить понад 1 % СО, викликає смерть через кілька хвилин.

Одним із життєво важливих елементів в організмі людини є Силіцій. Його масова частка в організмі складає $1 \cdot 10^{-3}$ %. Найбільше Силіцію міститься в печінці, волоссі, кришталику ока. Силіцій та його сполуки впливають на формування і нормальне функціонування епітеліальних і сполучних тканин, надаючи їм міцності та еластичності. В організм людини Силіцій надходить з їжею. Добовий раціон дорослої людини повинен становити близько 1 г Силіцію.

Силіцій та його сполуки застосовуються в медичній практиці. Вони входять до складу мазей і кремів, які використовують для лікування деяких захворювань шкіри.

Станум і Плюмбум знаходяться в організмі людини у малих кількостях. Станум бере участь у регулюванні синтезу нуклеїнових кислот. Плюмбум та його сполуки дуже токсичні і призводять до хронічного отруєння.

Розділ 21 ЕЛЕМЕНТИ VA ГРУПИ

Загальна характеристика елементів VA групи

До VA групи Періодичної системи належать два типових елементи — Нітроген N і Фосфор P, а також три їх електронні аналоги — елементи великих періодів: Арсен As, Стибій Sb і Бісмут Bi. Елементи VA групи на зовнішньому енергетичному рівні містять п'ять електронів ns^2np^3 . Наявність валентних d -орбіталей у атомів елементів, крім Нітрогену, обумовлює можливість переходу s -електронів на d -підрівень, завдяки чому ці елементи виявляють валентність V, яка відповідає номеру групи. У своїх сполуках елементи VA групи мають широкий діапазон ступенів окиснення — від -3 до $+5$.

Таблиця 21.1

Константи елементів VA групи

	N	P	As	Sb	Bi
Атомна маса	14,1	30,97	74,92	121,75	208,98
Валентні електрони	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Атомний радіус, нм	0,071	0,13	0,148	0,161	0,182
металічний	0,070	0,110	0,118	0,136	0,146
ковалентний					
Умовний радіус іона E^{5+} , нм	0,015	0,035	0,047	0,062	0,074
Умовний радіус іона E^{3-} , нм	0,148	0,186	0,192	0,208	0,213
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, eV	14,53	10,484	9,81	8,639	7,287
Відносна електронегативність	3,07	2,10	2,20	1,82	1,67
Густина, г/см ³	1,026 (рідкий)	1,83 (білий)	5,70	6,60	9,80
Температура плавлення, °C	-209,9	44,10 (білий)	814	630,5	271,3
Температура кипіння, °C	-195,8	275	610	1640	1560
Стандартний електродний потенціал $E \rightarrow E^{5+} + 5e$, В	-	-	-	0,15	0,22

Як видно з наведених даних, у межах VA групи розміри атомів та іонів зростають, енергія іонізація закономірно зменшується.

Неметалічні властивості зверху донизу зменшуються, а металічні — збільшуються.

Нітроген

Нітроген — перший *p*-елемент VA групи. У перекладі з грецької «нітроген» означає «нежиттєвий». Таку назву Нітроген одержав за нездатність підтримувати горіння та дихання. Для життєдіяльності живих організмів Нітроген насправді дуже важливий — він входить до складу білкових речовин, без яких неможливе існування життя.

На зовнішньому енергетичному рівні атом Нітрогену містить 5 електронів, які розміщуються на чотирьох валентних орбіталах $2s^2, 2p^1_x, 2p^1_y, 2p^1_z$. Внаслідок відсутності *d*-підрівня Нітроген не може переходити у збуджений стан. У зв'язку з цим максимальна валентність Нітрогену в сполуках дорівнює чотирьом.

Ступінь окиснення Нітрогену в його сполуках змінюється у широких межах — від -3 до +5:

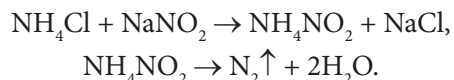
Ступінь окиснення	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
Приклад сполуки	NH_3 NH_4^+	NH_2NH_2	NH_2OH	N_2	N_2O	NO	N_2O_3 HNO_2	NO_2 N_2O_4	N_2O_5 HNO_3

У більшості сполук Нітрогену хімічний зв'язок між атомами ковалентний, тому ступінь окиснення Нітрогену та його валентність не співпадають.

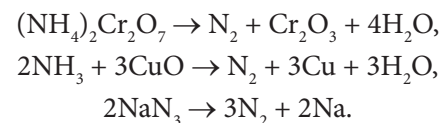
Поширення в природі та одержання азоту

Основна маса Нітрогену зосереджена в атмосфері у вигляді простої речовини азоту (78 об. часток, %). Зв'язаний Нітроген утворює мінерали у формі нітратів: *чилійська* NaNO_3 , *індійська* KNO_3 і *норвезька* $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ *селітри*. Крім того, Нітроген входить до складу білкових тіл усіх рослинних і тваринних організмів.

У техніці азот одержують фракційною перегонкою рідкого повітря. У лабораторії азот одержують нагріванням суміші розчинів амоній хлориду і натрій нітриту. Спочатку як проміжний продукт утворюється амоній нітрит. Це термічно нестійка сполука, яка при подальшому нагріванні розкладається:



Азот можна одержати також іншими методами:



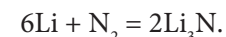
Фізичні та хімічні властивості

Азот — безбарвний газ, який не має ні смаку, ні запаху. Він погано розчиняється у воді та органічних розчинниках.

Електронна будова молекули азоту N_2 була розглянута раніше.

Потрійний зв'язок між атомами у молекулі N_2 міцний, його енергія дисоціації дорівнює 946 кДж/моль.

Внаслідок міцності молекули азот хімічно малоактивний, при кімнатній температурі реагує лише з літієм, утворюючи літій нітрид Li_3N :



Активність азоту зростає з підвищенням температури. При високих температурах і в присутності каталізаторів азот взаємодіє з неметалами: киснем, воднем, галогенами та ін.

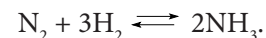
Використовують азот головним чином для промислового одержання аміаку, нітратної кислоти, а також як хімічно інертний газ для заповнення балонів електроламп, як середовище для перекачки нафтопродуктів та проведення хімічних синтезів, які потребують особливих умов.

При проведенні деяких хірургічних операцій методом криотерапії використовують рідкий азот, який зберігають у посудині Дьюара.

Гідрогенмісні сполуки Нітрогену

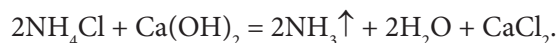
Нітроген утворює декілька сполук з Гідрогеном, серед яких найбільше значення має аміак. У молекулі аміаку атомні орбіталі Нітрогену знаходяться у sp^3 -гібридному стані та утворюють три σ -зв'язки з трьома атомами Гідрогену, які займають три вершини тетраедра. Четверта вершина містить неподілену електронну пару Нітрогену.

У промисловості одержують аміак прямим синтезом з азоту та водню:



Реакцію проводять при температурі 450–500 °C і тиску ≈ 30 МПа у присутності залізного каталізатора, активованого оксидами (Al_2O_3 , K_2O та ін.).

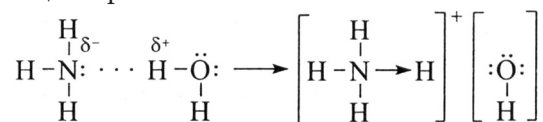
У лабораторії його одержують нагріванням суміші амоній хлориду з кальцій гідроксидом:



За звичайних умов аміак безбарвний газ з різким специфічним запахом. При вдиханні значної кількості аміаку відбувається подразнення слизових оболонок очей та органів дихання. Аміак майже у 1,7 разу легший за повітря, 1 л його має масу 0,77 г. При охолодженні до $-33,4^\circ\text{C}$ аміак скраплюється, а при $-77,8^\circ\text{C}$ твердіє. Перевести у рідкий стан аміак можна і при звичайній температурі, але при високому тиску. Легкість переходу газоподібного аміаку в рідкий стан пояснюється полярністю зв'язків N – H в його молекулі і дією міцних міжмолекулярних водневих зв'язків.

Завдяки значній полярності молекул рідкий аміак є відмінним неводним розчинником. Так, у рідкому аміаку добре розчиняються лужні та лужноземельні метали, фосфор, йод, сірка, більшість солей і кислот.

Аміак — полярна речовина, тому він чудово розчиняється у полярному розчиннику — воді. При 0°C один об'єм води поглинає 1200 об'ємів газоподібного аміаку. Легка розчинність аміаку у воді пояснюється міцним водневим зв'язком, який утворюється за донорно-акцепторним механізмом:



Утворені при цьому гідроксид-іони обумовлюють лужне середовище розчину. Виходячи з низької константи дисоціації, можна сказати, що гідрат аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — це слабка основа: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$,

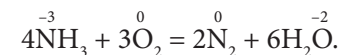
$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Рівновага дисоціації гідрату аміаку значно зміщена ліворуч. Тому говорити про існування іонної сполуки NH_4OH (амоній гідроксиду) не можна.

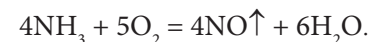
Концентрований водний розчин аміаку містить 25 % (мас.) NH_3 і має густину $0,91 \text{ г/см}^3$.

У медичній практиці застосовують розчин аміаку з масовою часткою 10 % під назвою *нашати́рний спирт*.

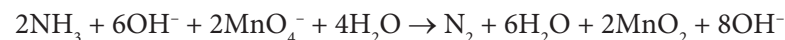
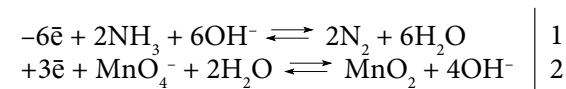
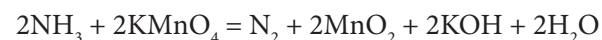
У хімічному відношенні аміак досить активний. Оскільки Нітроген у молекулі NH_3 має нижчий ступінь окиснення -3 , аміак виявляє тільки відновні властивості. На повітрі аміак не горить, але в атмосфері кисню він окиснюється до вільного азоту:



У присутності платинового каталізатора окиснення аміаку перебігає до нітроген(II) оксиду:

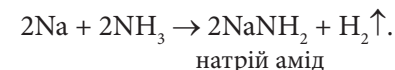


Аміак виявляє відновні властивості також у реакціях з іншими окисниками. Так, розчин аміаку при нагріванні знебарвлює розчин калій перманганату:



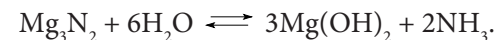
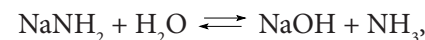
Крім реакцій окиснення, аміак вступає в реакції заміщення. Відомі похідні NH_3 , в яких атоми Гідрогену заміщені на метал, галоген, групу OH або органічний залишок.

При розчиненні в NH_3 лужних металів утворюються відповідні аміді:



При нагріванні деяких речовин в атмосфері азоту утворюються іонні нітриди (Mg_3N_2 , Mn_3N_2) та нітриди, в яких зв'язок близький до ковалентного (BN , Si_3N_4 та ін.).

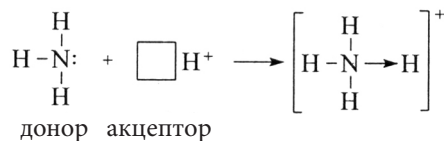
Аміді лужних металів і нітриди, утворені активними металами при кімнатній температурі, гідролізуються:



Неподілена електронна пара Нітрогену надає молекулі аміаку властивості донора. Тому аміак, як ліганд середнього поля, утворює комплексні сполуки, які називають *аміакатами*. Наприклад: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

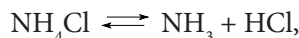
Одна з найважливіших властивостей аміаку — здатність утворювати солі амонію. При взаємодії аміаку з протоном утворюється іон амонію NH_4^+ . Як і в молекулі NH_3 , в іоні амонію атомні орбіталі

Нітрогену знаходяться у стані sp^3 -гібридизації та утворюють чотири рівноцінні зв'язки, один з яких утворений за донорно-акцепторним механізмом:



З аніонами кислот іон амонію утворює тверді кристалічні добре розчинні речовини — солі амонію: NH_4Cl — амоній хлорид, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — амоній сульфат, NH_4NO_3 — амоній нітрат.

Особливістю солей амонію, порівняно із солями лужних металів, є їх низька термічна стійкість і леткість ряду солей. Продукти термічного розкладу солей амонію визначаються природою аніона. Якщо сіль амонію утворена кислотою-неокисником, її нагрівання не супроводжується окисно-відновними реакціями. При підвищеній температурі амоній хлорид дисоціює оборотно:



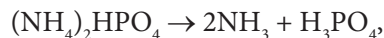
утворюючи леткі продукти NH_3 і HCl , які при охолодженні знову утворюють NH_4Cl .

Реакція розкладання амоній карбонату та гідрогенкарбонату може відбуватися навіть при кімнатній температурі:

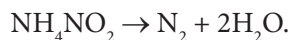


Амоній гідрогенкарбонат NH_4HCO_3 використовують у хлібопекарстві. Його застосування базується на тому, що при незначному нагріванні він розкладається на NH_3 і CO_2 , які розпушують тісто.

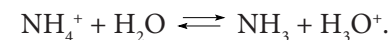
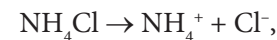
Не супроводжується окиснювальними реакціями і нагрівання амоній гідрогенфосфатів:



Якщо сіль амонію утворена кислотою окисником, має місце окиснення Нітрогену катіона амонію, наприклад:

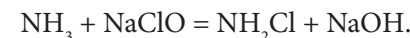


Солі амонію є сильними електролітами, в розчинах вони дисоціюють на катіони амонію та кислотні залишки. При цьому внаслідок гідролізу катіона NH_4^+ їх розчини мають кислу реакцію:

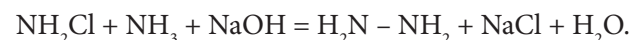


Крім NH_3 , відомі дві інші гідрогенвімісні сполуки Нітрогену — *гідразин* N_2H_4 і *гідроксиамін* NH_2OH . Обидві ці речовини важливі як для неорганічної, так і для органічної хімії.

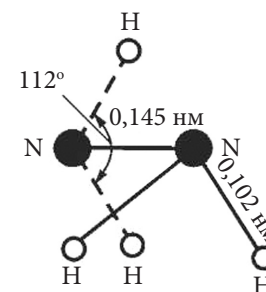
Гідразин N_2H_4 формально можна розглядати як продукт заміщення одного з атомів Гідрогену в молекулі аміаку на групу NH_2 . Одержують гідразин дією на водний розчин аміаку натрій гіпохлориту. При цьому як проміжний продукт утворюється хлорамін NH_2Cl :



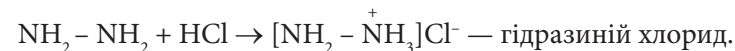
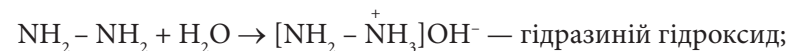
Хлорамін з надлишком аміаку утворює гідразин:



Безводний гідразин N_2H_4 — димуча рідина з температурою кипіння 114°C . Гідразин має кутову будову та може бути представлений схемою:



Кожний атом Нітрогену в молекулі гідразину містить неподілену пару електронів. Тому гідразин може утворювати ковалентні зв'язки за донорно-акцепторним механізмом з утворенням солей гідразинію:



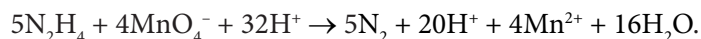
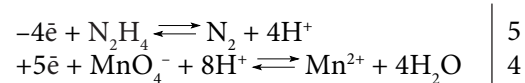
Для протонування другого атома Нітрогену гідразину необхідно створити в розчині надлишок сильної кислоти:



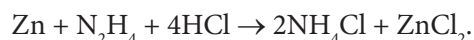
Звичайними солями гідразинію є гідразиній хлорид $\text{N}_2\text{H}_2\text{H}_2 \cdot \text{HCl}$ і гідразиній сульфат $\text{N}_2\text{H}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

У фармацевтичній практиці використовують гідразин гідрат $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ як відновник, а також для одержання біологічно активних похідних карбонових кислот — гідразидів.

У зв'язку з тим, що в гідразині Нітроген знаходиться в проміжному ступені окиснення (-2), гідразин виявляє окисно-відновну двоїстість з переважанням відновної активності:



Відновити гідразин до NH_3 можна лише сильними відновниками, наприклад, Sn^{2+} , Zn :



Гідроксиламін NH_2OH можна представити як похідне аміаку, в якому атом Гідрогену заміщений на групу OH . Одержують гідроксиламін відновленням нітратів або нітритів:

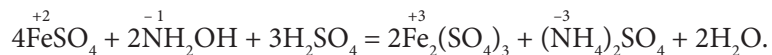


Гідроксиламін — безбарвні кристали ($t_{\text{пл}} = 33^\circ\text{C}$), термічно стійкі. Водні розчини гідроксиламіну також стійкі.

Оскільки атом Нітрогену в гідроксиламіні має ступінь окиснення -1, він може функціонувати як окисник і як відновник. Так, у лужному середовищі гідроксиламін відновлює йод за реакцією:



У кислому середовищі гідроксиламін є окисником, наприклад, у реакції з солями $\text{Fe}(\text{II})$:

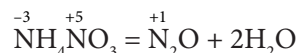


Гідроксиламін використовують в органічній хімії для одержання гідроксамових кислот.

Оксиди Нітрогену

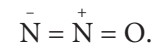
З Оксигеном Нітроген утворює ряд оксидів N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 .

Нітроген(I) оксид N_2O одержують термічним розкладанням амоній нітрату:

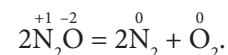


Це безбарвний газ зі слабким приємним запахом і солодкуватим смаком.

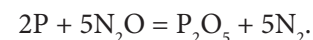
Молекула N_2O має лінійну будову. Хімічний зв'язок у N_2O можна описати валентною схемою:



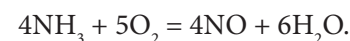
N_2O — несолетворний оксид, тому в воді розчиняється мало і не взаємодіє з нею. При кімнатній температурі нітроген(I) оксид відносно інертний і не реагує з галогенами, лужними металами, кислотами і лугами. При нагріванні N_2O легко розкладається на азот і кисень:



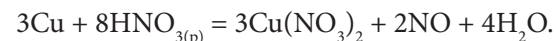
При нагріванні його реакційна здатність сильно зростає. В атмосфері нітроген(I) оксиду згоряє більшість неорганічних і органічних речовин:



Нітроген(II) оксид NO . Основним промисловим способом одержання NO є окиснення аміаку в присутності каталізаторів:



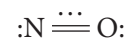
У лабораторії нітроген(II) оксид одержують дією розведеної нітратної кислоти на мідні ошурки:



Нітроген(II) оксид утворюється в атмосфері з азоту і кисню при громових розрядах.

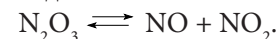
NO — безбарвний, малорозчинний у воді газ. Він є несолетворним оксидом, тому з водою не реагує.

Будову молекули нітроген(II) оксиду можна представити схемою:

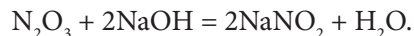


Молекула NO містить непарне число електронів (5 від атома Нітрогену і 6 від атома Оксигену), тому має один неспарений електрон. Такі частинки вважають радикалами.

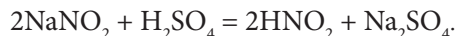
Нітроген(III) оксид N_2O_3 . При низьких температурах має вигляд темно-синьої рідини, яка кристалізується при температурі нижче -102°C , кипить при $+3,5^\circ\text{C}$, розкладаючись на нітроген(II) оксид і нітроген(IV) оксид:



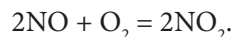
Одержують нітроген(III) оксид охолодженням суміші NO_2 з NO . Нітроген(III) оксид — кислотний оксид, він легко поглинається лугами, утворюючи нітрити:



Дією на нітрити розведеною сульфатною кислотою утворюють нітритну кислоту:



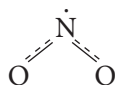
Нітроген(IV) оксид NO_2 — бурий газ зі специфічним запахом, важчий за повітря, подразнює дихальні шляхи, дуже отруйний. Нітроген(II) оксид NO легко окиснюється киснем з утворенням NO_2 :



Це промисловий метод одержання NO_2 , з якого потім одержують нітратну кислоту. У невеликих кількостях у лабораторіях добувають NO_2 взаємодією міді з концентрованою нітратною кислотою:

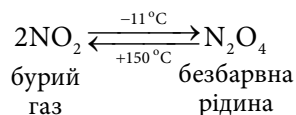


Будову молекули NO_2 можна представити у вигляді кутової форми:

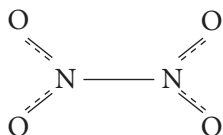


Порядок зв'язку в NO_2 дорівнює 1,5. Один неспарений електрон, локалізований на атомі Нітрогену, обумовлює парамагнітні властивості молекули NO_2 . Як і всі молекули з неспареним електроном, NO_2 легко димеризується.

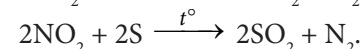
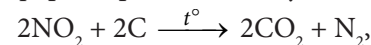
Рівновага між парамагнітним мономером і діамагнітним димером регулюється температурою:



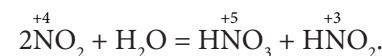
Як рідкий, так і твердий діоксид безбарвний, складається з плоских молекул N_2O_4 :



Нітроген(IV) оксид — сильний окисник, більшість речовин (вугілля, сірка, фосфор) згоряють в ньому:



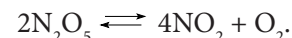
При розчиненні NO_2 у воді утворюються дві кислоти — нітратна і нітритна:



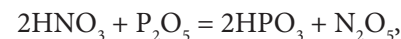
При розчиненні NO_2 в лугах утворюється суміш натрій нітрату і нітриту:



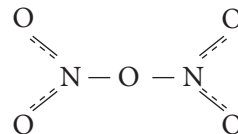
Нітроген(V) оксид N_2O_5 . Це біла кристалічна речовина, термічно нестійка, легко розкладається на нітроген(IV) оксид і кисень:



Одержують нітроген(V) оксид дегідратацією нітратної кислоти за допомогою P_2O_5 або окисненням NO_2 озonom:



У газоподібному стані нітроген(V) оксид має молекулярну структуру:



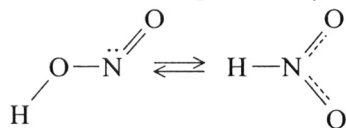
У твердому стані N_2O_5 має структуру, яка утворена іонами NO_2^+ і NO_3^- .

N_2O_5 — найсильніший окисник серед оксидів Нітрогену. При розчиненні у воді утворює нітратну кислоту:



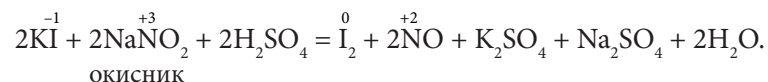
Нітритна кислота HNO_2

Відома лише у водному розчині. Це кислота середньої сили ($K_d = 4 \cdot 10^{-4}$). Для неї цілком ймовірні дві таутомерні форми:

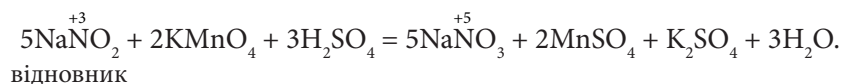


У зв'язку з тим, що атом Нітрогену в нітрит-іоні знаходиться у проміжному ступені окиснення +3, нітриту мають окисно-відновну двоїстість.

У реакціях з відновниками, такими як I^- , S^{2-} , Fe^{2+} , нітриту у кислому середовищі виявляють окисні властивості, відновлюючись при цьому до NO :



У кислому середовищі при дії аніонів-окисників, таких як ClO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і деяких інших, нітриту окиснюються до нітратів:



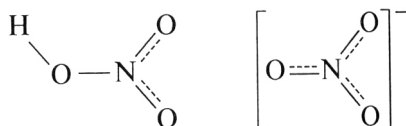
Здатність нітрит-іонів знебарвлювати перманганат-іони у кислому середовищі і виділяти йод із підкислених розчинів йодидів дозволяє використовувати ці реакції для якісного виявлення нітрит-іонів.

Нітратна кислота HNO_3

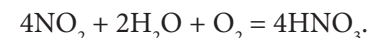
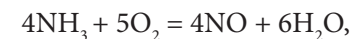
Це безбарвна рідина, $t_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -41,6^\circ\text{C}$. Димуча HNO_3 (100 %) має густину $1,52 \text{ г/см}^3$ і вже при кімнатній температурі під дією світла частково розкладається з утворенням NO_2 , що зумовлює її жовте забарвлення:



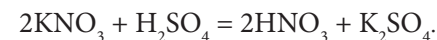
Нітратну кислоту з масовою часткою HNO_3 65 % називають *концентрованою*. Будову молекул HNO_3 та NO_3^- -іона зображено схемою:



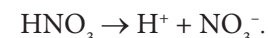
У промисловості нітратну кислоту одержують окисненням аміаку до нітроген(II) оксиду у присутності каталізатора (сітка зі сплаву платини з родієм), нітроген(II) оксиду до нітроген діоксиду, який потім розчиняють у гарячій воді у присутності кисню повітря:



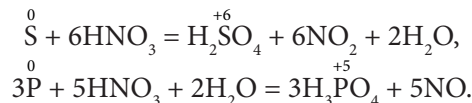
У лабораторії нітратну кислоту з масовою часткою 98 % одержують кип'ятінням нітратів калію або натрію з концентрованою сульфатною кислотою:



Нітратна кислота — одна з найсильніших кислот. У розведених водних розчинах вона повністю дисоційована на іони:



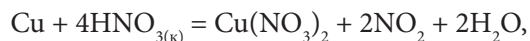
З хімічної точки зору нітратна кислота є сильним окисником. Вона окиснює більшість металів і неметалів. Неметали при дії нітратної кислоти утворюють оксигенвмісні кислоти з вищим ступенем окиснення кислотоутворюючого неметалу, наприклад:



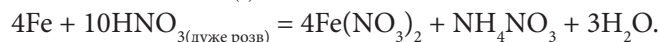
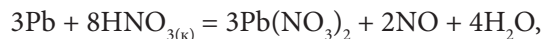
Продукти відновлення нітратної кислоти залежать від фізико-хімічної природи металу, від концентрації кислоти та температури. Відомо, що чим вища концентрація HNO_3 , тим менше відновлюється Нітроген. Слід зазначити, що у процесі відновлення нітратної кислоти утворюється суміш сполук, в яких Нітроген знаходиться в різному ступені окиснення — від +4 (NO_2) до -3 (NH_4NO_3). Але як продукт хімічної реакції зазвичай записують ту речовину, вміст якої в суміші максимальний.

Такі метали, як золото, платина, осмій, іридій, тантал і вольфрам стійкі до дії нітратної кислоти. А такі активні метали, як залізо, алюміній і хром з нітратною кислотою не взаємодіють з причини утворення на їх поверхні міцної оксидної плівки (процес пасивації).

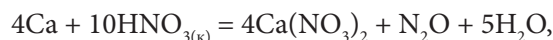
Метали, розташовані у ряді напруг від H до Au , розчиняються у концентрованій HNO_3 з виділенням NO_2 . З розведеною нітратною кислотою процес перебігає з виділенням нітроген(II) оксиду:



Метали середньої активності (від Fe до H) відновлюють концентровану нітратну кислоту до NO, а дуже розведену — до NH_4NO_3 :



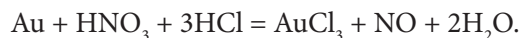
Активні метали, розташовані у ряді напруг значно лівіше водню (від Zn до Li), концентровану нітратну кислоту відновлюють до нітроген(I) оксиду:



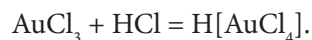
а дуже розведену HNO_3 відновлюють до NH_4^+ :



Більш сильну окиснювальну дію виявляє суміш концентрованих нітратної та хлоридної кислот (1:3) — «царська водка». Вона розчиняє «царя металів» — золото та інші метали. Значна її окисна дія зумовлена утворенням атомарного хлору танітрозил хлориду, які також є сильними окисниками:

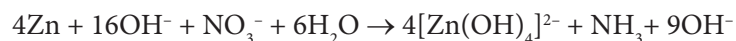
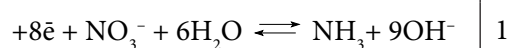
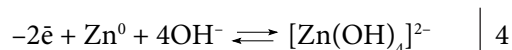


У надлишку HCl золото утворює гідроген тетрахлоаурат(III):

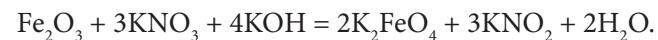


Робота з концентрованою нітратною кислотою потребує особливої обережності. При потраплянні крапель нітратної кислоти на шкіру утворюються опіки у вигляді жовтих плям — продуктів нітрування речовин білкової природи, які містять бензольні кільця.

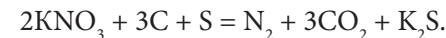
Солі нітратної кислоти — *нітрати* одержують дією HNO_3 на метали, оксиди, гідроксиди та карбонати. Усі нітрати добре розчинні у воді, їх розчини мають незначні окиснювальні властивості. Лише у лужному середовищі нітрати окиснюють Zn і Li:



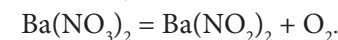
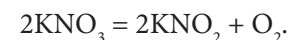
Сильними окисниками нітрати стають у розплавах, наприклад:



Окисні властивості калій нітрату лежать в основі виготовлення і горіння чорного пороху:



Нітрати досить стійкі при звичайних температурах, але при нагріванні розкладаються з виділенням кисню. При розкладанні нітратів металів, які розташовані у ряді стандартних електродних потенціалів зліва від магнію, утворюються нітрити металів і кисень, наприклад:



Нітрати металів від Mg до Cu перетворюються на оксиди, наприклад:



При термічному розкладі нітратів неактивних металів виділяється вільний метал:



Нітрати натрію, калію, амонію і кальцію, які використовують як азотні добрива, називають *селітрами*.

Біологічна роль і використання у медицині Нітрогену та його сполук

Нітроген належить до шести елементів — органогенів (C, H, O, N, P, S), які складають основну масу тіла людини. В організмі людини міститься 3,1 % Нітрогену. Він відіграє дуже важливу роль в обміні речовин. Нітроген входить до складу білків, вітамінів, гормонів та інших біологічно активних сполук.

Нітроген — один із хімічних елементів, необхідних для росту і життєдіяльності рослин. Незважаючи на те, що повітря містить 79 % Нітрогену, існує досить серйозна проблема нестачі азоту в ґрунті, внаслідок якої спостерігається затримка росту, ненормальний розвиток та інші хвороби рослин.

Нітроген та його сполуки знаходять широке застосування у медицині. Рідкий азот є ефективним засобом для лікування деяких хвороб шкіри (бородавок, судинних родимок, папілом тощо).

Нітроген(I) оксид N_2O виявляє своєрідну фізіологічну дію, за що дістав назву «звеселяючий газ». У суміші з киснем його використовують у медицині для наркозу.

Аміаку розчин 10 % — нашатирний спирт використовують для збудження дихання і виведення хворих з непритомності.

Амоній хлорид NH_4Cl — нашатир використовують як діуретичний засіб для лікування набряків серцевого походження.

Натрій нітрит $NaNO_2$ — використовують як засіб, який розширює серцеві судини.

Фосфор

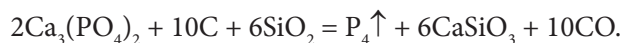
Фосфор P $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ є електронним аналогом Нітрогену. Однак з багатьох причин хімічні властивості фосфору значно відрізняються від властивостей азоту. Зростання атомного радіуса Фосфору призводить до зменшення енергії іонізації, стабілізації позитивних ступенів окиснення, у тому числі +5.

Унаслідок наявності у Фосфорі вакантних $3d$ -орбіталей з'являється можливість переходу $3s$ -електрона на $3d$ -підрівень (у збудженому стані). При цьому 5 неспарених електронів утворюють 5 ковалентних зв'язків за обмінним механізмом. Крім sp^3d -гібридизації у PF_5 атомні орбіталі Фосфору можуть перебувати також у sp^3d^2 -гібридному стані у $[PF_6]^-$.

Природні сполуки та одержання фосфору

Вміст Фосфору в земній корі складає 0,04 %. На відміну від Нітрогену Фосфор зустрічається у природі лише у вигляді сполук. Найважливіші мінерали Фосфору: *фосфорит* $Ca_3(PO_4)_2$ і *апатит* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ (X — F, Cl, OH).

У зв'язку з тим, що Фосфор у природних сполуках знаходиться в найвищому ступені окиснення (+5), для одержання у вільному стані його необхідно відновити. У ролі відновника використовують Карбон. В електропіч подають суміш подрібненого фосфориту з піском та вугіллям, її нагрівають електричною дугою. При цьому відбувається процес, який виражають рівнянням:



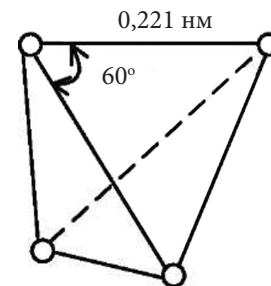
Силіцій(IV) оксид зв'яже Кальцій у легкоплавкий шлак. Пара фосфору конденсується під водою, при цьому утворюється білий фосфор.

Фізичні та хімічні властивості фосфору

Фосфор утворює декілька алотропних модифікацій, найважливіші з них: білий, червоний і чорний фосфор.

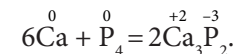
Білий фосфор — м'яка, безбарвна, воскоподібна, легкоплавка ($t_{пл} = 44,1^\circ C$; $t_{кип} = 275^\circ C$) і летка речовина. Він розчиняється в CS_2 і деяких органічних розчинниках, але малорозчинний у воді, тому зберігають фосфор під шаром води.

Пара фосфору складається з молекул P_4 :



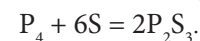
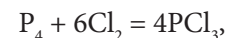
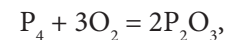
У компактному стані білий фосфор має молекулярну кристалічну решітку, яка складається з тетраедричних молекул P_4 . У цій молекулі зв'язки $P - P$ досить легко руйнуються, а малий кут $P - P - P$ обумовлює значну напруженість зв'язків у молекулі. Указані фактори пояснюють досить високу реакційну здатність білого фосфору. На повітрі при незначному нагріванні він спалахує. Горіння супроводжується розбризкуванням. Бризки фосфору спричиняють опіки шкіри, які довго не загоюються. Повільне окиснення фосфору на повітрі супроводжується хемілюмінесценцією (світінням). У перекладі з грецької мови Фосфор означає «світлоносець».

При взаємодії з металами фосфор виявляє окисні властивості:

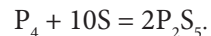
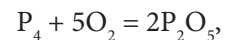


У реакціях з активними неметалами — киснем, галогенами, сіркою — фосфор виступає як відновник.

За умов недостатньої кількості окисника утворюються оксиди, хлориди і сульфід фосфору у нижчому ступені окиснення:



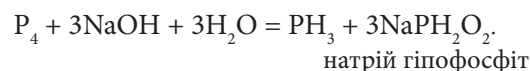
У надлишку кисню, хлору та сірки утворюються сполуки Фосфору у вищому ступені окиснення:



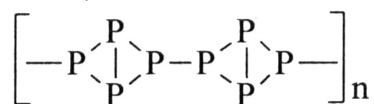
Нітратна кислота окиснює фосфор до ортофосфатної кислоти:



Подібно до багатьох неметалів, таких як галогени, сірка, кремній, фосфор у проміжному ступені окиснення диспропорціонує у водних розчинах лугів:



При тривалому нагріванні до 300 °C без доступу повітря білий фосфор перетворюється на червоний. Червоний фосфор — це полімерна речовина такої будови:



Полімерна будова червоного фосфору зумовлює його хімічну інертність. Наприклад, температура його згоряння на повітрі (300 °C) значно вища, ніж білого фосфору. Однак сильні окисники, такі як калій хлорат (бертолетова сіль), взаємодіють з червоним фосфором за умов тертя або удару. Цю властивість червоного фосфору використовують при виготовленні сірників.

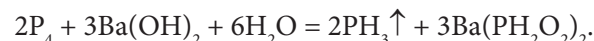
Чорний фосфор одержують нагріванням білого фосфору при температурі 220 °C і тиску 1200 МПа. За зовнішнім виглядом він нагадує графіт. У хімічному відношенні чорний фосфор найменш реакційно здатний, спалахує лише при нагріванні до 400 °C.

Сполуки Фосфору

На відміну від азоту, фосфор не реагує з воднем, хоча сполуки з ним утворює. Гідрид фосфору PH_3 (фосфін) одержують гідролізом кальцій фосфіду:



або нагріванням білого фосфору в розчині луку:



Фосфін — газ із неприємним запахом тухлої риби. Його повільне окиснення супроводжується хемілюмінесценцією, як і білого фосфору. Фосфін малорозчинний у воді і, на відміну від аміаку, не взаємодіє з нею, що пояснюється відсутністю міжмолекулярних водневих зв'язків.

Електроноакцепторні властивості фосфін виявляє лише з найбільш сильними донорами протонів ($HClO_4$ і HI):



Фосфоній перхлорат — нестійка кристалічна речовина, яка легко розкладається водою.

Галогеніди Фосфору

При незначному нагріванні фосфору з хлором утворюється фосфор(III) хлорид:



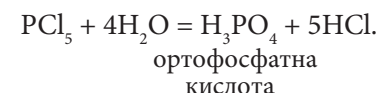
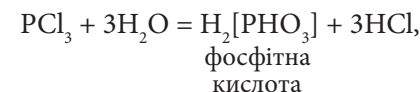
Фосфор(III) хлорид за звичайних умов є легкорухливою рідиною з $t_{\text{кип}} = 74,8$ °C.

З надлишком хлору фосфор утворює фосфор пентахлорид:

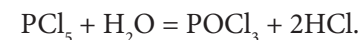


Фосфору(V) хлорид PCl_5 — тверда речовина, яка легко сублімується.

Водою галогеніди фосфору гідролізуються, утворюючи галогеноводневу та відповідну оксигенвмісну кислоту Фосфору:



При частковому гідролізі PCl_5 утворюється фосфор оксидтрихлорид (хлороксид фосфору):



Хлориди фосфору та $POCl_3$ використовують для одержання різноманітних фосфорорганічних сполук, хлорангідридів карбонових кислот, які є напівпродуктами в органічному синтезі лікарських препаратів.

Оксигенвмісні сполуки Фосфору

Фосфор утворює оксиди та ряд оксигенвмісних кислот:

P_2O_3 — фосфор(III) оксид;

P_2O_5 — фосфор(V) оксид;

HPO_3 — метафосфатна кислота;

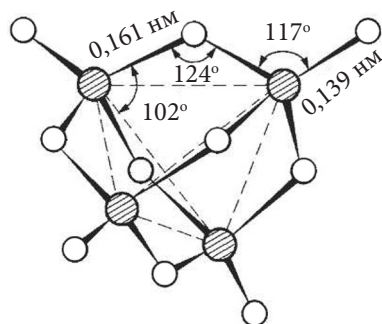
$H_4P_2O_7$ — дифосфатна кислота;

H_3PO_4 — ортофосфатна кислота;

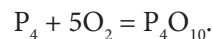
$H_2[PHO_3]$ — фосфітна кислота;

$H[PH_2O_2]$ — гіпофосфітна кислота.

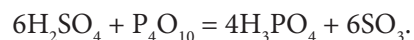
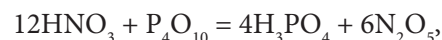
Фосфор(V) оксид зберігає свою тривіальну назву, що склалася історично, але дійсна молекулярна формула цієї речовини P_4O_{10} :



P_4O_{10} одержують спалюванням фосфору в надлишку кисню:



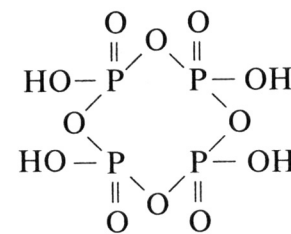
P_4O_{10} — біла кристалічна, дуже гігроскопічна речовина, сублімується при 360 °С. Це одна з найактивніших водовіднімаючих речовин. Так, вона перетворює концентровану нітратну кислоту на нітроген(V) оксид, а сульфатну — на сульфур(VI) оксид:



З водою фосфор(V) оксид утворює суміш фосфатних кислот, склад яких визначається співвідношенням оксиду і води та іншими умовами. При розчиненні P_4O_{10} у холодній воді одержують *тетраметафосфатну кислоту*:



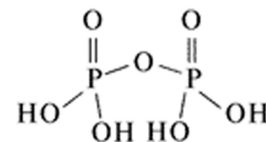
Цей тетрамер можна представити у вигляді кільцевої форми:



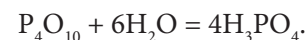
За інших умов можна одержати *дифосфатну (пірофосфатну) кислоту*:



яка має таку просторову будову:



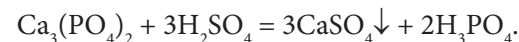
Кип'ятінням P_4O_{10} з надлишком води одержують *ортофосфатну кислоту*:



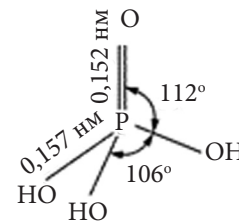
При кип'ятінні розведеного водного розчину тетраметафосфатної кислоти $(HPO_3)_4$ вона перетворюється на ортофосфатну:



У промисловості ортофосфатну кислоту одержують із кальцій фосфату:



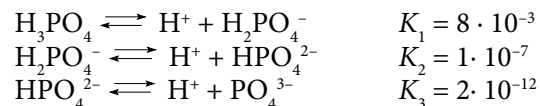
Ортофосфатна кислота H_3PO_4 (яку часто називають фосфорною) має таку будову:



У зневодненому стані H_3PO_4 — безбарвні, дуже гігроскопічні кристали з $t_{пл} = 42$ °С. У твердій речовині та в концентрованих розчинах діють міжмолекулярні водневі зв'язки. Саме тому кислота,

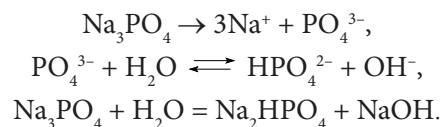
яка надходить у продаж з масовою часткою 90 %, є безбарвною сіропоподібною рідиною.

У водному розчині H_3PO_4 — триосновна кислота середньої сили:

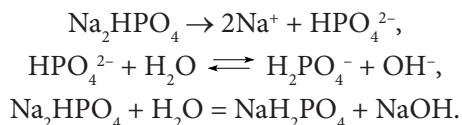


H_3PO_4 утворює три типи солей: фосфати Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; гідрогенфосфати Na_2HPO_4 , CaHPO_4 та дигідрогенфосфати NaH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Серед середніх солей розчинні у воді лише фосфати лужних металів та амонію, серед кислих — ще й гідроген- та дигідрогенфосфати лужноземельних металів. Розчинні солі фосфатної кислоти використовують як добриво у сільському господарстві.

Ортофосфати лужних металів, як солі, утворені сильними основами і кислотою середньої сили, гідролізуються у водних розчинах з утворенням лужного середовища:

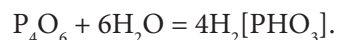


Для лікування сечокам'яної хвороби призначається лікарський препарат «Уродан». До його складу входить натрій гідрогенфосфат. Слаболужне середовище, яке утворюється внаслідок гідролізу солі, сприяє розчиненню каменів, утворених сечовою кислотою:

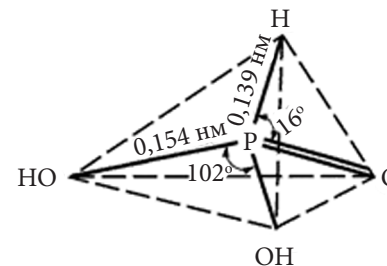


Не менш цікавими є сполуки Фосфору в інших ступенях окиснення. Фосфор(III) оксид утворюється при взаємодії фосфору з нестачею кисню. Існує у вигляді декількох алотропних модифікацій. Основна модифікація має молекулярну кристалічну решітку, у вузлах якої знаходяться димерні молекули P_4O_6 . Інші модифікації фосфор(III) оксиду — полімерні сполуки.

У хімічних реакціях фосфор(III) оксид виявляє кислотну природу. При розчиненні у воді утворює *фосфітну кислоту*:



Фосфітна кислота — безбарвні, добре розчинні у воді кристали з $t_{\text{пл}} = 74^\circ\text{C}$. Будова молекули має вигляд:

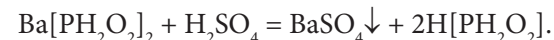


Згідно з наведеною формулою один атом Гідрогену зв'язаний із Фосфором безпосередньо і нездатний до заміщення, тому фосфітна кислота — двоосновна кислота середньої сили. $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$ утворює солі — *фосфіти*.

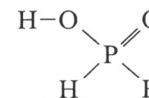
Сполуки фосфору(III) — сильні відновники. Вони відновлюють малоактивні метали із розчинів їх солей:



Також відомі окисненні сполуки, в яких Фосфор виявляє найнижчий позитивний ступінь окиснення +1. Прикладом може бути *гіпофосфітна кислота* $\text{H}[\text{PH}_2\text{O}_2]$, яку одержують у вільному стані витісненням із солей гіпофосфітів, що утворюються внаслідок диспропорціонування фосфору в розчинах лугів:



Гіпофосфітна кислота — безбарвні кристали, добре розчинні у воді. $\text{H}[\text{PH}_2\text{O}_2]$ є сильною одноосновною кислотою ($K = 9 \cdot 10^{-2}$), яка має таку будову:



Гіпофосфітна кислота та її солі *гіпофосфіти* — сильні відновники.

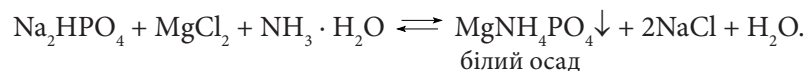
Реакції якісного визначення фосфат-іона PO_4^{3-}

У зв'язку з тим, що заміщені фосфати використовують у медицині та сільському господарстві як добрива, для них розроблені реакції тотожності.

Утворення малорозчинного *аргентум фосфату*. При взаємодії Na_2HPO_4 з розчином AgNO_3 утворюється осад забарвленого у жовті колір аргентум фосфату:



Утворення магній-амоній фосфату — MgNH_4PO_4 . До розчину Na_2HPO_4 додають магнезіальну суміш (MgCl_2 , NH_4Cl , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



Біологічна роль і використання в медицині сполук Фосфору

Фосфор. Вміст Фосфору в організмі людини складає 0,95 %. Скелет людини містить близько двох кілограмів $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, багато Фосфору знаходиться у мозку людини. У сечі Фосфор міститься у вигляді $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$.

Тварини та люди одержують Фосфор за рахунок рослинної їжі. Добова потреба організму складає 1,3 г Фосфору. Він поповнюється вживанням таких продуктів, як боби, квасоля, рис, борошно, вівсяні пластівці.

При недостатній кількості в організмі Фосфору і вітаміну В, необхідного для всмоктування та обміну Фосфору, розвивається таке захворювання, як рахіт. Фосфатна кислота та її похідні в організмі людини беруть участь в обміні білків, жирів, вуглеводів і вітамінів.

Зі сполук Фосфору, які знаходять використання у медичній практиці, слід відзначити такі:

- *натрій аденозинтрифосфат (АТФ)* — застосовують при порушенні м'язової діяльності (дистрофії) та хронічній серцевій недостатності;

- *розчин натрій фосфату для ін'єкцій*, мічений фосфором-32, використовують для діагностики і лікування злоякісних пухлин.

Арсен, Стибій, Бісмут

У незбудженому стані атоми цих елементів мають електронну конфігурацію As $4s^2 4p^3$; Sb $5s^2 5p^3$; Bi $6s^2 6p^3$. Отже, Арсен, Стибій та Бісмут — повні електронні аналоги. У ряді As – Sb – Bi монотонно зростають радіуси атомів, зменшується енергія іонізації, спорідненість до електрона та електронегативність. Це призводить до зменшення неметалічності та підсилення металічних властивостей.

Починається VA група типовим неметалом Нітрогеном, а закінчується металом Бісмутом. Згідно з електронною будовою, характерними ступенями окиснення елементів підгрупи Арсену є –3, +3 та +5.

У VA групі, як і в інших головних підгрупах Періодичної системи, зі збільшенням заряду ядра стабілізується нижчий позитивний

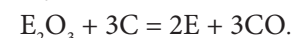
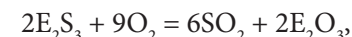
ступінь окиснення (+3). Так, ступінь окиснення +5 для Бісмуту менш стійкий, ніж для Стибію. Це пояснюється тим, що для утворення хімічного зв'язку атомом Bi залучаються лише *p*-електрони, а *6s*-електрони проникають під екран $5d^{10}$ - і $4f^4$ -орбіталей.

Слід зазначити, що для Арсену, Стибію та Бісмуту стабільність сполук у мінімальному ступені окиснення (–3) зменшується.

Природні сполуки і одержання

Вміст у земній корі Арсену, Стибію та Бісмуту порівняно невеликий: відповідно, $1,7 \cdot 10^{-4} \%$, $5 \cdot 10^{-5} \%$ та $2 \cdot 10^{-5} \%$. Усі елементи в незначній кількості зустрічаються у вільному стані. Однак основна їх маса у природі знаходиться у вигляді сульфідних мінералів: As_2S_3 — *ауріпігмент*, As_4S_4 — *реальгар*, Sb_2S_3 — *сурм'яний блиск* (*антимоніт*), Bi_2S_3 — *бісмутовий блиск* (*бісму́тін*).

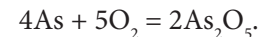
Арсен, сти́бій і бісму́т у вільному стані одержують шляхом окисного випалювання відповідних сульфідів з наступним відновленням вуглецем:



Прості речовини. Фізичні та хімічні властивості

У вільному стані арсен, сти́бій та бісму́т — тверді кристалічні речовини з металічним блиском, сріблястого кольору (As), з блакитнуватим (Sb) або рожевим відтінком на зламі (Bi).

При нагріванні на повітрі всі три речовини згоряють з утворенням оксидів E_2O_3 . В атмосфері кисню арсен утворює вищий оксид:



Sb_2O_5 і Bi_2O_5 можна одержати окисненням стибію та Bi_2O_3 в атмосфері кисню, насиченого озоном.

В електрохімічному ряді напруг арсен, сти́бій та бісму́т розміщені праворуч від водню, перед міддю, отже, з кислотами неокисниками HCl , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})}$ не взаємодіють. Посилення металічних властивостей у підгрупі Арсену зумовлює утворення різних продуктів їх взаємодії з нітратною кислотою. Як відомо, неметали окиснюються нітратною кислотою до оксигенвмісних кислот, а метали — до солей.

При взаємодії з концентрованою HNO_3 арсен утворює ортоарсенатну кислоту:



Стибій в аналогічних умовах утворює метастибатну (метаантимонатну) кислоту HSbO_3 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$):

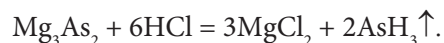


Бісмут, на відміну від арсену та стибію, при взаємодії з нітратною кислотою завжди перетворюється на бісмуту(III) нітрат, тобто поводить як типовий метал:



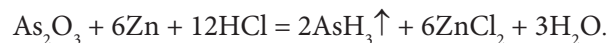
Сполуки Арсену, Стибію і Бісмуту

З воднем арсен, стибій та бісмут не взаємодіють. Гідриди елементів загальної формули EH_3 одержують дією кислот неокисників на сполуки As, Sb і Bi з металами, наприклад:



За звичайних умов *арсин* AsH_3 , *стибін* SbH_3 , *бісмутин* BiH_3 — нестійкі газоподібні речовини. Бісмутин розкладається вже під час утворення.

Арсин можна одержати відновленням сполук арсену цинком у середовищі хлоридної кислоти:



На цій реакції базується визначення домішок арсену в лікарських препаратах. Арсин — це отруйний газ із запахом часнику. При контакті з папером, змоченим HgCl_2 , він утворює забарвлені продукти, головним компонентом яких є $\text{As}_2\text{Hg}_3 \downarrow$ — жовто-бурого кольору.

У токсикологічній практиці використовують *реакцію Марша*. Вона базується на термічній нестійкості арсину, який розкладається при нагріванні:



На холодних стінках трубки приладу (рис. 21.1) арсен осідає у вигляді чорного нальоту металічного арсену. Ця реакція дуже чутлива і дає можливість визначити досить малі концентрації сполук арсену.

Арсин і стибін малорозчинні у воді, але, на відміну від NH_3 і PH_3 , не утворюють з кислотами солей.

При взаємодії з киснем As, Sb і Bi утворюють оксиди E_2O_3 . Пара As_2O_3 і Sb_2O_3 складається з димерних молекул As_4O_6 і Sb_4O_6 .

Арсен(III) оксид — біла кристалічна речовина, розчинна у воді, відповідні оксиди стибію(III) і бісмуту(III) — нерозчинні.

Тому гідроксиди $\text{Sb}(\text{OH})_3$ і $\text{Bi}(\text{OH})_3$ одержують дією лугів на розчини їх солей.

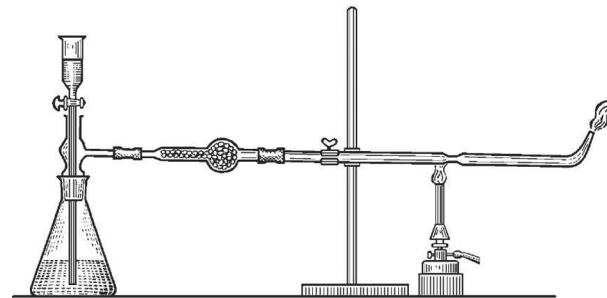
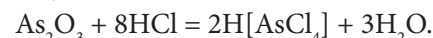
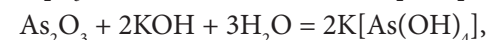
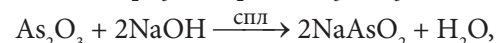
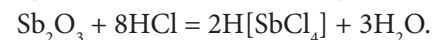


Рис. 21.1. Прилад для виявлення Арсену за методом Марша

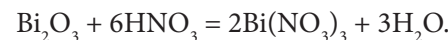
As_2O_3 — амфотерний оксид з переважанням кислотних властивостей:



Sb_2O_3 однаково легко розчиняється як у кислотах, так і в лугах:

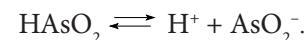
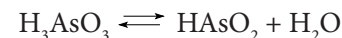


Bi_2O_3 легко взаємодіє з кислотами, утворюючи солі бісмуту(III), а з лугами практично не реагує:



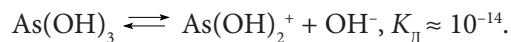
Хімічні властивості гідроксидів у ряді $\text{As}(\text{OH})_3$ — $\text{Sb}(\text{OH})_3$ — $\text{Bi}(\text{OH})_3$ змінюються закономірно. Усі вони амфотерні, однак у $\text{As}(\text{OH})_3$ переважає кислотний характер, а у $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — основний.

Слабка *арсенітна кислота* H_3AsO_3 у вільному стані не виділена. Вона існує у водному розчині:

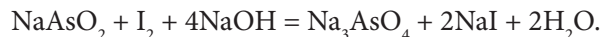


У першій реакції рівновага зміщена праворуч, а в другій — ліворуч, отже, розчин головним чином містить *метаарсенітну кислоту* HAsO_2 ($K_d = 5,1 \cdot 10^{-10}$). Ще слабкіше виражені основні

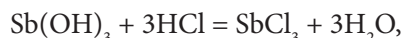
властивості арсен(III) гідроксиду. Константа дисоціації за першим ступенем має досить малу величину:



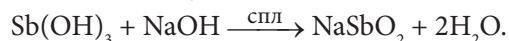
Метаарсенітна кислота та її солі метаарсеніти — сильні відновники:



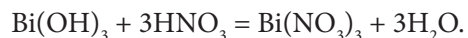
Стибій(III) гідроксид має амфотерні властивості, він розчиняється у кислотах та лугах:



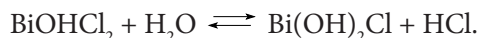
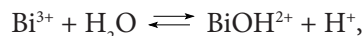
При сплавленні $\text{Sb}(\text{OH})_3$ з лугами утворюються метастибіти:



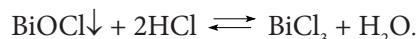
$\text{Bi}(\text{OH})_3$ має основні властивості:



У зв'язку з тим, що $\text{Sb}(\text{OH})_3$ і $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — слабкі основи, їх солі легко гідролізуються. Слід зазначити, що солі $\text{Sb}(\text{III})$ і $\text{Bi}(\text{III})$, на відміну від інших солей, утворених слабкими багатокислотними основами, гідролізуються не лише за першим, але й за другим ступенем:



Дигідроксосоли бісмуту не існують, оскільки внаслідок відщеплення молекули води випадає осад малорозчинної оксосоли — оксобісмут(III) хлориду BiOCl . При підкисленні осад розчиняється:



При повторному розведенні одержаного розчину водою знову випадає осад.

Продукт гідролізу бісмуту(III) нітрату — оксобісмут(III) нітрат BiONO_3 — є основним діючим компонентом лікарського препарату — бісмуту нітрату основного.

Стибій(III) хлорид, як сіль більш слабкої основи, гідролізується ще в більшій мірі з утворенням SbOCl — оксостибій(III) хлориду.

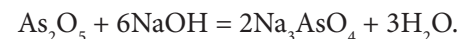
Вищі оксиди елементів підгрупи Арсену за звичайних умов — тверді речовини загальної формули E_2O_5 . Їх стійкість зменшується при переході від As до Bi. Як відомо, кислотні властивості оксидів підсилюються зі зростанням ступеня окиснення елементів. Тому

оксиди As_2O_5 і Sb_2O_5 характеризуються виключно кислотним характером.

As_2O_5 добре розчиняється у воді, утворюючи ортоарсенатну кислоту:



H_3AsO_4 — трьохосновна кислота середньої сили. З лугами As_2O_5 взаємодіє з утворенням відповідних солей — арсенатів:



Sb_2O_5 мало розчиняється у воді, краще — в розчині KOH:



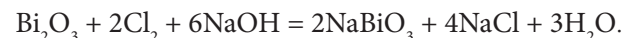
калій гексагідроксостибат(V)

Відповідна натрієва сіль також малорозчинна у воді, її утворення є аналітичною реакцією на катіон Na^+ :



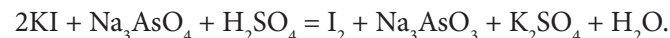
При спробі одержати стибатні кислоти шляхом підкислення сильною кислотою стибатів випадає осад змінного складу $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Ступінь окиснення +5 мало характерний для Бісмуту; щоб одержати сполуки бісмуту(V), необхідно використати сильні окисники:



натрій бісмутат

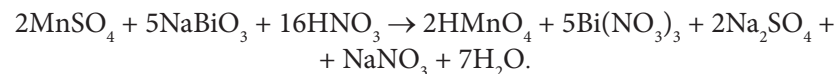
Похідні Арсену, Стибію та Бісмуту у вищому ступені окиснення +5 характеризуються окисними властивостями, які посилюються від As до Bi. Арсенатна кислота та арсенати виявляють окисні властивості лише у кислому середовищі в присутності сильних відновників:



Sb_2O_5 у кислому середовищі виявляє сильні окисні властивості:



Сполуки Бісмуту(V) — сильніші окисники, ніж сполуки Стибію(V). Так, натрій бісмутат у кислому середовищі окиснює катіон Mn^{2+} до MnO_4^- незважаючи на те, що перманганат-іон є одним із найсильніших окисників:



Використання сполук Арсену, Стибію та Бісмуту досить різноманітне. Сполуки Арсену застосовують для боротьби зі шкідниками сільськогосподарських культур. Щодо Стибію, то він входить до складу багатьох сплавів. Зі сплаву свинцю зі стибієм та арсеном виготовляють решітки пластин свинцевих акумуляторів. Сполуки Арсену та Бісмуту використовують у медичній галузі.

Біологічна роль та використання у медицині сполук Арсену та Бісмуту

Арсен. Масова частка Арсену в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-6} \%$. Він накопичується у мозку, м'язах, волоссі, кістках, залишаючись у них на довгі роки (що при необхідності використовується для судової експертизи).

Концентруючись в еритроцитах, Арсен бере участь у синтезі гемоглобіну. Окрім того, він активно впливає на окисно-відновні процеси, а також на процеси нуклеїнового обміну. У великих дозах усі сполуки Арсену отруйні.

У медичній практиці використовують:

- *арсен(III) оксид* As_2O_3 (арсенітний ангідрид, білий арсен). При місцевому використанні білий арсен некротизує пульпу зуба, завдяки чому його застосовують у стоматології;

- *натрій гідрогенарсенат* $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. У лікарських дозах стимулює утворення еритроцитів крові, тому рекомендовано як загальнозміцнюючий та тонізуючий засіб.

Бісмут. Біологічна роль Бісмуту досі повністю не вивчена. При лікуванні виразки шлунка використовують колоїдні розчини основних солей Бісмуту у вигляді таблеток «Вікаір» та «Де-нол». Вони чинять антацидну, в'язучу, місцеву антибактеріальну та протизапальну дію, а також підвищують виділення слизу, утворюючи захисні покриття у місцях виразки. Солі Бісмуту при зовнішньому використанні взаємодіють з білками клітин слизової оболонки та шкіри й здійснюють в'язучу, протизапальну і підсушуючу дію. Для зовнішнього використання застосовують такі бісмутовмісні препарати, як «Ксероформ» та «Дерматол».

Розділ 22 Елементи VIA групи

Загальна характеристика

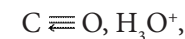
Елементи VIA групи — це Оксиген O, Сульфур S, Селен Se, Телур Te та радіоактивний метал Полоній Po. Усі вони, крім полонію, об'єднані загальною назвою *халькогени*, що означає «рудонароджуючі».

Таблиця 22.1

Константи елементів VIA групи

	O	S	Se	Te	Po
Відносна атомна маса	15,999	32,064	78,96	127,60	[210]
Валентні електрони	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Ковалентний радіус атома, нм	0,066	0,104	0,114	0,132	–
Радіус іона, E^{2-} , нм	0,136	0,182	0,192	0,211	–
Умовний радіус іона, E^{+6} , нм	–	0,029	0,035	0,056	–
Спорідненість до електрона, еВ	1,47	2,08	2,02	2	1,35
Відносна електронегативність	3,50	2,50	2,48	2,01	1,76
Густина, г/см ³	1,13 (P)	2,07 (ромбіч)	4,82	6,25	9,50
Температура плавлення, °C	-218,8	112,8	220,5	450	250
Температура кипіння, °C	-182,9	444,6	657,0	990,0	–

Як видно з наведених даних, атоми елементів VIA групи на зовнішньому енергетичному рівні містять по 6 електронів. Атом Оксигену, на відміну від інших елементів підгрупи, не має *d*-підрівня, тому не може розпаровувати електрони в збудженому стані. Як наслідок цього — максимальна валентність Оксигену дорівнює II. А лише за рахунок неподіленої пари електронів на *p*-підрівні він може утворювати додатковий третій зв'язок за донорно-акцепторним механізмом:



виявляючи валентність, що дорівнює III.

В атомах інших елементів є вакантні *d*-орбіталі на зовнішньому енергетичному рівні. Тому вони здатні виявляти позитивні ступені окиснення +2, +4 та +6.

У ряді O – S – Se – Te – Po закономірно зростають атомні радіуси, зменшується енергія іонізації та спорідненість до електрона, отже, зменшуються неметалічні та посилюються металічні властивості. Починаючи з Телуру радіус атома настільки зростає, що, незважаючи на велику кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні, прості речовини Телур та Полоній виявляють явно виражені металічні властивості (кристалічна структура, металічний блиск, відчутна електро- та теплопровідність).

До стійкої восьмиелектронної оболонки атомам халькогенів не вистачає двох електронів. За рахунок високої енергії спорідненості до електрона атоми можуть приєднувати два електрони, виявляючи мінімальний ступінь окиснення –2. Прикладом таких сполук є гідриди загальної формули H_2E . У молекулах гідридів елементів VIA групи спостерігається зростання енергії зв'язку у порівнянні з гідрідами елементів VA групи. У межах кожного періоду причиною цього є більша електронегативність елементів VIA групи в порівнянні з елементами VA групи.

Оксиген

Перший типовий елемент VI групи — Оксиген — найбільш поширений. Маса Оксигену складає 23,1 % від загальної маси повітря (20,9 % за об'ємом). Однак вміст Оксигену в атмосфері складає всього лише 0,03 % від маси його в земній корі. Незважаючи на це, кисень в атмосфері відіграє дуже важливу роль: без нього неможливе життя на Землі.

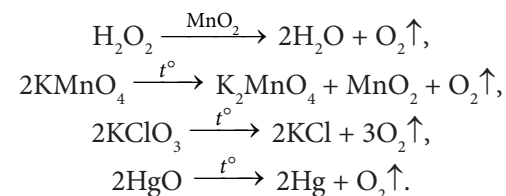
За величиною електронегативності Оксиген займає друге місце після Флуору, завдяки чому утворює сполуки майже з усіма елементами Періодичної системи.

Оксиген у природі. Одержання кисню

Оксиген трапляється як у вільному стані, так і у вигляді різноманітних сполук, він складає 89 % від маси води та входить до складу понад 1400 мінералів. Найважливіші з них — карбонати та силікати кальцію, феруму, алюмінію, а також оксиди феруму, алюмінію, стануму та мангану. Крім кисню повітря, у верхніх шарах атмосфери знаходиться також алотропна видозміна Оксигену — озон. Оксиген входить до складу найважливіших природних органічних сполук: білків, жирів та вуглеводів.

У промисловості кисень одержують фракційною перегонкою рідкого повітря та електролізом води (електроліт — розчин КОН

з масовою часткою 30 %). У лабораторії кисень одержують за рахунок термічного або каталітичного розкладання сполук, багатих на Оксиген:

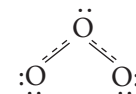


Фізичні та хімічні властивості кисню

Кисень — безбарвний газ, без запаху та смаку, трохи важчий за повітря, температура плавлення дорівнює $-218,8^\circ C$, температура кипіння складає $-182,9^\circ C$. Рідкий кисень блакитного кольору, а твердий — утворює кристали синього. В усіх агрегатних станах кисень парамагнітний. Будова його молекули описується лише методом МО. Кисень слабо розчинний у воді: в 100 об'ємах води при $20^\circ C$ розчиняється 3 об'єми кисню. Однак навіть така мала його кількість забезпечує життєдіяльність водних організмів.

Оксиген виявляє широкий діапазон ступенів окиснення в сполуках. У зв'язку з тим, що атому Оксигену не вистачає двох електронів до завершення зовнішнього енергетичного рівня, він легко може приймати їх від менш електронегативних елементів, виявляючи мінімальний ступінь окиснення –2 (H_2O , KOH , H_2SO_4). У пероксидах Оксиген має ступінь окиснення –1 (H_2O_2 , Na_2O_2), у надпероксидах $-1/2$ (KO_2), а в озонідах $-1/3$ (KO_3). Крім негативних, Оксиген утворює сполуки з Флуором із позитивними ступенями окиснення: $+1(O_2F_2)$, $+2(OF_2)$, $+4(O_3)$.

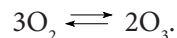
Існує не лише молекулярний Оксиген O_2 , а ще й озон O_3 , його друга алотропна форма. Будову молекули озону можна представити такою схемою:



Міжатомна відстань O – O в озоні дорівнює 0,128 нм; це менше, ніж довжина одинарного зв'язку (0,149 нм), але більше, ніж довжина подвійного зв'язку в молекулі O_2 (0,12 нм), отже, кратність зв'язку в молекулі 1,5.

Озон одержують у приладах-озонаторах, які перетворюють O_2 на O_3 під дією тихого електричного розряду, створюваного

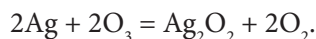
високовольтним трансформатором. За допомогою озонатора лише 10 % кисню перетворюється на озон:



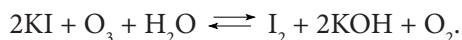
У природі озон утворюється з кисню повітря під час грози, а також у розрідженій атмосфері на висоті 20–30 кілометрів під дією ультрафіолетових променів. Озоновий шар має неоціненне значення для розвитку життя на Землі: поглинаючи ультрафіолетові промені, він захищає все живе від згубної дії зовнішнього гамма-випромінювання, а також поглинає інфрачервоні промені, що йдуть від Землі, таким чином перешкоджаючи її охолодженню.

При повільному окисненні смоли хвойних дерев також утворюється озон. Тому в хвойних лісах відчувається такий самий запах, як у повітрі під час грози, коли теж утворюється деяка кількість озону.

Озон — важкий газ блакитного кольору (температура плавлення дорівнює $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура кипіння складає $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$), з різким запахом, отруйний. O_3 — один із дуже сильних окисників ($E^0_{\text{O}_3 + 2\text{H}^+/\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}} = 2,07\text{ В}$). Озон окиснює золото та платину. При дії на метали утворює пероксидні сполуки. Навіть така стійка до окиснення речовина, як срібло, під дією озону перетворюється на аргентум пероксид:



Якісною реакцією на озон є реакція з калій йодидом, в результаті якої виділяється молекулярний йод. При дії озону на вологий йодкромальний папір той набуває синього кольору:

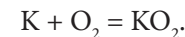


Озон використовують для знезараження питної води. На відміну від обробленої хлором води, яка містить шкідливі неорганічні та органічні сполуки, озонована вода абсолютно нешкідлива для використання в народному господарстві та побуті.

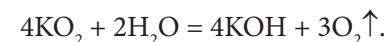
За хімічною активністю кисень поступається лише галогенам. Він утворює сполуки з усіма елементами, за винятком легких інертних газів He, Ne, Ar. За звичайних умов кисень не є сильним окисником. Інакше ми б не змогли спостерігати за розмаїттям квітів та кольорів, які нас оточують. Лише при підвищеній температурі зв'язок у молекулі O_2 руйнується ($E_{\text{дис.}} = 494\text{ кДж/моль}$), і тоді кисень починає реагувати з усіма простими речовинами, за винятком галогенів, інертних газів та благородних металів Ag, Au, Pt, Rh.

Залежно від умов перебігу реакції Оксиген утворює чотири типи сполук: оксиди, до складу яких Оксиген входить у ступені окиснення -2 (але іони O^{2-} не існують навіть у сполуках Na_2O , K_2O); пероксиди, які містять пероксидну групу $-\text{O}-\text{O}-$; надпероксиди, в структурі яких міститься надпероксид-іон O_2^- , та озоніди, що містять озонід-іон O_3^- .

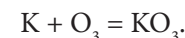
Приєднання молекулою кисню одного електрона дає радикал O_2^- ; речовини, до складу яких входить такий радикал, називаються надпероксидами. Відомі надпероксиди найбільш активних лужних металів (K, Pb, Cs). Одержують їх взаємодією простих речовин:



Надпероксиди — дуже сильні окисники, активно окиснюють воду з виділенням кисню:

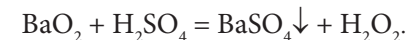


При взаємодії лужних металів з озоном утворюються озоніди:

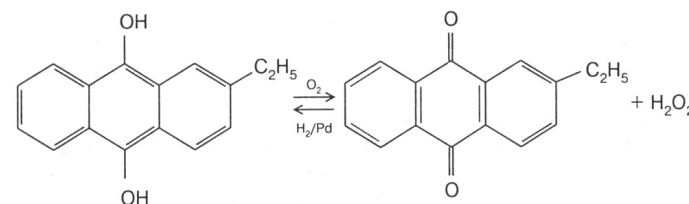


Озоніди — сполуки, до складу молекул яких входять катіони металів та озонід-іони O_3^- . Наявність в озонід-іоні неспареного електрона надає йому властивості радикала та обумовлює забарвлення і парамагнітні властивості.

Приєднуючи два електрони, молекула кисню перетворюється на пероксид-іон O_2^{2-} , в якому атоми Оксигену зв'язані одним двоелектронним зв'язком. Похідні O_2^{2-} називають *пероксидами*. Найбільше значення в хіміко-фармацевтичній практиці має *гідроген пероксид* H_2O_2 . Він був уперше одержаний французьким хіміком Луї Жаком Тенаром у 1818 році дією сульфатної кислоти на барій пероксид:

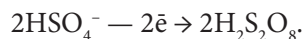


Існує два промислових методи одержання гідроген пероксиду. Перший — аутоокиснення дигідроксоантрахінонів:

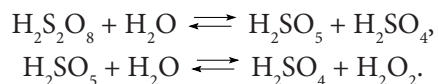


Одержаний хінон відновлюється воднем до антрахінону, який повторно використовують. За цією методикою одержують розчин

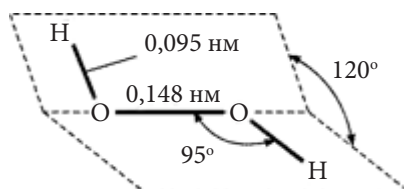
H_2O_2 з масовою часткою 20 %. За другим методом гідроген пероксид одержують електрохімічним окисненням сульфатної кислоти або амоній сульфату на платиновому аноді при температурі 5–8 °C з утворенням пероксодисульфатної кислоти:



Остання гідролізується у водному розчині при температурі $\approx +70$ °C, утворюючи H_2O_2 та H_2SO_4 :

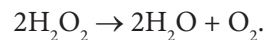


Методом перегонки у вакуумі можна одержати H_2O_2 з виходом 90–98 %. Схема будови молекули H_2O_2 наведена нижче:



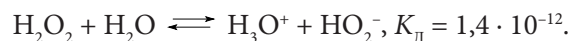
Енергія зв'язку O – O (210 кДж/моль) значно менша, ніж у молекулі кисню (494 кДж/моль). Між молекулами H_2O_2 існує міцний міжмолекулярний водневий зв'язок. У зв'язку з цим гідроген пероксид за нормальних умов — сиропоподібна в'язка рідина ($\rho = 1,44$ г/см³), з високою температурою кипіння 150,2 °C. З водою змішується у будь-яких співвідношеннях завдяки утворенню нових водневих зв'язків.

У лабораторній практиці та в медицині використовують розчини H_2O_2 з масовою часткою 30 % (*пергідроль*) або 3 %. Гідроген пероксид — нестійка сполука, повільно розкладається під дією світла:



Реакцію розкладу каталізують MnO_2 та катіони важких металів (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}). З цієї причини до розчинів H_2O_2 , які виготовляють у промисловості, додають стабілізатори.

Водний розчин гідроген пероксиду — слабка кислота:



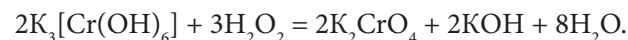
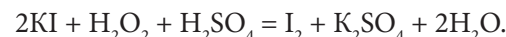
Кислотні властивості H_2O_2 можна виявити, додаючи до натрій гексагідроксоалюмінату(III) гідроген пероксид. При цьому в розчині зростає концентрація катіонів Гідрогену, внаслідок чого,

згідно з принципом Ле Шательє, спряжена рівновага реакції дисоціації



зміщується ліворуч, а гексагідроксокомплекс руйнується і випадає осад $\text{Al}(\text{OH})_3$. У разі використання замість H_2O_2 сильнішої кислоти, рівновага зміщується у бік утворення гексааквакомплексу і осад $\text{Al}(\text{OH})_3$ не утворюється.

Гідроген пероксид — сильний окисник як у кислому, так і в лужному середовищі. У кислому середовищі він відновлюється до H_2O , а в лужному — до OH^- , наприклад:



Під дією досить сильних окисників H_2O_2 виявляє відновні властивості, а продуктом його окиснення є вільний кисень:

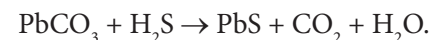


Наведену реакцію використовують у хімічному аналізі для кількісного визначення H_2O_2 .

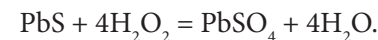
Використання кисню та його сполук

Кисень використовують для інтенсифікації технологічних процесів у металургії та в хімічній промисловості (доменний процес, виробництво нітратної та сульфатної кислот). Рідкий кисень використовують як окисник ракетного палива.

Гідроген пероксид застосовують реставратори для відновлення старовинних картин. Художники тих часів використовували свинцеві білила як білу фарбу. З часом ці білила потемніли, бо під дією сірководню, який завжди є в повітрі промислових міст, плумбум карбонат перетворився на чорний сульфід:



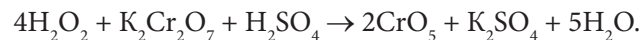
Після обробки картин гідроген пероксидом білі кольори відновлюються внаслідок окиснення сульфід-іона до сульфат-іона:



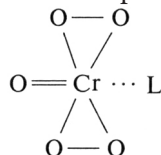
Реакція якісного виявлення H_2O_2

Для встановлення тотожності гідроген пероксиду використовують реакцію утворення хром(VI) оксиду-дипероксиду, який забарвлює шар етеру в синій колір. До розчину гідроген пероксиду,

підкисленого сульфатною кислотою, додають діетиловий етер та декілька крапель розчину калій дихромату:



Синє забарвлення обумовлене хром(VI) оксид-дипероксидом:



Він легко розкладається, але може екстрагуватися етером, в якому він стійкіший завдяки утворенню комплексної частинки пероксокомплексу, в якому лігандом виступає молекула етеру.

Біологічна роль та використання кисню в медицині

Оксиген — обов'язкова складова частина тваринних та рослинних організмів. Так, масова частка Оксигену в організмі людини складає понад 63 %. Організм дорослої людини в стані спокою споживає 265 см³ кисню за хвилину. Кисень має виключно важливе біологічне значення: за його участю перебігають життєво важливі процеси в організмі, в тому числі дихання. Оксиген — будівельний матеріал для білків, жирів, вуглеводів, вітамінів, гормонів та ферментів.

Кисень використовують у медицині при лікуванні захворювань, які супроводжуються кисневою недостатністю (гіпоксія), при захворюванні дихальних шляхів (набряк легенів, пневмонія), при отруєнні сірководнем, карбон(II) оксидом, ціанідною кислотою.

Гідроген пероксид. Розчин з масовою часткою 3 % використовують при запальних захворюваннях слизових оболонок (стоматит, ангіна), як кровоспинний та знезаражувальний засіб при кровотечах. Під дією ферменту каталази, який міститься в крові, гідроген пероксид розкладається:



Численні бульбашки кисню, що виділяються при цьому, вбивають хвороботворні бактерії та виносять на поверхню рани забруднення.

Спиртовий розчин з масовою часткою H_2O_2 1,5 % використовують при гнійному отиті (вушні краплі).

Сульфур

Поширення в природі та одержання сірки

Вміст Сульфуру в земній корі складає 0,05 %. Вона може знаходитися як у самородному стані, так і у вигляді сполук: сульфідів (FeS_2 — *пірит*, PbS — *галеніт* тощо), сульфатів (CaSO_4 — *ангідрит*, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — *мірабіліт*).

З підземних родовищ самородну сірку вилучають гарячою водою. При підвищеному тиску перегріту воду закачують у сірконосний шар, і розплавлена сірка ($t_{\text{пл}} = 119,8^\circ\text{C}$) під тиском гарячого повітря піднімається на поверхню. В країнах, які не мають самородної сірки, її одержують із H_2S (природний газ, гази випалювання сульфідних руд). Сірку високого ступеня чистоти одержують перекристалізацією з сірковуглецю CS_2 .

Фізичні і хімічні властивості

Чиста сірка — крихка кристалічна речовина жовтого кольору, добре розчинна в бензені та сірковуглеці, погано розчинна у воді. Сірка утворює кілька алотропних модифікацій: ромбічна, моноклінна та пластична. На рисунку 22.1 показана геометрична форма кристалів ромбічної та моноклінної сірки.

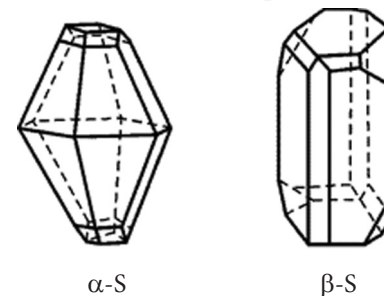
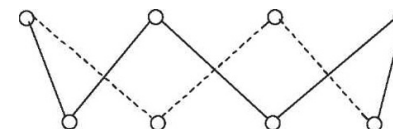


Рис. 22.1. Форма кристалів ромбічної та моноклінної сірки

За нормальних умов сірка утворює восьмиатомну зигзагоподібну молекулу, атоми якої зв'язані між собою ковалентним зв'язком:



При кімнатній температурі стійка ромбічна сірка. Поступове нагрівання до $94,5^\circ\text{C}$ перетворює її на моноклінну. Кристали

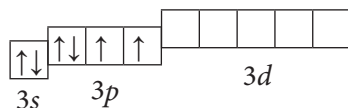
ромбічної та моноклінної сірки відрізняються взаємною орієнтацією в просторі кільцевих молекул S_8 . Отже, у випадку з сіркою було б правильніше говорити не про алотропію, а про поліморфізм. В інтервалі температур від $+94,5^\circ\text{C}$ до плавлення $t > 119,3^\circ\text{C}$ стійка моноклінна сірка. Подальше нагрівання перетворює сірку на жовту легкорухливу рідину. При $t > 160^\circ\text{C}$ кільцеві молекули S_8 починають розмикатись і виникають відкриті ланцюги з вільними зв'язками на кінцях — так звані довголанцюгові радикали. При подальшому нагріванні ці радикали взаємодіють між собою, утворюючи подовжені ланцюги. При цьому рідина стає темнішою та більш в'язкою. При нагріванні до $+250^\circ\text{C}$ в'язкість знову зменшується, оскільки гомогенна структура молекул руйнується. Нагріту до $+250^\circ\text{C}$ можна повільно охолодити, при цьому знову утворюється моноклінна модифікація, яка повільно перетворюється на ромбічну. Якщо розплавлену сірку вилити в холодну воду, утворюється чорна липка і тягуча маса — *пластична сірка*. Приблизно за годину шматки гомоланцюгів знову перетворюються на восьмиатомні молекули. Пластична сірка світлішає і перетворюється на ромбічну.

При нагріванні пара сірки набуває змін, які можна описати рівновагою:



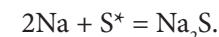
Близько 900°C молекули S_2 мають хімічну будову, аналогічну будові O_2 , і характеризуються парамагнітними властивостями на відміну від усіх інших станів сірки, які є діаманітними. Вживають різні торгові назви сірки. Так, черешкова сірка — це ромбічна сірка, відлита у вигляді паличок — черешків. Для очищення від домішок технічну сірку переганяють у спеціальних печах. При цьому сірка осідає на стінках у вигляді дрібних пилинок — «сірчаного цвіту». Це порошок все тієї ж ромбічної сірки.

Конфігурація зовнішнього електронного рівня атома Сульфуру в незбудженому стані $3s^2 3p^4$, що відповідає електронно-графічній формулі:

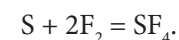
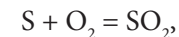


Приєднуючи два електрони, Сульфур утворює сполуки зі ступенем окиснення -2 (H_2S , CS_2). Завдяки наявності d -орбіталей електрони в атомі Сульфуру можуть переходити у збуджений стан. При цьому утворюються сполуки з позитивними ступенями окиснення: $+4$ (SO_2 , H_2SO_3 , $NaHSO_3$, SF_4 , $SOCl_2$); $+6$ (SO_3 , H_2SO_4 , HSO_3Cl , SF_6 , SO_2Cl_2).

Знаходячись у проміжному ступені окиснення, Сульфур виявляє окисно-відновну двоїстість. Сірка інтенсивно окиснює метали та водень, утворюючи сульфіді:

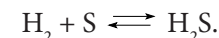


З сильними окисниками сірка виступає відновником, наприклад:

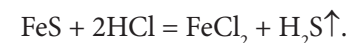


Гідроген сульфід. Сульфіді

Однією з найважливіших сполук Сульфуру є *гідроген сульфід* H_2S (сірководень). Він утворюється при взаємодії сірки з воднем при високій температурі:



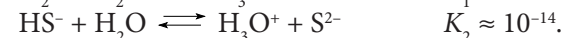
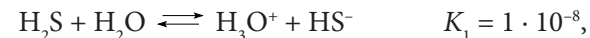
Однак ця реакція оборотна, тому незручна для практичного використання. У лабораторії для одержання сірководню застосовують реакцію його витіснення із ферум(II) сульфіді хлоридною кислотою:



Гідроген сульфід — це безбарвний газ, трохи важчий за повітря. Тухлі яйця мають неприємний запах сірководню. Він дуже токсичний. Молекула H_2S має кутову будову, $\angle HSH = 92^\circ$. У зв'язку з тим, що величина відносної електронегативності Сульфуру в 1,4 разу менша, ніж Оксигену, між молекулами гідроген сульфіді виникають слабкі міжмолекулярні водневі зв'язки. Гідроген сульфід легко скраплюється у безбарвну рідину з $t_{\text{кип}} -60,35^\circ\text{C}$.

У воді H_2S добре розчинний: при 20°C в одному об'ємі води розчиняється 2,58 об'ємів H_2S , при цьому утворюється $\approx 0,1$ М розчин, який називають *сірководневою водою*.

Гідроген сульфід у розчині поводить як слабка двохосновна сульфідна кислота:

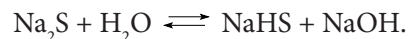


Оскільки друга константа дисоціації сульфідної кислоти (K_2) мала, в розчинах іонних сульфідів присутні, в основному, HS^- -іони; S^{2-} -іони існують лише в дуже лужних розчинах з концентрацією 8 М NaOH.

* Тут і далі замість $1/8$ S (ромб) записують символ елемента S

Водний розчин гідроген сульфїду утворює два ряди солей: середні — сульфїди та кислї — гідрогенсульфїди. У водї розчинні лише сульфїди лужних та лужноземельних металів, а також амонїю.

У розчинї сульфїди гідролїзуються як солї, утворенї сильною основою та слабкою двохосновною кислотою з утворенням лужного середовища:



Сульфїди неметалїчних елементів гідролїзуються незворотно, утворюючи відповідні кислоти:



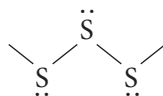
Деякі сульфїди (Al_2S_3 , Cr_2S_3 , Fe_2S_3) також гідролїзуються незворотно з утворенням слабкої нерозчинної у водї основи та слабкої, нестійкої у водному розчинї кислоти:



Такі сульфїди можна одержати лише «сухим» шляхом при сплавленні металїчних осурків із сїркою, утворення їх у водному розчинї неможливе.

Більшість сульфїдів металів — малорозчинні сполуки, добуток розчинності яких знаходиться у межах 10^{-10} – 10^{-52} . Низьку розчинність та характерне індивідуальне забарвлення, а також різну розчинність у кислотах використовують у хїмічному аналізі.

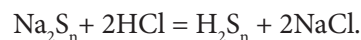
Прагнення Сульфуру до утворення гомоланцюгів проявляється в існуванні полісульфїдів Гїдрогену (*сульфанів*) H_2S_n та *полісульфїдів* активних металів, наприклад Na_2S_n . У структурї цих сполук існують ланцюги атомів Сульфуру:



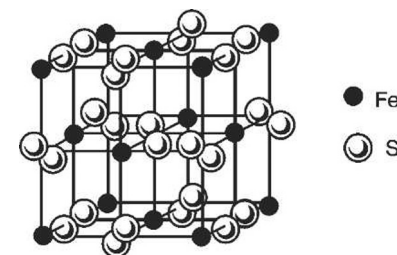
Одержують полісульфїди взаємодїєю сїрки з сульфїдами лужних металів сплавленням або в концентрованому розчинї:



Сумїш сульфанів у виглядї жовтої маслянистої рїдини утворюється взаємодїєю хлоридної кислоти з полісульфїдами:



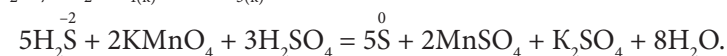
У молекулах полісульфїдів число атомів Сульфуру складає 2–9, частїше $n = 2$. Наприклад, досить поширений мїнерал пірит FeS_2 є ферум(II) дисульфїд:



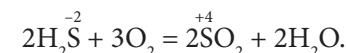
Сульфїди, як похідні найнижчого ступеня окиснення Сульфуру, виявляють лише відновні властивостї. Продуктами їх окиснення, залежно від умов, можуть бути S , SO_2 , H_2SO_4 .

Для визначення продуктів окиснення сульфїдів слід пам'ятати такі закономірності.

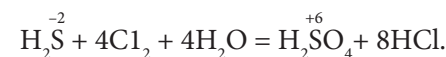
Дїєю на H_2S водних розчинів більшостї окисників (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$, $\text{HNO}_{3(\text{к})}$) він окиснюється до вільної сїрки:



Спалюванням сїрководню в надлишку кисню утворюється SO_2 :

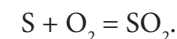


Дуже сильні окисники (Cl_2 , Br_2 , PbO_2 , NaClO , $\text{HNO}_{3(\text{дим})}$) окиснюють сїрководень до сульфатної кислоти:



Оксигенвмісні сполуки сульфуру(IV)

Сульфур(IV) оксид SO_2 утворюється при спалюванні сїрки у повітрі:



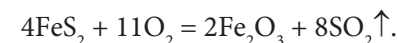
У лабораторії SO_2 одержують дїєю концентрованої сульфатної кислоти на мідь:



або дїєю хлоридної кислоти на сульфїти:

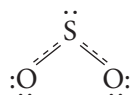


У процесї промислового виробництва сульфатної кислоти SO_2 одержують випалюванням піриту:



SO_2 — безбарвний газ, у 2,2 разу важчий за повітря з запахом палених кісток, легко скраплюється.

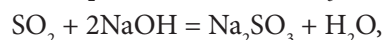
Молекула сульфур(IV) оксиду має кутову будову:



У цьому оксиді атомні орбіталі Сульфуру перебувають у стані sp^2 -гібридизації, про що свідчить величина валентного кута, близька до 120°C .

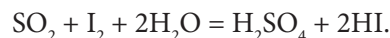
Сульфур діоксид добре розчиняється у воді: при 0°C в одному об'ємі води міститься 80 об'ємів SO_2 , а при кімнатній температурі — 40 об'ємів SO_2 . При цьому утворюється *сульфитна кислота* H_2SO_3 середньої сили, яка існує лише в розчині ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$).

Солі сульфитної кислоти — *сульфіти* та *гідрогенсульфіти* — одержують взаємодією SO_2 з розчинами лугів або розчинними карбонатами:



Оскільки Сульфур в SO_2 та сульфитах знаходиться у проміжному ступені окиснення (+4), ці сполуки виявляють окисно-відновну двоїстість з більш вираженими відновними властивостями.

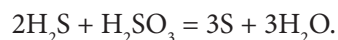
Якщо пропускати SO_2 через йодну воду, то вона миттєво знебарвлюється внаслідок відновлення I_2 до I^- :



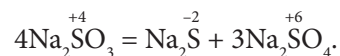
Натрій гідрогенсульфіт під назвою «антихлор» використовують для видалення залишків хлору після використання його як відбілювача:



Із сильними відновниками сульфитна кислота виступає окисником і відновлюється до елементної сірки:

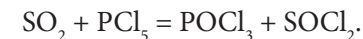


При нагріванні сульфіти диспропорціонують:



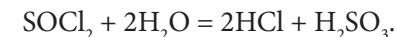
Продукти цієї реакції легко виявити за допомогою якісних реакцій на сульфід- та сульфат-іони.

Похідне сульфур(IV) — *тіонілхлорид* SOCl_2 одержують за реакцією:



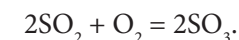
SOCl_2 — безбарвна рідина з різким запахом, подразнює слизові оболонки очей та носоглотки. Тіонілхлорид використовують в органічній хімії для одержання хлорангідридів карбонових кислот.

Він активно реагує з водою, утворюючи суміш хлоридної та сульфитної кислот:

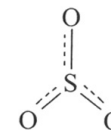


Оксигенвмісні сполуки сульфур(VI)

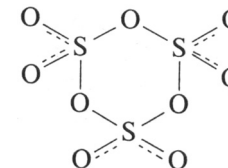
При підвищеній температурі в присутності каталізатора V_2O_5 сульфур(IV) оксид окиснюється киснем до сульфур(VI) оксиду:



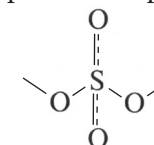
Сульфур(VI) оксид у вигляді молекули перебуває лише в газоподібному стані. Атомні орбіталі Сульфуру в ньому знаходяться в стані sp^2 -гібридизації:



У рідкому стані сульфур(VI) оксид існує у вигляді тримера (sp^3 -гібридизація АО Сульфуру):



У твердому стані утворює полімерні зигзагоподібні ланцюги:



Твердий сульфур(VI) оксид — це білі шовковисті кристали.

Сульфур(VI) оксид активно реагує з водою, утворюючи *сульфатну кислоту*:



Промисловий спосіб одержання H_2SO_4 базується на поглинанні SO_3 концентрованою сульфатною кислотою (в жодному разі

не водою), при цьому утворюється суміш полісульфатних кислот, яку називають *олеум*. Склад олеуму можна представити формулою $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ ($n = 1-6$). Олеум (у перекладі з латинської «олія») — це в'язка важка рідина. При розведенні олеуму розчином сульфатної кислоти одержують концентровану (96 %) H_2SO_4 . Інколи використовують також сульфатну кислоту з масовою часткою 100 %, яка має назву *моногідрат* ($\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Моногідрат практично не проводить електричний струм, оскільки молекули H_2SO_4 не можуть дисоціювати у відсутності розчинника (H_2O зв'язана).

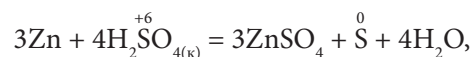
Концентрована сульфатна кислота — в'язка, важка, нелетка рідина ($\rho = 1,86 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{топ}} = 10^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 340^\circ\text{C}$). Для приготування розчину H_2SO_4 її слід обережно лити тонким струменем у воду (не навпаки!) при інтенсивному перемішуванні розчину, який розігрівается й закипає, тому розведення необхідно здійснювати лише в термостійкому посуді.

H_2SO_4 — сильна двохосновна кислота ($K_2 = 1,3 \cdot 10^{-2}$), для якої характерні дегідратуючі властивості. Спорідненість H_2SO_4 з водою настільки велика, що концентрована кислота не тільки зв'язує вільну воду, але й відбирає її у різних сполук, внаслідок чого вони обвуглюються. Наприклад, цукор під дією $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ чорніє, при цьому відчувається запах паленого цукру. Причиною цього є його часткова карамелізація.

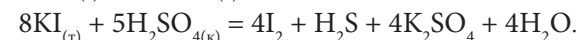
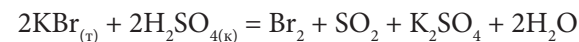
Концентрована сульфатна кислота — сильний окисник. За нормальних умов вона не взаємодіє лише з платиновими металами та золотом, а також із залізом, алюмінієм, хромом та деякими іншими металами (пасивує їх). Концентрована кислота окиснює метали, що стоять правіше водню в електрохімічному ряді напруг (мідь, срібло, ртуть), а також багато неметалів, відновлюючись при цьому до SO_2 :



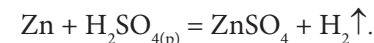
Взаємодією з активними металами Сульфур(VI) відновлюється до SO_2 , S або H_2S . Так, залежно від кількісних співвідношень, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ відновлюється цинком до різноманітних продуктів:



З галогенід-іонами $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ реагує по-різному. Хлорид-іон вона не окиснює, а бромід- та йодид-іони окиснюються до вільних Br_2 та I_2 , при цьому SO_4^{2-} відновлюється відповідно до SO_2 та H_2S :

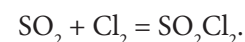


Розведена сульфатна кислота виявляє характерні властивості сильних кислот. Вона реагує з основними та амфотерними оксидами, основами, деякими солями, розчиняє метали, розміщені в електрохімічному ряді напруг лівіше водню, утворюючи сульфати металів та водень:

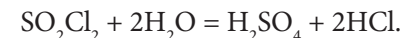


Сульфатна кислота утворює два ряди солей: *сульфати* та *гідрогенсульфати*, більшість з яких добре розчинні у воді. Малорозчинні лише сульфати барію, стронцію, кальцію та плюмбуму.

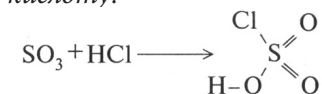
Сульфур(IV) оксид на світлі легко окиснюється хлором, це окиснення супроводжується приєднанням хлору:



Внаслідок реакції утворюється безбарвна рідина, яка димить на повітрі, — *сульфурил хлорид*. Останній використовують як хлоруючий агент органічних сполук. У гарячій воді він розкладається на дві кислоти:

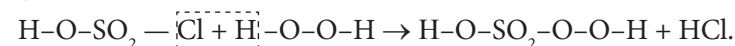


Взаємодією сульфур(VI) оксиду з гідроген хлоридом одержують *хлорсульфонову кислоту*:



HSO_3Cl — рідина, яка димить на повітрі, $t_{\text{пл}} = -80^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = +150^\circ\text{C}$ (з розкладанням). Використовують її у синтезі лікарських препаратів сульфоніламідного ряду (стрептоцид, норсульфазол та ін.).

Взаємодією хлорсульфонової кислоти з гідроген пероксидом одержують *пероксомоносульфатну кислоту* (кислоту Каро) — H_2SO_5 :



Пероксодисульфатну кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ одержують у промисловості анодним окисненням гідрогенсульфат-іона. Пероксодисульфатна кислота та її солі *пероксодисульфати* — дуже сильні

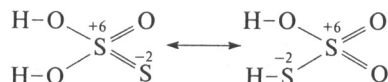
окисники ($E^0 \text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-} = 2,06 \text{ В}$), але тільки в присутності каталізатора Ag^+ .

Тіосульфатна кислота. Тіосульфати

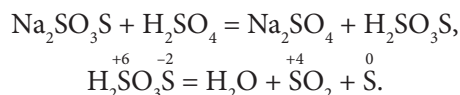
При кип'ятінні розчину Na_2SO_3 з подрібненою сіркою утворюється *натрій тіосульфат*:



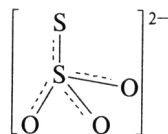
який виділяється з розчину у вигляді пентагідрату $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ — сіль тіосульфатної кислоти, якій відповідають графічні формули:



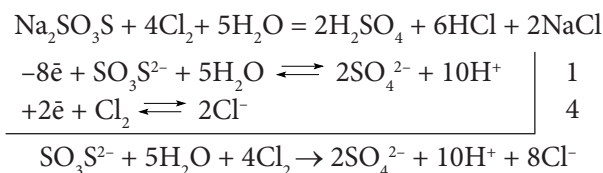
Це сильна нестійка за звичайних умов кислота ($K_1 = 2,5 \cdot 10^{-1}$; $K_2 = 1,9 \cdot 10^{-2}$). При спробі одержати її витісненням із солей вона розкладається:



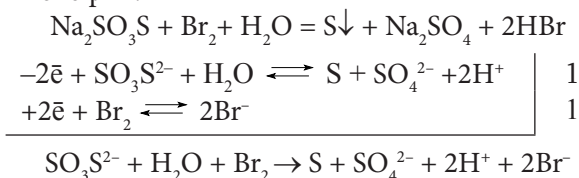
Тіосульфат-іон має будову скривленого тетраедра:



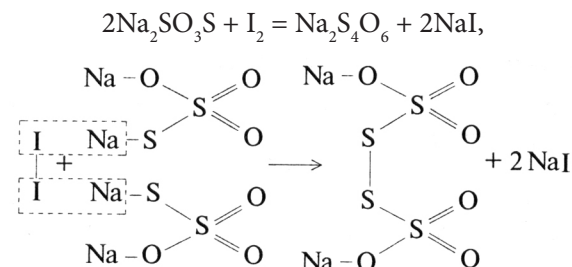
Натрій тіосульфат — сильний відновник. Надлишок сильних окисників (хлор, бром, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) окиснює його до сульфат-іона:



За недостаткою сильних окисників $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ окиснюється лише до елементної сірки:



Слабкі окисники, такі як I_2 , Fe^{3+} та Cu^{2+} , окиснюють тіосульфат-іон до тетратіонат-іона:



При цьому розчин йоду знебарвлюється. Ця реакція лежить в основі одного з методів кількісного аналізу — йодометрії.

Натрій тетратіонат — сіль тетратіонової кислоти — однієї з політіонових кислот загальної формули $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ($x = 3-6$). Ці кислоти утворюються як проміжні продукти при взаємодії H_2S з H_2SO_3 .

Порівняльна характеристика сполук Сульфуру, Селену та Телуру

Леткі сполуки Селену та Телуру з Гідрогеном H_2Se та H_2Te є гомологами сірководню за будовою та властивостями. *Гідрогенселенід* та *гідрогентелурид* — безбарвні гази з неприємним запахом. Гідрогенселенід токсичніший, ніж H_2S . Нижче в таблиці наведені деякі характеристики зазначених сполук.

Таблиця 22.2

Фізико-хімічна характеристика сполук елементів VIA групи з Гідрогеном

Сполуки складу H_2E	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	0	-85,6	-65,7	-51,0
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	100	-60,4	-41,4	-1,8
Валентний кут, $^\circ$	104,5	92,2	91,0	90,0
Довжина зв'язку E – H, нм	0,096	0,133	0,147	0,169
Енергія зв'язку E – H, кДж/моль	463	347	305,6	238
$K_1 \text{H}_2\text{E}$ у водних розчинах	$1,86 \cdot 10^{-16}$	$8,7 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$

Як свідчать дані, у ряді $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$ залежно від міри збільшення довжини та зменшення енергії зв'язку E – H, стійкість молекул і температура кипіння зменшуються. Це пояснюється

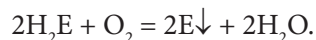
послабленням міжмолекулярних водневих зв'язків, які існують практично тільки між молекулами H_2O .

У воді H_2Se та H_2Te розчиняються краще, ніж H_2S . При цьому утворюються розчини слабких двоосновних кислот, сила яких зростає від H_2S до H_2Te . Це пояснюється зменшенням енергії зв'язку халькогену з Гідрогеном.

Збільшення кислотних властивостей сполук халькогенів з Гідрогеном підтверджується показниками їх pK_a :

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
pK_{a1}	15,74	6,99	3,89	2,64
pK_{a2}	–	13,0	11,0	12,16

Їх відновна активність зростає у підгрупі. У водних розчинах H_2Se та H_2Te швидко окиснюються киснем повітря на відміну від H_2S :



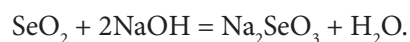
При згоранні сірки, селену та телуру на повітрі або в атмосфері кисню утворюються їх діоксиди — тверді полімерні речовини.

Таблиця 22.3

Деякі властивості оксидів елементів VIA групи

Оксид	SO_2	SeO_2	TeO_2	SO_3	SeO_3	TeO_3
агрегатний стан	безбарвний газ	летка тверда речовина	тверда нелетка речовина	безбарвна летка рідина	тверда речовина	тверда речовина
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	–75	сублім. при +337	+733	+16,8	+121	розкладається при +400
розчинність у воді, г/100 г H_2O	115	70	не розч.	енергійно взаємодіє з H_2O	енергійно взаємодіє з H_2O	не розч.

Усі оксиди халькогенів у ступені окиснення (+4) характеризуються кислотними властивостями (за винятком TeO_2). TeO_2 виявляє деяку амфотерність з перевагою кислотних властивостей та SeO_2 добре розчиняються у воді, а TeO_2 — погано. Усі три оксиди добре розчиняються в лугах:



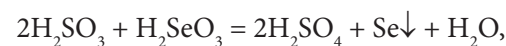
Солі селенітної та телуритної кислот — селеніти і телурити — безбарвні, схожі на сульфіти за хімічними властивостями.

При дії на сульфіти, селеніти і телурити сильних кислот виділяються більш слабкі кислоти: *сульфітна* H_2SO_3 — існує лише у водних розчинах; *селенітна* H_2SeO_3 — біла, гігроскопічна тверда речовина; *телуритна* H_2TeO_3 — тверда малорозчинна у воді речовина, схильна до полімеризації та змінного складу, її можна виразити формулою $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Кислотні властивості гідроксидів закономірно зменшуються у ряді $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$ (K_1 відповідно дорівнює: $2 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-5}$; $3 \cdot 10^{-6}$)

	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
pK_{a1}	1,92	2,6	2,7
pK_{a2}	7,7	8,3	8,0

На відміну від сполук сульфуру(IV), для відповідних сполук Se(IV) та Te(IV) більше виражені окисні властивості. Так, наприклад, легко відбувається реакція:



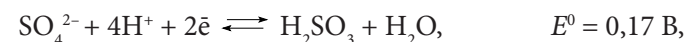
внаслідок якої виділяється осад селену червоного кольору.

Оксиди халькогенів у вищому ступені окиснення виявляють лише кислотні властивості, їм відповідають кислоти: *сульфатна* H_2SO_4 , *селенатна* H_2SeO_4 , *телуратна* H_6TeO_6 . Існування останньої у вигляді ортоформи пояснюється тим, що для телуру, як і для інших елементів п'ятого періоду, стійке координаційне число шість.

Селенатна кислота H_2SeO_4 — біла кристалічна речовина, $t_{\text{пл}} = 62,4 ^\circ\text{C}$, її водний розчин — сильна кислота.

Телуратна кислота H_6TeO_6 — біла кристалічна речовина, добре розчинна у гарячій воді. Це слабка кислота. При нейтралізації її розчину всі шість атомів Гідрогену можуть замінюватись катіонами металів, наприклад: Ag_6TeO_6 та Hg_3TeO_6 .

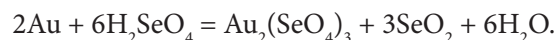
Селенатна та телуратна кислоти — сильні, але повільної дії окисники. Їх окисна активність значно перевищує окисну активність сульфатної кислоти. Цей факт демонструють значення стандартних редокс-потенціалів:



Тому селенатна і телуратна кислоти окиснюють хлоридну кислоту:

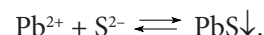


У гарячому розчині H_2SeO_4 розчиняється золото, яке не взаємодіє з концентрованою H_2SO_4 :

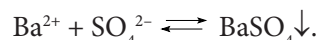


Реакції якісного виявлення сульфід-, сульфат-, сульфит- та тіосульфат-іонів

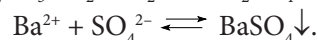
Виявлення малорозчинних сульфідів. Розчин, який містить сульфід-іони, утворює з ацетатом (або нітратом) плюмбуму чорний осад:



Утворення малорозчинного барій сульфату. Розчин, який містить сульфат-іони, утворює з барій хлоридом білий кристалічний осад:



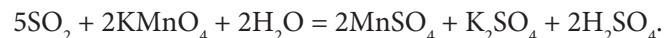
Окиснення сульфит-іонів йодом. Розчин йоду окиснює сульфит-іони до сульфат-іонів, які виявляють за допомогою BaCl_2 :



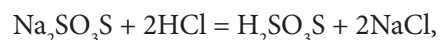
Утворення сульфур(IV) оксиду при дії сильних кислот на сульфіти:



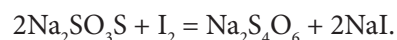
Діоксид сульфуру виявляють за запахом «палених кісток» або знебарвленням папірця, змоченого розчином KMnO_4 :



Дія кислот на тіосульфати. Розведена сульфатна або хлоридна кислота витісняє з натрій тіосульфату нестійку тіосульфатну кислоту, яка розкладається з виділенням сірки:



Окиснення тіосульфату йодом. Розчин йоду окиснює тіосульфат-іон до безбарвного тетратіонат-іона:



Застосування сірки та її сполук у промисловості

Більше половини добутої сірки застосовують у виробництві сульфатної кислоти. Сірку та її діоксид використовують у сільському господарстві для боротьби з хворобами рослин, а у виноробній промисловості — для обкурювання бочок та винних погребів, у виробництві сірників та чорного пороху, при вулканізації каучуку. Діоксид сульфуру та сульфіти використовують у текстильній, целюлозно-паперовій та цукровиробничій промисловості як відбілювачі.

Сульфатна кислота — один із найважливіших продуктів хімічної промисловості, її застосовують для одержання фосфатної кислоти та фосфатних добрив, барвників, вибухових речовин та лікарських препаратів.

Біологічна роль і використання в медицині сполук Сульфуру

Масова частка Сульфуру в організмі людини складає 0,16 %. Добова потреба дорослого організму — 4,5 г. Сульфур входить до складу білків та амінокислот (цистеїн, метіонін), які беруть участь у процесах тканинного дихання. Гормон інсулін, вітамін B_1 містять сульфгідрильні ($\text{HS}-$) та місткові ($-\text{S}-\text{S}-$) групи.

В елементному стані сірка не токсична, але деякі її сполуки дуже токсичні. Наприклад, вдихання сірководню, концентрація якого в повітрі становить $5 \cdot 10^{-4} \%$, призводить до непритомності й навіть до смерті. Цей газ більш токсичний за гідроген ціанід. H_2S — дуже підступний: через кілька хвилин після початку його вдихання настає притуплення нюху, людина перестає відчувати неприємний запах сірководню і продовжує отруюватися.

За дві тисячі років до н. е. у Давньому Єгипті застосовували сірку для виготовлення косметичних засобів для лікування захворювань шкіри. В арсеналі сучасної медицини теж є кілька лікарських препаратів неорганічного ряду, які містять Сульфур.

Сірку осаджену у вигляді мазей використовують для лікування таких захворювань шкіри, як себорея, псоріаз та інші.

Сірку очищену застосовують як протиглисний засіб при пероральному прийомі та зовнішньо при деяких захворюваннях шкіри.

Розчин з масовою часткою сірки 1 % у соняшниковій олії викликає пірогенну реакцію. Його використовують у вигляді ін'єкцій при лікуванні деяких форм шизофренії.

Натрій тіосульфат у вигляді розчину з масовою часткою 30 % використовують для внутрішньовенних ін'єкцій при тяжких

алергічних захворюваннях, отруєннях хлором, сполуками Арсену, Меркурію, Плюмбуму, синильною кислотою та ціанідами.

Для лікування корости натрій тіосульфат використовують зовнішньо у вигляді розчину з масовою часткою 60 %. При взаємодії його з хлоридною кислотою виділяється сірка та сульфур(IV) оксид:



дія яких обумовлює антипаразитарні властивості Na_2SO_3 .

Загальновідомо, що Селен збільшує еластичність тканин та надходження кисню до серцевого м'яза. Але надлишок Селену призводить до підвищеної втоми, випадіння волосся та розхитування зубів. Цей елемент організм людини одержує з м'ясом, рибою, хлібом з борошна грубого помелу, молочними продуктами.

Вчені Гарвардського університету встановили, що використання Селену дає позитивні результати при лікуванні раку простати.

Селен дисульфід (SeS_2) входить до складу шампуню проти лупи Сульсена, виявляючи протигрибкові властивості.

Розділ 23 Елементи VIIA групи

Загальна характеристика

До VIIA групи Періодичної системи належать Флуор F, Хлор Cl, Бром Br, Йод I та Астат At, який не має стабільних ізотопів. Елементи назвали галогенами, що з грецької перекладається як «ті, що народжують солі». Таку назву вони отримали за здатність безпосередньо сполучатися з металами, утворюючи солі: фториди, хлориди, броміди та йодиди.

Галогени належать до *p*-елементів, на їх зовнішньому енергетичному рівні знаходиться сім електронів. Це відповідає номеру групи, до якої вони належать. Загальна електронна конфігурація валентного шару ns^2np^5 . Ці елементи найбільш електронегативні у відповідних періодах. До завершення зовнішньої електронної оболонки, властивої благородним газам, не вистачає одного електрона. Ось чому всі галогени — сильні окисники, їх атоми легко перетворюються на галогенід-іони Г^- з електронною оболонкою суїда по періоду — інертного газу ns^2np^6 .

Таблиця 23.1

Властивості елементів VIIA групи

	F	Cl	Br	I	At
Відносна атомна маса	18,998	35,453	79,909	126,904	[210]
Валентні електрони	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
Ковалентний радіус атома, нм	0,071	0,099	0,114	0,133	0,15
Радіус іона Г^- , нм	0,133	0,181	0,196	0,220	0,23
Умовний радіус іона Г^{+7} , нм	—	0,086	0,039	0,50	0,062
Спорідненість до електрона, eV	3,5	3,6	3,5	3,3	—
Відносна електронегативність	4,00	3,16	2,96	2,66	1,90
Температура плавлення, °C	–220,6	–100,9	–7,2	+119,6	+244
Температура кипіння, °C	–187,7	–34,2	+58,8	+184,4	+317

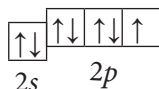
Як видно з таблиці, радіус атома в ряді F – Cl – Br – I – At зростає, проте зменшується електронегативність і окисна активність галогенів, що свідчить про ослаблення неметалічних властивостей. Флуор — найбільш виражений неметал, а у йоду з'являються деякі ознаки металу.

Усі галогени існують у вигляді двоатомних молекул E_2 (нульовий ступінь окиснення), мають молекулярну кристалічну решітку, за звичайних умов флуор і хлор — це гази, йод легко переходить у газоподібний стан (сублімація йоду). У нижчому ступені окиснення галогени легко утворюють солі. У хімічних сполуках усі галогени (крім флуору) виявляють весь набір непарних позитивних ступенів окиснення +1, +3, +5, +7. Це, головним чином, оксигенвмісні кислоти та їх солі. В оксидах галогени також виявляють парні ступені окиснення, наприклад, ClO_2 , Cl_2O_6 , але ці сполуки термодинамічно нестійкі та малохарактерні.

У зв'язку з відсутністю d -підрівня в атомі флуору, його хімічна поведінка суттєво відрізняється від інших галогенів. З цієї причини хімічні властивості Флуору розглядають окремо.

Флуор

Електронна конфігурація атома Флуору $1s^2 2p^2 2p^5$



Оскільки Флуор найбільш електронегативний з усіх елементів Періодичної системи ($\chi = 4,00$), то його атом здатний лише приймати електрон, виявляючи єдиний ступінь окиснення в сполуках -1 .

Флуор достатньо поширений в природі. Його вміст у земній корі складає $2,8 \cdot 10^{-2} \%$. Найважливіші мінерали Флуору: *флюорит* CaF_2 , *кріоліт* Na_3AlF_6 та *фторопатит* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$.

Вільний фтор одержують електролізом розплаву $\text{KF} \cdot \text{HF}$ або $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$. Лише електричний струм у жорстких умовах здатний анодно окиснити флуорид-іон до вільного фтору.

Внаслідок високої хімічної активності фтор спричиняє корозію майже усіх матеріалів. Назва «фтор» з грецької перекладається як «руйнування», що повністю відповідає дійсності. Виняток складає нікель та його сплави, на поверхні яких утворюється з фтором захисна плівка NiF_2 . Саме тому обладнання для виробництва та зберігання фтору виготовляють із нікелю.

Фтор — газ світло-жовтого кольору з різким специфічним запахом, кипить при $t = -187,7^\circ\text{C}$, плавиться при $t = -220,6^\circ\text{C}$. Молекула фтору складається з двох атомів, сполучених σ_{p-p} зв'язком.

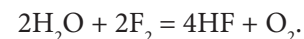
Агрегатний стан ковалентних молекул типу E_2 суттєво залежить від сил міжмолекулярної взаємодії. Чим менша здатність молекул галогенів деформуватися, тим слабші сили Ван-дер-Ваальса.

У молекулі F_2 електронна оболонка розміщена близько біля ядра, тому вона мало деформується. Ось чому фтор, на відміну від інших галогенів, — легкий газ.

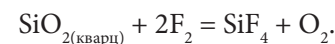
Висока хімічна активність фтору обумовлена, з одного боку, малою енергією зв'язку в молекулі F_2 (159 кДж/моль), з іншого — великим значенням енергії утворених ним зв'язків:

$$E_{(\text{H-F})} = 566 \text{ кДж/моль}, E_{(\text{S-F})} = 582 \text{ кДж/моль}.$$

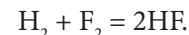
У реакціях фтор виступає дуже активним окисником, окиснюючи навіть таку інертну сполуку, як вода:



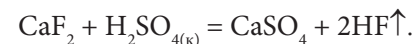
Велике значення енергії зв'язку $\text{Si} - \text{F}$ зумовлює розчинення силіцій діоксиду у вологому фторі:



З воднем фтор взаємодіє з вибухом навіть на холоді з утворенням гідроген фториду:

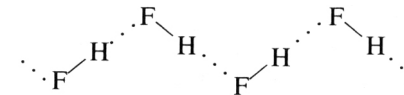


Гідроген фторид у промисловості одержують реакцією витиснення його з CaF_2 концентрованою H_2SO_4 :



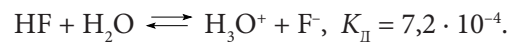
Гідроген фторид при температурі вище $19,5^\circ\text{C}$ — безбарвний задушливий газ, а нижче цієї температури — безбарвна рідина.

У рідкому та газоподібному стані гідроген фторид внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків асоційований в $(\text{HF})_n$,

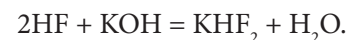


n змінюється від 1 до 4 у пароподібному, $n > 4$ — у рідкому гідроген фториді.

Водний розчин гідроген фториду — *фторидна кислота* (плавикова кислота) — кислота середньої сили:

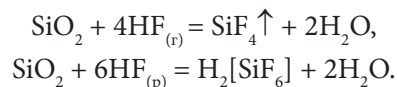


За рахунок водневих зв'язків фторид-іони з молекулами HF утворюють гідрогендифторид-іони лінійної будови. Тому під час нейтралізації плавикової кислоти калій гідроксидом утворюється калій гідрогендифторид:



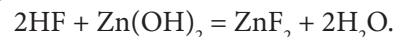
Плавикова кислота єдина серед галогенідних кислот утворює кислі солі. Це ще одне підтвердження, що кислота за звичайних умов існує у вигляді димеру H_2F_2 .

Специфічна особливість плавикової кислоти — здатність взаємодіяти з речовинами та матеріалами, що містять SiO_2 :



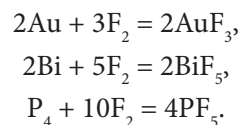
Ця реакція лежить в основі травлення скла — нанесення малюнків та написів за допомогою HF . Саме з цієї причини кислоту не можна зберігати в скляному посуді, її зберігають у фторопластикових ємностях.

Солі плавикової кислоти називають *фторидами*. Більшість їх отримують дією розчину HF на оксиди, гідроксиди, карбонати тощо. Наприклад:

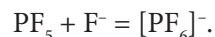


Усі фториди, крім фторидів натрію, калію, рубідію, цезію та амонію, малорозчинні у воді. Слід зазначити, що AgF , на відміну від інших галогенідів, у воді розчиняється добре.

Фториди неметалів та вищі фториди металів одержують реакцією фторування простих речовин:



Фторид-іон здатний утворювати досить стійкі фторокомплекси. Так, PF_5 , одержаний згідно з останньою реакцією, приєднуючи фторид-іон, утворює гексафторофосфат(V)-іон:



Серед оксигенвмісних сполук Флуору найбільше вивчені оксиген дифторид OF_2 та діоксигендифторид O_2F_2 . Перший одержують, пропускаючи фтор крізь розведений розчин натрій гідроксиду:

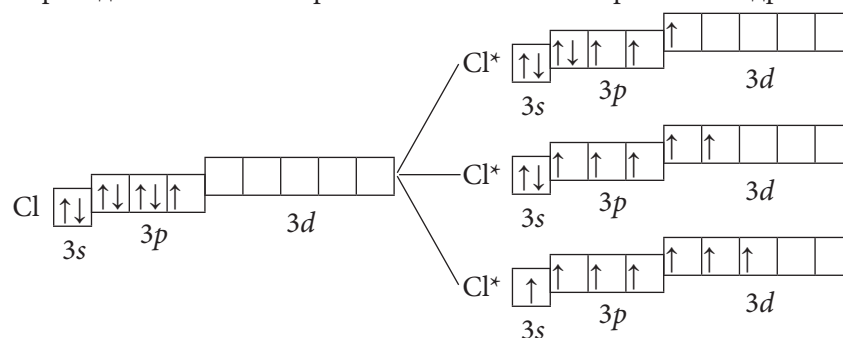


OF_2 — світло-жовтий, дуже реакційноздатний газ. O_2F_2 одержують дією електричного розряду на суміш кисню з фтором. Усі фториди Оксигену термодинамічно нестійкі та характеризуються сильними окисними властивостями.

Хлор

Другий типовий елемент VIIA групи — Хлор. Він має менші неметалічні властивості, ніж Флуор. Це пояснюється збільшенням його атомного радіуса, зменшенням енергії іонізації та відносної електронегативності.

Ізольований атом Хлору має електронну формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Наявність $3d$ -орбіталей у атома Хлору (на відміну від Флуору) збільшує його валентні можливості. Незбуджений атом має один неспарений електрон. Перехід атома в збуджений стан супроводжується розпаруванням електронів $3p$ - та $3s$ -підрівнів та переходом їх на вільні орбіталі близького за енергією $3d$ -підрівня.

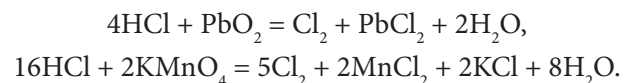


Внаслідок збудження кількість неспарених електронів в атомі Хлору збільшується від одного в незбудженому до трьох, п'яти, семи — у збудженому стані. Внаслідок таких переходів Хлор утворює з більш електронегативними елементами (F, N та O) сполуки з широким спектром ступенів окиснення: +1, +3, +5 та +7, а також +4 та +6.

Поширення в природі. Одержання

У природі Хлору міститься вдвічі більше, ніж Флуору. Трапляється він головним чином у вигляді хлоридів, оскільки для галогенів найбільш стійкий мінімальний ступінь окиснення. Найважливіші хлоровмісні мінерали: NaCl — *кам'яна сіль*, $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ — *сильвініт*, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — *карналіт*. Велика кількість хлору міститься у морській воді.

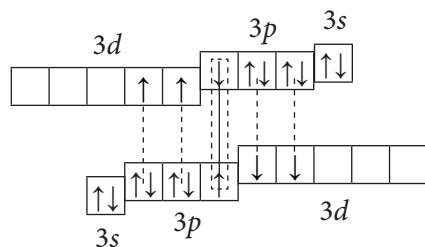
У промисловості хлор одержують електролізом водного розчину натрій хлориду, у лабораторії — дією хлоридної кислоти на окисники PbO_2 , KMnO_4 та інші:



Фізичні та хімічні властивості хлору

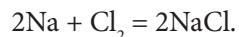
Хлор — зеленувато-жовтий отруйний газ із різким задушливим запахом, у 2,5 разу важчий за повітря, скраплюється при 0 °C та під невеликим тиском (близько 400 кПа) у рідину жовтогарячого кольору.

Молекула хлору, як і інших галогенів, складається з двох атомів, сполучених неполярним ковалентним зв'язком. Однак енергія дисоціації молекули хлору (243 кДж/моль) значно більша за енергію дисоціації молекул фтору (159 кДж/моль). Це пояснюють додатковим π -зв'язуванням p -електронів одного атома Хлору з вільними d -орбіталями іншого атома Хлору. π -Зв'язування відбувається за донорно-акцепторним механізмом, причому кожний атом Хлору водночас виступає і донором, і акцептором електронної пари. Згідно з методом ВЗ, додаткове π -зв'язування можна зобразити схемою:

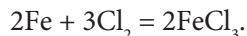


На схемі суцільною лінією показано утворення σ -зв'язку за обмінним механізмом, а пунктирною стрілкою — додаткове π -зв'язування. Вважається (за величиною енергії зв'язку), що порядок зв'язку у молекулі Cl_2 складає 1,2.

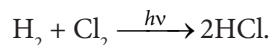
У хімічному відношенні хлор — дуже активний неметал. Він безпосередньо сполучається майже з усіма металами. Наприклад, нагрітий натрій згоряє в атмосфері хлору з утворенням хлориду:



Якщо метал виявляє у сполуках кілька ступенів окиснення, то він окиснюється хлором до максимального ступеня, наприклад:

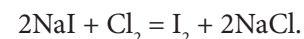
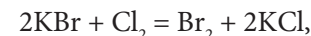


Хлор взаємодіє також з багатьма неметалами. Так, водень горить у хлорі, утворюючи гідроген хлорид:



Реакція перебігає бурхливо, але для її початку необхідно освітлювати реакційну суміш, що пов'язано з ланцюговим механізмом цієї реакції.

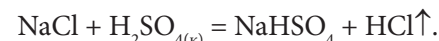
У зв'язку з тим, що в ряду галогенів із зростанням заряду ядра зменшується окисна активність, хлор здатний витіснити бром та йод з їх сполук з Гідрогеном та металами. Цю властивість хлору використовують для одержання бром та йоду в промислових умовах:



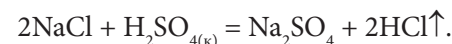
З киснем, азотом та благородними газами хлор безпосередньо не взаємодіє.

Гідроген хлорид. Хлоридна кислота

У лабораторії гідроген хлорид одержують дією концентрованої сульфатної кислоти на кристалічний натрій хлорид:

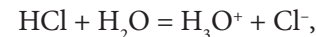


При нагріванні реакція перебігає з утворенням 2 моль гідроген хлориду та середньої солі:



HCl — безбарвний газ із різким запахом, подразнює органи дихання, не горить, не підтримує горіння. У вологому повітрі гідроген хлорид димить, утворюючи з водяною парою дрібні краплини хлоридної кислоти.

Оскільки різниця відносної електронегативності атомів Хлору та Гідрогену невелика, молекула HCl малополярна (на відміну від HF) і тому не здатна утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки. З цієї ж причини розчинність гідроген хлориду у воді менша за розчинність HF (450 л у 1 л H_2O), гідроген флуорид змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. При розчиненні HCl у воді перебігає протолітична реакція:



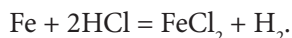
внаслідок якої утворюється сильна ($pK = -7,1$) одноосновна хлоридна (хлороводнева) кислота.

Цікава особливість гідроген хлориду — здатність утворювати азеотропні суміші з водою: за деяких умов його водні розчини переганяються без зміни складу. При цьому склад пари та розчину однаковий. Наприклад, в азеотропній суміші, яка кипить при температурі 108,6 °C та атмосферному тиску, міститься 20,22 мас. %

HCl. У продаж надходить концентрований розчин густиною 1,19 г/см, масова частка гідроген хлориду в якому складає 37 %. У зв'язку з тим, що газоподібний гідроген хлорид виділяється з концентрованого розчину, хлоридну кислоту називають димучою.

Хлоридна кислота, яку використовують як реактив в аптечній практиці, містить 24,8–25,2 % HCl, розведена — 8,3 % HCl.

Хлоридна кислота активна, вона розчиняє метали, що стоять лівіше водню в електрохімічному ряді напруг, з утворенням відповідних хлоридів та водню:



У зв'язку з тим, що окисні властивості кислота виявляє за рахунок приєднання електрона до іона Гідрогену, утворюються хлориди металів у нижчому ступені окиснення. Хлориди металів, за винятком AgCl, Hg₂Cl₂, CuCl, AuCl, PbCl₂, добре розчинні у воді.

Як сильна мінеральна кислота, HCl виявляє всі властивості кислот: взаємодіє з основами, основними та амфотерними оксидами, амфотерними гідроксидами, деякими солями, витісняє слабкі кислоти з боратів, силікатів, карбонатів, фосфатів металів.

Оксигенвмісні сполуки Хлору

В оксигенвмісних сполуках Хлор виявляє різноманітні ступені окиснення — від +1 до +7. Найважливішими і найцікавішими є оксигенвмісні кислоти та їх солі.

Оксиди вивчені значно менше, головним чином внаслідок їх нестійкості.

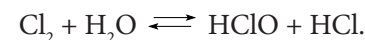
Таблиця 23.2

Характерні властивості оксигенвмісних кислот хлору

Ступінь окиснення хлору	Формула сполуки	Назва кислоти	Назва аніона	Довжина зв'язку Cl – O, нм	Енергія зв'язку Cl – O, кДж/моль	pK кислоти	Стандартний електродний потенціал кислоти E°, В*
+1	HClO	гіпохлоритна	гіпохлорит	0,170	209	7,5	1,63
+3	HClO ₂	хлоритна	хлорит	0,164	244,5	1,97	1,64
+5	HClO ₃	хлоратна	хлорат	0,157	243,7	≈1	1,47
+7	HClO ₄	перхлоратна	перхлорат	0,145	363,5	≈–10	1,38

* — при відновленні до Cl₂.

Гіпохлоритна кислота HClO утворюється за реакцією:



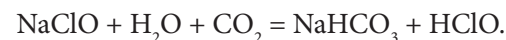
Взаємодія хлору з водою складається з трьох взаємозв'язаних процесів. По-перше — це процес фізичного розчинення ковалентної неполярної молекули Cl₂ у полярному розчиннику — воді. По-друге — хімічна взаємодія хлору з водою, яку можна назвати гідролізом, адже в молекулі води при цьому розривається зв'язок, і утворений катіон гідрогену входить до складу молекули слабого електроліту — HClO. По-третє — процес диспропорціонування Хлору з утворенням HClO. При кімнатній температурі в насиченому водному розчині приблизно 70 % Хлору знаходиться у вигляді молекул.

Гіпохлоритна кислота — слабкий електроліт ($K = 3,4 \cdot 10^{-8}$), існує лише у водному розчині, характеризується сильними окисними властивостями ($E^0 = 1,63$ В). Кислота та її солі — сильніші окисники, ніж Cl₂ ($E^0 = 1,36$ В).

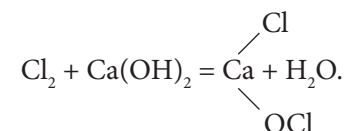
Рівновага реакції гідролізу хлору зміщується праворуч при підлученні. Дією хлору на холодні розчини лугів одержують суміш хлориду та гіпохлориту калію чи натрію:



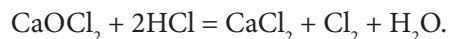
Розчини гіпохлоритів, як і гіпохлоритна кислота, виявляють окисні властивості, однак у гіпохлоритів вони виражені слабше. Це пояснюється більшою хімічною стійкістю гіпохлорит-іона в порівнянні з гіпохлоритною кислотою, в молекулі якої протон спричиняє деформацію зв'язку Cl – O, чим робить її менш стабільною. У даний час гіпохлорити використовують як відбілювачі. Ефект відбілювання полягає в окисненні бруду гіпохлоритною кислотою, яка витісняється з розчинів гіпохлоритів більш сильною карбонатною кислотою:



У медичній практиці CaOCl₂ — кальцій хлорид-гіпохлорит (хлорне ванно) використовують як дезінфікуючий засіб. Одержують цю сіль пропусканням хлору в розчин кальцій гідроксиду:

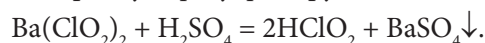


CaOCl_2 — змішана сіль двох кислот: хлоридної та гіпохлоритної. Вміст хлору в хлорному вапні визначають за кількістю активного хлору, який виділяється при взаємодії солі з хлоридною кислотою:



Вміст активного хлору повинен бути не менше 32 %. Використовують хлорне вапно для санітарної обробки приміщень та вигрібних ям.

Хлоритна кислота HClO_2 утворюється у водному розчині взаємодією суспензії барій хлориту з сульфатною кислотою з наступним відділенням барій сульфату фільтруванням:

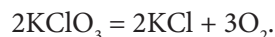


HClO_2 — кислота середньої сили ($K = 10^{-2}$). Її солі — *хлорити* — стійкіші, ніж сама кислота. За окисною дією HClO_2 близька до HClO , але хлорити слабші окисники, ніж гіпохлорити.

Хлоратна кислота HClO_3 існує лише у водному розчині. Це сильна кислота, близька до HCl та HNO_3 . Одержують її дією розведеної сульфатної кислоти на хлорати. За окисною активністю хлоратна кислота дещо поступається HClO та HClO_2 . Солі хлоратної кислоти називають *хлоратами*. Найбільше значення має калій хлорат KClO_3 (*бертолетова сіль*). Його одержують, пропускаючи хлор крізь гарячий концентрований розчин калій гідроксиду:



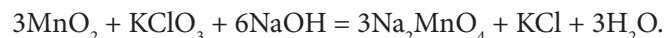
При нагріванні калій хлорату KClO_3 у присутності каталізатора MnO_2 він розкладається з виділенням кисню:



При нагріванні без каталізатора KClO_3 диспропорціонує:



Водні розчини хлоратів мають незначну окисну активність, тоді як тверді хлорати — дуже сильні окисники. Калій хлорат у лужному середовищі в розплаві здатний окиснювати такий окисник, як MnO_2 :

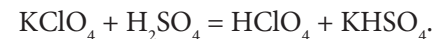


Бертолетову сіль використовують у виробництві сірників та в піротехніці.

Перхлоратна кислота HClO_4 найбільш стійка серед оксигенвмісних кислот Хлору. Це безбарвна, димуча на повітрі рідина. Перхлоратна кислота з масовою часткою 100 % малостійка, в той

час як її водні розчини стабільні. HClO_4 , нарівні з HI , є найсильнішою з відомих кислот.

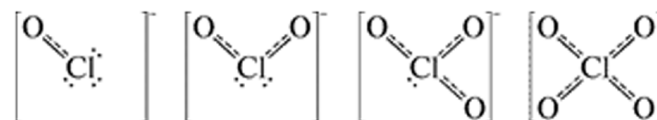
Одержують *перхлоратну* кислоту дією концентрованої H_2SO_4 на калій перхлорат:



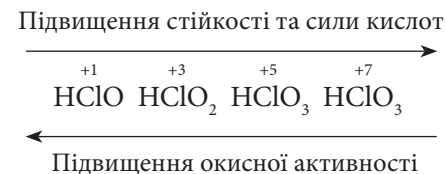
Більшість перхлоратів добре розчинні у воді і в розчинах не виявляють окисні властивості.

Перхлоратну кислоту використовують в аналітичній хімії як розчинник при неводному титруванні.

Аналіз властивостей оксигенвмісних кислот Хлору (табл. 23.2) показав, що зі збільшенням ступеня окиснення Хлору в їх молекулах зменшується довжина зв'язку $\text{Cl}-\text{O}$, збільшується кількість електронів, які беруть участь в утворенні зв'язків, сам зв'язок міцнішає, його енергія змінюється від 209 кДж/моль у ClO^- до 363,5 кДж/моль у ClO_4^- . Тому найстійкішим є перхлорат-іон:



З вищесказаного видно, що з підвищенням ступеня окиснення Хлору зростає стійкість та сила його оксигенвмісних кислот, але їх окисна активність зменшується:



Оксиди Хлору

Хлор(I) оксид Cl_2O — при кімнатній температурі жовто-бурий газ із запахом хлору. Одержують Cl_2O взаємодією Cl_2 з HgO :



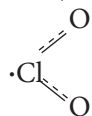
Хлор(I) оксид — дуже сильний окисник. Як кислотний оксид Cl_2O з водою утворює гіпохлоритну кислоту:



Хлор(IV) оксид ClO_2 — при кімнатній температурі жовтуватий газ. У промисловості ClO_2 одержують реакцією натрій хлорату з SO_2 у розчині сульфатної кислоти:



Молекула ClO_2 має кутову форму; вона парамагнітна, оскільки має непарну кількість електронів (аналогічно NO_2).

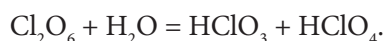


Але, на відміну від NO_2 , *хлор(IV) оксид* при охолодженні не підлягає димеризації. І тільки у розчині CCl_4 існують молекули Cl_2O_4 . *Хлор(IV) оксид* у лужних розчинах диспропорціонує:

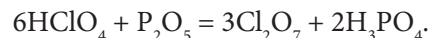


Як сильний окисник, ClO_2 використовують для відбілювання паперу. У зв'язку з тим, що ClO_2 є вибухонебезпечною речовиною, його не транспортують, а виробляють на місці споживання.

Хлор(VI) оксид ClO_3 — парамагнітна газоподібна речовина, яка внаслідок наявності неспареного електрона, практично повністю димеризована у рідкий Cl_2O_6 . *Хлор(VI) оксид* бурхливо реагує з водою, при цьому відбувається диспропорціонування *хлору(VI)*:



Хлор(VII) оксид Cl_2O_7 — найбільш стійкий з усіх оксидів *хлору*. Це безбарвна масляниста рідина, вибухонебезпечна при нагріванні. Одержують її дегідратацією перхлоратної кислоти фосфор(V) оксидом:



Внаслідок значної стабільності Cl_2O_7 з водою реагує повільно з утворенням перхлоратної кислоти:

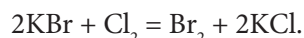


Бром. Йод

Природні сполуки та одержання

Бром та Йод у вигляді калієвих і натрієвих солей бромідної та йодної кислот містяться у морській воді, у водах бурових свердловин нафтових родовищ, рапі соляних озер (Сакське озеро у Криму).

Одержують бром окисненням бромідів *хлором* з наступною відгонкою броду водяною парою:



Йод одержують з бурових вод окисненням йодидів *хлором*.

Фізичні та хімічні властивості

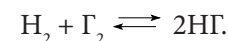
Бром — темно-червона рідина з різким подразнюючим запахом. Слово «бромос» грецькою мовою означає «сморідний». Температура кипіння броду $+58,8^\circ\text{C}$, плавлення — $+7,2^\circ\text{C}$.

Йод — це чорно-сіра тверда речовина з металічним блиском. Він легко сублімується, утворюючи фіолетову пару, яка складається з молекул I_2 .

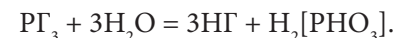
Молекули броду та йоду неполярні, у зв'язку з цим легко розчиняються в неполярних розчинниках (бензені, сірковуглеці, *хлороформі*), утворюючи червоні (Br_2) і фіолетові (I_2) розчини. Цим користуються при їх промисловому добуванні та в аналітичній хімії для екстракції їх з води у розчинники, які не змішуються з водою.

Бром та йод — достатньо сильні окисники, однак їх активність значно менша за активність фтору і *хлору*. З багатьма металами і неметалами бром взаємодіє за звичайної температури, а йод — при нагріванні. Вони безпосередньо не реагують з киснем, азотом, вуглецем та благородними газами.

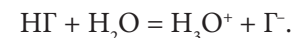
Особливо чітко зменшення хімічної активності у групі галогенів зверху вниз виявляється при взаємодії броду та йоду з воднем:



Так, якщо взаємодія фтору з воднем відбувається з вибухом на холоді, *хлору* — при кімнатній температурі при освітленні, то бром з воднем реагує при значному нагріванні, а реакція йоду з воднем навіть при нагріванні перебігає не до кінця — в системі встановлюється рівновага. У зв'язку з цим HBr і HI , як правило, одержують гідролізом фосфор(III) броміду або йодиду:



Бромід та йодид гідрогену за звичайних умов газоподібні. У водному розчині вони утворюють сильні кислоти — *бромідну* та *йодидну*.



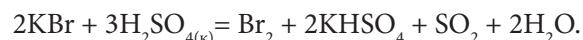
Сила галогеноводневих кислот зростає в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$. Вони характеризуються такими значеннями *pKa*:

Кислота	HF	HCl	HBr	HI
<i>pKa</i>	3,1	-7,1	-9,1	-10,7

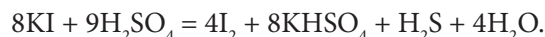
Збільшення кислотності в цьому ряду пояснюється зменшенням міцності хімічного зв'язку молекул гідрогенгалогенідів

внаслідок збільшення між'ядерної відстані галогенів і Гідрогену. Цей фактор є домінуючим, незважаючи на те, що полярність газоподібних молекул в ряду HF – HCl – HBr – HI значно зменшується. Однак коли газоподібний гідрогенгалогенід потрапляє у воду, протони перетворюються на іони гідроксонію H_3O^+ . Це значно ізолює їх від аніонів. Взаємна поляризація Гідрогену та галогену зменшується. Таким чином, незважаючи на найбільш ковалентний характер зв'язку в газоподібному HI, його розчин у воді є найсильнішою мінеральною кислотою.

Відновна активність галогенід-іонів також збільшується від F⁻ до I⁻-іона. Якщо фторид- і хлорид-іони з $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ не реагують, то кристалічний калій бромід відновлює концентровану H_2SO_4 до SO_2 :



При дії H_2SO_4 на KI одразу утворюється продукт, забарвлений молекулярним йодом у темно-бурий колір, при цьому сульфатна кислота відновлюється до H_2S :

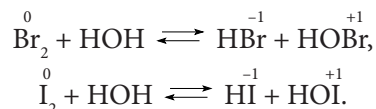


Можливо, в даному випадку відновниками є не самі бромід- та йодид-іони, а гідрогенгалогеніди, які утворюються на першій стадії реакції.

Бром і особливо йод обмежено розчинні у воді. При 20 °C у 100 г води розчиняється 3,53 г броміду і 0,03 г йоду.

Розчинність йоду у воді можна збільшити додаванням KI. Йод утворює з калій йодидом добре розчинний комплекс KI_3 бурого кольору. Якщо комплекс записують у вигляді KI_3 , він має назву *калій трийодид*, у вигляді $\text{K}[\text{I}_2]$ — *калій дийодойодат(I)*. Це дві назви однієї й тієї самої речовини.

Розчинення броміду та йоду в воді супроводжується гідролітичним диспропорціонуванням:



Слід зазначити, що ця рівновага частково зміщена вліво для броміду і майже повністю зміщена для йоду.

Гіпобромітна HOBr та гіпойодитна HOI кислоти, які при цьому утворюються, не виділені у вільному стані. Внаслідок росту радіусів атомів галогенів зменшується міцність їх зв'язку з Оксигеном. При цьому валентні електрони Оксигену зміцнюють ковалентний

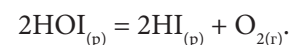
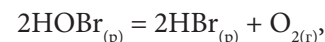
зв'язок Оксиген – Гідроген. Тому HOI слабша кислота ($K = 4 \cdot 10^{-13}$), ніж HOBr ($K = 2 \cdot 10^{-11}$).

Гіпойодитна кислота може дисоціювати не тільки як кислота, але і як основа, виявляючи амфотерність:

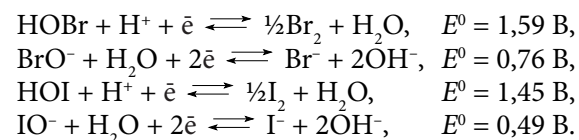


Існування катіона I^+ — один із проявів металічних властивостей йоду.

Гіпобромітна HOBr та гіпойодитна HOI кислоти нестійкі і при освітленні розкладаються:



Обидві кислоти — сильні окисники. Лужні розчини Br_2 і I_2 , які містять *гіпоброміти* та *гіпойодити*, також виявляють окисні властивості, але вони слабше виражені, ніж у кислих розчинах:



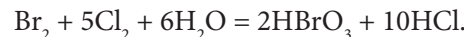
Гіпоброміти та гіпойодити у лужному середовищі мають тенденцію до диспропорціонування. Розчини гіпобромітів можна одержати і зберігати тільки при температурі близько 0 °C. Швидкість диспропорціонування IO^- настільки велика, що при взаємодії I_2 з лугами можливе одразу утворення IO_3^- :



У ступені окиснення +3 оксигенвмісні кислоти Броміду та Йоду невідомі, оскільки при спробі їх одержання вони миттєво диспропорціонують з утворенням галогенід- та галогенат-іонів.

Бром та Йод у ступені окиснення +5 утворюють відповідно *броматну* HBrO_3 та *йодатну* HIO_3 кислоти. Це сильні кислоти. HBrO_3 існує лише у розчинах, а HIO_3 виділена у вільному стані.

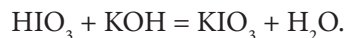
Одержують HBrO_3 шляхом окиснення бромної води хлором:



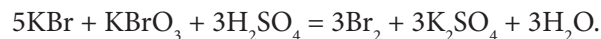
HIO_3 одержують окисненням твердого йоду нітратною кислотою з масовою часткою 96 %:



Солі — *бромати* та *йодати* — утворюються внаслідок нейтралізації їх кислот лугами, наприклад:



Враховуючи окисні властивості броматів та йодатів, їх використовують в аналітичній хімії. Так, при окисненні бромід-іонів бромат-іонами у кислому середовищі утворюється вільний бром:

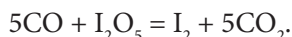


Аналогічна реакція відбувається за участю йодид- та йодат-іонів.

Йодатній кислоті відповідає оксид I_2O_5 . Це найстійкіший оксид галогенів. Його одержують нагріванням HIO_3 :

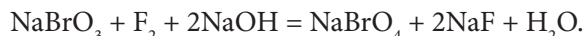


Йод(V) оксид виявляє окисні властивості. Його застосовують при проведенні аналізу CO. При взаємодії I_2O_5 з CO виділяється йод, який потім визначають кількісно натрій тіосульфатом:

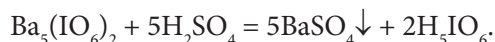
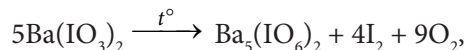


Оксиди бромов та йоду в інших ступенях окиснення практично-го значення не мають.

У вільному стані *перброматна кислота* HBrO_4 не виділена. Вона відома лише у водному розчині, за силою наближається до перхлоратної кислоти. *Пербромати* утворюються при окисненні броматів фтором у лужному середовищі:



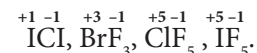
Пербромати мають дуже сильні окисні властивості. *Ортоперйодатна кислота* H_5IO_6 — п'ятиосновна кислота. Для її одержання застосовують реакції:



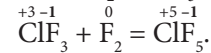
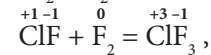
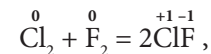
Це середня за силою кислота. Може утворювати солі в орто-формі — Ag_5IO_6 і в мета-формі — NaIO_4 . Перйодатна кислота та її солі *перйодати* використовують в органічній та аналітичній хімії як сильні окисники.

Міжгалогенні сполуки

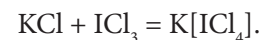
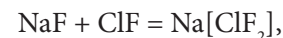
Відомий ряд сполук галогенів одного з одним. Найчастіше це парні комбінації галогенів у різних ступенях окиснення, наприклад:



Їх одержують прямим синтезом:

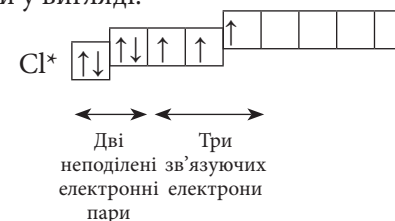


Інтергалогеніди є продуктами взаємодії міжгалогенних сполук з галогенідами лужних металів:

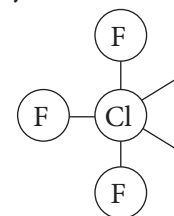


Будову молекул типу ClF легко описують за методом ВЗ. Між атомами Хлору та Фтору утворюється $\sigma_{\text{p-p}}$ одинарний зв'язок за обмінним механізмом. Такі молекули діамантні.

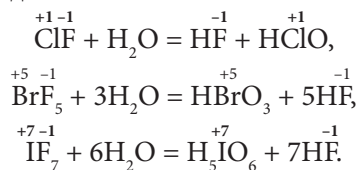
Більш складний механізм утворення зв'язку у такій молекулі як ClF_3 . Щоб її описати, слід пам'ятати, що ступінь окиснення Хлору в ній +3. Згідно з цим електронну конфігурацію атома Хлору можна зобразити у вигляді:



Три зв'язуючих електрони атома Хлору утворюють три σ -зв'язки з атомами Фтору за обмінним механізмом, а дві неподілені електронні пари залишаються вільними. Внаслідок такої взаємодії утворюється молекула Т-подібної форми:



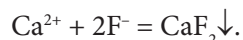
Міжгалогенні сполуки гідролізуються з утворенням сполук, які містять галогени у ступенях окиснення, як у міжгалогенних сполуках, наприклад:



Міжгалогенні сполуки — сильні окисники. Йод хлорид ICl та йод трихлорид ICl_3 використовують як реагенти у кількісному аналізі.

Реакції виявлення галогенід-іонів

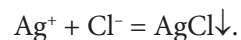
Утворення малорозчинного кальцій фториду:



У присутності фторид-іонів утворюється білий осад CaF_2 .

Утворення малорозчинного аргентум хлориду.

У досліджений розчин, підкислений HNO_3 , додають аргентум нітрат:



Утворюється білий сирнистий осад аргентум хлориду, добре розчинний у водних розчинах аміаку, Na_2SO_3 та KCN .

Біологічна роль елементів VIIA групи та їх використання у медицині

Фтор. Масова частка Фтору в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-5} \%$. Найбільша його кількість міститься в емалі зубів ($\approx 0,01 \%$), але значний його вміст і в кісткових тканинах. Фтор у вигляді сполук потрапляє в організм людини як з продуктами харчування, так і з питною водою. Фтором багаті такі продукти харчування, як листя чаю, борошно, крупи, сочевиця, курячі яйця, цибуля, фрукти та ягоди. Коливання вмісту Фтору в питній воді викликає захворювання зубів. Добова потреба організму у Фторі складає 1–2 мг. При недостатці Фтору у людей виникає карієс, а при надлишку — руйнування зубної емалі.

Хлор. Хлор дуже токсичний. Вдихання повітря, що містить навіть невеликі домішки хлору, призводить до запалення дихальних шляхів і навіть до набряку легень. Масова частка Хлору в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-2} \%$. Добова потреба людини у натрій хлориді

складає 5–10 г. Хлорид-іони підтримують нормальну життєдіяльність організму людини. Вони сприяють відкладенню глікогену в печінці, беруть участь в утворенні буферної системи крові, у регуляції осмотичного тиску та водносольовому обміні. Хлорид-іони входять до складу хлоридної кислоти — єдиної неорганічної кислоти, яка міститься в організмі людини. HCl відіграє важливу роль у процесі травлення. У шлунковому соці здорової людини міститься близько 0,5 % хлоридної кислоти. При захворюваннях шлунка в ньому спостерігається коливання вмісту хлоридної кислоти. У медичній практиці використовують *кислоту хлоридну розведену* при захворюваннях шлунка, які супроводжуються зниженням кислотності.

Бром. Бром у чистому вигляді сильно подразнює слизові оболонки, викликає кашель, задуху. При випадковому попаданні на шкіру викликає опіки, які довго не загоюються.

В організмі людини вміст Брому складає $1 \cdot 10^{-4} \%$. Він міститься практично в усіх органах і тканинах. Вченими встановлено, що добова потреба у Бромі складає 0,82 мг. Найбільша кількість Брому міститься в таких харчових продуктах, як картопля, хліб та інші. Цілюща дія Брому полягає в підсиленні процесів гальмування центральної нервової системи. У медицині використовують *натрій та калій броміди*. Їх рекомендують як заспокійливий засіб при підвищеній збудливості, безсонні, гіпертонічній хворобі.

Йод. Йод, як і інші галогени, відіграє важливу роль у життєдіяльності людського організму. Найбільша кількість Йоду (15 мг) міститься у щитоподібній і наднирковій залозах. Йод потрапляє в організм з їжею та питною водою. Багато Йоду міститься у морських продуктах. У меншій кількості він є у молоці, курячих яйцях, гречаній крупі. Головна біологічна роль Йоду полягає в тому, що він бере участь у синтезі гормонів щитоподібної залози. При нестачі Йоду в організмі розвивається захворювання — ендемічний зоб. Це захворювання найчастіше трапляється у гірських районах, де у воді міститься недостатня кількість Йоду. Для профілактики ендемічного зобу рекомендовано вживати в їжу йодовану сіль (суміш йодиду та йодату калію). Як йодовмісні лікарські препарати використовують *калій йодид та натрій йодид*. Їх застосовують при ендемічному зобі та деяких запальних захворюваннях. *Розчин йоду спиртовий* з масовою часткою 5 % і 10 % використовують як антисептичний засіб для обробки ран та операційного поля. Радіоактивний йод застосовують для діагностики та лікування раку щитоподібної залози.

Розділ 24

ЕЛЕМЕНТИ VIIIA ГРУПИ

Загальна характеристика елементів VIIIA групи

До VIIIA групи Періодичної системи належать: Гелій He, Неон Ne, Аргон Ar, Криптон Kr, Ксенон Xe та радіоактивний Радон Rn.

Усі періоди системи закінчуються елементами VIIIA групи. Елементи цієї групи є межею між активними неметалами — галогенами — та лужними металами. Раніше ця група мала назву нульової, а елементи називали інертними. Така назва проіснувала до початку шістдесятих років XX століття, коли вперше було синтезовано їх хімічні сполуки. Тепер назва елементів VIII групи — благородні гази.

Елементи VIIIA групи мають повністю заповнений восьмиелектронний шар ns^2np^6 (у Гелію $1s^2$). s -Елемент Гелій належить до VIII групи завдяки своїй інертності. У Гелію та Неону відсутня вакантна d -оболонка, і тому навіть теоретично неможливе існування цих елементів у збудженому стані, що також зумовлює їх хімічну інертність.

Таблиця 24.1

Властивості елементів VIIIA групи

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Відносна атомна маса	4,0026	20,17917	39,948	83,80	131,30	[222]
Валентні електрони	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$
Атомний радіус, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,22
Енергія іонізації $E^{1-} \rightarrow E^+$, eV	24,58	21,56	15,69	13,99	12,13	10,75
Розчинність у 1 л води при 0 °C, мл	10	14	52	99	203	510
Вміст у 1 м ³ повітря, см ³	5	18	930	1	0,08	практично відсутній

Благородні гази у своїх періодах мають найменші величини атомних радіусів та найбільші значення потенціалів іонізації. Зі збільшенням атомного радіуса зверху вниз спостерігається суттєве зменшення енергії іонізації. Тому найважче відірвати електрон від атома He, найлегше від атома Rn.

Існування в природі та фізичні властивості благородних газів

Внаслідок своєї інертності елементи VIIIA групи зосереджені в атмосфері та земній корі у вигляді одноатомних газоподібних молекул. За допомогою методу МО було доведено, що вони не можуть існувати в природі у вигляді двохатомних молекул. Вміст благородних газів в атмосфері досить незначний. Найбільшу їх кількість для наукових і технічних цілей одержують фракційною перегонкою рідкого повітря. Гелій з повітря вилучити важко, оскільки внаслідок своєї легкості він знаходиться у верхніх шарах атмосфери, тому одержують його головним чином з води деяких мінеральних джерел. У космосі Гелій разом з Гідроґеном — найбільш розповсюджені елементи. Не випадково Гелій уперше був виявлений (1868 р.) методом спектрального аналізу на Сонці.

Благородні гази не мають кольору, запаху, смаку, мало розчинні у воді, їх розчинність у воді зростає зі збільшенням заряду ядра атома. У 100 об'ємах води при 0 °C та тиску 100 кПа розчиняється один об'єм гелію та 50 об'ємів радону.

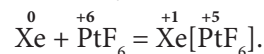
Хімічні властивості і сполуки благородних газів

Початком дослідження хімічних властивостей благородних газів можна вважати кінець XIX століття, коли було визначено, що при охолодженні до 0 °C аргон утворює кристалогідрат $Ar \times \times 6H_2O$. Потім аналогічні сполуки були одержані для криптону $Kr \times \times 6H_2O$ та ксенону $Xe \cdot 6H_2O$. Утворення благородними газами кристалогідратів свідчить про їх здатність до хімічної взаємодії. Виявилося, що ці сполуки нестійкі, але зі зростанням розмірів атомів благородні гази щільніше входять у порожнечу структури льоду.

Сполуки включення, так звані клатрати, в яких зв'язки здійснюються за рахунок не валентної взаємодії, а ван-дер-ваальсових сил, благородні гази утворюють з деякими органічними сполуками: з фенолом $Rn \cdot 3C_6H_5OH$, толуолом $Rn \cdot 2C_6H_5CH_3$, з p -хлорфенолом $Rn \cdot 3ClC_6H_4OH$.

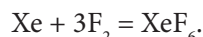
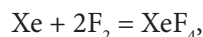
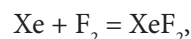
Існування подібних клатратів дало підставу говорити про Ar, Kr, Xe і Rn як про атоми елементів, що виявляють певну схильність до взаємодії.

Хімічні сполуки благородних газів одержав у 1962 році англійський хімік Н. Бартлетт. Він взаємодією платини гексафториду PtF_6 з ксеноном одержав $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$:



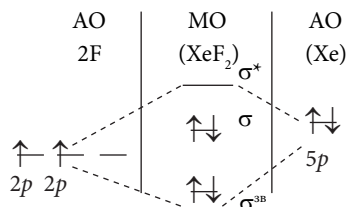
Ступінь окиснення Ксенону Xe (+1) говорить про утворення хімічного зв'язку між Ксеноном та внутрішньою сферою комплексу.

Найважчі благородні гази (криптон, ксенон, радон) досить легко реагують з фтором. Так, ксенон, як найбільш активний з благородних газів, залежно від співвідношення реагуючих речовин, терміну та умов перебігу реакції фторування утворює фториди у різному ступені окиснення:



З криптоном реакція відбувається у жорсткіших умовах. Хімічний зв'язок цих молекул — ковалентний. Для виявлення механізму його утворення доцільно уявити, що Фтор, як більш електронегативний елемент, здатний зруйнувати електронну оболонку Ксенону з утворенням іонного зв'язку. Для цього Ксенон попередньо мусив би перейти у збуджений стан. Як показали результати досліджень, енергія збудження така висока, що зовсім не компенсується при формуванні двоелектронних двоцентрових зв'язків.

Пояснити механізм утворення цих зв'язків можна лише за методом МО. Так, у молекулі XeF_2 за рахунок однієї 5p-орбіталі атома Xe і двох 2p-орбіталей атомів Фтору утворюються три молекулярні орбіталі: зв'язуюча, незв'язуюча та розпушуюча:

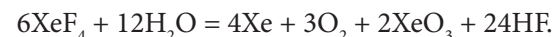


Це призводить до того, що чотири електрони, які належать АО Ксенону і двом АО Фтору, займають зв'язуючу та незв'язуючу

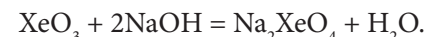
молекулярні орбіталі, залишивши розпушуючу орбіталь вільною. Такий розподіл електронів знижує енергію системи та робить XeF_2 стійкою сполукою.

У хімічному відношенні фториди ксенону є енергійними фторуючими агентами, їх зручніше використати як фторуючі агенти, ніж газоподібний, дуже агресивний фтор. По-перше, їх легше дозувати, по-друге, продукти фторування є чистішими. Слід зазначити, що XeF_4 сильніший окисник, ніж XeF_2 .

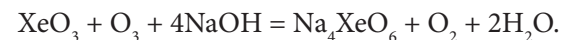
При гідролізі XeF_4 утворюється малостійкий ксенон(VI) оксид, і реакція супроводжується диспропорціонуванням Xe(IV) :



Ксенон(VI) оксид має кислотні властивості, йому відповідає кислота H_2XeO_4 , яка існує лише нижче -204°C , але її солі стійкіші, вони утворюються внаслідок реакції:



Окисненням XeO_3 озоном одержують похідні Xe^{+8} , які відповідають номеру групи, в якій знаходиться ксенон:



Радон дуже радіоактивний, тому його хімічні властивості досліджені недостатньо.

Використання благородних газів

Гелій використовують для наукових досліджень, оскільки його ядра (α -частинки) служать як «снаряди» при проведенні ядерних реакцій. Значна легкість та негорючість гелію обумовлює його застосування для наповнення аеростатів (замість водню).

Аргон — газ, який використовують для здійснення процесів, що потребують інертного середовища (електрозварювання, виплавка металів тощо).

Радонові ванни застосовують у медицині для лікування серцево-судинних та нервових захворювань.

Розділ 25

ХІМІЯ *d*-ЕЛЕМЕНТІВ.

ЕЛЕМЕНТИ VІВ ГРУПИ

Загальна характеристика *d*-елементів

d-Елементами Періодичної системи Д.І. Менделєєва називають елементи, в атомах яких валентними електронами є електрони зовнішнього *ns*- та передостаннього $(n - 1)d$ -підрівня. Вони складають ІВ–VІІВ групи. *d*-Елементи називають також перехідними, оскільки вони розташовані в Періодичній системі у великих періодах між *s*- та *p*-елементами.

На фізичні та хімічні властивості *d*-елементів суттєво впливають особливості їх електронної будови. З одного боку, $(n - 1)d$ -підрівень в міру заповнення електронами сприяє екрануванню зовнішніх *ns*-електронів, що мусить послабити їх зв'язок з ядром, з іншого — зростання кількості електронів на передостанньому рівні призводить до зменшення атомних радіусів. Це явище, яке має назву *d*-стиску, переважає, тому, хоча *d*-елементи і мають металічні властивості, вони менш виражені, ніж у *s*- та *p*-металів.

Зверху вниз у групах спостерігають зростання атомних радіусів при переході від *3d*- до *4d*-елементів і зменшення від *4d*- до *5d*-елементів. Зменшення атомних радіусів *5d*-елементів обумовлене лантанічним стиском і призводить до збільшення енергії іонізації Au та Hg порівняно з Ag та Cd і відповідно до зменшення їх металічних властивостей.

d-Елементи розглядають відповідно з заповненням електронами *d*-підрівня їх атомів. Оскільки елементи ІІВ–VВ груп майже не використовують у фармацевтичній галузі, ми починаємо вивчати *d*-елементи з VІВ групи.

Загальна характеристика елементів VІВ групи

До *d*-елементів VІВ групи Періодичної системи відносять Хром Cr, Молібден Мо та Вольфрам W. В їх атомах побудовуються $(n - 1)d$ -підрівні. У зв'язку з тим, що електронна конфігурація d^5 , яка відповідає наполовину заповненому *d*-підрівню, є стійкою, *d*-елементи відповідних періодів прагнуть досягти цього стабільного d^5 -стану. У Хрому і Молібдену спостерігають проскок одного

електрона з *ns*- на $(n - 1)d$ -підрівень. У Вольфраму під зовнішнім *ns*- та передзовнішнім $(n - 1)d$ -підрівнями, на яких містяться валентні електрони, знаходиться завершений $4f^{14}$ -підрівень. Цей підрівень стабілізує стан атомів без проскоку електрона.

Таблиця 25.1

Характеристика елементів та простих речовин VІВ групи

	Cr	Mo	W
Вміст у земній корі, мас. частка, %	$8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Відносна атомна маса	52,01	95,95	183,92
Валентні електрони	[Ar]3 <i>d</i> ⁵ 4 <i>s</i> ¹	[Kr]4 <i>d</i> ⁵ 5 <i>s</i> ¹	[Xe]5 <i>d</i> ⁴ 6 <i>s</i> ²
Металічний радіус атома, нм	0,127	0,139	0,140
Радіус умовного іона E^{6+} , нм	0,035	0,065	0,065
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, eВ	6,77	7,1	7,98
Густина, г/см ³	7,2	10,2	19,3
Температура плавлення, °С	1890	2620	3395
Стандартний електродний потенціал $E^0 \rightarrow E^{6+} + 6\bar{e}$, В	–0,91	–0,20	–0,05

На відміну від *p*-елементів, у *d*-елементів не спостерігається закономірної зміни енергії іонізації. Так, у ряді Cr – Мо – W збільшується перший потенціал іонізації, що зумовлює послаблення металічних властивостей від Хрому до Вольфраму. Атомні та іонні радіуси Молібдену і Вольфраму близькі внаслідок лантанідного стиску. Тому вони схожі за фізичними та хімічними властивостями, але істотно відрізняються від Хрому.

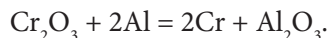
Згідно з номером групи, в багатьох своїх сполуках Хром, Молібден та Вольфрам знаходяться у ступені окиснення +6, який особливо типовий для Молібдену та Вольфраму. Крім ступеня окиснення +6, Хром має стійкі сполуки у ступені окиснення +2 та +3.

Як і інші *d*-елементи, Хром, Молібден та Вольфрам утворюють комплексні сполуки з координаційним числом 6 (рідше 4). У нижчому ступені окиснення для них більш характерні катіонні комплекси $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, на проміжному — катіонні та аніонні $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, а у вищому ступені окиснення — тільки аніонні CrO_4^{2-} , $[\text{MoF}_8]^{2-}$.

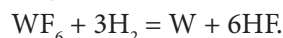
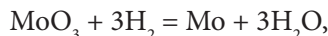
Поширення в природі та одержання металів VIB групи

У природі Хром та його аналоги знаходяться виключно у зв'язаному стані. Слід зазначити, що Хрому у літосфері міститься більше, ніж Купруму та Цинку — $8 \cdot 10^{-3} \%$, Молібдену — $6 \cdot 10^{-5} \%$, Вольфраму — $1 \cdot 10^{-5} \%$. Із мінералів найбільше значення мають: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ чи $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ — *хромистий залізняк (хроміт)*, PbCrO_4 — *крокоїт*, MoS_2 — *молібденіт*, CaWO_4 — *шеєліт*, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ — *вольфраміт*.

Чистий Хром одержують відновленням Cr_2O_3 алюмінієм:



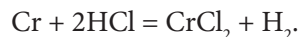
Молібден та Вольфрам відновлюють воднем з їх оксидів або фторидів:



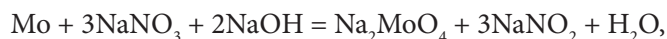
Фізичні і хімічні властивості простих речовин

Хром, молібден та вольфрам — білі блискучі метали. Вони дуже тверді та тугоплавкі. Вольфрам — найбільш тугоплавкий з металів, його температура плавлення $+3395^\circ\text{C}$.

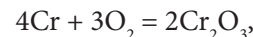
Хоча Cr, Mo та W знаходяться у ряді напруг перед воднем, і їх стандартні електродні потенціали мають від'ємне значення, вони у хімічному відношенні досить інертні, за звичайних умов стійкі по відношенню до води та кисню повітря, мало піддаються корозії завдяки утворенню на поверхні тонкої, але дуже щільної оксидної плівки. Хімічна природа оксидної плівки значно впливає на взаємодію цих металів з кислотами. Хром реагує з розведеними HCl та H_2SO_4 , оскільки оксидна плівка Cr_2O_3 має амфотерні властивості і під впливом кислот поступово руйнується:



Молібден та вольфрам у кислотах-неокисниках не розчиняються. Це пояснюється тим, що пасивуючі плівки на їх поверхні складаються з кислотних оксидів (MoO_3 і WO_3). Тому кращими розчинниками для Mo та W є розплави лугів у присутності окисників, а також гаряча суміш HNO_3 та HF :



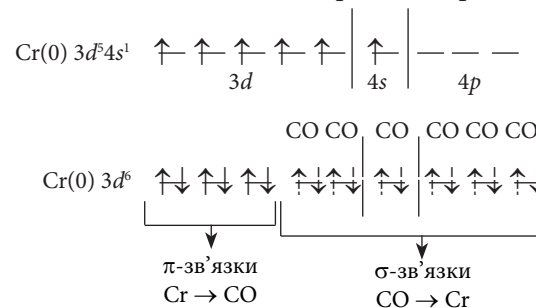
У концентрованих HNO_3 та H_2SO_4 хром пасивується. При нагріванні порошкоподібні Cr, Mo та W легко згорають у кисні:



Слід зазначити, що при цьому Хром окиснюється до Cr_2O_3 , а Mo та W утворюють оксиди у вищому ступені окиснення +6.

Елементи VIB групи при підвищеній температурі реагують з галогенами та халькогенами. Так, зі фтором хром утворює фториди у різних ступенях окиснення — від +2 до +6. Оскільки для Mo та W характерні вищі ступені окиснення, з галогенами вони утворюють вищі фториди та хлориди: MoF_6 , WF_6 , MoCl_6 , WCl_6 .

У нульовому ступені окиснення Хром утворює гексакарбоніл-хром $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$. У цій сполуці Хром має d^6 -електронну конфігурацію. Як ліганд сильного поля, CO спарює електрони атома Хрому:



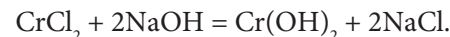
Термічним розкладанням $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ можна одержати дуже чистий хром. Аналогічні безбарвні гексакарбоніли, які легко сублимуються, утворюють також Mo^0 і W^0 .

Сполуки Хрому, Молібдену і Вольфраму

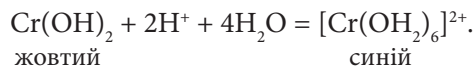
У сполуках з Оксигеном Хром виявляє ступені окиснення +2, +3, +4, +6 і утворює відповідні оксиди CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 та CrO_3 .

Хром діоксид CrO_2 нерозчинний у воді, важко розчиняється в кислотах та лугах. Гідроксид, який йому відповідає, невідомий.

Взаємодією CrCl_2 з лугами у безкисневому середовищі утворюється осад хром(II) гідроксиду жовтого кольору:



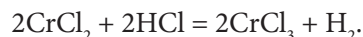
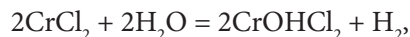
$\text{Cr}(\text{OH})_2$ виявляє основні властивості, тому легко розчиняється у кислотах з утворенням катіона гексааквахрому(II):



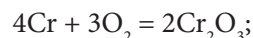
Дегідратацією Cr(OH)_2 одержують CrO чорного кольору, який має пірофорні властивості. CrO — основний оксид, нестійкий, навіть при незначному нагріванні диспропорціонує:



Сполуки хрому(II) — сильні відновники. Хром(II) гідроксид легко окиснюється киснем повітря, а CrCl_2 , подібно до активних металів, здатний відновлювати водень навіть із води і кислот-не-окисників:



Хром(III) оксид Cr_2O_3 — амфотерний оксид — є порошком темно-зеленого кольору, нерозчинним у воді, розведених розчинах кислот та лугів. Його можна одержати кількома способами: спалюванням хрому в атмосфері кисню:



термічним розкладанням CrO_3 :



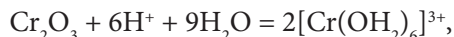
прожарюванням Cr(OH)_3 :



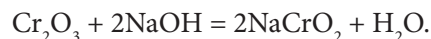
термічним розкладанням амоній дихромату $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



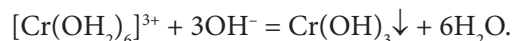
Як амфотерний оксид, Cr_2O_3 у дрібнодисперсному стані розчиняється у сильних кислотах і концентрованих розчинах лугів:



При сплавленні з оксидами лужних металів та лугами Cr_2O_3 утворює метакроміти зеленого кольору:

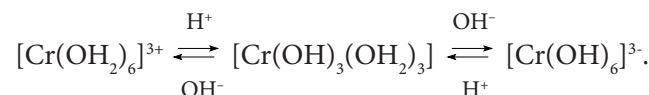


У зв'язку з тим, що Cr_2O_3 не розчиняється у воді, хром(III) гідроксид, який йому відповідає, можна одержати лише непрямим шляхом. Наприклад, дією розчинів лугів чи аміаку на розчин солі Cr(III) , в якому вони знаходяться у вигляді гексааквакомплексу:



Сіро-синій хром(III) гідроксид, який осаджується з розчину, має змінний склад $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При $pH > 12$ амфотерний Cr(OH)_3 розчиняється з утворенням $[\text{Cr(OH)}_4]^-$, а потім $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$ -іонів.

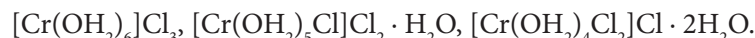
Рівновагу між різними формами гідроксо- та аквакомплексів для Cr(III) можна навести схемою:



Свіжоосаджений Cr(OH)_3 легко розчиняється у кислотах:

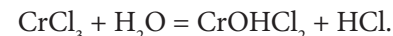


При розчиненні Cr(OH)_3 у хлоридній кислоті утворюється комплексний катіон $[\text{Cr(OH)}_6]^{3+}$, що містить шість молекул води, які є лігандами, і зумовлює синьо-фіолетове забарвлення розчину. Залежно від температури, концентрації та pH середовища склад катіонних аквакомплексів хрому(III) змінюється, що супроводжується зміною їх забарвлення від фіолетового до зеленого. Ці зміни пояснюють гідратною ізомерією:

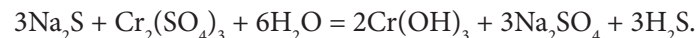


синьо-фіолетовий світло-зелений темно-зелений

Безводні солі значно відрізняються за властивостями від кристалогідратів. Так, CrCl_3 та $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ розчиняються у воді досить повільно, тоді як їх кристалогідрати $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ легко розчинні у воді, при цьому вони гідролізуються. Як усі солі, утворені багатокислотними слабкими основами, вони за звичайних умов гідролізуються лише за першим ступенем:



При спробі одержати хром(III) сульфід Cr_2S_3 та хром(III) карбонат $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ дією на розчини їх солей натрій сульфідом або натрій карбонатом внаслідок сумісного гідролізу виділяється хром(III) гідроксид:

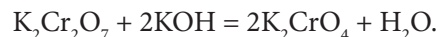


Сполуки хрому(III) завдяки близькості радіусів іонів схожі з аналогічними сполуками алюмінію. Це виявляється в амфотерності їх оксидів та гідроксидів, неможливості одержати у водному розчині сульфідів та карбонатів, а також утворенням галунів однакової будови: $\text{MCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$).

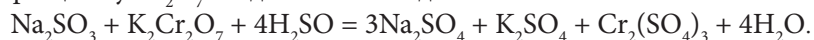
у червоно-оранжевий колір і краще розчиняється у воді. Розчини дихроматів мають кислу реакцію середовища, що пояснюється їх гідратацією:



Наведена рівновага у кислому середовищі зміщена вліво, у лужному — вправо. Таким чином можна здійснити взаємні перетворення хроматів підкисленням у дихромати і навпаки, дихроматів підлуженням у хромати:



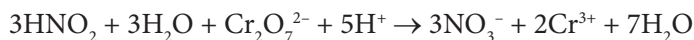
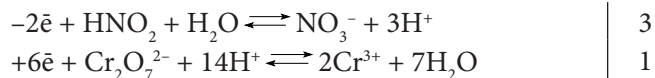
Усі хромати мають окисні властивості. Слід зазначити, що найбільш сильну окисну дію вони виявляють у кислому середовищі. При цьому $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ відновлюється до Cr^{3+} :



У нейтральному середовищі продуктом відновлення $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ є $\text{Cr}(\text{OH})_3$:

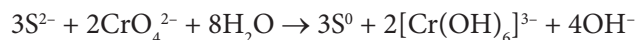
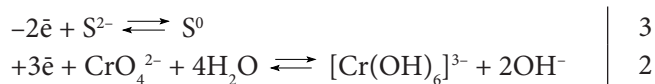
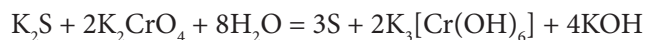


Хромати у нейтральному та лужному середовищі мають слабкі окисні властивості. Навіть при нагріванні калій хромат не взаємодіє з натрій нітритом. При підкисленні суміші хромат-іон перетворюється на дихромат та окиснює нітрит-іон до нітрату, тому що електрорушійна сила цієї реакції стає додатною:



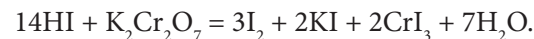
$$\text{EPC} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} - E^0_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2} = 1,33 - 0,94 = 0,39 \text{ В}$$

У нейтральному середовищі хромат-іон може окиснити лише сильні відновники:



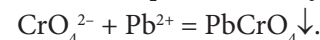
$$\text{EPC} = E^0_{\text{CrO}_4^{2-}/[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}} - E^0_{\text{S}/\text{S}^{2-}} = -0,13 - (-0,48) = 0,35 \text{ В}.$$

Калій дихромат, як сильний окисник, здатний окиснювати галогенід-іони до вільних галогенів. Можливість перебігу цієї реакції залежить від активності відновника. Так, менш активні хлорид- та бромід-іони окиснюються при нагріванні, а з HI реакція відбувається на холоді:

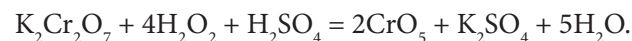


Виявлення хромат-іонів

Утворення осадів BaCrO_4 і PbCrO_4 жовтого кольору:



Для утворення *хромоксид-дипероксиду* CrO_5 до розчину калій дихромату додають 2–3 краплі розчину H_2O_2 , етер та 2–3 краплі розчину H_2SO_4 . У присутності хромат- чи дихромат-іонів утворюється *хромоксид-дипероксид* $\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{L}$ блакитного кольору, де L — молекули етеру:



Використання металів VIB групи як конструкційних матеріалів

Хром та його аналоги широко використовують як легуючі добавки до спеціальних нержавіючих сталей, які містять понад 10 % Хрому. При меншому вмісті Хрому сталь набуває значної міцності та твердості. Додатки Хрому, Молібдену та Вольфраму до сталей надають їм хімічної стійкості в агресивних середовищах, навіть при підвищеній температурі.

Сплав нікелю з хромом *ніхром* (80 % Ni, 20 % Cr) має високу температуру плавлення, його використовують у нагрівальних елементах печей, які дають можливість досягти температури +1100 °С. Для створення захисних та декоративних гальванічних покриттів широко використовують хромування.

Тугоплавкість та незначна леткість вольфраму дає змогу використовувати його для виготовлення ниток у лампах розжарювання.

Біологічне значення елементів VIВ групи

Хром відіграє важливу біологічну роль в організмі людини. Він позитивно впливає на процеси кровотворення, а також на ферментні системи. У складі ферменту трипсину Хром бере участь у процесі травлення. Вченими встановлено, що вилучення Хрому з харчового раціону тварин призводить до підвищення у крові та сечі глюкози. Додавання Хрому до їжі хворим на діабет нормалізує вуглеводний обмін. Хром в організм людини потрапляє з такими продуктами харчування, як соя, кукурудзяна та вівсяна крупа. Добова потреба організму в хромі складає 510 мг на добу. У більших дозах сполуки Хрому досить отруйні.

Масова частка Молібдену в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-5} \%$. Добова потреба організму в Молібдені втричі менша, ніж у Хромі. Молібден міститься у деяких ферментних системах організму людини. Він цілюще впливає на синтез гемоглобіну.

Надмірний вміст Молібдену сприяє накопиченню в організмі сечової кислоти, яка спричиняє розвиток подагри — хвороби, що призводить до змін у суглобах, кістках та хрящах.

Вольфрам також міститься в організмах людини та тварин, але його біологічна роль не вивчена.

Розділ 26 ЕЛЕМЕНТИ VIIВ ГРУПИ

Загальна характеристика елементів VIIВ групи

До елементів VIIВ групи Періодичної системи належать Манган Mn, Технецій Tc та Реній Re. Усі ці елементи є електронними аналогами з електронною конфігурацією $(n-1)d^5ns^2$.

Таблиця 26.1

Характеристика елементів VIIВ групи

	Mn	Tc	Re
Валентні електрони	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$
Атомна маса	54,9380	[99]	186,2
Металічний радіус, нм	0,130	0,136	0,137
Радіус умовного іона E^+ , нм	0,046	0,056	0,056
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, eV	7,44	7,28	7,88
Відносна електронегативність	1,5	1,9	1,9
Густина, г/см ³	7,44	11,49	21,04
Температура плавлення, °C	1244	2200	3180

Як видно з таблиці, атомні та іонні радіуси, відносна електро-негативність Технецію і Ренію близькі, тому властивості їх простих речовин більш схожі між собою, ніж з похідними Мангану. Слід зазначити, що перший потенціал іонізації у ряді Mn – Tc – Re змінюється не монотонно. Від Mn до Tc він зменшується і помітно зростає до Re, хоча атомні радіуси останніх дуже близькі. Це пояснюється тим, що 6s-електрони Ренію підпадають під екран 4f-оболонки.

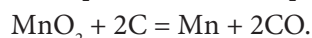
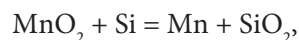
Для Мангану характерні ступені окиснення +2, +4, +7, хоча легко утворюються і похідні, в яких він виявляє ступінь окиснення 0, +3, +5 та +6. Для Технецію і Ренію найбільш стійкі сполуки у вищому ступені окиснення +7. Зміна ступеня окиснення супроводжується зміною характеру хімічних зв'язків (від ковалентних полярних у сполуках у вищому ступені окиснення до іонного зв'язку в сполуках у нижчому ступені окиснення) і характеру самої хімічної сполуки. Так, наприклад, Манган утворює основні оксиди MnO та Mn₂O₃ з іонним зв'язком, амфотерний MnO₂ — із змішаним, оксиди з кислотним характером — MnO₃, Mn₂O₇ — з ковалентним полярним зв'язком.

Комплексні сполуки Мангану та його аналогів мають координаційні числа 6 і 4. Зі зростанням ступеня окиснення збільшується тенденція до утворення аніонних комплексів і зменшується вірогідність утворення катіонних комплексів.

Поширення в природі і одержання металів VIIB групи

Манган — один із найпоширеніших елементів на Землі. Його вміст у земній корі складає $9 \cdot 10^{-2} \%$. Найважливіша природна сполука Мангану — *піролюзит* $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Технецій в природі не трапляється, його одержують штучно за допомогою ядерних перетворень з урану. Реній самостійних родовищ не утворює. Він міститься як домішка у рудах різних металів.

Манган одержують відновленням із оксидів вугіллям чи кремнієм:



У зв'язку з тим, що Mn головним чином використовують як додток до різних сортів сталі, звичайно одержують не чистий Mn, а *фероманган*.

Реній виділяють із відходів переробки руд Молибдену. Для цього одержаний калій перренат нагрівають у струмені водню:



Фізичні та хімічні властивості простих речовин

Манган, технецій та реній — сріблясто-білі, тверді, стійкі на повітрі, тугоплавкі метали.

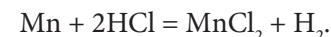
За хімічними властивостями манган помітно відрізняється від технецію та ренію. В електрохімічному ряді напруг манган розташований набагато лівіше водню (між магнієм та цинком), технецій і реній — правіше водню, тому це малоактивні метали.

При нагріванні на повітрі манган стійкий завдяки утворенню на його поверхні захисної плівки Mn_2O_3 . При значному нагріванні він згоряє з утворенням оксиду складу Mn_3O_4 :

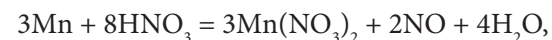


Технецій та реній згоряють з утворенням вищих оксидів складу E_2O_7 .

З кислотами-неокисниками манган взаємодіє повільно. При цьому утворюються тільки похідні Mn(II):



Манган реагує з кислотами-окисниками (HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$), оскільки він не здатний пасивуватися:



Реній більш пасивний — хлоридна, розведена сульфатна і фторидна кислоти на нього не діють. Нітратна кислота окиснює його у *перренатну кислоту*:

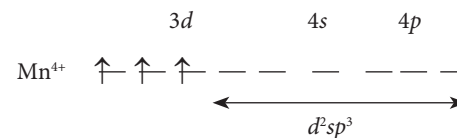


При нагріванні Mn, Tc та Re енергійно взаємодіють з галогенами. Так, манган із фтором та хлором утворює сполуки, які відповідають нижчим та проміжним ступеням окиснення +2, +3, +4, тоді як з бромом та йодом він утворює лише дигалогеніди.

Манган(II) хлорид MnCl_2 — тугоплавка сполука з іонним типом зв'язку. Він існує як у вигляді безводної солі, так і у вигляді кристалогідрату $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ рожевого кольору. *Манган тетрахлорид* MnCl_4 дуже нестійкий. Він легко розкладається:



Його стабілізація відбувається шляхом комплексоутворення у вигляді комплексу $[\text{MnCl}_6]^{2-}$. Координаційне число Mn(IV) дорівнює 6, що відповідає кількості вільних орбіталей:

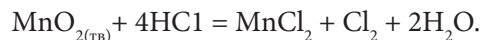


Атомні орбіталі Мангану в цьому комплексі знаходяться у стані d^2sp^3 -гібридизації. Технецій та Реній утворюють галогеніди тільки у вищому ступені окиснення, наприклад, ReF_7 .

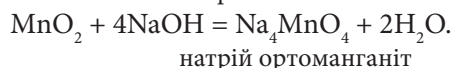
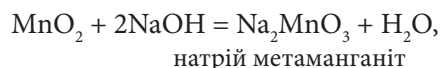
Внаслідок стійкості наполовину заповненого d -підрівня, а отже зниження хімічної активності, елементи VIIB групи з неметалами реагують тільки при нагріванні.

З Нітрогеном Манган утворює стехіометричні та нестехіометричні нітриди: Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N_2 ; з Карбоном — карбіди: Mn_3C , Mn_5C_2 ; з Сульфуром — сульфіді: MnS , MnS_2 ; з Силіцієм — силіциди: Mn_3Si , Mn_5Si_3 . Усі ці сполуки використовують у металургійній промисловості.

При нагріванні MnO_2 з концентрованою HCl відбувається виділення хлору внаслідок окиснення хлорид-іонів:



Кислотний характер MnO_2 виявляється тільки при його прожарюванні з оксидами металів чи лугами:



Манган(IV) оксид має високу каталітичну активність. Так, він прискорює розкладання H_2O_2 та KClO_3 .

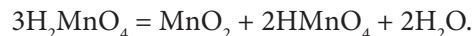
Усі оксиди Мангану, крім Mn_2O_7 , з водою не взаємодіють, тому відповідні їм гідроксиди одержують побічним шляхом.

Манган(VII) оксид енергійно взаємодіє з водою, утворюючи HMnO_4 :

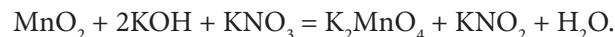
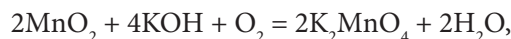


У чистому вигляді HMnO_4 не виділено, а його водний розчин — це *перманганатна кислота*. Технецій та Реній в аналогічних умовах утворюють *пертехнатну* HTcO_4 та *перренатну* HReO_4 кислоти. Солі цих кислот називають відповідно *перманганатами*, *пертехнатами* та *перренатами*.

При спробі одержати манганатну кислоту H_2MnO_4 дією концентрованої H_2SO_4 на відповідну сіль утворюється суміш MnO_2 та HMnO_4 , внаслідок диспропорціювання нестійкої H_2MnO_4 :



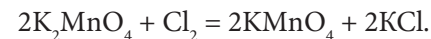
Манганат-іон MnO_4^{2-} стабільний тільки у лужному середовищі, тому солі H_2MnO_4 — *манганати* — одержують сплавленням з лугами у присутності кисню або інших окисників:



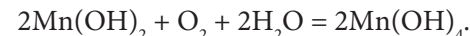
Манганати — сполуки яскраво-зеленого кольору. У нейтральному та кислому середовищі диспропорціонують, як і відповідна їм кислота:



Дією сильних окисників манганати окиснюються у перманганати:

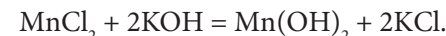


У зв'язку з тим, що MnO_2 нерозчинний у воді, відповідний йому малорозчинний гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_4$ можна одержати окисненням гідроксиду $\text{Mn}(\text{OH})_2$ киснем повітря:

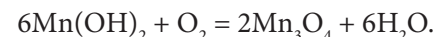


Як і відповідний йому оксид, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ з хімічної точки зору є амфотерним гідроксидом. Формула манган(IV) гідроксиду $\text{Mn}(\text{OH})_4$ є умовною, гідрат оксиду, який йому відповідає, має вигляд: $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Гідратованому манган діоксиду відповідають дві кислоти — *метаманганітна* H_2MnO_3 та *ортотманганітна* H_4MnO_4 , яким відповідають солі — *манганіти*.

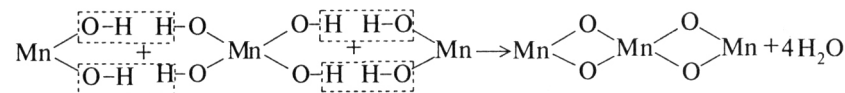
Манган(II) гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ утворюється у вигляді білого осаду дією лугів чи розчину аміаку на розчинні солі Mn^{2+} :



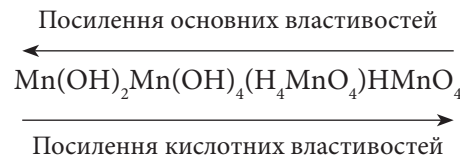
Це основа середньої сили, яка легко окиснюється киснем:



Mn_3O_4 з хімічної точки зору є манган(II) манганітом Mn_2MnO_4 і може бути одержаний взаємодією основи $\text{Mn}(\text{OH})_2$ з кислотою H_4MnO_4 :

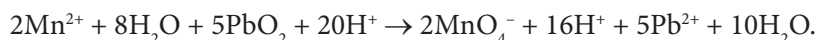
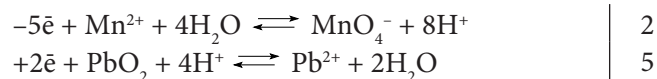


Аналізуючи хімічні властивості гідроксидів Мангану у різних ступенях окиснення, можна зробити висновок про те, що підвищення ступеня окиснення атома Мангану пов'язане зі збільшенням його заряду та зменшенням іонного радіуса. Це призводить до зміцнення зв'язку $\text{Mn} - \text{O}$ і, навпаки, до послаблення зв'язку $\text{O} - \text{H}$, що неодмінно впливає на збільшення кислотних властивостей. Як показує наведена схема, кислотно-основні властивості у цьому ряді закономірно змінюються:

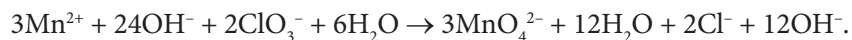
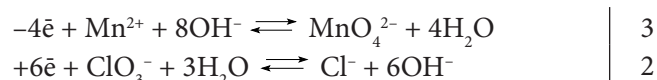


Так само закономірно змінюється окисно-відновний характер сполук Мангану. У нижчому ступені окиснення (+2) вони мають

відновні властивості. При їх окисненні сильними окисниками у кислому середовищі утворюються похідні Mn(VII), які забарвлюють розчин у червоно-фіолетовий колір:



Дана реакція лежить в основі якісного виявлення солей Mn(II). У лужному середовищі продуктами окиснення Mn(II) є сполуки Mn(VI):



Окисно-відновна двоїстість MnO_2 була розглянута вище.

Найбільше значення у фармацевтичній практиці має *калій перманганат* KMnO_4 — сполука Мангану у вищому ступені окиснення (+7). Калій перманганат — це темно-фіолетові кристали, малорозчинні у воді. Його одержують електролізом концентрованого розчину K_2MnO_4 .

Калій перманганат — сильний окисник, залежно від *pH* середовища утворюються різні продукти його відновлення.

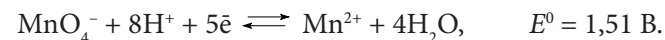
Водні розчини калій перманганату нестійкі і повільно розкладаються. У кислому середовищі цей процес прискорюється:



Як сіль, утворена сильною основою і сильною кислотою, KMnO_4 у водному розчині не гідролізується. У нейтральних розчинах розкладання відбувається досить повільно. Воно прискорюється дією світла, тому приготувані розчини калій перманганату слід зберігати у склянках із темного скла.

Розчин KMnO_4 широко використовують в аналітичній хімії для кількісного визначення відновників титруванням (метод перманганатометрії). Кінцеву точку титрування визначають за встановленням рожевого забарвлення, зумовленого однією надлишковою краплею титранту KMnO_4 .

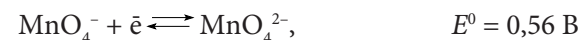
У кислому розчині при надлишку відновника перебігає відновлення перманганат-іона до майже безбарвного Mn^{2+} :



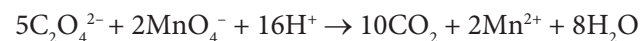
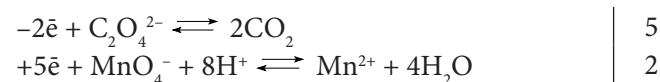
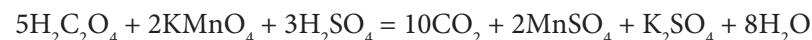
У нейтральному та слабколужному середовищі утворюється бурий осад MnO_2 :



У сильнолужному середовищі розчин набуває зеленого забарвлення:



Калій перманганат, як сильний окисник, здатний окиснювати багато органічних речовин. Так, суміш гліцерину з подрібненим KMnO_4 самозаймається. Щавлева кислота знебарвлює перманганат-іон, сама при цьому окиснюється до CO_2 :



При нагріванні калій перманганат розкладається з утворенням кисню:



Цю реакцію використовують у лабораторії для одержання кисню.

Біологічне значення і використання в медицині сполук Мангану

Манган є важливим елементом для життєдіяльності усіх живих організмів. Загальна масова частка Мангану в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-5} \%$. Добова потреба людини у Мангані 5–7 мг. Він потрапляє в організм головним чином з рослинними харчовими продуктами. Найбільша його кількість міститься у вівсяній, пшеничній крупі та рисі. Багато Мангану знаходиться в мигдальних горіхах, молочному шоколаді.

Біологічна дія Мангану обумовлена його здатністю до комплексоутворення з оксиген- та нітрогенвмісними лігандами ферментів, гормонів та вітамінів. Завдяки цьому він впливає на жировий, білковий та вуглеводний обмін. Нестача Мангану призводить

до відкладання жиру в організмі, викликаючи патологічне ожиріння.

Манган впливає на мінеральний обмін: солі Мангану сприяють засвоєнню Фосфору і Кальцію, беруть участь у засвоєнні Йоду та синтезі гормонів щитоподібної залози. У комбінації з солями Купруму Манган стимулює процеси кровотворення.

Невеликі добавки сполук Мангану до звичайних добрив помітно покращують врожайність деяких сільськогосподарських культур (кукурудза, цукровий буряк, картопля та інші).

Солі Мангану входять до складу багатьох полівітамінів з мікроелементами. Широке застосування у медичній практиці має *калій перманганат*. Розчини KMnO_4 з масовою часткою 0,01–0,1 % використовують в урології та гінекології для полоскань і спринцювань, для промивання шлунка при отруєннях. Розчини більших концентрацій (0,1–0,5 %) — для промивання ран. При опіках першого ступеня рекомендують обробляти поверхню розчином KMnO_4 з масовою часткою 2,5–4 %.

Розділ 27 ЕЛЕМЕНТИ VIIIВ ГРУПИ

Загальна характеристика елементів VIIIВ групи

VIIIВ група Періодичної системи є особливою. На відміну від інших груп вона містить по три елементи у кожному періоді. Це метали, які, по-перше, не мають типових аналогів, а по-друге, не утворюють сполук, ступінь окиснення в яких відповідав би повному числу валентних електронів, а саме — восьми.

До складу VIIIВ групи входять дев'ять *d*-елементів, що об'єднуються у тріаду (родину) Феруму Fe, Co, Ni та платинові метали, які містять всі інші елементи групи. У свою чергу, базуючись на аналогії властивостей, платинові метали об'єднуються по два (Рутеній Ru – Осмій Os, Родій Rh – Іридій Ir та Паладій Pd – Платина Pt).

Найбільше значення у фармацевтичній та медичній практиці мають метали тріади Феруму.

Характеристика елементів тріади Феруму

Головною причиною об'єднання трьох послідовних елементів в одну групу є схожість їх хімічних властивостей.

Таблиця 27.1

Характеристики елементів і простих речовин тріади Феруму

	Fe	Co	Ni
Вміст у земній корі, мас. частка, %	5,1	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Відносна атомна маса	55,847	58,933	58,70
Валентні електрони	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
Металічний радіус атома, нм	0,126	0,125	0,124
Умовний радіус іона E^{2+} , нм	0,080	0,078	0,74
Умовний радіус іона E^{3+} , нм	0,067	0,064	0,062
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, еВ	7,87	7,86	7,63
Відносна електронегативність	1,8	1,8	1,8
Густина, г/см ³	7,87	8,84	8,91
Температура плавлення, °C	1536	1493	1453

Як видно з таблиці, Fe, Co та Ni мають дуже близькі атомні та іонні радіуси, енергію іонізації і відносну електронегативність. Зовнішні електрони їх ізольованих атомів мають однакову будову $4s^2$.

При збільшенні заряду ядра атома у цих елементів добудовується $3d$ -підрівень, ступінь заповнення якого майже не впливає на розміри атомів та іонів. Найбільш типовими для них є ступені окиснення +2, +3. У Феруму ступінь окиснення +3 більш стійкий, ніж +2, оскільки у даному випадку атом Феруму набуває стійкої енергетично вигідної d^5 -електронної конфігурації. У Кобальту стійкими є сполуки як у ступені окиснення +2, так і +3. Для Нікелю найбільш характерним ступенем окиснення є +2. Для Феруму відомий ступінь окиснення +6, який не характерний для Кобальту та Нікелю.

Ферум і Нікель представлені у природі сумішшю великої кількості стабільних ізотопів, а Кобальт містить тільки один важкий природний ізотоп. Тому атомна маса Нікелю виявилась меншою за атомну масу Кобальту. Слід зазначити, що Д.І. Менделєєв, крім основного критерію розміщення елементів у Періодичній системі — величини атомної маси, — використовував закономірність зміни хімічних властивостей відповідних однотипних сполук елементів тріади Феруму, що співпадає зі зміною їх валентних електронних конфігурацій.

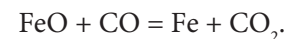
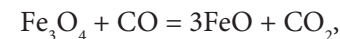
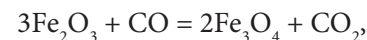
Поширення у природі та одержання металів тріади Феруму

Залізо — другий за поширенням метал, який поступається лише алюмінію, і четвертий (після O, Si, Al) елемент за наявністю у земній корі. Інколи у природі зустрічається у вільному стані залізо метеоритного походження. Основні залізні руди: *магнітний залізняк (магнетит)* Fe_3O_4 , *червоний залізняк (гематит)* Fe_2O_3 та *бурий залізняк (лімоніт)* $FeO(OH)$.

Кобальт і Нікель — малопоширені елементи. Їх важливі мінерали: *кобальтовий блиск (кобальтин)* $CoAsS$ та *нікелін* $NiAs$. Ці мінерали, як правило, зустрічаються разом із сполуками Феруму, Купруму та інших d -елементів у складі поліметалічних руд.

Залізо одержують з руд шляхом карботермічного відновлення оксидів Феруму. Якщо залізо в рудах знаходиться у вигляді сульфідів чи арсенідів, такі руди попередньо зазнають окисного випалювання.

Зараз головним чином залізо одержують у доменних печах. Хімізм процесів, які при цьому відбуваються, представлений такими послідовними реакціями:



У ході відновлення залізо насичують карбоном (3–4 %), внаслідок чого утворюється *чавун*.

Із такого чавуну відливають деталі машин, станини верстатів, труби тощо. Чавун, який містить близько 6 % Карбону, називають *передільним* і використовують для одержання сталі. Сутність сталеплавильного процесу зводиться до окиснення домішок у чавуні та зниження у ньому вмісту Карбону.

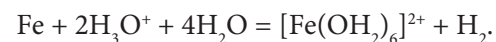
Кобальт і нікель при одержанні переводять із сульфідів та арсенідів у оксиди з наступним їх відновленням. Остаточне одержання та очищення Co і Ni здійснюється електролізом, оскільки у техніці використовують ці метали вищої чистоти.

Фізичні і хімічні властивості простих речовин

У компактному кристалічному стані залізо, кобальт і нікель — це сріблясто-білі метали, стійкі на повітрі внаслідок утворення захисної оксидної плівки. У дрібнодисперсному стані ці метали *пірофорні* — самозаймаються на повітрі. Всі три метали — *феромагнетики*, вони притягуються магнітом.

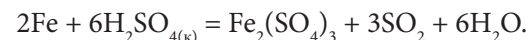
На механічні та фізико-хімічні властивості Fe, Co і Ni значний вплив мають домішки інших елементів. Тому при вивченні їх хімічних властивостей мають на увазі властивості чистих металів.

В електрохімічному ряді напруг залізо, кобальт та нікель розташовані ліворуч від водню (між Zn і Sn), тож вони легко взаємодіють з розчинами кислот неокисників з виділенням водню:

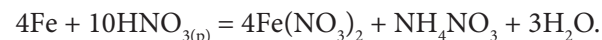


Концентровані H_2SO_4 та HNO_3 пасивують поверхню заліза, що дає змогу зберігати і перевозити ці кислоти у залізній тарі.

При нагріванні у концентрованій сульфатній кислоті залізо розчиняється і утворює сполуки зі ступенем окиснення +3:



Розведена нітратна кислота окиснює залізо до Fe^{2+} :

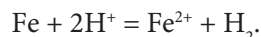


Залізо, кобальт і особливо нікель належать до небагатьох металів, стійких до розчинів і розплавів лугів. Це пов'язано з тим, що їх оксиди майже не виявляють амфотерні властивості.

Чисті метали в компактному стані при кімнатній температурі стійкі по відношенню до води, але у вологому повітрі в нейтральному середовищі відбувається реакція:

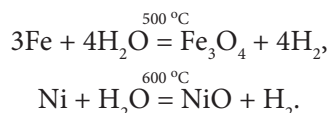


У кислих розчинах (наприклад, у присутності CO_2 і води) утворюється двовалентний Ферум:



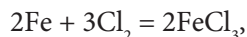
Ці реакції відбуваються на поверхні виробів, виготовлених із заліза, та обумовлюють процес корозії. Внаслідок корозії щорічно втрачається до 20 % добутого заліза.

При значному нагріванні метали тріади Феруму активно реагують з водою:



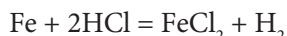
З воднем Fe, Co та Ni не утворюють стехіометричних сполук, але поглинають його в значній кількості. Найбільш активно поглинає водень дрібнодисперсний нікель, який використовують як каталізатор у реакціях гідрування.

При нагріванні елементи тріади Феруму досить активні по відношенню до багатьох неметалів: кисню, галогенів, азоту, сірки і багатьох інших. Особливо легко залізо взаємодіє з хлором:

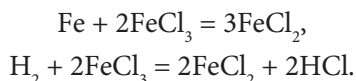


оскільки одержаний FeCl_3 при нагріванні леткий і не утворює на поверхні металу захисної плівки.

Ферум(II) хлорид FeCl_2 одержують внаслідок взаємодії заліза з хлоридною кислотою:



або відновленням FeCl_3 :



Фториди даних металів, на відміну від хлоридів, нелеткі, тому Fe, Co і особливо Ni стійкі до дії фтору. Нікель не руйнується

фтором навіть при нагріванні до кольору жару, тому з нього виготовляють хімічну апаратуру, яка стійка в атмосфері фтору.

У нульовому ступені окиснення Ферум, Кобальт і Нікель з карбон(II) оксидом утворюють карбоніли: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ і $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

Карбоніли $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ та $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ одержують дією CO на дрібнодисперсні метали при підвищеному тиску і нагріванні до 100–200 °С. Дрібнодисперсний нікель вступає в реакцію вже при кімнатній температурі, хоча оптимальною умовою є нагрівання реакційної суміші до 50 °С.

Ферумпентакарбоніл $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ — жовта летка рідина ($t_{\text{пл}} = -20\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = +103\text{ }^\circ\text{C}$), розчинна у бензені та етері і нерозчинна у воді. Як ліганд сильного поля, CO спарює валентні електрони атома Феруму, який, як акцептор у стані dsp^3 -гібридизації АО, утворює п'ять σ -зв'язків з неподіленими електронними парами молекул CO і чотири π -зв'язки з молекулами CO як донор неподілених електронних пар.

Нікель у нульовому ступені окиснення утворює тетракарбонілнікель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. У межах теорії валентних зв'язків атомні орбіталі Ni(0) знаходяться у стані sp^3 -гібридизації і є акцептором чотирьох неподілених електронних пар CO і донором п'яти неподілених електронних пар, які утворюють π -зв'язки з молекулами CO.

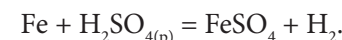
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = -19,3\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = +43\text{ }^\circ\text{C}$). Тетракарбонілнікель одержують дією CO на порошок нікелю при 60–80 °С:



При подальшому нагріванні тетракарбонілнікель розкладається, що використовують для одержання чистого нікелю і його покриття на металах.

Сполуки феруму(II)

Сполуки феруму(II) одержують дією на метал кислот неокисників або розбавлених розчинів кислот окисників, наприклад:

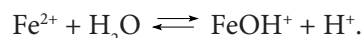


Важливими сполуками феруму(II) є його солі. При випарюванні з водних розчинів зазвичай утворюються кристалогідрати зеленого кольору, наприклад: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (залізний купорос), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (сіль Мора). Сіль Мора найстійкіша на повітрі. Вона не втрачає воду, мало

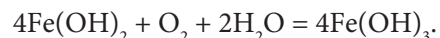
окиснюється, її використовують для приготування стандартних розчинів феруму(II).

Для феруму(II) найбільш типовим є координаційне число 6, що відповідає октаедричному розташуванню зв'язків у комплексі. В основі більшості кристалогідратів лежить структурна одиниця $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ катіон гексаакваферум(II). Навіть у залізному купоросі існує октаедрична симетрія: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ або $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. У координаційну сферу феруму(II) в $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, крім чотирьох молекул H_2O , входять іони Cl^- (у транс-положенні) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2] \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Солі феруму(II) у водних розчинах гідролізуються:



При додаванні лугів до розчинів, які містять Fe^{2+} , випадає безбарвний осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$, який одразу окиснюється у $\text{Fe}(\text{OH})_3$, тому осад швидко темніє:

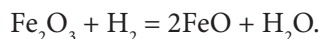


Феруму(II) гідроксид — основа середньої сили, хоча має ознаки амфотерності, їх можна виявити кип'ятінням $\text{Fe}(\text{OH})_2$ з розчином NaOH з масовою часткою 50 % за наявності подрібненого заліза (для створення відновного середовища):

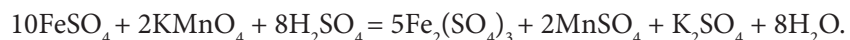


При випарюванні одержаного розчину утворюються кристали натрій гексагідроксоферат(II).

Ферум(II) гідроксиду відповідає оксид чорного кольору FeO , який має пірофорні властивості. Зневодненням $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ферум(II) оксид одержати неможливо, оскільки він є сильним відновником і в умовах прожарювання миттєво окиснюється. Його синтезують, відновлюючи ферум(III) оксид:



Солі феруму(II) мають відновні властивості. Для їх кількісного визначення в аналітичній практиці використовують реакцію:



Аніонні комплекси феруму(II) — загалом малостійкі. Найбільш стійким є калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Він утворюється при взаємодії:



Міцність $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ пояснюється тим, що CN^- -іони є лігандами сильного поля, які очолюють спектрохімічний ряд лігандів і утворюють низькоспінові комплекси з внутрішньоорбітальною d^2sp^3 -гібридизацією, стійкість яких досить висока ($K_{\text{н}} = 1 \cdot 10^{-24}$).

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — жовта кров'яна сіль, її використовують в аналітичній практиці для виявлення іонів Fe^{3+} .

Сполуки феруму(III)

Сполуки феруму(III) одержують дією окисників на металічне залізо чи окисненням сполук феруму(II).

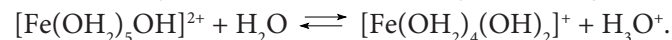
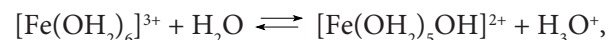
Найбільш поширеними сполуками феруму(III) є оксид Fe_2O_3 , гідрат оксиду $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — залізо-амонійні галуни.

Координаційні числа $\text{Fe}(\text{III})$ дорівнюють 6, рідше — 4, що відповідає октаедричному та тетраедричному комплексу.

У водному розчині солі феруму(III) утворюють гексааквакомплекс $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ червоно-бурого кольору. Інтенсивність забарвлення змінюється залежно від ступеня гідролізу.

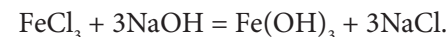
Солі феруму(III) гідролізовані сильніше, ніж солі феруму(II). По-перше, це пов'язано з тим, що ферум(III) гідроксид, якому відповідає сіль, є більш слабкою основою, ніж $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а значить його сіль сильніше гідролізується, по-друге, катіон Fe^{3+} сильніше поляризує молекули води, що його оточують, ніж катіон Fe^{2+} .

Внаслідок гідролізу водні розчини солей $\text{Fe}(\text{III})$ мають сильно-кислу реакцію. Механізм гідролізу солей феруму(III) дуже складний, тому за допомогою рівнянь реакцій зображають цей процес схематично:



Тільки у сильно кислих розчинах ($\text{pH} < 1$) гідроліз солей феруму(III) пригнічується. Додаванням лугу чи тривалим кип'ятінням водних розчинів гідроліз можна довести до кінця. Внаслідок полімеризації продуктів гідролізу утворюються багато-ядерні комплекси, які виділяються з розчинів у вигляді червоно-коричневої колоїдної маси, якій відповідає формула $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ одержують дією лугу на розчини солей феруму(III):

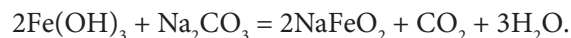
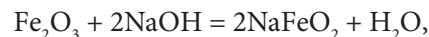


Ферум(III) гідроксид — слабка основа. Але в зв'язку з тим, що аніонні комплекси $\text{Fe}(\text{III})$ стійкіші і легше утворюються, ніж

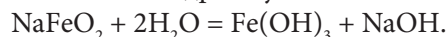
аналогічні комплекси Fe(II), свіжоприготований Fe(OH)₃ розчиняється у концентрованих лугах, виявляючи тим самим амфотерні властивості:



При сплавленні Fe₂O₃ чи Fe(OH)₃ з лугами чи карбонатами лужних металів утворюються *метаферити*:



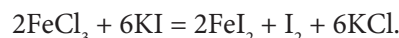
Дією води ферити повністю гідролізуються:



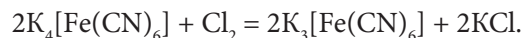
Сполуки феруму(III) під дією сильних відновників, таких як SO₃²⁻, [SnCl₄]²⁻, H₂S, проявляють окисні властивості.



Внаслідок окисної дії Fe(III) його йодид нестійкий. При спробі одержати FeI₃ у розчині за обмінним механізмом відбувається окисно-відновний процес:



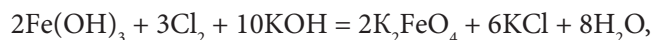
У зв'язку з тим, що аніонні комплекси феруму(III) міцніші за аналогічні комплекси феруму(II), їх набагато більше. Серед аніонних комплексів феруму(III) особливо стійкий *калій гексаціаноферат(III)* (K_H = 1 · 10⁻³¹). Його одержують окисненням жовтої кров'яної солі:



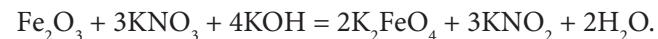
K₃[Fe(CN)₆] — *червона кров'яна сіль*, її використовують в аналітичній хімії як реактив на іони Fe²⁺.

Хімічні властивості сполук феруму(VI)

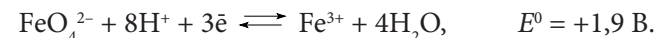
На відміну від Кобальту та Нікелю, для Феруму відомі сполуки зі ступенем окиснення +6. Це головним чином солі гіпотетичної фератної кислоти H₂FeO₄ — *ферати* складу M₂⁺¹FeO₄. Існує декілька способів їх одержання. Оскільки іон FeO₄²⁻ досить стійкий тільки у лужних розчинах, а в нейтральному чи кислому середовищі розкладається, одержання натрій чи калій ферату відбувається у лужному середовищі окисненням сполук феруму(III) хлором чи бромом:



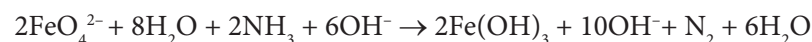
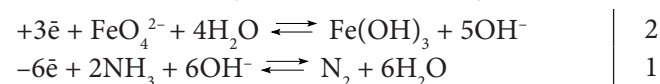
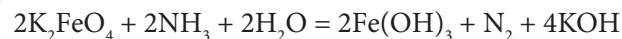
або внаслідок сплавлення твердих реагентів:



Ферати — це червоно-фіолетові кристалічні речовини. Вони мають сильні окисні властивості, більше ніж такий сильний окисник, як калій перманганат:



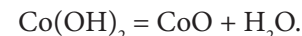
Калій ферат може окиснювати NH₃ до N₂, Cr(III) до Cr₂O₇²⁻, наприклад:



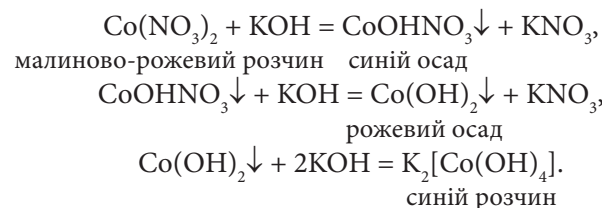
Важливі сполуки Кобальту і Нікелю

Для Кобальту і Нікелю найбільш характерний ступінь окиснення +2. Головними представниками цього ряду сполук є оксиди CoO і NiO, відповідні їм гідроксиди Co(OH)₂ і Ni(OH)₂ та солі типу CoCl₂, Co(NO₃)₂, CoSO₄, NiCl₂, NiSO₄.

Оксиди кобальту(II) CoO (сіро-зелені кристали) і нікелю(II) NiO (зелені кристали) одержують взаємодією простих речовин або термічним розкладом гідроксидів Co(OH)₂ і Ni(OH)₂, наприклад:



У зв'язку з тим, що оксиди кобальту(II) і нікелю(II) малорозчинні у воді, відповідні їм гідроксиди утворюються дією лугів на розчини їх солей. При поступовому додаванні лугу до забарвлених у малиново-рожевий колір розчинів солей Co(II) колір розчину декілька разів змінюється:

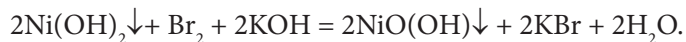


При підкисленні синього розчину калій тетрагідрокобальтату(II) хлоридною кислотою зміна забарвлення відбувається у зворотному напрямку, що є підтвердженням амфотерності Co(OH)₂. У лугах Ni(OH)₂ розчиняється погано. Це свідчить про відсутність у нього амфотерних властивостей.

Похідні кобальту(III) та нікелю(III) одержують зі сполук Co(II) і Ni(II). Так, кобальт(III) гідроксид утворюється при окисненні Co(OH)₂ гідроген пероксидом:

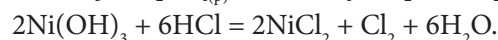
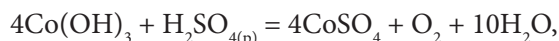


Нікель(II) гідроксид можна окиснити лише такими сильними окисниками, як Br₂ чи KBrO₃:



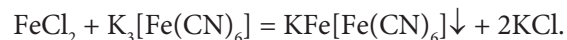
Зміщення рівноваги реакції праворуч відбувається внаслідок низької розчинності гідроксиду Ni(OH)₃, яка зменшується у зв'язку зі старінням і утворенням метагідроксиду NiO(OH).

Гідроксиди Co(OH)₃ та Ni(OH)₃ мають сильні окисні властивості. При спробі одержати солі Co(III) та Ni(III) підкисленням відповідних гідроксидів відбувається їх відновлення до E(+2):



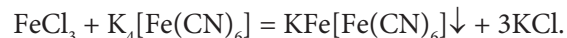
Реакції якісного виявлення іонів феруму(II)

Іони Fe²⁺ утворюють з розчином калій гексаціаноферату(III) K₃[Fe(CN)₆] (червоної кров'яної солі) синій осад *турнбулевої сині*:



Виявлення іонів феруму(III)

Іони Fe³⁺ утворюють з розчином калій гексаціаноферату(II) K₄[Fe(CN)₆] (жовтої кров'яної солі) синій осад *берлінської лазури*:



У кристалічній структурі KFe[Fe(CN)₆] обидва атоми Феруму (+2 та +3) знаходяться в октаедричному ціанідному оточенні і кожний ціанід-іон зв'язаний з обома іонами Феруму одночасно. Тому, як показали дослідження, турнбулева синь та берлінська лазур повністю ідентичні KFe[Fe(CN)₆].

Утворення ферум(III) роданіду

Іони Fe³⁺ утворюють з розчинами калій або амоній роданіду забарвлений у криваво-червоний колір ферум(III) роданід Fe(SCN)₃:



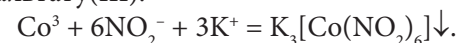
У присутності надлишку роданід-іонів утворюються іони [Fe(SCN)₄]⁻ чи [Fe(SCN)₆]³⁻. Ця реакція дуже чутлива, і тому забарвлення з'являється при дуже малій концентрації Fe³⁺.

Виявлення іонів кобальту(II)

Іони Co²⁺ окиснюються в оцтовокислому середовищі нітрит-іонами:



Co³⁺, який при цьому утворюється, з надлишком нітрит-іонів у присутності іонів K⁺ утворює жовтий осад калій гексанітрокобальтату(III):



Біологічна роль і використання в медицині сполук Феруму, Кобальту та Нікелю

Ферум має велике біологічне значення. Загальна його масова частка в організмі людини складає 1 · 10⁻⁵ %, це близько 4–5 г, у тому числі 60–73 % у складі *гемоглобіну*, а також у дихальних ферментах *цитохромах*, які беруть участь у переносі електронів. Добова потреба організму складає 15–20 мг феруму. Загальна його кількість потрапляє в організм людини з рослинною їжею та м'ясом.

Головна функція Феруму полягає в тому, що він у складі гемоглобіну бере участь у переносі кисню від органів дихання до тканин і карбон діоксиду від тканин до дихальних органів. Гемоглобін складається з білкової частини (глобіну) та ферум(II) порфірину — гему, в якому ферум знаходиться у ступені окиснення +2. Процес переносу кисню не супроводжується окисненням Феруму.

При втраті крові, вагітності, пологах і менструаціях потреба у Ферумі перевищує кількість, яку людина отримує з їжею. Нестача Феруму в організмі може призвести до залізодефіцитної анемії (недокрів'я) — стану, який характеризується зменшенням кількості еритроцитів та гемоглобіну крові.

Препарати Феруму широко використовують у медичній практиці як протианемічні засоби. Основою таких препаратів, як фероплекс, феромед, ферлецид та фероградумент, є ферум(II) сульфат у комплексі з фолієвою та аскорбіновою кислотою, вітамінами та вуглеводами, які сприяють його засвоєнню. Провізор, відпускаючи хворому вищезазначені препарати, повинен попередити, що такі продукти харчування, як яйця та молоко, перешкоджають процесу засвоєння Феруму.

Кобальт — мікроелемент, який різнобічно впливає на життєві процеси організму людини: на білковий, жировий, вуглеводний та мінеральний обміни. Кобальт у вигляді вітаміну B_{12} (ціанкобал-аміну) бере участь у синтезі гемоглобіну, і його нестача викликає важку анемію. Найбільш багатий вітаміном B_{12} такий харчовий продукт, як печінка тварин. Радіоактивний кобальт ^{60}Co (у вигляді кобальтової гармати) використовують у медицині для лікування злоякісних пухлин. При надлишку Кобальту він стає токсичним. Тому на деяких іграшках, у виробництві яких використовують кобальтвмісні фарби, позначають: «для дітей не молодше 3-х років!».

Добова потреба організму у Нікелі всього 0,63 мг, але цей елемент навіть у малих дозах бере участь у процесах кровотворення, впливає на вуглеводний обмін, каталізує розщеплення сечовини на NH_3 та CO_2 . Механізм дії Нікелю на біологічні процеси остаточно не з'ясований.

Розділ 28 ЕЛЕМЕНТИ ІВ ГРУПИ

Загальна характеристика елементів ІВ групи

До елементів ІВ групи Періодичної системи належать Купрум Cu , Аргентум Ag та Аурум Au . Хоча всі вони є передостанніми d -елементами у відповідному періоді, атоми їх містять на d -підрівні не 9, а 10 електронів; їх загальна електронна конфігурація $(n-1)d^{10}ns^1$.

Подібно до елементів ІА групи Купрум, Аргентум та Аурум мають по одному електрону на s -підрівні зовнішнього шару, але вони мало схожі на лужні метали.

Таблиця 28.1

Характеристика простих речовин і елементів ІВ групи

	Cu	Ag	Au
Вміст у земній корі, мас. частка, %	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Відносна атомна маса	63,62	107,87	196,97
Валентні електрони	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Металічний радіус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Радіус іона E^+ , нм	0,098	0,113	0,137
Енергія іонізації, еВ			
$E^0 \rightarrow E^+$	7,73	7,58	9,23
$E^+ \rightarrow E^{2+}$, еВ	20,29	21,49	20,5
$E^{2+} \rightarrow E^{3+}$, еВ	36,83	34,82	43,5
Відносна електронегативність	2,0	1,9	2,4
Густина, г/см ³	8,94	10,5	19,32
Температура плавлення, °C	1083	960,8	1063
Стандартний електродний потенціал, В	+0,34 (Cu^{2+}/Cu)	+0,799 (Ag^+/Ag)	+1,42 (Au^{3+}/Au)

Мала хімічна активність елементів підгрупи Купруму пояснюється ефектом проникнення зовнішнього ns -електрона під екран $(n-1)d^{10}$ -оболонки. Внаслідок цього, порівняно з лужними металами, вони характеризуються набагато більшим значенням першого потенціалу іонізації, відносної електронегативності.

Завдяки наявності одного s -електрона у зовнішньому шарі ці елементи мають характерний ступінь окиснення +1. У зв'язку з тим, що відносно легко відбувається збудження та перехід електронів із d - на s -підрівень, елементи підгрупи Купруму можуть утворювати сполуки у ступенях окиснення +2 та +3.

Для Аргентуму найбільш характерний ступінь окиснення +1, для Купруму +2, для Ауруму +3. Усі вони мають яскраво виражену здатність до комплексоутворення. Як і для більшості d -елементів, зі збільшенням ступеня окиснення тенденція до утворення аніонних комплексів зростає. Залежно від ступеня окиснення елементів їх координаційні числа у комплексах змінюються від 2 до 6.

Поширення в природі та одержання металів підгрупи Купруму

Усі елементи ІВ групи належать до малопоширених у земній корі. Вони існують як у вільному стані, так і у вигляді сполук. Купрум найчастіше знаходиться у природі у формі сульфідів (Cu_2S — мідний блиск, CuFeS_2 — мідний колчедан) та окисненвмісних сполук (Cu_2O — куприт, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ — малахіт). Крім аргентиту Ag_2S , Аргентум міститься в поліметалічних рудах. Аурум також є у домішках поліметалічних руд, але в основному у природі золото знаходиться в самородному стані. З окисненвмісних руд мідь безпосередньо відновлюють вугіллям (коксом), а сульфідні руди в першу чергу випалюють на повітрі. До утвореного при цьому рідкого шлаку, який містить Cu_2S , додають флюс та продувають повітря. Внаслідок цього відбувається вигорання сірки та виділення металічної міді. «Вороновану» мідь очищають електролізом.

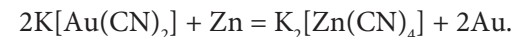
При одержанні міді гідрометалургічним способом руду спочатку обробляють сульфатною кислотою, потім виділяють мідь шляхом електролізу.

Срібло одержують при переробці поліметалічних (Ag , Pb , Zn) сульфідних руд. Після їх випалювання срібло міститься у розплаві цинку. У розплаві срібло та цинк знаходяться над свинцем. Із суміші срібла та цинку останній відганяють ($t_{\text{кип}} \text{Zn} = +906^\circ\text{C}$), а свинець видаляють у вигляді оксиду. Одержане срібло очищають електролізом.

Із золотовмісних руд золото переважно одержують хімічним способом. Для цього золото від пустої породи відділяють промиванням водою, а потім його розчиняють у ртуті або у розчині калій ціаніду в присутності кисню. Внаслідок цього утворюється комплексна сіль калій диціаноаурат(I):



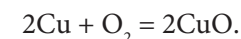
З одержаного розчину золото відновлюють цинком:



Фізичні та хімічні властивості простих речовин

Мідь, срібло та золото — м'які блискучі метали. Мідь має червоний колір, срібло — сріблясто-білий, золото — жовтий. Усі ці метали дуже пластичні. Металеві пластинки можна прокатати до товщини 10^{-4} мм. Срібло має найвищу серед металів теплопровідність та електропровідність. На цьому базується його використання у приладобудуванні. Хімічна активність міді та її аналогів невелика і в ряді $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$ швидко зменшується.

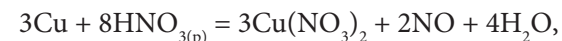
З киснем реагує лише мідь. При нагріванні міді до $400\text{--}500^\circ\text{C}$ у присутності кисню утворюється CuO :



При нагріванні вище 1100°C CuO розкладається на Cu_2O та O_2 . Благородні метали Ag та Au не окиснюються киснем навіть при нагріванні.

Хоча мідь малоактивна, у вологому повітрі вона поступово вкривається зеленою плівкою купрумгідроксо(II) карбонату $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. При нагріванні Cu та Ag реагують з сіркою, утворюючи Cu_2S та Ag_2S . При нагріванні з хлором утворюються хлориди CuCl_2 , AgCl , AuCl_3 .

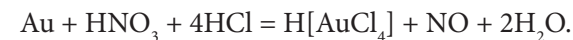
В електрохімічному ряді напруг Cu , Ag та Au розміщені за воднем, тому не витісняють водень з розчинів кислот неокисників. Мідь та срібло легко розчиняються в нітратній кислоті:



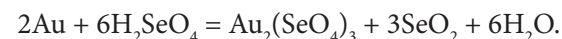
Продуктом відновлення концентрованої H_2SO_4 при реакції з міддю та сріблом є SO_2 , наприклад:



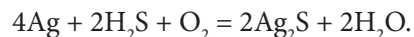
Золото в HNO_3 не розчиняється, але взаємодіє з «царською водкою»:



Золото легко розчиняється у гарячій концентрованій H_2SeO_4 :

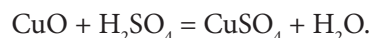
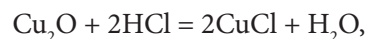


Срібло має велику спорідненість до сірки і, незважаючи на те, що у ряді напруг воно розміщене за воднем, у присутності кисню повітря реагує з сірководнем з утворенням аргентум сульфідів Ag_2S (вироби зі срібла на повітрі, в якому є незначні домішки сірководню, темніють):

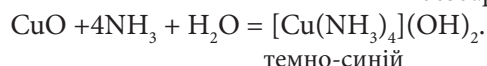
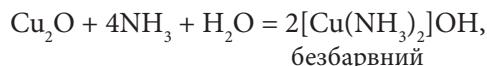


Сполуки Купруму

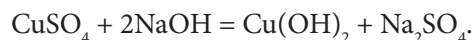
З киснем мідь утворює два нерозчинні у воді оксиди: червоний Cu_2O та чорний CuO . Вони реагують з кислотами з утворенням солей Cu(I) та Cu(II) :



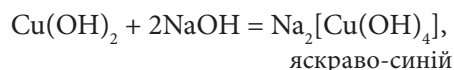
Купрум(I) та купрум(II) оксиди легко розчиняються у водному розчині NH_3 :



При дії лугів на розчини солей Cu(II) утворюється купрум(II) гідроксид блакитного кольору:



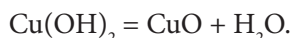
Купрум(II) гідроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — слабка основа, яка незначною мірою виявляє амфотерні властивості — вона розчиняється в концентрованих розчинах лугів з утворенням тетрагідроксокупрат(II)-іонів:



а також у розчинах кислот:



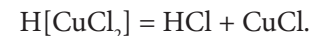
При нагріванні $\text{Cu}(\text{OH})_2$ легко розкладається:



Для одержання білого малорозчинного у воді купрум(I) хлориду CuCl нагрівають суміш CuCl_2 , концентровану HCl та порошкоподібну мідь (для створення відновного середовища):



При розведенні водою комплекс руйнується і CuCl випадає в осад:

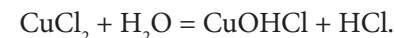


Купрум(I) хлорид малостійкий, проявляє відновні властивості, тому легко окиснюється киснем повітря до CuCl_2 :

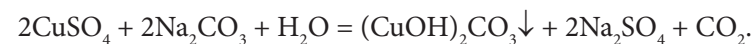


У водному розчині катіон купруму(II) утворює гексааквакупрум(II)-катіон синьо-зеленого кольору, $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Катіон купруму(II) утворює велику кількість солей. Найчастіше на практиці застосовують синій $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — мідний купорос. При нагріванні мідний купорос втрачає воду. Безводний CuSO_4 безбарвний.

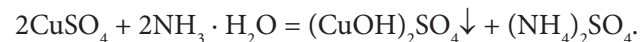
Гідроліз солей купруму(II) супроводжується утворенням малорозчинних у воді основних солей:



Дією на розчини, які містять солі купруму (II), карбонатів лужних металів утворюється зеленувато-блакитний осад купрумгідроксо(II) карбонату:



При взаємодії розчину купрум(II) сульфату з гідратом аміаку утворюється блакитний осад гідроксокупрум(II) сульфату:



Під дією надлишку аміаку утворюється тетраамін купруму(II)-катіон інтенсивно синього кольору:



Солі купруму(II) мають окисні властивості. Так, при додаванні до розчину CuSO_4 калій йодиду виділяється йод та білий осад купрум(I) йодиду:



Окиснення CuI на повітрі не відбувається внаслідок дуже малої величини його добутку розчинності.

Сполуки Аргентуму

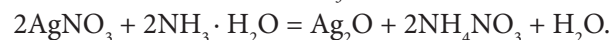
Для одержання більшості сполук Аргентуму використовують аргентум нітрат AgNO_3 , який одержують розчиненням срібла в нітратній кислоті:



При дії лугів на AgNO_3 випадає бурий осад аргентум оксиду Ag_2O :



Утворення аргентум оксиду Ag_2O , а не гідроксиду AgOH , обумовлене тим, що аргентум гідроксид нестійкий і існує лише в розведеному розчині. При спробі його виділення він розкладається на Ag_2O та H_2O . Аргентум оксид Ag_2O також можна одержати при додаванні аміаку до розчину AgNO_3 :



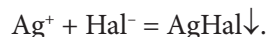
Суспензія Ag_2O у воді має лужну реакцію середовища:



AgOH є основою середньої сили ($K = 5,0 \cdot 10^{-3}$), тому солі Ag^+ не гідролізуються.

Добре розчинними солями Аргентуму є фторид AgF , нітрат AgNO_3 , хлорат AgClO_3 та перхлорат AgClO_4 . Менш розчинними — сульфат Ag_2SO_4 , ацетат AgCH_3COO та нітрит AgNO_2 . Інші солі Аргентуму малорозчинні у воді. До них належать фосфат Ag_3PO_4 , хромат Ag_2CrO_4 та галогеніди аргентуму: хлорид AgCl , бромід AgBr та йодид AgI .

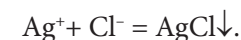
Галогеніди Аргентуму утворюються за обмінною реакцією:



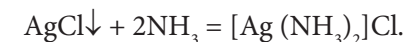
У ряді галогенідів Аргентуму зі зменшенням їх різниці електронегативності зменшується ступінь іонності зв'язку, збільшується поляризованість галогенід-іонів, що призводить до поступового зменшення розчинності та поглиблення забарвлення відповідних сполук:

Властивості	AgF	AgCl	AgBr	AgI
добуток розчинності	добре розчинний	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$
забарвлення	безбарвний	білий	жовтуватий	світло-жовтий

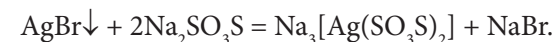
Іони аргентуму утворюють з хлоридною кислотою та розчинними хлоридами білий сирнистий осад AgCl :



Осад легко розчиняється в розчині аміаку внаслідок утворення міцної комплексної сполуки діамінаргентум(I) хлориду:

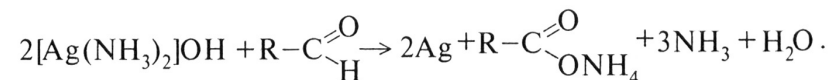


Аргентум(I) бромід AgBr — чутлива до світла речовина, тому її використовують для виготовлення фотоплівки і фотопаперу. Для закріплення зображення дією розчину натрій тіосульфату з плівки вилучають невикористаний аргентум бромід:



Добре розчинний натрій дитіосульфатоаргентат(I) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]$ вилучають промиванням фотоматеріалів водою.

Сполуки Аргентуму легко відновлюються. При додаванні до аміачного розчину аргентум(I) оксиду будь-якого відновника — формальдегіду або глюкози — виділяється металічне срібло (реакція «срібного дзеркала» — якісна реакція на альдегіди):



Сполуки Ауруму

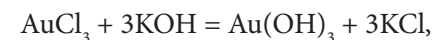
Основними вихідними речовинами для одержання інших сполук Ауруму є AuCl_3 та $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Аурум(III) хлорид одержують нагріванням порошку Au з надлишком Cl_2 :



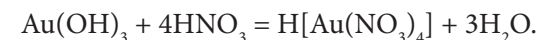
Гідроген тетрахлоороаурат(III) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ утворюється внаслідок розчинення золота в «царській водці» або взаємодією AuCl_3 з хлоридною кислотою:



При дії лугів на розчини AuCl_3 та $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ утворюється бурий осад аурум(III) гідроксиду:



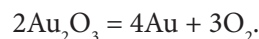
$\text{Au}(\text{OH})_3$ — амфотерний гідроксид, розчинний у кислотах і лугах з утворенням відповідних аніонних комплексів:



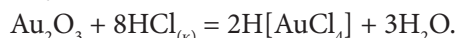
При обережному нагріванні $\text{Au}(\text{OH})_3$ до $140\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ утворюється оксид Au_2O_3 :



Якщо нагрівати оксид Au_2O_3 , то він, у свою чергу, розкладається:



Аурум(III) оксид, як і відповідний йому гідроксид, має амфотерні властивості:



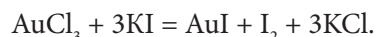
Для Ауруму малохарактерні сполуки зі ступенем окиснення +1. При нагріванні AuCl_3 до $185\text{ }^\circ\text{C}$ утворюється аурум(I) хлорид AuCl :



Сполуки ауруму(I) нестійкі. Процес комплексоутворення призводить до їх стабілізації:



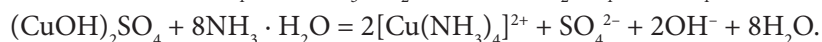
Сполуки ауруму(III) — окисники. При взаємодії Au^{3+} та I^- у водному розчині утворюється AuI :



Реакції якісного виявлення елементів підгрупи Купруму

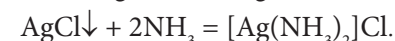
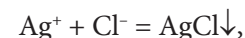
Виявлення іонів Купруму

При додаванні аміаку до розчинів солей Купруму(II) спочатку утворюється блакитний осад основної солі, який розчиняється в надлишку аміаку з утворенням катіонів тетраамінкупрум(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, забарвлених в інтенсивно синій колір:



Виявлення іонів Аргентуму

Іони Аргентуму утворюють з хлоридною кислотою та розчинними хлоридами білий сирнистий осад AgCl , який легко розчиняється в розчинах аміаку, амоній карбонату, натрій тіосульфату, натрій (калій) ціаніду:



Біологічна роль та використання в медицині сполук Купруму, Аргентуму та Ауруму

Купрум належить до життєво необхідних мікроелементів та відіграє важливу біологічну роль в усіх процесах, які перебігають в організмі людини. Загальна масова частка *Купруму* в органах і тканинах людини складає $1 \cdot 10^{-4} \%$.

Як правило, в жіночому організмі *Купруму* більше, ніж у чоловічому. У дитячому організмі *Купруму* міститься у три рази більше, ніж у дорослому, що визначається більшою інтенсивністю процесу метаболізму. Найбільший вміст *Купруму* зосереджений у жовчному міхурі та печінці.

Купрум специфічно діє на синтез гемоглобіну та утворення еритроцитів. Солі *Купруму* позитивно впливають на ріст та розвиток організму, беручи участь у білковому обміні. Добова потреба в *Купрумі* близько 2 мг, вона з надлишком перебивається, якщо в раціоні харчування людини є теляча печінка, хліб із борошна грубого помелу, насіння стручкових рослин. Велика кількість *Купруму* міститься у дріжджах.

В організмі людини *Купрум* утворює комплексні сполуки з біологічно активними субстратами — амінокислотами та білками, сприяючи процесам кровотворення, кісткоутворення, розумовому та фізичному розвитку. Комплекси *Купруму* з багатьма лікарськими препаратами підвищують їх фармакологічну активність.

Купрум(II) сульфат використовують як зовнішній антисептичний, в'яжучий або припікальний засіб у вигляді розчинів з масовою часткою 0,25 % в очній та урологічній практиці.

Аргентум. Фізіологічна та біологічна роль Аргентуму мало вивчена. Залежно від концентрації Аргентум здійснює в'яжучу, припікаючу, протизапальну та бактерицидну дію.

Аргентум *нітрат* AgNO_3 у вигляді водних розчинів з масовою часткою 1–2 % використовують як антисептичний засіб зовнішньо

для лікування очних хвороб та захворювань шкіри. Колоїдні розчини срібла — *протаргол* (комплексна сполука білка зі сріблом), *коларгол* (колоїдне срібло) використовують для промивання сечовивідних шляхів, в очній практиці та дерматології як в'яжучі та антисептичні засоби.

Бактерицидні властивості срібла використовують для знезараження питної води.

Аурум. Існує розділ медицини, який вивчає методи лікування препаратами Ауруму — *хризотерапія*. Біологічна роль Ауруму вивчена недостатньо. Ще у середньовіччі було відомо, що Аурум проявляє цілющі властивості при лікуванні прокази. Пізніше було встановлено, що аурум ціаніди пригнічують ріст туберкульозних паличок та інших патогенних організмів. У зв'язку з тим, що сполуки Ауруму(III) є сильними окисниками, їх не використовують у сучасній хризотерапії. Похідні Au(I) нестійкі у водних розчинах. Для їх стабілізації використовують комплекси, які містять сульфурилвмісні та фосфоровмісні ліганди. Так, препарат *хризаніл* — $(\text{Au} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ca}$ застосовують для лікування кісткового туберкульозу. Усі сульфурвмісні препарати Ауруму проявляють лікарську дію при введенні внутрішньом'язово.

Фосфоровмісні препарати Ауруму менш токсичні, ніж тіолові комплекси ауруму(I). Вони виявилися активними протиартритними засобами. Оскільки ці сполуки добре всмоктуються у шлунку, їх можна застосовувати у вигляді таблеток.

Оскільки препарати Ауруму накопичуються у печінці та нирках, при наявності функціональних захворювань цих органів хризотерапія протипоказана.

Розділ 29

Елементи ІІВ групи

Загальна характеристика елементів ІІВ групи

До ІІВ групи Періодичної системи належать Цинк Zn, Кадмій Cd та Меркурій Hg. Усі елементи підгрупи Цинку є електронними аналогами та останніми *d*-елементами відповідних періодів. Електронна конфігурація їх валентних електронів $ns^2(n-1)d^{10}$. Така електронна конфігурація свідчить про те, що на зовнішньому енергетичному рівні Цинк, Кадмій та Меркурій мають по 2*s*-електрони, як і елементи ІІА групи. Однак елементи ІІВ групи мало схожі на лужноземельні метали. Це зумовлено наявністю у них на передостанньому рівні десяти *d*-електронів, які відсутні в елементів ІІА групи.

Таблиця 29.1

Характеристика елементів і простих речовин ІІВ групи

	Zn	Cd	Hg
Вміст у земній корі, мас. частка, %	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
Відносна атомна маса	65,37	112,40	200,59
Валентні електрони	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Металічний радіус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Радіус іона E^{2+} , нм	0,083	0,099	0,112
Енергія іонізації, еВ			
$E^0 \rightarrow E^+$	9,39	8,99	10,44
$E^+ \rightarrow E^{2+}$, еВ	17,96	16,91	18,76
$E^{2+} \rightarrow E^{3+}$, еВ	39,70	37,47	34,2
Відносна електронегативність	1,7	1,5	1,5
Густина, г/см ³	7,14	8,65	13,55
Температура плавлення, °C	419,5	321	-38,9
Стандартний електродний потенціал, В	-0,763	-0,403	+0,854

Як видно з даних таблиці 29.1, у елементів підгрупи Цинку атомний та іонний радіус монотонно збільшується, а енергія іонізації від Zn до Cd зменшується. Зростання енергії іонізації

Hg обумовлене проникненням 6s-електронів під подвійний екран $5d^{10}$ і $4f^4$ -електронів.

У Zn, Cd і Hg радіуси атомів менші, а енергія іонізації вища, ніж у металів ІА групи. У порівнянні з лужноземельними металами ці елементи мають значно меншу відновну активність, яка зменшується при переході від Цинку до Меркурію.

Передостанній електронний рівень атомів Цинку, Кадмію та Меркурію, на відміну від елементів ІВ групи, є досить стабільним. Тому значення третьої енергії іонізації майже вдвічі більше, ніж значення другої енергії. Цим пояснюється, чому в утворенні хімічного зв'язку беруть участь лише s-електрони зовнішнього енергетичного рівня.

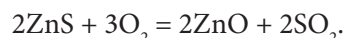
Цинк, Кадмій та Меркурій у сполуках виявляють ступінь окиснення +2, але Меркурій може утворювати сполуки зі ступенем окиснення +1. Мова йде про радикал Hg_2^{2+} , в якому атоми Меркурію зв'язані між собою ковалентним зв'язком – Hg – Hg –. Як показали дослідження, одновалентного Меркурію не існує.

За фізичними і особливо хімічними властивостями ртуть дуже відрізняється від цинку та кадмію, тому її слід розглядати окремо.

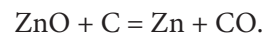
Поширення в природі і одержання металів підгрупи Цинку

Основні мінерали цих металів: *сфалерит* ZnS (цинкова обманка), *гринокіт* CdS , *кіновар* HgS . Інколи ртуть зустрічається у вільному стані.

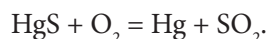
Для одержання цинку та кадмію їх сульфідні руди піддають окисному випалюванню:



Утворений цинк оксид відновлюють вугіллям:



Ртуть одержують випалюванням кіноварі:



Фізичні і хімічні властивості

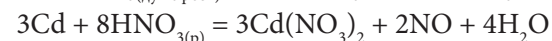
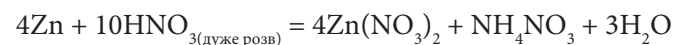
Цинк і кадмій — сріблясто-білі м'які метали, а ртуть — єдиний рідкий за звичайних умов метал. На відміну від лужноземельних елементів, за величинами густини Zn, Cd і Hg є важкими металами.

На повітрі метали ІІВ групи втрачають блиск внаслідок утворення на їх поверхні оксидної плівки.

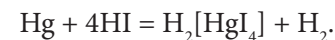
В електрохімічному ряді напруг цинк і кадмій розміщені до водню, тому вони витісняють водень з кислот-неокисників:



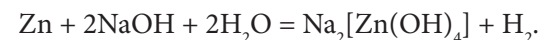
Ртуть більш електронегативна, ніж водень, тому вона розчиняється лише в кислотах-окисниках. Нітратна кислота розчиняє всі три метали:



У присутності аніонів, які утворюють стійкі комплекси, ртуть також розчиняється:

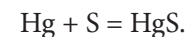


У зв'язку з тим, що цинк має амфотерні властивості, він розчиняється не лише в кислотах, а й у лугах з утворенням тетрагідроксоцинкат(ІІ)-іона:



Для металів ІІВ групи найбільш характерною ознакою є утворення інтерметалічних сполук. Ртуть з лужними, лужноземельними металами та елементами підгрупи Купруму утворює *амальгами*. Амальгами срібла, золота та олова використовують у стоматології.

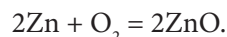
З огляду на рідкий стан металічна ртуть за звичайних умов реагує з сіркою:



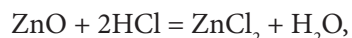
На цій реакції базується знезараження приміщень від ртуті, її попередньо збирають амальгамованою мідною пластинкою, а рештки ртуті засипають порошком сірки.

Сполуки Цинку та Кадмію

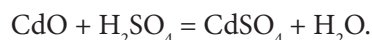
Оксиди Цинку та Кадмію одержують окисненням відповідних елементів:



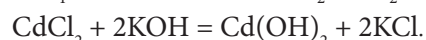
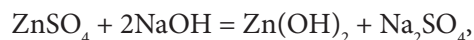
Цинк оксид ZnO — білий порошок, який використовують у медичній практиці, а також для виготовлення фарби — цинкових білил. Це амфотерний оксид, який розчиняється у кислотах і лугах:



Кадмій оксид CdO — речовина коричневого кольору, розчинна у кислотах:



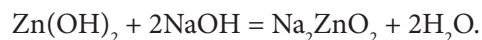
Гідроксиди цинку $\text{Zn}(\text{OH})_2$ і кадмію $\text{Cd}(\text{OH})_2$ одержують дією лугів на розчини їх солей:



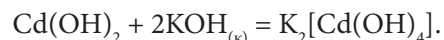
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ — типова амфотерна сполука, яка при взаємодії з лугами у розчинах утворює гідроксоцинкати:



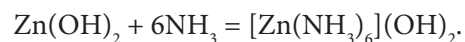
При сплавленні з лугами $\text{Zn}(\text{OH})_2$ утворює цинкати:



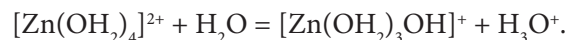
Амфотерні властивості кадмій гідроксиду $\text{Cd}(\text{OH})_2$ виражені досить слабо, він лише частково розчиняється у дуже концентрованих розчинах лугів при кип'ятінні:



Гідроксиди Цинку та Кадмію також розчиняються у водному розчині аміаку з утворенням амінокомплексів, наприклад:



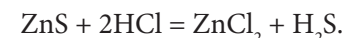
Солі сильних кислот цинку та кадмію (нітрати, сульфати) добре розчиняються у воді. Внаслідок гідролізу цинку(II) аквакатіон утворює у розчині слабокисле середовище:



У вигляді розчинів з масовою часткою 0,25 % і 0,5 % цинк сульфат ZnSO_4 використовують для виготовлення очних крапель. Для

запобігання гідролізу цинк сульфату очні краплі стабілізують додаванням розчину H_3BO_3 з масовою часткою 2 %.

Сульфіди цинку та кадмію одержують безпосередньою взаємодією елементів, а також їх осадженням із водних розчинів солей за допомогою H_2S . ZnS — єдиний сульфід, який має білий колір. CdS утворюється у вигляді яскраво-жовтого осаду. Обидва сульфіди малорозчинні у воді. ZnS розчиняється у розведених, а CdS — у концентрованих кислотах:



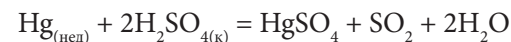
При їх кип'ятінні з концентрованою нітратною кислотою утворюються розчинні сульфати:



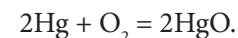
ZnS у кристалічному стані здатний фосфоресцювати, тому його використовують для виробництва екранів, призначених для рентгенівського випромінювання та телевізорів. CdS застосовують як жовту фарбу.

Сполуки Меркурію

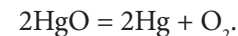
Ртуть за своїми властивостями відрізняється від цинку та кадмію. З кислотами-окисниками в умовах надлишку кислоти ртуть утворює солі меркурію(II), а при надлишку ртуті — солі меркурію(I):



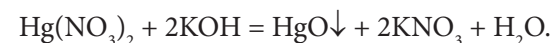
При нагріванні ртуті на повітрі при незначній температурі одержують меркурій(II) оксид HgO червоного кольору:



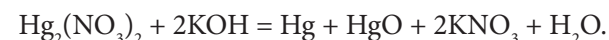
При подальшому сильному нагріванні HgO знову розкладається на ртуть і кисень:



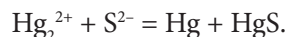
При дії лугів на розчини солей меркурію(II) виділяється дрібнодисперсний жовтий осад HgO :



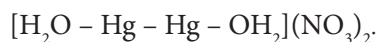
Меркурій(II) гідроксид невідомий. При спробі одержати меркурій(I) гідроксид димеркурій (2+)-катіон диспропорціонує:



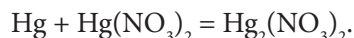
Як видно з рівняння реакції, ртуті(І) гідроксид та ртуті(І) оксид невідомі. Це ж стосується і ртуті(І) сульфідів. При введенні сульфід іонів у розчин солей ртуті(І) також спостерігається дисмутація катіона Hg_2^{2+} :



Як було зазначено раніше, сполуки ртуті(І) містять димер-ртуті(І)-катіон, в якому два атоми Ртуті(І) зв'язані ковалентним зв'язком – Hg – Hg –. Більшість сполук ртуті(І) (Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 , Hg_2SO_4) малорозчинні у воді. Димерртуті(І) динітрат $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ — сильний електроліт, добре розчиняється у воді. У кристалічному стані $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ має вигляд:



$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ утворюється при відновленні $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ металічною ртуттю:

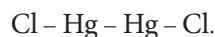


Димерртуті(І) динітрат є вихідною сполукою для одержання інших сполук ртуті(І).

Димерртуті(І) дихлорид Hg_2Cl_2 (*каломель*) — нерозчинна біла речовина, яка утворюється при додаванні до $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ розчинів, які містять хлорид-іони:

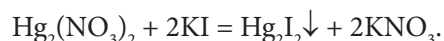


Молекула димерртуті(І) дихлориду має лінійну форму:

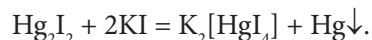


Каломель раніше використовували у медичній практиці як антисептичний, сечогінний та послаблюючий засіб. Нині з каломелі виробляють каломельні електроди, які широко застосовують в електрохімічних вимірюваннях.

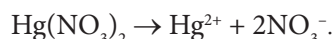
Димерртуті(І) дийодид Hg_2I_2 є малорозчинною речовиною ($DP = 4,5 \cdot 10^{-29}$), що перешкоджає її дисмутації:



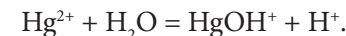
При додаванні надлишку KI осад Hg_2I_2 диспропорціонує, утворюючи комплекс — калій тетраіодомеркурат(ІІ) та осад ртуті:



Нітрат, сульфат і хлорат ртуті(ІІ) — іонні сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіона Hg^{2+} :



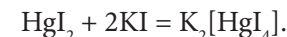
Внаслідок гідролізу катіонів Hg^{2+} реакція їх водних розчинів кисла:



Ртуті(ІІ) хлорид HgCl_2 (*сулема*) добре розчиняється у воді, але дисоціює лише частково (її ступінь дисоціації у насиченому розчині складає 0,1 %). У розведених розчинах HgCl_2 реагує з NH_3 з утворенням малорозчинної речовини білого кольору ртуті(ІІ) амідохлориду:

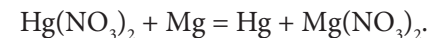


HgNH_2Cl використовують у косметології для відбілювання шкіри. Ртуті(ІІ)-катіон є вираженим комплексоутворювачем. Наприклад, при розчиненні оранжевого ртуті(ІІ) йодиду у розчині калій йодиду утворюється безбарвна комплексна сіль калій тетраіодомеркурат(ІІ):

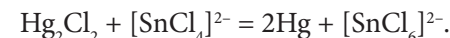
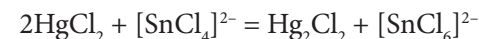


Цю реакцію використовують для якісного виявлення солей ртуті(ІІ).

Похідні ртуті(ІІ) виявляють окисні властивості. Активні метали легко відновлюють ртуть із її солей:



Розчин станум(ІІ) хлориду в хлоридній кислоті відновлює солі ртуті(ІІ) з утворенням білого осаду Hg_2Cl_2 , який у надлишку відновника перетворюється на металічну ртуть:



Біологічна роль і використання в медицині сполук Цинку, Кадмію та Меркурію

Цинк належить до незамінних мікроелементів організму людини. Його загальна масова частка складає $1 \cdot 10^{-3} \%$. Добова потреба в Цинку складає 10–15 мг. До організму людини сполуки Цинку потрапляють як з рослинною, так і з тваринною їжею. Біологічна роль Цинку пов'язана з діяльністю залоз внутрішньої секреції. Як складова частина деяких ферментів Цинк впливає на процеси розмноження, жирового та вуглецевого обмінів. При недостатці Цинку в організмі виявляються досить серйозні захворювання — цироз печінки, ураження шкіри та очей.

Зі сполук Цинку в медичній практиці використовують *цинк сульфат* $ZnSO_4$ у вигляді очних крапель з масовою часткою 0,25 і 0,3 %. Цинк сульфат пригнічує розмноження мікроорганізмів. *Цинк оксид* використовують у дерматології у вигляді мазей та присипок як в'яжучий, підсушуючий та антимікробний засіб.

Біологічна роль Кадмію досліджена недостатньо. Сполуки Кадмію токсичні і кумулюються в печінці та нирках.

Ртуть відома з давніх часів, її препарати використовують у медичній практиці ще з XVI сторіччя. Завдяки специфічним властивостям сполуки Меркурію виявляють антисептичну, протипаразитарну, сечогінну та послаблюючу дію. *Меркурій(II) оксид* використовують в офтальмології, а також у дерматології у вигляді мазей. *Меркурій(II) хлорид* $HgCl_2$ (сулему) у концентрації 1:1000 використовують для дезінфекції. *Меркурій(I) хлорид* Hg_2Cl_2 (каломель) певний час використовували як сечогінний та послаблюючий засіб.

Слід пам'ятати, що ртуть та її розчинні солі дуже токсичні.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

А дсорбенти	351, 358, 367	Бісмут	377, 400
Азеотропні суміші	437	Бісмут нітрат основний	404
Азот	378, 379, 391	Бор	342
Активність		Борани	346–347
– іонів	210	Боратна кислота	345
– активні молекули	162	Борогідриди	347
– активований комплекс	162	Бром	442
Акцептор	75	Броматна кислота	445
Алебастр	338	Бромідна кислота	443
Алмаз	356–358	Бура	345–346
Алотропія	7	В алентність	76
Альфа-розпад	41–42	Ван-дер-Ваальса сили	105
Алюміній	341, 348–354	Вода	304–306
Алюмогель	350	– будова кристалу	305
Амальгама	349, 499	– будова молекули	83, 84
Аміак	379–383, 392	– важка	301
– будова молекули	78	– іонізація	211–213
– розчинник	216, 381	– іонний добуток	211–213
Амфотерність	115, 120, 125	– дистильована	306
Аніон	62	– твердість	337–338
Анод	251	Водень	300–304
Антимонати (стибати)	402	Водневий показник	212
Аргентум	487, 492	Вольфраматна кислота	461
Аргон	450, 453	Г ази благородні	450–453
Арсен	400	Газ гримучий	303
Арсенати	405	Галій	341–342
Арсенатна кислота	405	Галуни	132, 276, 354, 459, 481
Арсеніти	403	Гальванічний елемент	254, 262, 273
Арсенітна кислота	403	Гелій	450, 453
Арсин	402, 403	Гемоглобін	284, 297, 298, 375, 406, 485, 486
Астат	431	Германій	369
Атомна одиниця маси	7	Гетерогенні системи	141
Аурум	487, 493	Гібридизації теорія	80
Б арій	334–340	Гідразин	383–384
Берилій	332–333	Гідратація	199
Берлінська лазур	484	Гідроген	300–304
Бертолетова сіль	440		
Бета-розпад	41–42		

– бромід	443	– іонізації	62–64
– пероксид	411–413	Ентальпія	141–146
– йодид	443	– утворення	153–154
– сульфід	417–419	– процесу	151–154
– фторид	433	Ентропія	148–151
– хлорид	437	– утворення	153–154
– ціанід	363	– процесу	151–154
Гідроксиламін	383–384	Ефективний заряд	87
Гідроліз	219		
Гіпобромітна кислота	444–445	Ж овта кров'яна сіль	286, 481
Гіпойодитна кислота	444–445		
Гіпофосфітна кислота	399	З акони	
Гіпохлоритна кислота	438–440	– Авогадро	17–18
Гіпс	338	– Вант-Гоффа	194–195
Гомогенні системи	141	– Гесса	144–146
Графіт	357	– діяння мас	157–158
		– збереження маси	8–9
Д альтоніди	9	– еквівалентів 1	0–16
Дебай, одиниця	90	– кратних відношень	9
Дейтерій	301	– Менделєєва	47–49
Дефект маси	38	– Мозлі	51–54
Диборан	346–347	– Рауля	189–192
Диполь	90	– розведення Оствальда	206
Дисперсна система	174	– сталості складу	9
Дисперсійна взаємодія	106	– Фарадея	267–268
Диспропорціонування	239	Залізо	476–477
Дифосфатна кислота	396	Зв'язок хімічний	70
Диціан	363	– водневий	107–110
Добуток розчинності	213–216	– дативний	290
Донор	75	– делокалізований	85–86
		– дельта	80
Е буліоскопія	190–192	– довжина	70
Еквівалент	10	– донорно-акцепторний	
Електрод водневий	253–254	механізм	75–76
Електроліз	364	– іонний	101–103
Електроліти	196	– ковалентний	72–74
Електрон	19	– кратність	85
– хвильова природа	24–25	– міжмолекулярний	105–107
Електронегативність	66–67	– металічний	103–105
Електронна хмара	26–27	– насичуваність	79
Електронний захват	41	– полярність	86–88
Енергія	8	– поляризованість	86–88
– активації	160–162	– пі	80
– Гіббса	141, 152–154	– порядок	96

– сигма	79–80	Кобальт	476
– спрямованість	79	Коефіцієнт	
– енергія зв'язку	70–71, 146–147	– активності	210–211
– енергія дисоціації	70–71, 146–147	– ізотонічний	196
Золото	489	– швидкості реакції	157
		Коларгол	496
І зобари	39	Комплекси	
Ізополікислоти	129, 284, 461	– активовані	162
Ізотони	39	– аніонні	282
Ізотонічний розчин	329	– високоспінові	294
Ізотопи	39	– катіонні	282
Інгібітори	165	– неелектроліти	382–383
Іон	197	– низькоспінові	294
Іоніти	337–338	– просторова конфігурація	286–287
Іонна сфера	210	Константа	
Іонна сила	211	– газова універсальна	149
Іонний добуток води	211–213	– гідролізу	224–227
Йод	442	– дисоціації	205–209
Йодатна кислота	445–446	– ебуліоскопічна	190–192
Йодидна кислота	443–444	– кріоскопічна	190–192
		– нестійкості комплексу	
К адмій	498		281–282
Калій	324	– стійкості комплексу	282
– дихромат	461–463	– хімічної рівноваги	168–170
Каломель	502, 504	– швидкості реакції	157
Кальцій	334	Корозія	270
Кам'яна сіль	325	Криптон	450
Карбіди	363–364	Кристалогідрати	187
Карбін	357	Кріоскопічний метод	190–192
Карбон	356	Ксенон	450
– (II) оксид	359–360	Купорос	479, 491
– (IV) оксид	360–361	Купрум	487
Карбоніли	282		
Каталіз	165–168	Л антаноїди	56
– гетерогенний	166–168	Лантаноїдний стиск	62
– гомогенний	166–168	Ліганди	277–279
– ферментативний	167	– сильного поля	278–279
Катіони	62	– слабого поля	278–279
Квантові числа	28–32	Лід	305
Квант	21	Літій	324
Кисень	408–409	Лути	119
Кислоти	126–132, 200–201	Лужні метали	324–329
Кінетика хімічна	155	Лужноземельні метали	334–340

Магній	333–334	– відновник	232
Манган	465	– окисник	233
Манганати	470	– процес відновлення	233
Марша реакція	304, 402–403	– процес окиснення	233
Маса		Оксиген	408
– атомна	7–8	Оксиди	114
– молекулярна	7–8	– амфотерні	115
– молярна	7–8	– кислотні	115
Меркурій	501–504	– основні	114
Меркурій амідохлорид	503	– подвійні	118
Метали	307	Олеум	422
– властивості	310–313	Олово	369
– добування	318–319	Орбіталь	26
– кольорові	321–323	– атомна	26
– лужні	324–329	– зв'язуюча	94–96
– чорні	320, 322	– молекулярна	92–94
Мідь	489	– незв'язуюча	94–96
Молібден	456	– розпушуюча	94–96
Молібдатна кислота	461	Ортофосатна кислота	397–398
Момент диполя	90	Осмос	193
– електричний	90–91	Основи	123
Мора сіль	479	Парамагнітні речовини	92–93
Надперокси	121, 325–326, 411	Пергідроль	412
Натрій	324–329	Періоди	50
– аденозинтрифосфат	400	Періодична система елементів	49–51
– гідрогенкарбонат	328	Періодичність вторинна	68–69
– карбонат	328	Перйодатна кислота	446
– хлорид	329	Перманганати	472–473
Нейтрон	37	Перманганатна кислота	472–473
Неон	450	Пероксомоносульфатна кислота	423
Нікель	476	Перренатна кислота	467, 470
Нітрати	390–391	Пертехнатна кислота	467, 470
Нітратна кислота	388–390	Перхлорати	440–441
Нітриди	113	Перхлоратна кислота	440–441
Нітрити	386, 388	Пірофорні речовини	458, 477, 480
Нітритна кислота	388	Плавикова кислота	434
Нітроген	378	Планка стала	21, 23
Нуклони	38, 39, 42	Платина	475
Озон	409–411	Плюмбум	369
Озоніди	411	Позитрон	41
Окисно-відновні реакції	232	Полікумулен	356–357

Політіонові кислоти	425	– гіпертонічні	195, 329
Постулати Бора	21	– гіпотонічні	195
Потенціал		– ізотонічні	98, 329
– іонізації	63	– рідкі	175–176
– окисно-відновний	257–260	– тверді	175
– електродний	252–256	– температура замерзання	
Правила			190–192
– Хунда	34	– температура кипіння	
– Вант-Гоффа	139		190–192
Принцип Ле Шательє	171–173	– хімічна теорія	184–185
– невизначеності Гейзенберга	25	Розчинність	179
– Паулі	33	Рубідій	324
Проста речовина	7	Ряд спектрохімічний	288–289
Протаргол	496	Свинець	369
Протій	301	Селен	407, 425–428
Протон	37	Селенатна кислота	427–428
Процеси		Селенітна кислота	427
– ізобарні	141	Селеноводень	425–426
– ізохорні	142	Селітри	378
Радикали	162	Силікони	368
Радіоактивність	40–44	Силіцій	364
– період напіврозпаду	40–41	Синильна кислота	363
Радіуси		Сірка	415–416
– атомні	61	Сірководень	417–419
– іонні	61	Сода	328
– орбітальні	61	Сольвати	185
Радон	450	Співвідношення Де Бройля	24
Реакції		Спін електрона	31–32
– ланцюгові	163–164	Сплави	320
– молекулярність	158–159	Спорідненість до електрона	
– порядок	158–159		65–66
– радикальні	162–163	Срібло	489
– ядерні	44–45	Сталь	322
Реній	465	Стандартний	
Рівновага хімічна	168–170	електродний потенціал	256–257
– зміщення	171–173	– металу	257
Рівняння		– окисно-відновний	258–260
– Арреніуса	160	Станум	369
– Ейнштейна	8, 23, 38	Стибій	400
– Нернста	253, 258	Стибати	402, 405
– Шредінгера	25	Стронцій	334
Розчини	174	Ступінь	
– газові	175, 182–183	– гідролізу	224

Предметний покажчик

– дисоціації	202–204	Фосфітна кислота	398–399
– окиснення	88–90	Фосфіди	394
Сулема	503	Фосфін	394–395
Сульфур	415	Фосфор	392
Сульфатна кислота	421–423	Фосфор(III) оксид	398
Сульфітна кислота	420	Фосфор(V) оксид	396
Сульфурилхлорид	423	Фулерен	358
Т алій	342	Х вильова функція	25, 27
Телур	425–427	Хімічні джерела струму	362
Телуратна кислота	427	Хлор	435
Телуроводень	425–427	Хлоратна кислота	438, 340
Теорія		Хлоридна кислота	437–438
– валентних зв'язків	74	Хлоритна кислота	438, 440
– гібридизації орбіталей	80	Хлорне вапно	439–440
– електролітичної дисоціації	197–200	Хлорсульфонова кислота	423
– каталізу	165–168	Хризотерапія	496
– кристалічного поля	290–294	Хром	454
– локалізованих		Хроматна кислота	461
електронних пар	74	Хромітна кислота	458
– молекулярних орбіталей	92–101	Ц арська водка	390
Теплота утворення	146	Цезій	324
– гідратації	199	Цинк	498
Технецій	465–466	Ціанідна кислота	363
Тіонілхлорид	420–421	Ціанкобаламін (Вітамін В12)	486
Тіосульфати	424–425	Ч авун	320–322, 477
Тритій	301	Червона кров'яна сіль	482
Турнбулева синь	484	Числа	
		– магічні	38
Ф ерати	482–483	Ш ьоніти	132
Ферум	476	Шпінелі	118
Флуор	432	Я дро атома	36–39
Фосфати	398		
Фосфатна кислота	397–398		

ЗМІСТ

Передмова	3
Частина I. ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ	5
Розділ 1. Основні поняття та закони хімії	6
Розділ 2. Будова атома.....	19
Розділ 3. Періодичний закон	
та Періодична система елементів Д.І. Менделєєва	47
Розділ 4. Хімічний зв'язок і будова молекул	70
Розділ 5. Класифікація і номенклатура неорганічних сполук	111
Розділ 6. Основні закономірності перебігу хімічних реакцій.....	140
Розділ 7. Хімічна кінетика. Хімічна рівновага	155
Розділ 8. Дисперсні системи. Розчини	174
Розділ 9. Властивості розчинів неелектролітів.....	189
Розділ 10. Властивості розчинів електролітів.....	196
Розділ 11. Гідроліз солей.....	219
Розділ 12. Окисно-відновні реакції	232
Розділ 13. Основи електрохімії	251
Розділ 14. Комплексні сполуки	276
Частина II. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ	299
Розділ 15. Хімія s-елементів. Гідроген.....	300
Розділ 16. Метали.....	307
Розділ 17. Елементи ІА групи.....	324
Розділ 18. Елементи ІІА групи	330
Розділ 19. Елементи ІІІА групи	341
Розділ 20. Елементи ІVА групи	355
Розділ 21. Елементи VА групи.....	377
Розділ 22. Елементи VІА групи	407
Розділ 23. Елементи VІІА групи	431
Розділ 24. Елементи VІІІА групи.....	450
Розділ 25. Хімія d-елементів. Елементи VІВ групи	454
Розділ 26. Елементи VІІВ групи.....	465
Розділ 27. Елементи VІІІВ групи	475
Розділ 28. Елементи ІВ групи	487
Розділ 29. Елементи ІІВ групи	497
Предметний покажчик	505

Навчальне видання

Левітін Євген Якович
Бризицька Алла Миколаївна
Клюєва Раїса Гнатівна

ЗАГАЛЬНА *та неорганічна* **ХІМІЯ**

Підручник для студентів вищих навчальних закладів

Видання третє

За загальною редакцією Є.Я. Левітіна

Коректор *Тетяна Поливана*
Комп'ютерне верстання *Олексія Якуніна*
Оформлення обкладинки *Сергія Нурахметова*

Формат 60 × 90/16. Ум. друк. арк. 32,0.
Тираж 1000 пр. Зам. № 1348.

Національний фармацевтичний університет
вул. Пушкінська, 53, м. Харків, 61002
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серії ДК № 3420 від 11.03.2009.

ТОВ «Золоті сторінки»
вул. Маршала Бажанова, 28, м. Харків, 61002
Тел./факс (057) 701-0-701
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 276 від 12.12.2000 р.