

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Дніпровський державний аграрно-економічний університет

Агрономічний факультет

Кафедра хімії

Г.О. Петрушина

Загальна та неорганічна хімія

курс лекцій

м. Дніпро 2022 р.

УДК 54(075.8)

П 31

Рекомендовано до друку Вченою радою Дніпровського державного аграрно-економічного університету (протокол № 4 від 23.12.2021 р.)

Рецензенти:

В. С. Проценко, доктор хімічних наук, професор (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»);

М. М. Назаренко, доктор сільськогосподарських наук, професор (Дніпровський державний аграрно-економічний університет).

С. В. Ковальов, кандидат хімічних наук, доцент (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»);

ПЗ1 Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Курс лекцій.
Дніпро: ВТК «Друкар». 260 с.

ISBN 978-617-518-414-1

Курс лекцій із загальної та неорганічної хімії призначений для студентів спеціальності 181 «Харчові технології» та містить теоретичний матеріал з таких тем: основні поняття та закони хімії, будова атома, хімічний зв'язок, хімічна кінетика і рівновага, координаційні сполуки, розчини, окисно-відновні реакції, хімія неорганічних сполук. Наведено запитання для самоконтролю, тестові завдання до кожної лекції.

ISBN 978-617-518-414-1

© Г.О. Петрушина, 2022

ВСТУП

Лекції – це невід’ємна складова навчального процесу вищої школи. Під час лекційних занять відбувається не лише передача теоретичного матеріалу, а і його систематизація та узагальнення, огляд світових сучасних тенденцій в певній темі. Крім цього, на лекційних заняттях здобувачі освіти мають можливість обговорювати матеріал лекції, наприклад у формі дискусії або діалогу з викладачем, і це є основною перевагою лекції порівняно із самостійним вивченням теми. Отже, основна задача лектора – найбільш доступно розкрити основні аспекти теми, яку вивчають, а задача здобувача освіти – не просто прослухати лекцію, а і осмислити її та зрозуміти. Безсумнівно, справжній професіонал у викладацькій майстерності також розповідає студентам цікаві факти, деякі незвичайні аспекти теми, приклади життєвих випадків тощо, це зробить лекцію унікальною, такою, що обов’язково не залишиться без уваги слухачів. Під час лекції здобувачі освіти можуть занотувати деякі її положення, проте повністю записати її неможливо через обмежений час заняття. Навчальний посібник містить теоретичний матеріал, який автор розповідає під час лекційних занять. Він буде корисним для кращого запам’ятовування цього матеріалу, особливо при підготовці до екзамену з дисципліни «Загальна та неорганічна хімія», допоможе зосередитися на її вивченні, адже тепер не потрібно шукати інформацію у різних книжках – необхідна інформація вже узагальнена в курсі лекцій.

Автор рекомендує перед початком заняття ознайомитись з матеріалом теми, який викладено у посібнику, виписати питання, що при цьому виникли, тоді можна буде їх обговорити з лектором під час лекційного заняття. Після прослуханої лекції обов’язково треба перевірити рівень отриманих знань, використовуючи тести та запитання для самоконтролю, які знаходяться в посібнику наприкінці кожної лекції. Якщо одразу важко дати відповіді на запитання і тестові завдання – не засмучуйтесь! Це означає, що для запам’ятовування необхідно трохи більше часу. У такому випадку треба знайти

відповіді у лекційному матеріалі, прочитати їх, намагаючись запам'ятати. Через декілька годин потому спробувати вже самостійно відповісти на запитання. У будь-яких питаннях звертайтеся за допомогою до викладача – він (вона) є помічником під час усього часу, що відведений на вивчення дисципліни.

Успіхів у навчанні!

Лекція 1. ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ЗАКОНИ І ПОНЯТТЯ

План лекції. Основи атомно-молекулярного вчення. Поняття: атом, молекула, проста та складна речовина, явище алотропії, кількість речовини, моль, відносна атомна (молекулярна) маса, молярна маса, молярний об'єм, відносна густина газів, хімічний еквівалент елемента, сполуки. Хімічні елементи, їх класифікація, валентність, хімічні формули, хімічні рівняння. Закон збереження маси. Закон еквівалентів. Закон сталості складу речовин. Закон об'ємних співвідношень газів. Закон Авогадро, його наслідки. Основні газові закони.

Хімія, її предмет і задачі

Хімія, як і будь-яка природнича наука, вивчає навколишній світ. Хімік має справу з речовиною, однією з форм існування матерії. Те, з чого складається фізичне тіло, називається *речовиною*. Відомо більше 10 млн речовин, і всі вони характеризуються певними властивостями. *Властивостями речовини* називають ознаки, за якими речовини відрізняються одна від одної, або схожі між собою. Одна із *задач хімії* – вивчення речовин, їх властивостей і прогнозування використання речовин в промисловості, техніці, побуті. Інша задача – створення і добування різноманітних речовин, необхідних у господарстві.

Отже, *хімія* – це природнича наука, що вивчає склад, будову, властивості речовини, її перетворення та процеси, які при цьому відбуваються.

Зміни речовини, які відбуваються в результаті руху матерії, називаються *явищами*. Явища у природі можна поділити на фізичні, хімічні, метеорологічні, геологічні і т.д. Під час *фізичних явищ* відбувається переміщення тіла у просторі, змінюється форма чи агрегатний стан речовини або утворюються нові речовини за рахунок зміни складу ядер атомів. Наприклад, перетворення води на лід і пару, кування і плавлення металу, проходження електричного струму по металевому дроту, виділення теплоти при кристалізації, формування скляних виробів різної форми тощо.

Явища, за яких одні речовини перетворюються на інші, що відрізняються від вихідних за складом і властивостями, і при цьому не відбувається зміни складу ядер атомів, називаються *хімічними явищами*. Окиснення на повітрі, горіння, ржавіння металів, добування металів із руд – все це хімічні явища, які ще називають хімічними перетвореннями, хімічними взаємодіями або *хімічними реакціями*. Основні *ознаки хімічних реакцій*: виділення тепла, світла; зміна забарвлення; утворення осаду; виділення газу; поява запаху.

У природі у ґрунті, повітрі, рослинах, організмах тварин та людини відбувається безліч хімічних перетворень. Проте вони не є «чистими». Хімічні реакції завжди супроводжуються фізичними процесами (наприклад, постріл,

вибух – хімічна реакція супроводжується фізичними явищами – звук, світло, тепло, механічна енергія; горіння – виділення тепла, світла). З іншого боку, тепло, світло, ультразвук, рентгенівське випромінювання, електричний струм тощо викликають хімічні перетворення речовин (наприклад, світло спричиняє процес фотосинтезу, утворення галогенопохідних вуглеводнів, електричний струм – електролітичне осадження металів при електролізі тощо). Отже, хімія вивчає також і явища, які супроводжують хімічні перетворення речовин.

Основні хімічні поняття

Атомно-молекулярне вчення. Ще давньогрецькі філософи Демокрит, Епікур 2500 років тому висловлювали думку, що всі тіла складаються з найдрібніших, невидимих, неподільних частинок (зерняток), які завжди знаходяться в русі – **атомів** (гр. *atomos* – неподільний). Довгі сторіччя атомістичне вчення було заборонено церквою, лише, починаючи з другої половини XVII ст. (з робіт Р. Бойля), дістало експериментальних підтверджень.

Величезний внесок у розробку основ атомно-молекулярного вчення зробив М.В. Ломоносов, але світ ознайомився з його працями в цій галузі лише на початку XX ст. Через 67 років після М.В. Ломоносова атомістичне вчення в хімії застосував Дж. Дальтон, який ввів поняття атомної маси. Роботи Ж. Гей-Люссака, А. Авогадро, Ж. Пруста, К. Бертолле, С. Канніццаро поглибили це вчення.

Атомно-молекулярне вчення в хімії остаточно укріпилося лише в середині XIX ст. На Міжнародному з'їзді хіміків у м. Карлсруе в 1860 р. було прийнято означення понять «атом» і «молекула».

Основні положення атомно-молекулярного вчення, які найбільш відповідають сучасним уявленням, такі:

1) речовина складається з молекул, атомів або інших частинок – структурних елементів, тобто речовина має *дискретну* (перервну, не суцільну) будову;

2) молекули, атоми, іони (частинки речовини) перебувають у безперервному безладному русі. Тепловий стан тіл є результатом руху їх частинок. При підвищенні температури швидкість руху підвищується, тіло нагрівається, розширюється;

3) між складовими частинками речовини є проміжки, які можуть збільшуватися або зменшуватися (у газах відстані між частинками максимальні, у твердому стані – мінімальні);

4) між складовими частинками речовини діють сили взаємного притягання та відштовхування;

5) молекули складаються з **атомів**, які є найменшими, хімічно неподільними частинками. Під час хімічної реакції атоми зберігаються,

відбувається лише їх перегрупування, що призводить до утворення нових речовин;

б) під час фізичних перетворень молекули зберігаються, під час хімічних – руйнуються з утворенням нових молекул, нових речовин з новими властивостями;

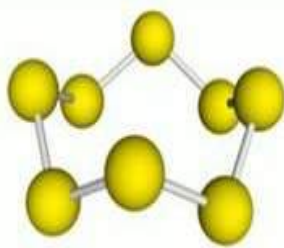
7) різні атоми можуть сполучатися в різні молекули, що зумовлює різноманітність речовин;

8) внаслідок сполучення атомів можуть виникати речовини молекулярної будови (утворені молекулами) і такі, що не мають молекулярної будови (утворені атомами або іонами).

Основними поняттями атомно-молекулярного вчення є «атом», «молекула», «хімічний елемент», «прості і складні речовини» та інше:



Речовина сірка



Молекула S₈



Атом Сульфуру S

Центральним поняттям хімії є хімічний елемент. У 1871 р. Д.І. Менделєєв дав визначення хімії, як вченню «*про елементи та їх сполуки*».

Хімічний елемент – це вид атомів з однаковим зарядом ядра, які характеризуються певною сукупністю властивостей. Під час хімічних реакцій хімічні елементи зберігаються і переходять від одних речовин до інших. Нові речовини, що утворюються, складаються з тих самих елементів, що й вихідні. Прості і складні речовини – це форми існування хімічних елементів. На сьогодні відомо 118 хімічних елементів.

Основними **кількісними характеристиками елемента** є: 1) заряд ядра його атома, що збігається з порядковим номером (Z) елемента в періодичній системі (немає різних елементів, які б мали однаковий порядковий номер, тобто заряд ядра); 2) відносна атомна маса (її значення наведені для кожного елемента в періодичній системі); 3) ізотопний склад (природні і штучні ізотопи); 4) ступінь окиснення хімічного елемента у сполуках (CO ; CO_2 ; CH_4).

Кожний хімічний елемент має свою міжнародну і вітчизняну назви та символ. **Хімічні символи** елементів утворюються від першої або від першої і другої (чи якоїсь іншої) букви латинської назви елемента. Наприклад: *Hydrogenium*– H (Гідроген), *Helium*– He (Гелій), *Hafnium*– Hf (Гафній), *Natrium*– Na (Натрій) тощо. Хімічні символи – це хімічний алфавіт, який

використовують для позначення хімічних елементів у формулах і хімічних рівняннях.

На міжнародному рівні правила хімічної номенклатури (у тому числі номенклатури хімічних елементів) створюються, періодично оновлюються і контролюються номенклатурною комісією IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – Міжнародна спілка з чистої і практичної хімії). В Україні цими питаннями опікується Українська національна комісія з хімічної термінології і номенклатури (УНКоХіТерН). Українські назви елементів треба розглядати як **власні назви і писати з великої літери**, тоді як назви простих речовин, традиційні, технічні і систематичні назви хімічних сполук, як і раніше – з малої. Наприклад, елемент *P* – Фосфор (але проста речовина – білий чи червоний фосфор), елемент *S* – Сульфур (але проста речовина – сірка), елемент *H* – Гідроген (але проста речовина – водень) і т.д.

За походженням хімічні елементи поділяють на **природні**, що існують у природі у складі простих і складних речовин, і **штучні**, що утворені під час перебігу ядерних реакцій. До природних елементів належать елементи з порядковими номерами в періодичній системі від 1 до 94. Всі елементи з $Z > 94$, так звані *позауранові* – штучні.

За стабільністю елементи поділяють на **стійкі** (стабільні), що мають природні стабільні ізотопи, і **радіоактивні** (нестабільні), що не мають стабільних природних ізотопів, до них належать елементи з порядковими номерами 43 (Технецій), 61 (Прометій) та всі елементи з $Z > 83$ (починаючи з Полонію).

За розповсюдженням у природі хімічні елементи поділяють на **поширені** (Оксиген, Силіцій, Алюміній, Ферум, Кальцій, Натрій, Калій, Магній та інші) та **розсіяні** або **рідкі**, які містяться в мінералах як домішки. До останньої групи належать близько 40 елементів, наприклад, елементи підгрупи Скандію, Літій, Рубідій, Цезій, Цирконій, Берилій та інші.

За хімічними властивостями розрізняють елементи з **металічними** та **неметалічними** властивостями, а також **родини**: лужних металів (*Li; Na; K; Rb; Cs; Fr*), лужноземельних металів (*Ca; Sr; Ba; Ra*), актиноїдів (від *Th* до *Lr* включно), заліза (*Fe; Co; Ni*), платини (*Ru; Rh; Pd; Os; Ir; Pt*), халькогенів (*O; S; Se; Te*), галогенів (*F; Cl; Br; I; At*), благородних (інертних) газів (*He; Ne; Ar; Kr; Xe; Rn*) та інші. За будовою електронних оболонок атомів хімічні елементи поділяють на *s*-; *p*; *d*- та *f*-елементи.

Носієм властивостей хімічного елемента є атом. **Атом** – це найменша хімічно неподільна електронейтральна частинка хімічного елемента, що зберігає його типові властивості. Атом складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів (електронної оболонки). Від будови

атома залежать його властивості. Атом характеризується певною масою, розмірами, складом, зарядом ядра, будовою електронної оболонки та іншими властивостями. Маса атомів дуже малі $\sim 10^{-27} - 10^{-25}$ кг. Радіуси атомів становлять близько 10^{-10} м. Атом – це система, що складається з елементарних частинок: протонів, нейтронів, електронів. Протони і нейтрони знаходяться в ядрі, радіус якого становить $10^{-14} - 10^{-15}$ м. Електрони утворюють електронну оболонку, розміри якої визначають розміри атома. Позитивний заряд ядра, який відповідає числу протонів, дорівнює негативному заряду електронної оболонки, що визначається числом електронів. Тому атом електронейтральний.

Атоми – хімічно неподільні частинки. Вони зберігаються під час хімічних реакцій – не зникають і не утворюються знову. Руйнування атомів відбувається в процесі ядерних реакцій. Під час хімічних реакцій може змінюватися лише будова електронної оболонки атома – утворюватися іони, змінюватися ступені окиснення атомів. Кількісними характеристиками атома є **заряд ядра** та **відносна атомна маса**. Ці величини вказані в періодичній системі елементів.

Атоми, що мають однаковий заряд ядра, належать певному хімічному елементу. Вони виявляють однакові хімічні властивості. Разом з тим атоми одного й того ж хімічного елемента можуть мати різні маси внаслідок явища **ізомонії**. Тому в періодичній системі вказані середні атомні маси елементів з урахуванням їх поширення в природі.

Атоми входять до складу молекул простих і складних речовин. Існують також речовини атомної будови (благородні гази, алмаз, кремній). Під час хімічних реакцій відбувається перегрупування атомів і утворення нових молекул, нових речовин.

Молекула (лат. *moles* – маса) – це здатна до самостійного існування найменша частинка речовини, що зберігає хімічні властивості цієї речовини. Не можна сказати, що молекула зберігає всі властивості речовини. Багато фізичних властивостей (колір, агрегатний стан, запах, густина, температура кипіння та плавлення, електропровідність тощо) притаманні сукупності молекул даної речовини.

Кожна окрема молекула має хімічні властивості речовини та власні фізичні властивості (дипольний та магнітний моменти, здатність до поляризації, магнітна сприйнятливність тощо). Розміри молекули становлять $10^{-10} - 10^{-7}$ м. Маса молекул коливається в межах $10^{-27} - 10^{-21}$ кг.

Молекула має певний склад, певну будову. Вона складається з атомів, які з'єднані між собою хімічними зв'язками в певній послідовності та певним чином розташовані у просторі. Число атомів у молекулі може бути: один (інертні гази – одноатомні молекули), два (прості і складні речовини: H_2 ; O_2 ; CO ; HCl тощо),

декілька (H_2SO_4 ; C_6H_5OH ; $C_{12}H_{22}O_{11}$), кілька тисяч (вітаміни, гормони, білки, полісахариди, синтетичні полімери).

Склад молекули – важлива характеристика молекули і речовини. Його описують **хімічною формулою**, в якій за допомогою хімічних символів елементів та чисельних індексів вказують якісний і кількісний склад молекул.

Усі молекули однієї речовини мають однаковий склад, розміри, масу, властивості. Молекули різних речовин різняться за складом, розмірами, масою, властивостями. Під час фізичних явищ молекули зберігаються, при переході від одного агрегатного стану речовини до іншого змінюється лише відстань між молекулами. Під час хімічних реакцій молекули руйнуються, розкладаються на атоми (групи атомів), які поєднуються в нові комбінації, утворюючи нові речовини. Кількісною характеристикою молекули є **відносна молекулярна маса**.

Якщо молекула речовини складається з атомів одного й того ж елемента, то така речовина має назву **простої**. Проста речовина – форма існування хімічного елемента у вільному стані. Так, кисень O_2 , азот N_2 , сірка S_8 , фосфор P_4 , залізо Fe – це прості речовини. Простих речовин значно більше, ніж хімічних елементів (понад 500). Це тому, що деякі елементи можуть існувати у вигляді двох або кількох простих речовин, відмінних за своїми властивостями, які носять назву **алотропні форми, модифікації** або **видозміни**. А саме явище називається **алотропією**. Відмінність властивостей алотропних модифікацій зумовлена різним числом атомів у молекулі (наприклад, кисень O_2 і озон O_3 є алотропними модифікаціями елемента Оксигену O) або різною структурою кристалічної ґратки (наприклад, алмаз, графіт, карбін, фулерен є алотропними модифікаціями елемента Карбону C).

Складними (або хімічними сполуками) називають речовини, що складаються з атомів різних елементів – це форма існування елементів у зв'язаному стані. Складні речовини можуть мати молекулярну будову (HF ; CO_2 ; H_2O ; CH_4 ; C_6H_6 тощо), а можуть і не мати молекулярної будови (іонна, металічна або атомарна: $NaCl$; K_2O ; $RbOH$ – іонна будова, карбіди металів – металічна, SiO_2 – атомарна). Складних речовин дуже багато – більше 10 млн.

Атоми і молекули мають дуже малі маси. В хімії використовують не абсолютні значення мас атомів і молекул, а відносні атомні та молекулярні маси. Вперше (у 1803 р.) Дж. Дальтон запропонував за одиницю атомної маси взяти масу атома найлегшого елемента – Гідрогену. У 1860 р. Ж. Стас запропонував прийняти атомну масу Оксигену за 16, тоді атомна маса Гідрогену дорівнювала 1,008. «Киснева шкала» атомних мас набула загального визначення, і всі атомні маси елементів визначалися за цією шкалою.

У 1960 р. на Міжнародному з'їзді фізиків, а в 1961 р. на Міжнародному з'їзді хіміків була прийнята сучасна позасистемна одиниця вимірювання атомних та молекулярних мас – **атомна одиниця маси (а.о.м.)**, яка є 1/12 частини маси атома ізотопу Карбону ^{12}C . Маса атома ізотопу Карбону ^{12}C дорівнює

$$1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}. \text{ Отже, } a.o.m. = \frac{1,993 \cdot 10^{-26}}{12} = 1,667 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Ця величина – фундаментальна фізична стала.

Відносна атомна маса хімічного елемента – це фізична величина, що визначається відношенням середньої маси атомів природного ізотопічного складу елемента до 1/12 маси атома ізотопу Карбону ^{12}C , тобто до а.о.м. Позначається вона символом A_r , де індекс r – перша буква англійського слова *relative* – відносний. Записи $A_r(\text{H})$, $A_r(\text{O})$, $A_r(\text{Mg})$ – означають: відносна атомна маса Гідрогену, відносна атомна маса Оксигену, відносна атомна маса Магнію.

$$\text{Отже, } A_r = \frac{m_{\text{сер.атома}}}{\frac{1}{12}m(^{12}\text{C})} = \frac{m_{\text{сер.атома}}}{a.o.m.} = \frac{m_{\text{сер.атома}}}{1,667 \cdot 10^{-27}}.$$

Середні маси елементів ($m_{\text{сер.атома}}$) обчислюють з урахуванням масових часток їх ізотопів у природі (природний ізотопічний склад елемента). Відносна атомна маса – одна з основних характеристик елемента. Сучасні значення відносних атомних мас наведені в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва.

Відносна молекулярна маса (M_r) – це фізична величина, що визначається відношенням середньої маси молекул природного ізотопічного складу речовини до 1/12 маси атома ізотопу Карбону ^{12}C , тобто до а.о.м. Отже,

$$M_r = \frac{m_{\text{сер.молекули}}}{\frac{1}{12}m(^{12}\text{C})} = \frac{m_{\text{сер.молекули}}}{a.o.m.} = \frac{m_{\text{сер.молекули}}}{1,667 \cdot 10^{-27}}.$$

Відносна молекулярна маса, як і відносна атомна маса, є безрозмірною величиною, позасистемна одиниця її вимірювання – а.о.м.

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

$$M_r(B_b C_c D_d) = b \cdot A_r(B) + c \cdot A_r(C) + d \cdot A_r(D),$$

де $B_b C_c D_d$ – формула речовини; A_r – відносна атомна маса елемента; b, c, d – кількість атомів відповідних елементів. Наприклад:

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

Відносна молекулярна маса показує у скільки разів маса молекули речовини більша за атомну одиницю маси. Це одна з основних характеристик речовини.

Кількість речовини – це фізична величина, що визначається числом структурних елементів (молекул, атомів, іонів, іонних асоціатів тощо) речовини. Вона позначається літерою n . Одиницею її вимірювання є **моль** – одна із семи основних одиниць СІ.

Моль – це кількість речовини, що містить стільки структурних елементів (молекул, атомів, електронів, іонів чи інших), скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу Карбону ^{12}C . Знаючи масу одного атома Карбону ^{12}C ($1,993 \cdot 10^{-26}$ кг), можна визначити число атомів N_A в 0,012 кг Карбону:

$$N_A = \frac{0,012}{1,993 \cdot 10^{-26}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}.$$

Це число (N_A) називається **сталою Авогадро**. Це фундаментальна фізична стала. Отже, **моль** будь-якої речовини – це така її кількість, що містить $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (атомів, йонів тощо).

Стала Авогадро зв'язана з атомною одиницею маси: добуток їх чисельних значень дорівнює одиниці: $1,667 \cdot 10^{-24}(\text{г}) \cdot 6,02 \cdot 10^{23}(\text{1/моль}) = 1(\text{г/моль})$. Завдяки цьому чисельні значення відносних молекулярних та молярних мас збігаються. Маса одного моля даної речовини має назву **молярної маси**. Молярну масу вимірюють у грамах або кілограмах на моль (г/моль , кг/моль).

Отже, **молярна маса** – це фізична величина, що визначається відношенням маси речовини до кількості речовини, яка їй відповідає:

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

де M – молярна маса, г/моль ; m – маса, г ; n – кількість речовини, моль .

Молярна маса – кількісна характеристика речовини певного складу незалежно від агрегатного стану (рідкого, твердого чи газоподібного) та умов існування (тиску, температури) вона є сталою величиною. Так,

$$M(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = M(\text{H}_2\text{O}_{(р)}) = M(\text{H}_2\text{O}_{(т)}) = 18 \text{ г/моль}.$$

Молярний об'єм – це фізична величина, що визначається відношенням об'єму речовини до відповідної кількості речовини, тобто це об'єм одного моля речовини. Він визначається V_m і вимірюється в л/моль або $\text{м}^3/\text{кмоль}$:

$$V_m = \frac{V}{n},$$

де V – об'єм речовини, л ; n – відповідна кількість речовини, моль .

Молярний об'єм речовини на відміну від молярної маси не є сталою величиною для цієї речовини, він залежить від її агрегатного стану та умов (тиску і температури). У хімії найчастіше використовують молярний об'єм газу

за нормальних умов (нормальні умови: тиск $P_n = 101,325 \text{ кПа}$ та температура $T_n = 273 \text{ К}$), який є сталою величиною для всіх газів і дорівнює: $V_m(\text{н.у.}) = 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}$.

Отже, кількість речовини пов'язана з різними фізичними величинами:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_m},$$

де m – маса речовини; M – молярна маса речовини; N – кількість частинок (молекул, атомів тощо) у даній кількості речовини; N_A – стала Авогадро; V – об'єм речовини; V_m – молярний об'єм речовини.

Основні стехіометричні закони хімії

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

Закон збереження маси. Один із фундаментальних і загальних законів природи – закон збереження маси встановив М.В. Ломоносов. У 1748 р. він сформулював, а в 1756 р., вивчаючи хімічні перетворення металів при нагріванні, експериментально його підтвердив.

Загальна маса речовин, що вступили в хімічну реакцію, дорівнює загальній масі речовин, що утворилися внаслідок реакції.

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

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

Оскільки праці М.В. Ломоносова з цих питань були опубліковані лише на початку ХХ ст., то автором закону вважають французького вченого А. Лавуазьє, який сформулював його в 1789 р. Він також одержав експериментальні докази закону, вивчаючи багато реакцій окиснення металів.

Закон збереження маси можна пояснити з погляду атомно-молекулярного вчення так: під час хімічної реакції атоми не зникають і не виникають із нічого, число атомів та маса кожного атома не змінюється, тому і загальна маса речовин не змінюється.

На початку ХХ ст. А. Ейнштейн запропонував **принцип еквівалентності маси і енергії**, згідно з яким зміна маси речовини відповідає певній кількості енергії: $E = \Delta m \cdot c^2$, де E – енергія; Δm – зміна маси (*дефект маси*); c – швидкість світла у вакуумі.

Оскільки швидкість світла – велика величина ($c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$), то незначні зміни маси повинні зумовлювати велике виділення енергії. Так, зміни маси в 1 г еквівалентна енергія в $9 \cdot 10^{10} \text{ кДж}$. І навпаки, відносно невеликі енергетичні

ефекти хімічних реакцій $[(1-5) \cdot 10^2 \text{ кДж/моль}]$ не можуть привести до помітної зміни мас речовин, що реагують ($\Delta m = (1-6) \cdot 10^{-6} \text{ г}$). Саме тому багаторазові перевірки закону збереження маси речовин під час хімічних реакцій завжди підтверджували його правильність. Закон збереження маси речовин дає матеріальну основу для складання рівнянь хімічних реакцій. Він є основою для кількісних розрахунків за хімічними рівняннями.

Закон еквівалентів. Перші кількісні дослідження хімічних перетворень показали, що речовини реагують між собою тільки в певних масових співвідношеннях. Для характеристики масових кількостей речовин, що сполучаються одна з одною без залишку, введено поняття *еквівалент*.

Хімічним еквівалентом елемента називається така його масова кількість, яка сполучається з 1,008 масової частини Гідрогену чи 8 масовими частинами Оксигену або заміщує ті самі кількості Гідрогену та Оксигену в їх сполуках.

Хімічний еквівалент – це безрозмірна величина. Його можна визначити із даних про склад сполуки або обчислити, знаючи атомну або молекулярну масу. Так, еквівалент простої речовини обчислюють за формулою:

$$E = \frac{A_r}{w},$$

де A_r – відносна атомна маса елемента; w – валентність цього елемента.

Еквівалент елемента в складній сполуці та еквівалент складної сполуки $A_n B_m$ обчислюють за формулою:

$$E = \frac{M_r}{n \cdot w},$$

де M_r – відносна молекулярна маса речовини; n – кількість атомів певного елемента (A) у сполуці; w – валентність цього елемента.

Еквівалент складної сполуки дорівнює сумі еквівалентів її складових частин. Отже, еквівалент – величина змінна і залежить від хімічної природи сполуки, зокрема від валентності елемента в ній. Наприклад, в оксиді MnO еквівалент Мангану дорівнює 27,47; у Mn_2O_3 – 18,31, а в MnO_2 – 13,73.

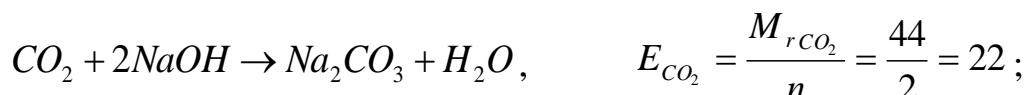
Закон еквівалентів був експериментально встановлений німецьким ученим В. Ріхтером у 1797 р., а остаточно сформульований Дж. Дальтоном у 1803 р.: *хімічні елементи і речовини реагують між собою в масових кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам:*

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

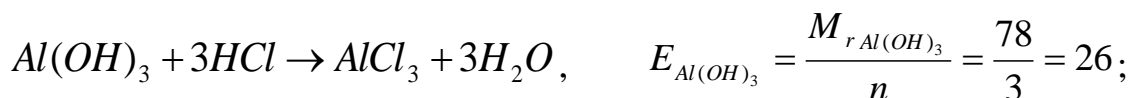
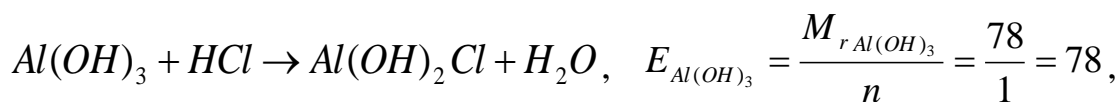
За законом еквівалентів, співвідношення елементів у складних сполуках повинно мати певну величину і не залежати від зовнішніх умов.

На практиці еквіваленти складних речовин (оксидів, гідроксидів, кислот, солей) визначаються:

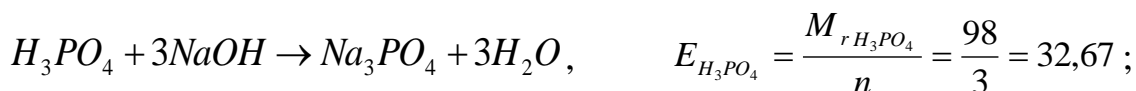
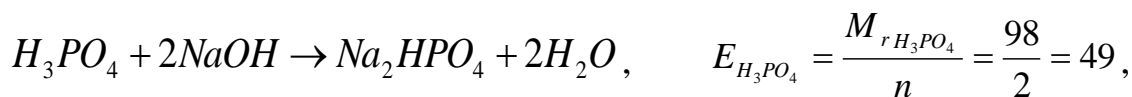
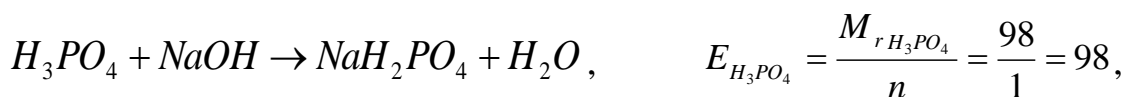
1) еквівалент оксидів дорівнює частці від ділення молекулярної маси оксиду на число еквівалентів речовини, що вступила з ним у реакцію, наприклад:



2) еквівалент основи (гідроксиду) дорівнює його молекулярній масі, поділеній на число гідроксогруп (тобто кислотність основи), заміщених кислотними залишками в даній реакції, наприклад:



3) еквівалент кислоти дорівнює її молярній масі, поділеній на число йонів Гідрогену, заміщених металом у даній реакції, наприклад:



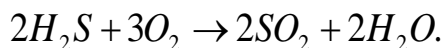
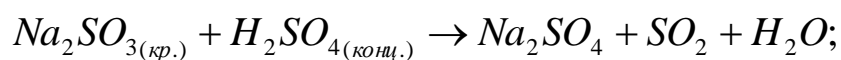
4) еквівалент солі дорівнює молекулярній масі солі, поділеній на добуток валентності металу на число його атомів, наприклад:

$$E_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{M_{rAl_2(SO_4)_3}}{w \cdot n} = \frac{342}{3 \cdot 2} = \frac{342}{6} = 50,7.$$

Еквівалент складної речовини дорівнює сумі еквівалентів її складових частин, наприклад, $E_{Na_2O} = E_{Na} + E_O = 23 + 8 = 31$.

Експериментально еквіваленти можна визначати різними методами.

1. **Метод прямого визначення.** Знаходять масову кількість елемента, що сполучається з 1,008 масовою частиною Гідрогену чи з 8 масовими частинами



Але в дійсності існує лише один сульфур(IV) оксид, в якому масові частки Сульфуру і Оксигену завжди становлять по 50 %. Отже, в молекулі сульфур(IV) оксиду завжди на один атом Сульфуру припадає два атоми Оксигену, що відповідає формулі SO_2 .

У природі існує два типи сполук: із сталим і змінним складом. Сполуки, які мають сталий склад і цілочислове атомне співвідношення компонентів, називаються **дальтонідами**. Для сполук сталого складу характерний ковалентний зв'язок між атомами, у тому чи іншому агрегатному стані вони мають молекулярну структуру. До сполук сталого складу належать речовини, що за звичайних умов перебувають у газуватому (CO_2 ; NO ; HCl ; SO_2 ; NH_3) або рідкому (H_2O ; C_2H_5OH ; C_6H_6 ; H_2SO_4) станах, чи можуть бути легко переведені в них. До дальтонідів належать також кристалічні речовини з молекулярною структурою (I_2 ; C_6H_5OH ; P_2O_5 ; $C_6H_{12}O_6$ тощо).

Сполуки, що мають змінний склад, і стехіометричні співвідношення компонентів яких не відповідає цілим числам, називаються **бертолідами**. Сполуки змінного складу не мають молекулярної структури. До них належать більшість твердих речовин і, зокрема, переважна більшість кристалічних сполук перехідних металів. Так, сполуками змінного складу є оксиди, гідриди, сульфіди, нітриди, карбіди та інші бінарні сполуки *d*- і *f*-елементів.

Прикладом сполуки змінного складу може бути титан(II) оксид формального складу TiO . Особливістю титан (II) оксиду як сполуки змінного складу є те, що залежно від умов добування в ньому можливі як нестача атомів Титану, так і нестача атомів Оксигену, тобто порушення стехіометричного співвідношення (1:1) відбувається відносно обох атомів. У цілому склад титан(II) оксиду відповідає формулі $TiO_{0,58-1,33}$. До сполук змінного складу належать також оксиди інших перехідних металів ($Fe_{0,89-0,95}O$; $Mn_{0,94-0,99}O$; тощо), гідриди ($TiH_{0,88-1,00}$; $NbH_{0,57-0,99}$), карбіди ($VC_{0,66-0,88}$), нітриди ($TaN_{0,6-0,9}$). Аналогічні сполуки *s*- і *p*-елементів, як правило, мають сталий склад (P_2O_3 ; NO_2 ; H_2S ; CS_2).

Отже, склад хімічних сполук залежно від типу хімічного зв'язку, агрегатного стану речовини та умов її добування може бути як сталим, так і змінним. Тому **закон сталості складу** формулюють так: для хімічних сполук

молекулярної структури (дальтонідів) незалежно від умов добування їх склад залишається сталим. Склад хімічних сполук, що не мають молекулярної структури, може змінюватися в певних межах (ділянка гомогенності) залежно від умов добування.

Газові закони. Французький учений Ж.Л. Гей-Люссак, вивчаючи реакції між газоподібними речовинами, в 1808 р. сформулював **закон об'ємних співвідношень** (хімічний закон Гей-Люссака): **об'єми газів, що вступили в реакцію та утворилися внаслідок неї, за однакових умов (температура, тиск) відносяться між собою як прості цілі числа.**

Якщо рівняння між газами зобразити схемою: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, то в символічній формі закон об'ємних співвідношень можна записати таким чином:

$$V(A):V(B):V(C):(D) = a:b:c:d.$$

Наприклад, у реакції горіння етану в кисні: $2C_2H_{6(g)} + 7O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 6H_2O_{(g)}$, співвідношення об'ємів газів таке: $V(C_2H_6):V(O_2):V(CO_2):V(H_2O) = 2:7:4:6$. Закон використовують для розрахунків об'ємів газів за хімічними рівняннями.

Закон Авогадро. Закон Гей-Люссака дав змогу італійському вченому А. Авогадро припустити, що молекули простих газів (кисню, азоту, хлору, фтору) складаються з двох однакових атомів. Вивчення властивостей газів дало змогу Авогадро висунути гіпотезу (1811 р.), яка згодом завдяки працям С. Канніццаро була підтверджена дослідними даними і набула статусу закону: **в однакових об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакове число молекул.** У символічній формі це можна записати таким чином: $N = const.$, якщо $P, V, T = const.$

На основі закону Авогадро в 1870 р. С. Канніццаро запропонував метод визначення молекулярних мас. Крім того, закон Авогадро дав змогу встановити склад молекул простих газів, деяких складних речовин, обґрунтувати поняття про молекулу. Закону Авогадро не підлягають гази за умов високого тиску та низьких температур і речовини в рідкому та твердому станах.

Наслідки закону Авогадро:

1. **За нормальних умов 1 моль будь-якого газу займає об'єм, що дорівнює 22,4 л.** Цей об'єм називають **молярним об'ємом газів за нормальних умов.** Нормальними умовами (**н.у.**) вважаються тиск 101325 Па і температура 273,15 К.

2. **Відношення мас однакових об'ємів різних газів** (або відношення густин різних газів) **за однакових умов дорівнює співвідношенню їх відносних молекулярних (або молярних) мас:**

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{r1}}{M_{r2}} = \frac{M_1}{M_2},$$

де ρ_1 та ρ_2 – густини; m_1 та m_2 – маси певних (однакових) об'ємів; M_{r1} та M_{r2} – відносні молекулярні маси; M_1 та M_2 – молярні маси відповідно першого та другого газів.

Відношення маси певного об'єму газу до маси такого самого об'єму іншого газу (взятих за однакових умов) називається **відносною густиною першого газу за другим** (позначається літерою D):

$$D = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{r1}}{M_{r2}} = \frac{M_1}{M_2},$$

звідки $M_1 = D \cdot M_2$.

Звичайно густину газу визначають відносно водню, повітря, кисню.

Відносна густина за воднем $D_{H_2} = \frac{M_{(газу)}}{2}$, оскільки $M_{H_2} = 2 \text{ г/моль}$;

за киснем $D_{O_2} = \frac{M_{(газу)}}{32}$, оскільки $M_{O_2} = 32 \text{ г/моль}$;

за повітрям $D_{пов.} = \frac{M_{(газу)}}{29}$, оскільки $M_{пов.} = 29 \text{ г/моль}$.

Якщо експериментально встановити відносну густину якогось невідомого газу, то можна обчислити його молекулярну масу:

$$M_{(газу)} = 2D_{H_2} = 32D_{O_2} = 29D_{пов.}$$

Для розв'язування розрахункових хімічних задач, пов'язаних з газоподібними речовинами, часто доводиться використовувати фізичні газові закони.

1. **Закон Бойля-Маріотта:** за сталої температури об'єм даної кількості газу обернено пропорційний тиску, під яким він перебуває

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_1}{V_2} \text{ або } P \cdot V = const.$$

2. **Закон Гей-Люссака:** за сталого тиску зміна об'єму у газі прямо пропорційна температурі

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ або } \frac{V}{T} = const.$$

3. **Об'єднаний газовий закон Бойля-Маріотта і Гей-Люссака**

$$\frac{P \cdot V}{T} = const.$$

Ця формула звичайно застосовується для обчислення об'єму газу за даних умов, якщо відомий його об'єм за інших умов. Якщо здійснюється перехід від нормальних умов (або до нормальних умов), то цю формулу можна записати так:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_n \cdot V_n}{T_n},$$

де P, V, T – тиск, об'єм, температура газу за даних умов; P_n і T_n – тиск і температура за нормальних умов ($P_n = 101325 \text{ Па}$, $T_n = 273,15 \text{ К}$); V_n – об'єм газу за нормальних умов. Для одного моля газу величина $\frac{P_n \cdot V_n}{T_n}$ є сталою і має назву **універсальної газової сталої R** :

$$\frac{P_n \cdot V_n}{T_n} = \frac{101325 \text{ Па} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{моль}}{273 \text{ К}} = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = R.$$

4. Якщо відома маса або кількість речовини газу, а потрібно обчислити його об'єм (або навпаки), то використовують **рівняння Менделєєва-Клапейрона**:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T, \text{ або } P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T,$$

де n – кількість речовини газу; m – маса газу; M – молярна маса газу.

Запитання для самоконтролю

1. Що таке речовина? Властивості речовини. Що таке явище? Дати визначення явищам «фізичним» і «хімічним». У чому полягають ознаки хімічних реакцій?

2. Дати визначення поняттю «атом». Назвіть основні положення атомно-молекулярного вчення. Дати визначення поняттям «молекула» та «хімічний елемент». Як класифікують хімічні елементи? Наведіть кількісні характеристики елемента.

3. Що таке «хімічні символи»? Перелічіть правила хімічної номенклатури. Що таке прості і складні речовини? Дати визначення явищу алотропії.

4. Поясніть класифікації хімічних елементів за походженням, стабільністю, поширенням у природі, хімічними властивостями, будовою електронних оболонок.

5. Дайте визначення поняттям «атомна одиниця маси» та «відносна атомна маса». Дати визначення поняттю «відносна молекулярна маса». Як її визначають? Що таке «молярна маса». Як її розраховують? Дати визначення поняттям «хімічна формула» та «хімічне рівняння».

6. Дайте визначення поняттям «кількість речовини» та «моль». Стала Авогадро. Дати визначення поняттю «молярний об'єм»

7. Що таке стехіометрія? Сформулюйте та поясніть закон збереження маси.

8. Що таке «хімічний еквівалент»? Як його визначають? Закон еквівалентів.

9. Сформулюйте закон сталості складу. Що таке «дальтоніди» і «бертоліди»?

10. Сформулюйте закон об'ємних співвідношень Гей-Люссака. Закон Авогадро. У чому полягають наслідки закону Авогадро?

11. Сформулюйте газові закони Бойля-Маріотта і Гей-Люссака. Наведіть рівняння Менделєєва-Клапейрона. Що таке «універсальна газова стала»?

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С.12–30.

2. Чигвінцева О.П. (2015). Збірник задач та вправ з хімії. Частина І. Загальна і неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «ФОП Середняк Т.К.». С 4–13.

3. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонерганічна хімія: навчальний посібник. Дніпропетровськ: Пороги. С. 9–16.

4. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. 4–15.

5. Ахметов Н.С. (2001). Загальна та неорганічна хімія. М.: Вища школа. С. 6–15.

6. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П. (2002). Загальна хімія. Дніпропетровськ: Наука і освіта. С. 11–14.

7. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та біонерганічна хімія. Вінниця: Нова книга. С. 6–15.

8. Черкасова Н.Г. (2014). Хімія. Практикум. Навчальний посібник. Дніпропетровськ: ІМА-прес. С. 3–18.

9. Яворський В.Т. (2010). Основи теоретичної хімії. Львів: Видавництво Львівської політехніки. С. 11–30.

10. Хомченко Г.П. (2000). Посібник з хімії для вступників до вузів. К.: А.С.К.. С. 9–46.

Тестові завдання

1. Найменша, хімічно неподільна частинка речовини це...

- а) молекула;
- б) атом;
- в) іон;
- г) аніон.

2. Атомна одиниця маси (а.о.м.) – це:

- а) $1/12$ частини маси атома *C*;
- б) $1/6$ частини маси атома *C*;
- в) $1/8$ частини маси атома *O*;
- г) $1/12$ частини маси атома *H*.

3. Виберіть найбільш точне визначення хімії як науки:

- а) хімія – наука, яка вивчає екологічний стан навколишнього середовища та способи усунення забруднень;
- б) хімія – наука про оточуючий людину матеріальний світ;
- в) хімія – наука, яка вивчає склад, будову, властивості речовин та їхні перетворення;
- г) хімія – наука, що вивчає природні явища та використання природних ресурсів.

4. Маса одного моля даної речовини – це...

- а) відносна молекулярна маса;
- б) молярна маса;
- в) відносна атомна маса;
- г) молярний об'єм.

5. Рівняння розрахунку молярної маси:

- а) $M = m/n$;
- б) $M = m \cdot n$;
- в) $M = n/m$;
- г) $m = M \cdot n$.

6. Вираз «Загальна маса речовин, які вступили в хімічну реакцію, дорівнює загальній масі речовин, що утворилися внаслідок реакції», називається...

- а) закон еквівалентів;
- б) закон сталості складу;
- в) закон Гей-Люссака;
- г) закон збереження маси.

7. Скільки моль речовини міститься в 40 г *NaOH*?

- а) 1;
- б) 0,1;
- в) 4;
- г) 0,4.

8. Атом – це...

- а) найменша, хімічно неподільна частинка речовини;
- б) найменша частинка речовини;
- в) найменша, хімічно подільна частинка речовини;
- г) найбільша частинка речовини.

9. Хімічний елемент – це...

- а) позитивно заряджена частинка речовини; в) частинка, що складається з протонів і нейтронів;
б) сукупність атомів одного виду, що мають однаковий заряд ядра; г) негативно заряджена частинка речовини.

10. Число $6,02 \cdot 10^{-23}$ називається...

- а) сталою Фарадея; в) газовою сталою;
б) молярний об'єм; г) сталою Авогадро.

11. Вкажіть рівняння розрахунку маси:

- а) $m = M/n$; в) $m = n/M$;
б) $M = m \cdot n$; г) $m = M \cdot n$.

12. Вираз «Хімічні елементи і речовини реагують між собою в масових кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам», називається...

- а) закон еквівалентів; в) закон Гей-Люссака;
б) закон сталості складу; г) закон збереження маси.

13. Яка маса 0,2 моль H_2SO_4 ?

- а) 0,196 кг; в) 19,6 г;
б) 1,96 г; г) 1,96 кг.

14. Здатна до самостійного існування найменша частинка речовини, що зберігає хімічні властивості цієї речовини, це...

- а) молекула; в) всі частинки речовини;
б) атом; г) жоден з переліченого.

15. Проста речовина – це речовина, що...

- а) має іонну будову; в) складається з атомів різних видів;
б) має атомарну будову; г) складається з атомів одного виду.

16. Стала Авогадро має значення:

- а) $2,06 \cdot 10^{32}$; в) $6,02 \cdot 10^{23}$;
б) $3,02 \cdot 10^{26}$; г) $2,03 \cdot 10^6$.

17. За якою формулою розраховують об'єм газів при нормальних умовах?

- а) $V_m = V \cdot n$; в) $V = n/V_m$;
б) $V = V_m \cdot n$; г) $V = V_m/n$.

Лекція 2. БУДОВА АТОМА

План лекції. Ядерна модель будови атома Резерфорда. Закон Мозлі. Постулати Бора. Корпускулярно-хвильова природа електрона, рівняння Де Бройля, принцип Гейзенберга. Квантові числа. Енергетичні рівні, підрівні, орбіталі. Принцип Паулі. Послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів та підрівнів у багатоелектронних атомах. Правило Гунда, правило Клечковського. Атомне ядро. Нуклонний склад ядра. Дефект маси. Ізотопи.

Історія відкриття

Думка про існування елементарного електричного заряду виникла у XVIII ст. У працях Б. Франкліна, В. Вебера, О. Моссоті, Г. Деві та багатьох інших дослідників можна знайти прямі вказівки на можливість існування «електричного атома». Важливим аргументом на користь такого припущення стали відкриті в 30-х роках XIX ст. М. Фарадеєм кількісні закони електролізу, аналіз яких привів у 1881 р. німецького вченого Г. Гельмгольца до ідеї елементарного електричного заряду. У тому ж році англійський фізик Дж. Стоні висловив аналогічні ідеї. Пізніше, в 1891 р. Стоні запропонував термін «електрон». У 1897 р. електронна гіпотеза дістала експериментальне підтвердження в дослідах Е. Віхерта та Дж. Томсона.

У 1888 р. англійський фізик В. Крукс, проводячи досліди з катодними трубками, висловив припущення, що катодне випромінювання, що утворюється внаслідок проходження електричного струму крізь розряджені газу, є потоком негативно заряджених частинок, які дуже швидко рухаються.

Катодне випромінювання виникає в скляній посудині, з якої викачане

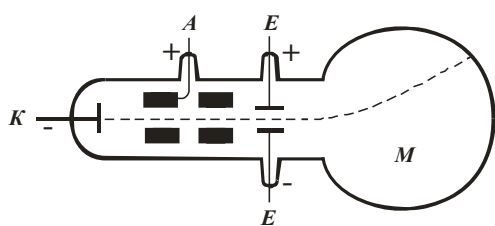


Рис. 2.1. Схема катодної трубки

повітря і в яку впаяні металеві катод K і анод A (рис. 2.1). Якщо приєднати ці електроди до джерела струму високої напруги і ввімкнути струм, то катод випускає невидиме для ока проміння, яке, пройшовши крізь вузький отвір в аноді та металеві пластини E , потрапляє в простір

M , де викликає блакитне світіння (люмінесценцію) скла. Це світіння не залежить від природи катода. Створення електричного поля між пластинами E викликає переміщення блакитного світіння в бік позитивного полюса зовнішнього поля. Аналогічне відхилення спостерігається, якщо піднести до проміння магніт.

Вивчення катодного випромінювання вимірюванням його відхилення в електричному і магнітному полях показало, що це потік найдрібніших частинок, які несуть найменший електричний заряд. Дж. Томсон обчислив

заряд цих найдрібніших частинок, які пізніше дістали назву *електронів*, ($q_{el.} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$), який було прийнято за найменший (елементарний) від'ємний електричний заряд, відношення заряду до маси, а потім і масу цих частинок ($m_{el.} = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ тобто $\sim 1/1840$ маси атома Гідрогену). Отже, 1897 р. можна вважати роком відкриття електрона.

Дослідження катодного випромінювання показало, що воно виникає при бомбардуванні поверхні катода позитивними іонами газів, які утворюються в трубці внаслідок розряду.

Утворення вільних електронів спостерігалось не тільки при проходженні електричного струму крізь розріджені гази, а також і при прожарюванні металів, опромінюванні їх ультрафіолетовим промінням. Це все є доказом того, що електрони входять до складу атомів речовин і можуть за певних умов відриватися від них.

Виходячи з електронейтральності атомів, Дж. Томсон у 1903 р. запропонував першу, так звану *статичну* (або *електронно-іонну*) модель атома (табл. 2.1). За його гіпотезою атом мав вигляд суцільної позитивно зарядженої сфери, в якій пошарово розміщені незначні за розміром, порівняно з атомом, негативно заряджені електрони. Електрони нейтралізують позитивний заряд і здійснюють лише коливальні рухи (звідси і назва теорії – статична). Хімічні властивості того, чи іншого елемента зумовлені зовнішнім шаром електронів. Така модель атома могла пояснити лише деякі його властивості (випромінювання, розсіювання, поглинання світла). Багатьох експериментальних даних модель Дж. Томсона пояснити не могла.

Велику роль у встановленні складної природи атома відіграло відкриття і вивчення явища радіоактивності. У 1896 р. французький фізик А. Беккерель, вивчаючи сполуки Урану, помітив, що вони діють на фотографічну пластинку, спричиняючи її почорніння. Цій дії не перешкоджають ні чорний папір, ні дерево, ні тонкі пластини металу. Роботи Беккереля продовжили М. Складовська-Кюрі та П. Кюрі, які відкрили (1898 р.) два нових елементи: Радій і Полоній. Здатність деяких елементів випромінювати невидиме для ока випромінювання, яке викликає почорніння фотопластинки, проходить крізь речовини, іонізує повітря, дістало назву *радіоактивності* (лат. *radius* – промінь), а відповідні елементи – *радіоактивними*.

Досліди показали, що радіоактивність препарату визначається лише вмістом радіоактивного елемента і не залежить від природи сполуки і зовнішніх умов. Усі ці факти свідчать про те, що радіоактивність зумовлена розпадом атомів радіоактивного елемента.

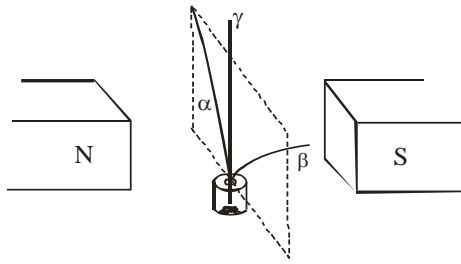


Рис. 2.2. Розщеплення радіоактивного випромінювання в магнітному полі

Вивчаючи природу радіоактивного випромінювання, видатний англійський фізик Е. Резерфорд у 1899 р. встановив, що воно неоднорідне. Під дією магнітного поля воно розщеплюється на три пучки (рис. 2.2), один з яких не змінює свого початкового напрямку, тобто не несе електричного заряду (цей пучок дістав назву ***γ-проміння*** – це електромагнітне випромінювання дуже малої довжини хвилі і великої проникної

здатності), два інших пучки відхиляються в протилежні боки до полюсів магніту, тобто складаються з електрзаряджених частинок. Промені, що відхиляються до позитивного полюсу (*S* – південний) магніту, назвали ***β-випромінюванням*** – це потік електронів. Промені, що відхиляються до негативного полюсу (*N* – північний) магніту, назвали ***α-випромінюванням***, яке, як пізніше у 1902 встановив Резерфорд, є потоком ядер атомів Гелію ${}^4_2\text{He}^{2+}$, що рухаються зі швидкістю $2 \cdot 10^4$ км/с.

Проводячи досліди з *α*-частинками, спрямовуючи їх на тонкі металеві пластинки і спостерігаючи їх рух, Резерфорд зробив висновки, які лягли в основу його ***ядерної***, або ***планетарної*** моделі атома (1911 р.), табл. 2.1.

1. Атом має дискретну будову: у центрі атома міститься позитивно заряджене ядро, маса якого майже дорівнює масі атома.


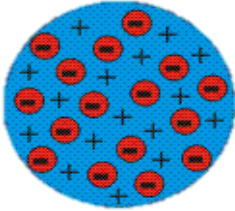
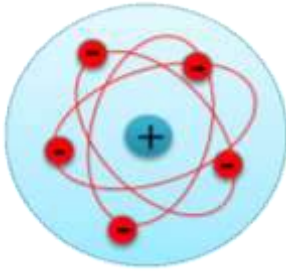
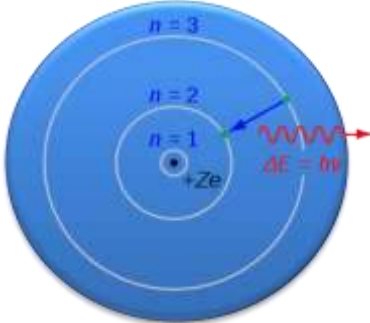
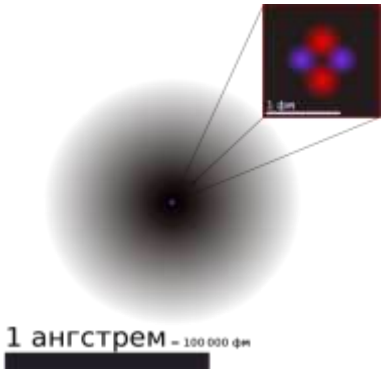
2. Навколо ядра рухаються електрони, число яких дорівнює позитивному заряду ядра. Як встановив Резерфорд, *заряд ядра чисельно дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі*. Атоми електронейтральні, тому число електронів також дорівнює порядковому номеру елемента.

3. Між ядром і електронами діють електростатичні (кулонівські) сили притягання, зрівноважені відцентровою силою, що виникає внаслідок руху електронів,

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{m \cdot v^2}{r},$$

де *m* – маса електрона; *v* – швидкість руху електрона; *e* – заряд електрона; *r* – радіус орбіталі, по якій рухається електрон.

Таблиця 2.1. Моделі будови атома

Назва, рік, доповнення	Сутність	Схема моделі
Модель будови атома <i>Дальтона</i> , 1805 р.	<i>Атоми елементів постають у вигляді однакових кулеподібних часток (гіпотеза без експериментальних досліджень)</i>	
Модель будови атома <i>Томсона</i> , 1904 р.	<i>Атом – це кулеподібна частинка, яка заряджена додатною електрикою, в якій рівномірно розподілені негативно заряджені електрони</i>	
Модель будови атома <i>Резерфорда</i> , (планетарна) 1911 р.	<i>Атом складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів, які обертаються навколо нього в оболонці атома (заряд ядра чисельно дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі)</i>	
Модель будови атома <i>Бора</i> , 1913 р.	<i>Атом складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів, які мають певну енергію та без її втрат можуть рухатися в оболонці атома лише по певних орбіталях. Випромінювання виникає при переході електронів з однієї орбіталі на іншу</i>	
Квантово-механічна модель будови атома, 1926 р., яка описує стан атома за допомогою математичних функцій	<i>Атом складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів. Електрони знаходяться в атомній оболонці відповідно до рівня їх енергії в місцях найбільшої вірогідності їх перебування (на атомних орбіталях)</i>	

Велику роль для визначення заряду ядра атома мали дослідження учня Резерфорда Г. Мозлі. Вивчаючи характеристичні рентгенівські спектри різних

елементів, він встановив (1913 р.), що *корінь квадратний з частоти певних ліній однакових серій характеристичного рентгенівського спектра прямо пропорційний порядку номеру елемента*:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z - b),$$

де λ – довжина хвилі (величина зворотна частоті) власного випромінювання елемента з порядковим номером Z , a і b – спектроскопічні сталі, які залежать від лінії спектра та серії.

Цей закон, який дістав назву *закону Мозлі*, дав змогу визначити точні значення порядкових номерів для елементів за діаграмою $\sqrt{1/\lambda} - Z$, а також передбачати положення ще невідомих елементів у періодичній системі.

Нуклонний склад ядра

За сучасною теорією атом – це електронейтральна система, що складається з позитивно зарядженого ядра та негативно зарядженої електронної оболонки.

Атомне ядро – це основа атома, що визначає індивідуальність елементів. **Ядро (нуклід)** – це центральна позитивно заряджена частина атома, в якій зосереджена практично вся його маса (~ 99,9 %). Маса всіх електронів в атомі менша за масу ядра приблизно в $4 \cdot 10^3$ разів, і тому внесок маси електронів у масу атома дуже незначний. Розміри ядра в десятки тисяч разів менші за розміри атома. Саме тому густина ядра (~ 10^{14} кг/м³) є надзвичайно великою порівняно з густиною речовини.

Відповідно до сучасних уявлень (*протонно-нейтронна теорія будови ядра*, яка запропонована в 1932 р. Д.Д. Іваненком і Е.М. Гапоном), атомні ядра складаються з частинок **протонів** (p) і **нейтронів** (n), які об'єднуються під загальною назвою **нуклони** (лат. *nucleus* – ядро).

Насправді, при вивченні структури атома на цей час в ядрі відкрито велику кількість елементарних частинок і античастинок¹. Деякі з них стабільні, інші існують мільйонні частки секунди. З усієї сукупності частинок для хімії найбільш фундаментальне значення мають три: протон, нейтрон та електрон (табл. 2.2).

¹ Найменшими безструктурними, елементарними частинками на даний момент вважаються кварки і лептони. **Лептони** – самостійні частки (наприклад, електрон і нейтрино), а **кварки** входять до складу адронів – протона і нейтрона. Крім фундаментальних частинок, є ще **частинки-переносники взаємодій**: **фотони** для електромагнітних взаємодій, **W- і Z-бозони** для слабких взаємодій і **глюони** для сильних взаємодій. У 2012 році у Стандартну модель увійшов **бозон Хіггса** – частинка, яка забезпечує масу інших частинок: чим сильніше частинка взаємодіє з бозоном Хіггса, тим більше її маса. Існують і античастинки, у яких знак квантових чисел протилежний знаку частки. Наприклад, у електрона електричний заряд негативний, а в позитрона – позитивний. Античастинкою самої себе може бути тільки нейтральна частинка, наприклад фотон, у якого нульовий заряд. <https://postnauka.ru/longreads/155962>

Таблиця 2.2. Характеристика елементарних² частинок

Назва	Символ	Маса, а.о.м.	Заряд	Кількість в атомі
Ядро				
Протон	1_1p	1	+1	Z (порядковий номер)
Нейтрон	1_0n	1	0	A – Z (різниця між масовим числом та порядковим номером)
Електронна оболонка				
Електрон	\bar{e}	1/1836	–1	Z (порядковий номер)

Природа елементарних частинок протона і нейтрона визначається кількісними характеристиками: масою, зарядом, спіном та магнітним моментом.

Протон (гр. *protos* – перший) позначається 1_1p (верхній індекс означає масу в а.о.м., нижній – абсолютне значення заряду в одиницях елементарного електричного заряду) – стабільна частинка з масою спокою $1,673 \cdot 10^{-27}$ кг, відносною атомною масою 1,00727 а.о.м., додатним зарядом $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл (+1 ел.ел.зар.), спіном $\frac{1}{2}$ (в одиницях сталої Планка) та магнітним моментом, що дорівнює 2,79 ядерного магнетона.

Нейтрон (лат. *neuter* – ніякий), відкритий у 1932 р. англійським фізиком Дж. Чедвіком, позначається 1_0n – стабільна електронейтральна частинка з масою спокою $1,675 \cdot 10^{-27}$ кг, відносною атомною масою 1,008665 а.о.м., спіном $\frac{1}{2}$ (в одиницях сталої Планка) та магнітним моментом, що дорівнює 1,91 ядерного магнетона. Нейтрон пов'язаний з протоном співвідношенням

$${}^1_0n = {}^1_1p + \bar{e}.$$

Електрони не входять до складу ядра, але, як відомо, під час β -розпаду ядро випромінює електрони.

Властивості ядра зумовлені його складом – числом протонів Z та нейтронів N, які входять до складу ядра і визначають його **масове число A**,

$$A = Z + N.$$

Оскільки число протонів у ядрі дорівнює величині його позитивного заряду, тобто порядковому номеру елемента, то число нейтронів дорівнює різниці між масовим числом (\sim округлене значення відносної атомної маси елемента A_r) і порядковим номером елемента: $N = A - Z$.

² Як відомо, протон і нейтрон не є елементарними частинками, оскільки вони складаються із кварків. Однак, протон і нейтрон є неподільними частинками – на даний момент вчені не змогли виділити кварки з них.

Нуклонний склад атомних ядер скорочено записують так: ${}^A_Z E_N$. Числові індекси – зліва від символу хімічного елемента: верхній – масове число, нижній – число протонів, справа нижній – число нейтронів. Наприклад, ${}^{209}_{84}Po_{125}$ означає, що в ядрі атома Полонію міститься 84 протони та 125 (209–84) нейтронів.

Зіставлення показує, що маса ядра завжди менша за арифметичну суму мас протонів і нейтронів, які входять до складу даного нукліду. Різниця між цими величинами називається **дефектом маси**:

$$\Delta m = [Z \cdot m({}_1^1p) + N \cdot m({}_0^1n)] - m_{\text{ядр.}}$$

Наприклад, маса ядра нукліду Гелію 4_2He (2p,2n) 4,001506 а.о.м., тоді як сума мас двох протонів і двох нейтронів становить 4,031882 а.о.м., тобто дефект маси дорівнює 0,030376 а.о.м.

Дефект маси характеризує стійкість атомних ядер і енергію зв'язку нуклонів у ядрі. Сили, які утримують протони і нейтрони в ядрі, мають назву **внутрішньоядерних**, вони значно перевищують кулонівське відштовхування однойменно заряджених протонів. На відміну від електростатичних та гравітаційних сил ядерні сили мають дуже малий радіус дії $\sim 10^{-15}$ м. Енергія зв'язку нуклонів у ядрі в мільйони разів перевищує енергію зв'язку атомів у молекулі. Тому при хімічних перетвореннях речовин атомні ядра (тобто хімічна природа елемента) залишаються незмінними.

За сучасною теорією, атомне ядро має пошарову будову. Протони і нейтрони незалежно один від одного заповнюють ядерні шари подібно до електронів на енергетичних рівнях атомів. Така теорія пояснює особливу стійкість атомів з певними (заповненими) шарами.

Природа елемента визначається числом протонів у ядрі. Ядра всіх атомів певного елемента мають однакове число протонів, тобто характеризуються однаковим значенням Z . На відміну від заряду ядра маса окремих атомів одного й того ж елемента може мати різні значення за рахунок різної кількості нейтронів у ядрі. Різновиди певного хімічного елемента, що мають різні маси ядер називаються **ізотопами**. Ізотопи відрізняються один від одного масою атомних ядер, але, маючи однаковий заряд ядра, вони в періодичній системі займають одне місце (гр. *isos* – рівний, однаковий та *topos* – місце) і мають однакові хімічні властивості. Наприклад, ізотопи ${}^{40}_{20}Ca(20p,20n)$ та ${}^{42}_{20}Ca(20p,22n)$; ${}^{16}_8O(8p,8n)$ та ${}^{17}_8O(8p,9n)$. Відкриття явища *ізотопії* відіграло велику роль: пояснило деякі відхилення від періодичного закону, сформульованого Д.І. Менделєєвим, у послідовностях зростання атомних мас елементів і їх порядкових номерів (наприклад, розташування елементів *Ar* та *K*; *Co* та *Ni*; *Te* та *I*; зумовило сучасне формулювання понять «хімічний елемент» – **хімічним елементом** називається

вид атомів, що характеризується однаковим зарядом ядра, «відносна атомна маса елемента», «радіоактивність» (**радіоактивністю** називається самочинне перетворення нестійкого ізотопу одного хімічного елемента в ізотоп іншого елемента, що супроводжується випромінюванням елементарних частинок або ядер) і самого періодичного закону, в якому в основу покладено не атомну масу, а заряд ядра як головну кількісну характеристику хімічного елемента (**властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від значення заряду їх атомних ядер або порядкового номера елемента в періодичній системі**).

У наш час вивчено ізотопічний склад практично всіх природних хімічних елементів. Встановлено, що майже кожний елемент складається з кількох ізотопів, наприклад, *Ga, In, Tl* та *B* мають по 2 природних ізотопи, *Mg* – 3, *Ge* та *Ti* – по 5, *Ca* – 6, *Ba* – 7, *Cd* – 8, *Sn* – 10. Природні ізотопи можуть бути як стабільними, так і радіоактивними. Відомо 273 стабільних нуклідів 94-х природних елементів. І лише невелика кількість елементів, таких як ${}^9\text{Be}$, ${}^{17}\text{F}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{27}\text{Al}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{51}\text{V}$, ${}^{55}\text{Mn}$, ${}^{59}\text{Co}$, ${}^{209}\text{Bi}$ – *моноізотопні*, тобто мають лише по одному природному ізотопу. Практично для всіх елементів створені штучні (радіоактивні) ізотопи.

Атоми з різним числом протонів і нейтронів, але з однаковим масовим числом (мають однакову масу), називаються **ізобарами**, наприклад, ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ (18p, 22n); ${}^{40}_{19}\text{K}$ (19p, 21n); ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ (20p, 20n). Атоми з однаковим числом нейтронів називаються **ізотонами**, наприклад, ${}^{14}_6\text{C}$ (6p, 8n); ${}^{15}_7\text{N}$ (7p, 8n); ${}^{16}_8\text{O}$ (8p, 8n). Ізотони мають різні маси. Ізобари та ізотони мають різні заряди ядер, тобто відносяться до атомів різних елементів і відрізняються своїми хімічними властивостями (табл. 2.3).

Таблиця 2.3. Різновиди нуклідів

Кількісна характеристика	<i>Ізотопи</i>	<i>Ізобари</i>	<i>Ізотони</i>
Число протонів (заряд ядра <i>Z</i>)	Однакове	Різне	Різне
Число нейтронів <i>N</i>	Різне	Різне	Однакове
Масове число $A = (Z+N)$	Різне	Однакове	Різне
Приклади	${}^{39}_{19}\text{K}, {}^{40}_{19}\text{K};$ ${}^{35}_{17}\text{Cl}, {}^{37}_{17}\text{Cl};$	${}^{40}_{19}\text{K}, {}^{40}_{20}\text{Ca}, {}^{40}_{18}\text{Ar};$ ${}^{136}_{54}\text{Xe}, {}^{136}_{56}\text{Ba}, {}^{136}_{58}\text{Ce}$	${}^{14}_6\text{C}, {}^{15}_7\text{N}, {}^{16}_8\text{O}$

Атомні ядра стійкі лише коли число протонів приблизно дорівнює числу нейтронів. Із збільшенням заряду ядра відносно число нейтронів значно переважає число протонів і це призводить до утворення нестійких ядер. Стійкість ядер характеризується *параметром Бора* – співвідношенням Z^2/A . Якщо це співвідношення більше ніж 33, то ядро нестійке, радіоактивне.

Електронна оболонка атома

Будовою електронних оболонок атомів та поведінкою електронів у полі ядерних сил визначаються оптичні, електричні, магнітні та хімічні властивості хімічного елемента. Структура електронних оболонок залежить від взаємодії електронів з ядром. Загальна кількість електронів в атомі дорівнює позитивному заряду ядра: атом – система електронейтральна. Зміна числа електронів в атомі порушує його електронейтральність – зарядовий стан частинки змінюється, але хімічна природа елемента при цьому залишається сталою.

Електронна оболонка – це сукупність електронів, що рухаються навколо ядра атома. Число електронів у електронейтральному атомі дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі, тобто заряду ядра Z (кількості протонів у ядрі).

Планетарна модель атома Резерфорда підтверджувалася великою кількістю експериментальних даних. Проте, деяких фактів пояснити ця модель не могла. Наприклад, модель Резерфорда не могла пояснити походження *лінійчатих* (атомних) *спектрів*. Як відомо, кожному елементу відповідає свій атомний спектр – набір окремих кольорових ліній (у видимій частині спектра), який відрізняється від спектрів інших елементів. За законами класичної електродинаміки електрон, що обертається навколо ядра, повинен безперервно випромінювати електромагнітну енергію у вигляді світлових хвиль, завдяки чому швидкість його руху має весь час зменшуватися. Електрон все ближче наближатиметься до ядра, доки не «впаде» на ядро, що призведе до «смерті» атома. Це суперечить реальності: атоми – це стійкі частинки і можуть існувати нескінченно довго. Крім того, при безперервному випромінюванні енергії електроном спектр атома має бути безперервним, суцільним, а він – лінійчатий. Отже, модель Резерфорда не змогла пояснити ні існування стійких атомів, ні лінійчатого характеру атомних спектрів.

На початку ХХ ст. М. Планком та А. Ейнштейном була розроблена **квантова теорія світла** – енергія випромінюється (поглинається) не безперервно, а дискретно, певними порціями – квантами, пропорційними частоті коливань:

$$E = h \cdot \nu,$$

де h – стала Планка $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; ν – частота коливань.

Отже, енергія електрона, що рухається, може змінюватися тільки квантами.

Враховуючи квантову теорію світла, лінійчатий характер атомних спектрів і ядерну модель Резерфорда, датський фізик Н. Бор у 1913 р. сформулював основні положення своєї теорії будови атому Гідрогену у вигляді **постулатів**.

Перший постулат Бора: електрони обертаються навколо ядра, не випромінюючи енергії, тільки по певних колових (еліптичних за Зоммерфельдом) орбіталах, які називаються стаціонарними, або квантовими.

Другий постулат Бора: електрон може переходити з однієї стаціонарної орбітали на іншу; при цьому поглинається (при переході у збуджений стан) або випромінюється (при повертанні у вихідний стан) квант електромагнітного випромінювання, енергія якого дорівнює різниці енергії атома в кінцевому E_2 і вихідному E_1 станах: $E = E_2 - E_1$. Враховуючи рівняння Планка, дістанемо:

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

Останнє рівняння дає можливість обчислювати можливі частоти випромінювання, яке поглинає або випромінює атом.

На основі своєї теорії Н. Бор розрахував спектр атома Гідрогена. Обчислені місця розташування спектральних ліній у видимій частині спектру співпали з експериментально виявленими.

Сукупність усіх можливих переходів електронів в атомі відповідає атомному спектру. Під час переходу електронів з будь-якої більш віддаленої орбітали на одну й ту саму ближчу до ядра, виникає спектральна серія. Кожному переходу електрона на певну орбіталь відповідає певна спектральна лінія.

Отже, теорія будови атома Бора не лише пояснила фізичну причину атомних спектрів, як наслідок переходу атомних електронів з однієї орбітали на іншу, а й дала змогу розрахувати спектри.

Проте успіхи цієї теорії обмежувалися лише атомом Гідрогену, тобто одноелектронною системою, в якій діють лише кулонівські сили притягання електрона до ядра. Спектри більш складних атомів розрахувати на основі уявлень Бора неможливо. Це пояснюється тим, що в багатоелектронних атомах, крім сил притягання, діють електростатичні сили відштовхування між електронами, цього теорія Бора не враховує. Далі, створюючи модель атома, Н. Бор розглядав електрон як класичну матеріальну частинку. Проте на основі теорії Планка-Ейнштейна про світлові кванти (*фотони*) було доведено, що не можна автоматично поширювати закони природи, справедливі для великих тіл (об'єктів макросвіту), на мізерно малі тіла (об'єкти мікросвіту) – атоми, електрони, фотони. Оскільки маси і розміри мікрочастинок дуже малі порівняно з масами і розмірами макроскопічних тіл, то властивості і закономірності руху окремих мікрочастинок якісно відрізняються від властивостей і закономірностей руху макроскопічних тіл, що підлягають законам класичної фізики. Тому і постала потреба в розробці нової фізичної теорії для описання властивостей і поведінки об'єктів мікросвіту.

На початку ХХ ст. завдяки роботам де Бройля, Е. Шредінгера, В. Гейзенберга та інших учених були розроблені основи хвильової теорії про **корпускулярно-хвильовий дуалізм** світлового випромінювання, і зокрема, електрона.

Основне рівняння хвильової механіки – рівняння де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}.$$

Тобто, кожній частинці (фотона, електрона, нейтрона, протона тощо) з масою m , яка рухається зі швидкістю v , відповідає хвиля довжиною λ .

Отже, електрон одночасно є частинкою (має масу, швидкість, спричиняє тиск) і хвилею (інтерференція, дифракція електрона).

У 1925 р. В. Гейзенберг запропонував **принцип невизначеності**, згідно з яким не можна одночасно встановити точне місце перебування електрона у просторі та його швидкість, або імпульс (добуток маси на швидкість).

Нове уявлення про електрон змусило відмовитися від прийнятої раніш моделі атома, в якій електрон рухається по певних колових (або еліптичних) орбіталах. *Електрон може перебувати в будь-якій частині простору, який оточує ядро атома, однак ймовірність його перебування в тій чи іншій його частині неоднакова.*

Як модель стану електрона в атомі у квантовій механіці прийнято уявлення про **електронну хмару**, густина відповідних ділянок якої пропорційна ймовірності перебування там електрона. Електрон ніби «розмазаний» навколо ядра по сфері, віддаленій від ядра на певну відстань. Максимальна електронна густина відповідає найбільшій ймовірності перебування електрона. Очевидно, чим міцніший зв'язок електрона з ядром, тим електронна хмара менша за розміром і компактніша за розподілом заряду.

Простір навколо ядра, в якому найімовірніше перебування електрона, називається **орбіталлю**. Точніше орбіталь – математичне поняття, зміст якого впливає з хвильового рівняння, тобто хвильова функція, яка є рішенням рівняння Шредінгера³, називається орбіталлю. Отже, атомне ядро оточено

³ Диференціальне рівняння Шредінгера для одноелектронного атома Гідрогену має вигляд: $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-U) \cdot \psi = 0$, де ψ – хвильова функція; m – маса електрона; h – стала Планка; E – повна енергія електрона; U – потенціальна енергія електрона.

Рівняння Шредінгера дає змогу обчислити ψ – амплітуду електронної хвилі (хвильову функцію). Квадрат амплітуди ψ^2 виражає ймовірність перебування електрона в певній точці атомного простору, а величина $\psi^2 dV$ – ймовірність перебування електрона в елементі об'єму dV .

електронними хмарами. Основні характеристики, які визначають рух електрона навколо ядра, – це його енергія і просторові особливості відповідної йому орбіталі.

Квантові числа

Згідно з квантово-механічною теорією, стан електрона в атомі характеризується значенням чотирьох квантових чисел: n – головного, l – орбітального, m_l – магнітного та S – спінового.

Головне квантове число n визначає радіус квантового рівня (середню віддаль від ядра до ділянки підвищеної електронної густини) або загальну енергію електрона на певному рівні. Перехід електрона з одного квантового стану (рівня) в інший пов'язаний із стрибкоподібною зміною його енергії. Головне квантове число може мати додатні цілочислові значення 1, 2, 3 і до ∞ . Найменшу енергію електрон має при $n = 1$. Квантовий стан атома з найменшою енергією E називається **основним**. Із збільшенням значення n загальна енергія електрона збільшується. Квантовий стан атома з більшими значеннями енергії E_2, E_3, \dots, E_n називається **збудженим**. Стан електрона, який характеризується певним значенням головного квантового числа, називають **енергетичним рівнем електрона в атомі**.

Максимальна кількість енергетичних рівнів, яку може мати атом в основному стані, відповідає номеру періоду, в якому розміщений певний хімічний елемент. Щоб перевести електрон з нижнього енергетичного рівня на вищий, необхідна енергія. Так, щоб перевести електрон атома Гідрогену з першого рівня на $n = \infty$, треба затратити $2,18 \cdot 10^{-18}$ Дж. Цією величиною і визначається енергія зв'язку $E_{зв.}$ електрона, який перебуває на першому рівні, з ядром. На інших рівнях енергія зв'язку електрона менша, вона перебуває в оберненій залежності від квадрата головного квантового числа

$$E_{зв.} = \frac{-2,18 \cdot 10^{-18}}{n^2} \text{ Дж.}$$

Головне квантове число визначає і **розміри електронної хмари**. Квантові переходи електрона в атомі відповідають стрибкоподібній зміні середнього розміру електронної хмари: зменшення енергії зв'язку електрона з ядром відповідає збільшенню об'єму хмари і навпаки. Так, радіуси квантових рівнів з найбільшою ймовірністю перебування електрона в атомі Гідрогену дорівнюють 0,053 нм ($n = 1$), 0,212 нм ($n = 2$), 0,477 нм ($n = 3$) і т.д. Значення цих радіусів відносяться як квадрати головного квантового числа.

Орбітальне (побічне) квантове число l . Лінійчаті спектри, що відповідають переходу електрона з одного енергетичного рівня на інший, при

розгляданні у спектроскоп з високою розподільною здатністю переважно складаються з кількох близько розміщених окремих ліній. Тонка структура спектрів (*мультиплетність*) вказує на різні квантові стани електронів на певному енергетичному рівні, що зумовлено різною формою електронних орбіталей. Отже, основні енергетичні рівні складаються з певного числа енергетичних підрівнів, які і виявляються в тонкій структурі спектрів.

Енергію електрона на підрівні, або форми електронних орбіталей, характеризує *орбітальне квантове число* l , яке називають також *побічним або азимутальним квантовим числом*. Воно відповідає значенню орбітального моменту кількості руху електрона і обчислюється за формулою:

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}.$$

Орбітальне квантове число може приймати значення від 0 до $n-1$. Кожному значенню l відповідає певний підрівень, який позначається маленькими латинськими буквами s, p, d, f тощо.

Можлива кількість підрівнів для кожного рівня дорівнює номеру цього рівня, тобто величині головного квантового числа:

n	1	2	3	4	5
l	0	0; 1	0; 1; 2	0; 1; 2; 3	0; 1; 2; 3; 4
Позначення l	s	$s; p$	$s; p; d$	$s; p; d; f$	$s; p; d; f; g$

Відповідно до позначень енергетичних підрівнів електрони, які перебувають на них, називаються s -електронами; p -електронами; d -електронами і f -електронами. На першому енергетичному рівні можуть перебувати лише s -електрони; на другому – s - і p -електрони; на третьому – s -; p - і d -електрони; на четвертому – s -; p -; d - і f -електрони. За певного значення головного квантового числа найменшу енергію мають s -електрони, потім p -; d - і f -електрони.

Відповідно до квантово-механічних розрахунків s -орбіталі мають форму кулі (сферичну симетрію), p -орбіталі – форму гантелі (об'ємної вісімки), d - і f -орбіталі – складніші форми. Під «*формою орбіталі*» треба розуміти таку просторову геометричну модель, у межах якої перебування електрона найімовірніше. Форми граничних поверхонь s -, p - і d -орбіталей наведені на рис. 2.3.

Магнітне квантове число m_l . У магнітному полі спектральні лінії атомів стають більш широкими або розщеплюються, тобто з'являються нові близько розташовані лінії (збільшується *мультиплетність*). Це пояснюється тим, що електрон в атомі на всіх підрівнях, крім s -підрівня, поводить себе подібно до

магніту і тому характеризується, крім орбітального, ще й магнітним моментом. Енергетичні зміни електронів, які при цьому відбуваються, можна пояснити різним розміщенням електронних орбіталей у просторі одна відносно одної.

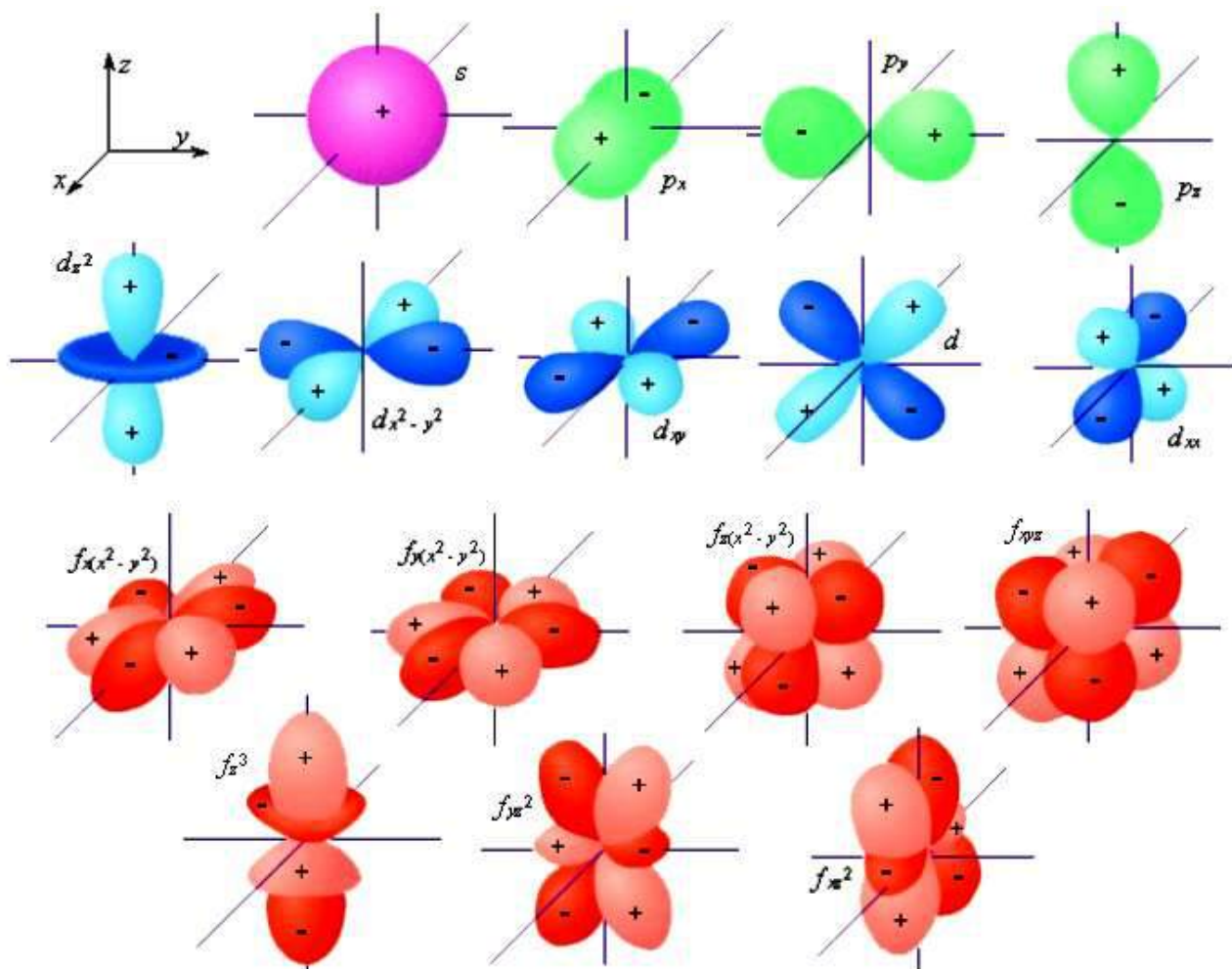


Рис. 2.3. Форми та орієнтації s-, p-, d- і f-орбіталей

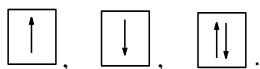
Просторове розміщення електронних орбіталей відносно напрямленості магнітного поля характеризується третім квантовим числом m_l , яке називається **магнітним**. Магнітне квантове число може приймати цілочислові значення (додатні і від'ємні від $+l$ до $-l$). Отже, число значень m_l залежить від орбітального квантового числа (при певному значенні l число можливих значень m_l дорівнює $2l + 1$) і показує, скільки може бути орбіталей на певному підрівні. Схематично орбіталі зображують чотирикутником – **енергетичною** або «квантовою коміркою» :

l	0	1	2	3
Підрівень	s	p	d	f
m_l	0	+1; 0; -1	+2; +1; 0; -1; -2	+3; +2; +1; 0; -1; -2; -3
Кількість орбіталей	1	3	5	7
	□	□□□	□□□□□	□□□□□□□

Орбіталі з однаковою енергією називаються **виродженими**. Тому p -стан вироджений три рази, d -стан – п'ять, а f -стан – сім разів.

Отже, кожний енергетичний рівень містить певний набір енергетичних підрівнів, кожний енергетичний підрівень має певні орбіталі. Таким чином, орбіталі характеризуються сукупністю трьох квантових чисел: головного, орбітального та магнітного.

Спінове квантове число s . На основі вивчення тонкої структури атомних спектрів встановлено, що стан електронів в атомі, крім обертання навколо ядра, яке визначається квантовими числами n , l і m_l , залежить також від їхнього власного руху – **спіну**. **Спін** (англ. *spin* – крутіння, обертання) електрона характеризує його обертання навколо своєї вісі (вправо \curvearrowright та вліво \curvearrowleft), тобто власний магнітний момент електрона. Тому спінове квантове число s може мати тільки два значення $+1/2$ або $-1/2$. Графічно спін зображують протилежно напрямленими стрілками:



Спіни електронів, що спрямовані в один бік, називаються **паралельними**, а в протилежні боки – **антипаралельними**. Атомні орбіталі можуть бути вакантними або заповненими електронами. На будь-якій орбіталі електрон можна повністю описати набором всіх чотирьох квантових чисел: n , l , m_l та s .

Електронні конфігурації

Будову електронних оболонок атомів відображають за допомогою **електронних формул**, або **електронних конфігурацій**. **Електронні конфігурації атомів** – це умовне зображення розподілу електронів по орбіталах на енергетичних рівнях і підрівнях. Так, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ – електронна конфігурація атома Натрію. Велика цифра вказує номер енергетичного рівня (головне квантове число n). Літери s , p , d , f означають форму орбіталі, або енергетичний підрівень (орбітальне квантове число l). Верхній індекс над літерою праворуч показує число електронів на цьому підрівні. Отже, конфігурація $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ показує, що електронна оболонка атома Натрію містить два електрона на s -підрівні першого енергетичного рівня, два електрона

на s -підрівні та шість електронів на p -підрівні другого енергетичного рівня та один електрон на s -підрівні третього енергетичного рівня.

За електронною конфігурацією можна визначити: 1) число електронів, які містяться в електронній оболонці певного атома (сума верхніх індексів); 2) заряд ядра атома – порядковий номер (тобто який це елемент), бо в електронейтральному атомі число електронів в оболонці дорівнює заряду ядра; 3) номер періоду періодичної системи, в якому знаходиться елемент (за числом енергетичних рівнів в електронній оболонці); 4) у якій групі та підгрупі періодичної системи міститься цей елемент (за будовою останнього та передостаннього енергетичних рівнів).

Електронна конфігурація конкретного атома має відбивати дійсну будову його електронної оболонки. Значення чотирьох квантових чисел характеризують сукупність складних рухів електронів в атомі, але не дають повного уявлення про розподіл електронів у ньому. Для складання електронних формул слід використовувати три правила, за якими, згідно зі сучасною будовою атома, утворюються електронні оболонки атомів.

Перше правило, яке сформулював у 1925 р. фізик В. Паулі, має назву **заборони Паулі, принципу виключення або принципу Паулі**: *в атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел, тобто одну орбіталь, яка характеризується певними значеннями трьох квантових чисел n, l, m_l , можуть займати електрони, які відрізняються значенням четвертого квантового числа s* . Отже, на одній орбіталі можуть знаходитися не більше двох електронів, які мають антипаралельні спіни: $\boxed{\uparrow\downarrow}$.

За принципом Паулі можна розраховувати максимально можливе число електронів на кожному рівні і підрівні. Оскільки на одній орбіталі максимальне число електронів дорівнює двом, максимальне число електронів становитиме: на s -підрівні (одна орбіталь) – два; на p -підрівні (три орбіталі) – шість; на d -підрівні (п'ять орбіталей) – десять, на f -підрівні (сім орбіталей) – чотирнадцять тощо. Максимально можливе число електронів (N) на енергетичному рівні визначають за формулою: $N = 2n^2$, де n – номер рівня (головне квантове число).

Друге правило – найменшого запасу енергії (правило Клечковського). Найбільш стійким є такий стан атома, в якому електрони перебувають у найнижчих енергетичних станах, тобто розміщуються на найближчих до ядра енергетичних рівнях. Енергія електрона визначається квантовими числами n та l . В.М. Клечковський встановив, що енергія електрона зростає зі збільшенням суми цих квантових чисел, тобто величини $(n+l)$. Відповідно до цього, він сформулював **правило**: *при збільшенні заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей відбувається від орбіталей з меншим значенням суми головного і*

орбітального квантових чисел $(n+l)$ до орбіталей з більшим значенням цієї суми. При однакових значеннях суми $(n+l)$ заповнення орбіталей відбувається послідовно в напрямку зростання значень головного квантового числа n .

У багатоелектронних атомах заповнення електронами всіх енергетичних рівнів і підрівнів залежно від їхньої енергії відбувається в такій послідовності:

$$1s - 2s - 2p - 3s - 3p - 4s - 3d - 4p - 5s - 4d - 5p - 6s - 4f - 5d - 6p - 7s - 5f - 6d - 7p .$$

На кожному наступному енергетичному рівні енергія електронів більша, ніж на попередньому, а зв'язок з ядром відповідно менший. У межах певного енергетичного рівня енергія електронів збільшується при переході з s -орбіталі на p -орбіталь і з p -орбіталі на d -орбіталь.

Третє правило найбільшого сумарного спінового числа, або правило Гунда: сумарне спінове число певного неповністю заповненого підрівня має бути максимальним. Звідси випливають такі висновки: 1) під час заповнення підрівня електрони посідають різні орбіталі доти, доки це можливо; 2) спіни поодиноких електронів, що знаходяться на різних орбіталях, паралельні.

Наприклад, якщо атом має три електрони на p -підрівні, то вони розміщуватимуться на p_x, p_y, p_z -орбіталях: $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$, тобто $\sum_s = 3/2$. При будь-якому іншому розміщенні електронів, наприклад, $\boxed{\uparrow} \boxed{\downarrow} \boxed{\uparrow}$ або $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{}$, сумарне спінове число буде меншим ($\sum_s = \frac{1}{2}$), ніж у першому варіанті. Четвертий, п'ятий та шостий електрони займатимуть вакантні місця на будь-якій з цих трьох орбіталей, але з антипаралельними спінами.

Запитання для самоконтролю

1. Що являють собою статична модель атома Дж. Томсона, ядерна модель атома Резерфорда? Сформулюйте закон Мозлі, в чому його значення?
2. Що таке атомне ядро, нуклонний склад ядра, внутрішньоядерні сили, дефект маси? Що таке ізотопи, ізотони, ізобари?
3. Що являє собою корпускулярно-хвильова природа електрона? Сформулюйте основний закон квантової механіки.
4. З'ясуйте поняття орбіталі та електронної хмари.
5. Що таке головне квантове число, енергетичні рівні?
6. Дайте визначення поняттям: орбітальне квантове число, енергетичні підрівні, геометрія електронної хмари.
7. Охарактеризуйте магнітне квантове число, атомні орбіталі, квантові комірки.
8. Що таке спінове квантове число? Сформулюйте принцип Паулі. У чому полягає електронна ємність енергетичних підрівнів та рівнів?
9. Розкажіть про електронні конфігурації, електронні формули, електронні родини.

10. Проаналізуйте послідовність заповнення атомних орбіталей в багатоелектронних атомах. Сформулюйте правила Клечковського та Гунда.

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С.34–66.

2. Чигвінцева О.П. (2015). Збірник задач та вправ з хімії. Частина І. Загальна і неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «ФОП Середняк Т.К.». С 32–50.

3. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонерганічна хімія: навчальний посібник. Дніпропетровськ: Пороги. С. 30–62.

4. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. 15–60.

5. Ахметов Н.С. (2001). Загальна та неорганічна хімія. М.: Вища школа. С. 16–45.

6. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П. (2002). Загальна хімія. Дніпропетровськ: Наука і освіта. С. 24–61.

7. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та біонерганічна хімія. Вінниця: Нова книга. – С. 26–75.

8. Яворський В.Т. (2010). Основи теоретичної хімії. Львів: Видавництво Львівської політехніки. С. 31–97.

Тестові завдання

1. Вкажіть формулу для розрахунку максимальної кількості електронів N , що може міститися на певному енергетичному рівні n :

а) $N=2n$;

в) $N=n^2/2$;

б) $N=n^2$;

г) $N=2n^2$.

2. Яка максимальна кількість електронів може міститися на першому енергетичному рівні?

а) 2;

в) 18;

б) 8;

г) 32.

3. Яка максимальна кількість електронів може міститися на другому енергетичному рівні?

а) 2;

в) 18;

б) 8;

г) 32.

4. Яка максимальна кількість електронів може міститися на третьому енергетичному рівні?

а) 2;

в) 18;

б) 8;

г) 32.

б) заряд 0 маса 1 а.о.м.; г) заряд +1 маса 2 а.о.м..

12. Оберіть характеристики нейтрона:

а) заряд +1 маса 1 а.о.м.; в) заряд -1 маса 1 а.о.м.;

б) заряд 0 маса 1 а.о.м.; г) заряд +1 маса 2 а.о.м..

13. Оберіть характеристики електрона:

а) заряд +1 маса 1 а.о.м.; в) заряд -1 маса 1 а.о.м.;

б) заряд 0 маса 1 а.о.м.; г) заряд +1 маса 2 а.о.м..

14. Різновиди певного хімічного елемента, що мають різні маси ядер, називаються...

а) ізобари; в) ізотопи;

б) ізотони; г) ізомери.

15. Вкажіть повну електронну формулу Калію:

а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$;

б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

16. Вкажіть повну електронну формулу Натрію:

а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$;

б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

17. Вкажіть повну електронну формулу Кальцію:

а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$;

б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

18. Вкажіть повну електронну формулу Магнію:

а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$;

б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$.

19. Вкажіть повну електронну формулу Алюмінію:

а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$;

б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

20. Яка максимальна кількість електронів може міститися на f -орбіталі?

а) 6; в) 10;

б) 8; г) 14.

Лекція 3. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І СИСТЕМА Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

План лекції. Періодичний закон Д.І. Менделєєва. Будова періодичної системи. Періоди, групи, підгрупи. Фізичний зміст періодичної зміни властивостей елементів. Електронегативність, спорідненість до електрона, радіус атома.

Періодичний закон і періодична система Д.І. Менделєєва

Після відкриття основних законів і створення атомно-молекулярного вчення, експериментального визначення атомних мас у другій половині XIX ст. хімія почала швидко розвиватися. На той час було відомо вже більше 60 елементів. Було також помічено, що деякі елементи (*K*, *Na*, *Cl*, *Br* і т.ін.) мають подібні властивості і утворюють групи (лужних металів, галогенів тощо), інші – відрізняються значною специфікою своїх властивостей. Це все викликало необхідність систематизувати елементи на єдиній основі. Перші спроби класифікувати елементи належали Лавуазьє та Берцеліусу, які поділили всі елементи на *метали* і *неметали*, яка і зараз використовується. Але цей розподіл є загальним.

Пізніше було багато спроб систематизувати елементи: англійські вчені У. Одлінг та Дж. Ньюлендс, німецькі І. Деберейнер та Л. Мейєр; французькі Ж. Дюма, О. Шанкуртуа та інші, беручи за основу атомні маси елементів, групували елементи, виходячи з подібностей їх властивостей, тому не змогли помітити загальної періодичності їх зміни.

Проблему щодо класифікації хімічних елементів у 1869 р. розв'язав Д.І. Менделєєв (рис. 3.1). В основу класифікації хімічних елементів він поклав



Рис. 3.1. Д.І. Менделєєв, 1869 р.

значення їх атомних мас. Розташувачи всі відомі на той час елементи (63) за зростанням їх атомної маси (рис. 3.2), Д. І. Менделєєв виявив періодичне повторення їх властивостей: від лужного металу до галогену (від *Li* до *F*, від *Na* до *Cl* і т.д.) змінюються:

- 1) властивості елементів від типових металів до типових неметалів;
- 2) формули оксидів від E_2O до E_2O_7 , гідроксидів від EOH до HEO_4 ;
- 3) валентність елементів в оксидах та гідроксидах від 1 до 7;
- 4) властивості оксидів та їх гідратів від основного через амфотерні та слабко-кислі до кислих і т.д.

Система Менделѣева

Система Менделѣева
 Система Менделѣева
 Система Менделѣева

Система Менделѣева
 Система Менделѣева

	Li=39	Be=94	B=108		
	V=51	Mg=94	Ca=182		
	Cr=52	Al=76	W=116		
	K=55	Kb=194	H=1174		
	Ca=56	Si=124	B=191		
	K=59	Al=126	Cl=177		
Hal	F=8	Ca=32	Co=38	Li=116	Na=38
	Li=39	K=39	Ca=39	Ca=39	Ca=39
	Li=11	Ca=39	Li=64	Li=116	Ca=117
	Ca=12	Li=28	Li=30	Li=118	
	Na=19	F=31	Ca=38	Li=122	Si=210
	Ca=16	Ca=32	Ca=39	Ca=122	
	F=11	Ca=35	Li=30	Ca=122	
visp	Ca=21	Ca=39	Kb=154	Co=153	Si=201
		Ca=30	Ca=39	Ca=157	Pb=217
		Ca=35	Ca=38		
		Ca=38	Ca=39		
		Ca=60	Ca=38		
		Ca=39	Ca=38		

Essai d'une
 d'après leurs poids chimiques et
 fonctions chimiques par D. Mendeleeff

18 17 69.

Менделѣев
 Система Менделѣева
 Система Менделѣева
 Система Менделѣева

Система Менделѣева

Рис. 3.2. Видяг першої періодичної системи Менделѣєва

Відокремивши такі ряди елементів у періоди та розташували елементи з подібними властивостями один під одним у вертикальні стовпчики – *групи*, Менделєєв сформулював **періодичний закон**: *властивості простих речовин, а також формули та властивості сполук хімічних елементів перебувають у періодичній залежності від значення атомних ваг (мас) елементів.*

На базі цього закону вчений побудував періодичну систему хімічних елементів, яка є графічним (табличним) зображенням періодичного закону. Над удосконаленням періодичної системи Д.І. Менделєєв працював до кінця життя (більше 30 років).

Немалий внесок у ствердження періодичного закону та системи зробили багато вчених. Хіміки Лекок де Буабодран (Франція), Л. Нільсон (Швеція), К. Вінклер (Німеччина) відкрили передбачені і детально описані на основі періодичного закону Менделєєвим елементи Галій, Скандій та Германій. У 1900 р. Рамзай і Менделєєв дійшли висновку про необхідність створення в періодичній системі додаткової нульової групи (рис. 3.3) – пізніше на основі встановленої будови атомів їх було включено до VIII групи як головну підгрупу. Н. Бор і Х. Томсен пояснили подібність хімічних властивостей 14 лантаноїдів і розташували їх в одній клітинці з Лантаном. Г. Виборг у 1945 р. сформулював поняття «актиноїди», передбачив їх число (14) та розмістив у одній клітинці з Актинієм.

Наприкінці XIX ст. періодична система набула загального визначення. Вона увійшла в усі підручники з хімії і стала основою загальної хімії. Відкриття будови атома, ізотопії показало, що головною кількісною характеристикою елемента є не атомна маса, а заряд ядра. У 1913 р. вчені Г. Мозлі та Е. Резерфорд ввели поняття «порядковий номер елемента в періодичній системі», пронумерували в ній всі символи і показали, що саме порядковий номер, рівний заряду ядра, і є основою класифікації елементів у періодичній системі. **Сучасне формулювання періодичного закону**: *властивості елементів, а також форми та властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від значення заряду їх атомних ядер (порядкового номера в періодичній системі).*

Нині відомо більше 500 варіантів зображення періодичної системи: у вигляді таблиць (рис. 3.4), геометричних фігур, аналітичних кривих (рис. 3.5) тощо. Найчастіше використовують дві форми таблиць – скорочену і розгорнуту, запропонованих Менделєєвим. Розгорнута форма – хоча й більш наочна, але розтягнута, не компактна.

Періодическа система елементів по групах і рядах.

Ряд.	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ:								
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	Водородъ. H 1,008	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Литій. Li 7,00	Бериллій. Be 9,1	Боръ. B 11,0	Углеродъ. C 12,0	Азотъ. N 14,01	Кислородъ. O 16,00	Фторъ. F 19,0	—	—
3	Неонъ. Ne 19,9	Натрій. Na 23,05	Магній. Mg 24,38	Алюміній. Al 27,1	Силіцій. Si 28,2	Фосфоръ. P 31,0	Хлоръ. Cl 35,45	—	—
4	Аргонъ. Ar 38	Калій. K 39,15	Кальцій. Ca 40,1	Титаній. Ti 48,1	Ванадій. V 51,2	Хромъ. Cr 52,1	Марганецъ. Mn 55,0	Железо. Fe 55,9	Никель. Ni 59
5	—	Мідь. Cu 63,6	Цинкъ. Zn 65,4	Германій. Ge 72,5	Арсенъ. As 75	Селенъ. Se 79,2	Бромъ. Br 79,96	—	—
6	Криptonъ. Kr 81,8	Рубідій. Rb 85,5	Стронцій. Sr 87,6	Йодъ. Y 89,0	Ніобій. Nb 94,0	Молибденъ. Mo 96,0	—	Родій. Rh 101,7	Паладій. Pd 106,5
7	—	Серебро. Ag 107,93	Кадмій. Cd 112,4	Индій. In 115,0	Свинець. Sn 119,0	Телуръ. Te 127	—	—	—
8	Ксенонъ. Xe 128	Цезій. Cs 132,9	Барій. Ba 137,4	Лантанъ. La 138,9	Церій. Ce 140,2	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	Иттербій. Yb 173	—	Танталъ. Ta 183	Вольфрамъ. W 184	—	—	Осміумъ. Os 191
11	—	Золото. Au 197,2	Ртуть. Hg 200,0	Талій. Tl 204,1	Свинець. Pb 206,9	Висмутъ. Bi 208,5	—	—	Платина. Pt 194,8
12	—	—	Радій. Ra 226	—	Торій. Th 232,5	—	Уранъ. U 238,5	—	—

D. Mendeleev

Д. Менделѣевъ.
1869—1906.

Рис. 3.3. Варіант періодичної таблиці Д.І. Менделєєва з нульовою групою

Довгий варіант

Період	Група																	
	Ia	Ia	Ib	IVb	Vb	Vb	Vb	Vb	Vb	Vb	Vb	Vb	Vb	Vb	Vb	Vb	Vb	Vb
1	1 H Гідроген																	2 He Гелій
2	3 Li Літій	4 Be Берилій																
3	11 Na Натрій	12 Mg Магній																
4	19 K Калій	20 Ca Кальцій	21 Sc Скандій	22 Ti Титан	23 V Ванадій	24 Cr Хром	25 Mn Манган	26 Fe Залізо	27 Co Кобальт	28 Ni Нікель	29 Cu Мідь	30 Zn Цинк	31 Ga Галій	32 Ge Германій	33 As Арсен	34 Se Селен	35 Br Бром	36 Kr Криптон
5	37 Rb Рубідій	38 Sr Стронцій	39 Y Йтрій	40 Zr Цирконій	41 Nb Ніобій	42 Mo Молибден	43 Tc Технецій	44 Ru Рутеній	45 Rh Родій	46 Pd Паладій	47 Ag Срібло	48 Cd Кадмій	49 In Індій	50 Sn Свинець	51 Sb Стибій	52 Te Телур	53 I Йод	54 Xe Ксенон
6	55 Cs Цезій	56 Ba Барій	57 La Лантан	58 Ce Церій	59 Pr Прометій	60 Nd Неодім	61 Pm Полоній	62 Sm Самарій	63 Eu Євродій	64 Gd Гадоліній	65 Tb Тербій	66 Dy Диспродій	67 Ho Гольмій	68 Er Ербій	69 Tm Тулій	70 Yb Йттербій	71 Lu Люцій	
7	87 Fr Францій	88 Ra Радій	89 Ac Актиній	90 Th Торій	91 Pa Протактиній	92 U Уран	93 Np Нептуній	94 Pu Плутоній	95 Am Америцій	96 Cm Курій	97 Bk Беркелій	98 Cf Каліфорній	99 Es Ейнштейній	100 Fm Фермій	101 Md Менделєєв	102 No Нобелій	103 Lr Лоренцій	

* Лантаноїди

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

** Актиноїди

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------

s-елементи p-елементи d-елементи f-елементи Лантаноїди від лантану ліній перебувають металічні елементи, праворуч – неметалічні.

Компактний варіант

Період	Група																	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be																
3	11 Na	12 Mg																
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

* Лантаноїди

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

** Актиноїди

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------

Розгорнутий варіант

1	2															18	
1 H																	2 He
2 Li	Be																
3 Na	Mg																
4 K	Ca																
5 Rb	Sr																
6 Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
7 Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Рис. 3.4. Деякі варіанти періодичної системи

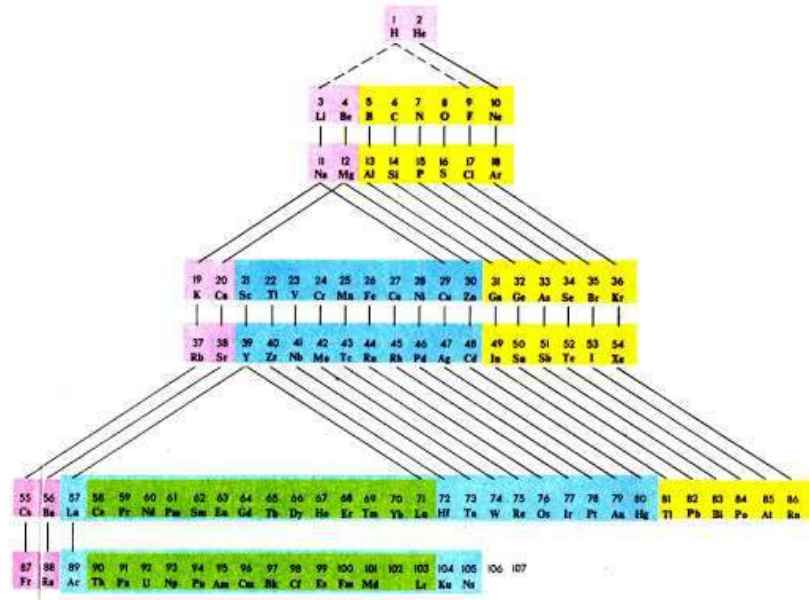
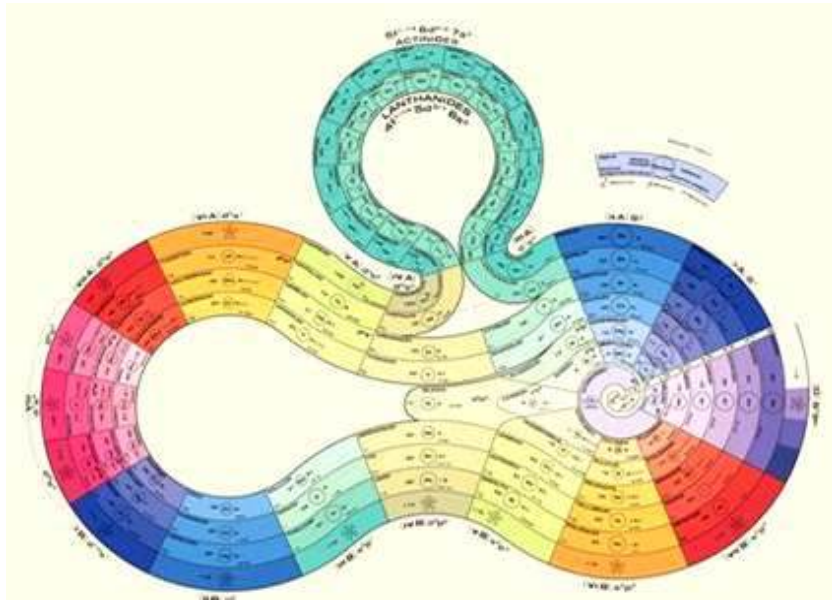
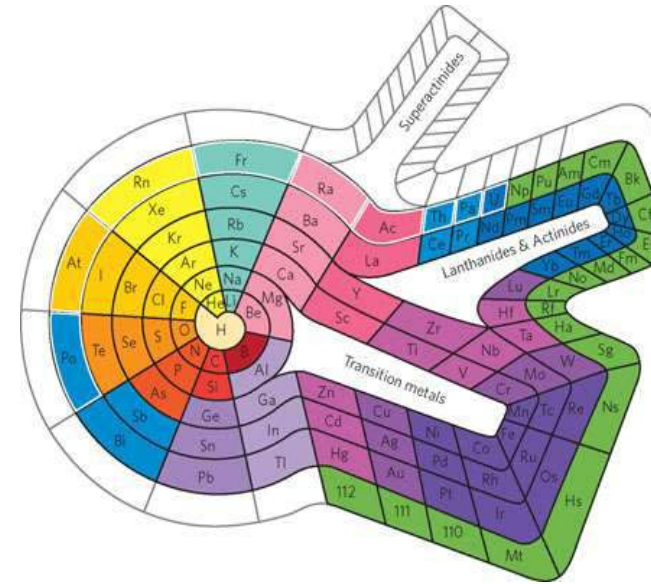
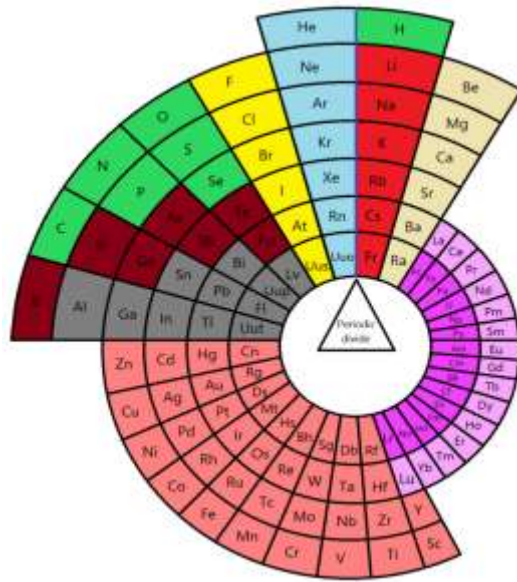


Рис. 3.5. Нестандартні варіанти періодичної системи

Порядковий номер	Відносна атомна маса	
26	55,847	Fe
		Символ
		Назва елемента систематична
		Ферум, залізо
		Традиційна назва простих речовин
		Електронна конфігурація
		[Ar]3d ⁶ 4s ²

Сучасна періодична система містить 118 хімічних елементів. Кожний з них посідає в певній клітинці, має свій порядковий номер. У кожній клітинці, крім хімічного символу елемента і його порядкового номера, зазначено відносну атомну масу та вітчизняну назву елемента. Для радіоактивних елементів за деяким винятком у квадратних дужках наведено масове

число найбільш стабільного або доступного ізотопу. Основними структурними одиницями періодичної системи є *періоди* та *групи*.

Період – це горизонтальний ряд, в якому елементи розміщені в порядку зростання їх атомної маси (порядкового номера). Усього сім періодів. Кожний період (крім першого) починається з лужного металу і завершується благородним (інертним) газом. Перший період найкоротший – має лише два елементи: *H* і *He*. Другий і третій – містять по вісім елементів. Ці однорядові періоди (I, II і III) мають назву *малих періодів*. Елементи II і III груп мають назву *типових*, бо їх властивості є основою для розподілу всіх інших елементів на вісім груп. З четвертого по сьомий період – це *великі періоди*, які складаються з двох рядів. У IV, V періодах міститься по 18 елементів, у VI та VII – по 32 елемента. У VI періоді після *La* ($Z = 57$) розташовані 14 елементів ($Z = 58 - 71$), подібних за властивостями до нього – *лантаноїдів*. У VII періоді після *Ac* ($Z = 89$) також розташовані 14 елементів ($Z = 90 - 103$), подібних за властивостями до нього – *актиноїдів*. У скороченій формі таблиці місця цих елементів позначені в клітинах Лантану та Актинію зірочками: *La** і *Ac***, а хімічні символи, порядкові номери та відносні атомні маси – в рядах клітин під таблицею: *ряд (родина) лантаноїдів* і *ряд (родина) актиноїдів*. Тому лантаноїди і актиноїди називають ще *позасистемними* елементами.

У малих періодах зі збільшенням порядкового номера спостерігається поступове зменшення металічних і наростання неметалічних властивостей. У великих періодах ця закономірність через наявність *d*-, *f*-елементів дещо ускладнюється.

Група – це вертикальний ряд, в якому розміщені подібні за властивостями елементи. У періодичній системі вісім груп (по 8 типових елементів у II та III малих періодах). Із кожного малого періоду до групи входить по одному типовому елементу, а з кожного великого – по два елементи, один з яких є

повним, а другий – неповним аналогом типового елемента. Отже, в групах об'єднуються не тільки подібні за хімічними властивостями елементи, а й елементи, що значно відрізняються один від одного. Саме тому, ще Н. Бор запропонував у короткій формі таблиці виділити дві підгрупи в кожній групі: **головну** (до складу яких входять елементи малих і великих періодів), що об'єднує елементи-аналоги типових елементів, і **побічну** (які містять лише елементи великих періодів), що складається з елементів, які виявляють аналогію з елементами головної підгрупи лише у вищих ступенях окиснення. Так, наприклад, VII група складається з двох підгруп: головної – підгрупи галогенів (*F-At*), типових неметалів, до складу якої входять елементи-аналоги з малих (*F, Cl*) і великих періодів (*Br, I, At*); і побічної підгрупи – підгрупи Мангану (*Mn, Tc, Re*) – типових металів, які лише у вищому ступені окиснення (+7) виявляють схожі з елементами головної підгрупи властивості: $Cl_2^{+7}O_7$ – кислотний оксид і $Mn_2^{+7}O_7$ – кислотний оксид, $HCl^{+7}O_4$ – кислота і $HMn^{+7}O_4$ – кислота, яким відповідають солі $KCl^{+7}O_4$ та $KMn^{+7}O_4$.

Усі елементи побічних підгруп є метали (так звані *перехідні метали*), якщо їх видалити з періодичної системи, то всі періоди матимуть по 8 елементів. Відповідь на питання, чому в одній групі розміщуються елементи-аналоги (головна) і елементи побічної групи, була одержана лише після визначення будови електронних оболонок атомів.

У головних підгрупах теж спостерігається послідовна зміна властивостей: зі збільшенням *порядкового номера збільшуються металічні і зменшуються неметалічні властивості елементів*. Отже, найбільш активні метали розташовані в лівому нижньому куті таблиці (*Fr, Cs, Ra*), найбільш активні неметали – у правому верхньому куті таблиці (*F, O, Cl*).

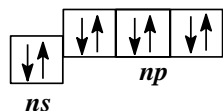
На початку XX ст. внаслідок вивчення будови атома було доведено, що *періодична зміна властивостей елементів зумовлена не зміною атомної маси, а періодичною зміною конфігурацій електронних оболонок*. У цьому полягає **фізичний зміст періодичного закону**. Порядок заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів теоретично обґрунтовує періодичну систему.

1. В одному періоді містяться елементи, атоми яких в основному стані мають однакове число енергетичних рівнів. Так, атоми елементів першого періоду (*H і He*) мають один енергетичний рівень, другого періоду (*Li...Ne*) – два, третього (*Na...Ar*) – три, четвертого (*K...Kr*) – чотири і т.д. Отже, **період у періодичній системі** – це послідовний ряд елементів, в атомах яких відбувається заповнення однакового числа квантових рівнів. При цьому номер періоду співпадає зі значенням головного квантового числа *n* зовнішнього енергетичного рівня.

2. Число елементів у кожному періоді визначається максимально можливим сумарним числом електронів на енергетичних підрівнях, які заповнюються електронами у цьому періоді (відповідно з правилом Клечковського). Так, у елементів першого періоду заповнюється перший рівень, який має лише один підрівень $1s$. Найбільше число електронів, які можуть міститися на цьому рівні – 2. Отже, перший період містить лише два елементи ($H 1s^1$ і $He 1s^2$). У елементів другого періоду заповнюються підрівні $2s$ і $2p$. Сумарне максимально можливе число електронів цих підрівнів становить вісім ($2s^2 2p^6$, отже $2+6=8$) – другий період має вісім елементів (від $Li 1s^2 2s^1$ до $Ne 1s^2 2s^2 2p^6$). У елементів четвертого періоду заповнюються послідовно $4s$ -, $3d$ - та $4p$ -підрівні, найбільше сумарне число на цих підрівнях становить 18 ($2+10+6=18$). Отже, четвертий період нараховує вісімнадцять елементів (від $K 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ до $Kr 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$). У елементів шостого періоду електронами заповнюються послідовно $6s$ -, $4f$ -, $5d$ - та $6p$ -підрівні, сумарне максимально можливе число електронів на яких дорівнює 32 ($2+14+10+6=32$) – шостий період містить тридцять два елементи (від $Cs 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$ до $Rn 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2 6p^6$) тощо.

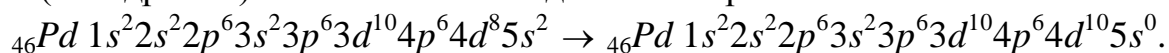
3. Періоди починаються елементами, в атомах яких на новому енергетичному рівні з'являється перший s -електрон (H , лужні метали) і завершується інертними (благородними) газами, в атомах яких повністю заповнені p -підрівні зовнішнього енергетичного рівня (крім He , який завершує перший період і має в електронній оболонці лише 2 електрони, які заповнюють $1s$ -підрівень).

Енергетичні рівні та підрівні, орбіталі яких заповнені максимально, називаються *завершеними*. Такі конфігурації найбільш стабільні. Благородні гази мають завершений зовнішній рівень ($ns^2 np^6$) – найбільш стабільну конфігурацію, що і зумовлює їх хімічну інертність:



До деякої міри є стабільними і *напівзавершені* підрівні, наприклад, p^3 ; d^5 . Тому деякі елементи мають аномальні конфігурації, які пояснюються «стрибком» електрона, що відбувається з метою утворити в конфігурації завершений, або напівзавершений підрівень. Наприклад, електронна конфігурація Хрому має бути ${}_{24}Cr 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$; реальний розподіл електронів за рахунок перескоку електрона з орбіталі $4s$ на орбіталь $3d$ напівзавершує d -підрівень і створює більш стабільну конфігурацію ${}_{24}Cr 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$.

Для утворення більш стабільних енергетичних конфігурацій може перескакувати навіть два електрони, як наприклад у Паладію, на зовнішньому рівні якого ($5s$ -підрівень) не залишається жодного електрона:



Отже, періоди містять елементи, атоми яких мають проміжні електронні конфігурації між конфігураціями двох послідовних благородних газів:

$$(n-1)s^2 (n-1)p^6 [\rightarrow] ns^2 np^6 [\rightarrow] (n+1)s^2 (n+1)p^6.$$

4. Залежно від того, який підрівень останнім заповнюється електронами, всі елементи поділяють на чотири типи (*електронні родини*):

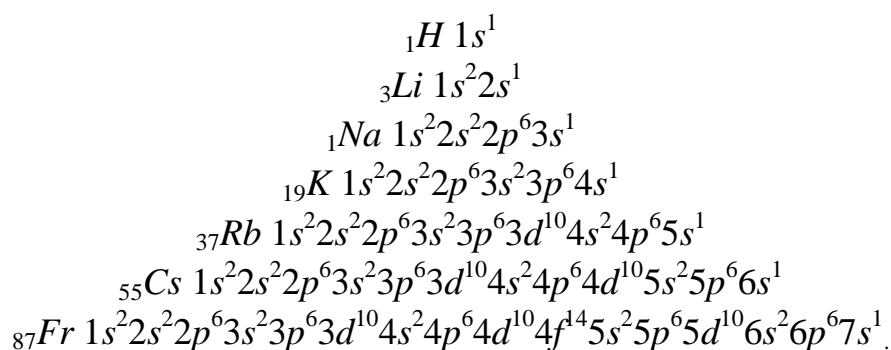
1) *s-елементи* (ns^1 і ns^2) – всього 14 елементів – заповнюється s -підрівень зовнішнього рівня (елементи головних підгруп I та II груп і *He*). У кожному періоді по два s -елемента – це типові метали (крім Гідрогену та Гелію), з них починається кожний період;

2) *p-елементи* ($ns^2 np^{1-6}$) – всього 36 елементів (ураховуючи створені за останні роки штучні елементи з Z від 113 до 118, які завершують 7-й період) – заповнюється електронами p -підрівень зовнішнього рівня (елементи головних підгруп III, IV, V, VI, VII та VIII груп). Вони мають проміжні між металічними та неметалічними або виражені неметалічні властивості. Це останні елементи кожного (крім I) періоду;

3) *d-елементи* ($ns^2 (n-1)d^{1-10}$) – всього 40 елементів – заповнюється електронами d -підрівень другого зовні рівня (ємність d -підрівня 10 електронів, отже, в кожному великому періоді по 10 елементів), а на зовнішньому рівні залишається конфігурація ns^2 (крім елементів, конфігурація останнього рівня яких трохи змінюється за рахунок перескоку електрона з ns - на $(n-1)d$ -підрівень). До них належать елементи вставних декад – десять перехідних d -елементів, що розміщені у великих періодах між ns^2 і np^1 елементами. Всі d -елементи розміщені у побічних підгрупах і у вільному стані є типовими металами;

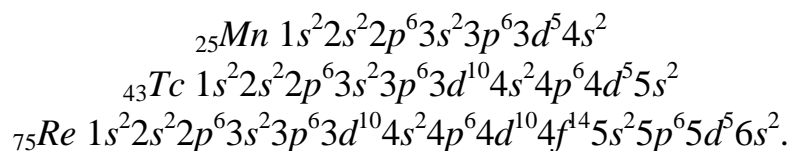
4) *f-елементи* – всього 28 елементів – заповнюється електронами $4f$ -підрівень (конфігурації $6s^2 6p^6 5d^1 4f^{1-14}$ мають 14 елементів, аналогів Лантану, в яких заповнюється третій зовні рівень $(n-2)f$ і які мають назву *лантаноїдів*) та $5f$ -підрівень (конфігурації $7s^2 6d^1 5f^{1-14}$ мають також 14 елементів, аналогів Актинію, які мають назву *актиноїдів*). Для електронних конфігурацій більшості актиноїдів та лантаноїдів характерні перескоки електронів між близькими за енергією ns -, $(n-1)d$ - та $(n-2)f$ - підрівнями.

5. В одній підгрупі містяться елементи, які мають однакову будову зовнішніх енергетичних рівнів, наприклад, елементи головної підгрупи I групи мають конфігурації:



Властивості елементів залежать від числа електронів, які можуть утворювати хімічні зв'язки, тобто вступати в хімічну реакцію – це електрони зовнішнього рівня найменш зв'язані з ядром. Тому і властивості атомів, які мають аналогічну конфігурацію будуть аналогічними. Отже, **електронні аналоги є і хімічними аналогами**.

Побічні підгрупи містять елементи, в атомах яких формуються *d*-підрівні попереднього рівня. Наприклад, елементи побічної підгрупи VII групи мають конфігурації:



В елементах побічних груп валентними електронами можуть бути не тільки електрони зовнішнього рівня (ns^2), але й електрони *d*-підрівня, який формується. Отже, у всіх елементів побічної підгрупи VII групи валентними є сім електронів: п'ять електронів підрівня $(n-1)d^5$ та два електрони підрівня ns^2 . Лише у вищому ступені окиснення (+7), коли всі електрони вступають у хімічну реакцію, елементи побічних підгруп мають аналогічні властивості з елементами головних підгруп.

Звідси випливає, що номер групи, як правило, вказує на число електронів, які можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків. Для *s*-, *p*-елементів, тобто елементів головних підгруп, номер групи співпадає з кількістю електронів на зовнішньому рівні, а для *d*-елементів є сумою *s*-електронів останнього і неспарених *d*-електронів передостаннього рівня.

6. Відмінності у властивостях найбільш виявляються в сусідніх *s*- і *p*-елементів, в яких забудовується зовнішній енергетичний рівень. У *d*-елементів і особливо у *f*-елементів того самого періоду, у яких забудовується перед-останній та третій ззовні рівні, відмінності у властивостях виявляються не так яскраво. Третій ззовні енергетичний рівень мало впливає на хімічні властивості елементів, тому лантаноїди і актиноїди дуже подібні між собою. У сучасному варіанті короткої форми періодичної системи лантаноїди і актиноїди виділені в окремі родини і розміщені у вигляді окремих рядів внизу таблиці.

7. Оскільки в рядах елементів-аналогів електронні структури подібні а не тотожні, то при переході від елемента до елемента в групах і періодах спостерігається не просте повторення властивостей, а їх більш або менш чітко виражені закономірні зміни.

Хімічна природа елемента зумовлена здатністю його атома віддавати або приєднувати електрони, що кількісно характеризується **енергією іонізації**, **спорідненістю до електрона** та **електронегативністю**. Ці характеристики, як і розміри атомів, пов'язані з електронною конфігурацією, періодичне повторення якої на кожному новому рівні спричиняє і періодичність зміни цих характеристик.

Атоми не мають чітко виражених меж, що зумовлено хвильовою природою електронів. У розрахунках користуються так званими **ефективними** (уявними) **радіусами**, які обчислюють за рентгенометричними даними (рис. 3.6). Чим більше радіус атома, тим слабкіше будуть утримуватись (притягуватись до ядра) електрони зовнішнього рівня і навпаки.

У періодах (зліва направо) зі збільшенням заряду ядра збільшується кількість електронів на зовнішньому рівні, що викликає зростання притягання між негативними і позитивними зарядами, тобто зменшення радіуса атома. Формування таких багатоелектронних підрівнів, як *d*- та *f*-підрівні, викликає додаткове, надвелике зменшення радіуса атома, так зване ***d*- (*f*-)уцілювання**. Тому радіуси атомів елементів побічних підгруп великих періодів зменшуються непропорційно. У головних підгрупах зверху вниз зі збільшенням заряду ядра радіуси атомів зростають, бо додається новий електронний рівень при формуванні електронної оболонки елементів нового періоду (рис. 3.7).

Мінімальна енергія, яка потрібна для відриву електрона від незбудженого атома і перетворення його в позитивно заряджений іон, називається **енергією іонізації**:

$$E^0 + I = E^+ + \bar{e},$$

де I – енергія іонізації, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ або $\frac{\text{eV}}{\text{атом}}$.

Енергія іонізації залежить від заряду ядра, радіуса атома, екрануючого ефекту внутрішніх електронних підрівнів, отже, від електронної конфігурації атома. У межах періоду енергія іонізації зростає: заряд ядра зростає, радіус атома зменшується, отже, сила притягання між ядром та електронами зовнішнього рівня зростає. У металів, що починають періоди, I має невеликі значення, електрон відривається легко. Отже, **енергія іонізації** є мірою **металічності** властивостей, тобто **характеризує відновні властивості елемента**. У неметалів, що завершують періоди, I зростає, для них не характерно втрачати електрони (рис. 3.7).



























I <i>H</i>  0,037	II	III	IV	V	VI	VII	VIII <i>He</i>  0,050
<i>Li</i>  0,152	<i>Be</i>  0,111	<i>B</i>  0,088	<i>C</i>  0,077	<i>N</i>  0,070	<i>O</i>  0,066	<i>F</i>  0,064	<i>Ne</i>  0,070
<i>Na</i>  0,186	<i>Mg</i>  0,160	<i>Al</i>  0,143	<i>Si</i>  0,117	<i>P</i>  0,110	<i>S</i>  0,104	<i>Cl</i>  0,099	<i>Ar</i>  0,094
<i>K</i>  0,231	<i>Ca</i>  0,197	<i>Ga</i>  0,122	<i>Ge</i>  0,122	<i>As</i>  0,121	<i>Se</i>  0,117	<i>Br</i>  0,114	<i>Kr</i>  0,109

Рис. 3.6. Ефективні радіуси атомів деяких хімічних елементів (у нанометрах)

У підгрупах енергія іонізації зменшується зверху вниз: радіус атома збільшується, сили притягання між ядром та електронами зовнішнього рівня послаблюються, відірвати електрон легше. Отже, в підгрупах зверху вниз металічні властивості елементів зростають (рис. 3.7).

Спорідненість до електрона – це енергетичний ефект приєднання електрона до нейтрального атома з перетворенням його в негативно заряджений іон

$$E^0 + \bar{e} = E^- \pm A,$$

де A – спорідненість до електрона, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ або $\frac{\text{eV}}{\text{атом}}$.

Спорідненість до електрона атомів металів близька до нуля, а для деяких металів має від'ємне значення. У неметалів A має додатне значення, тим більше, чим більше виражені неметалічні властивості елемента. Отже

спорідненість до електрона ϵ мірою неметалічних властивостей, тобто характеристикою окисної активності елемента. У періодах зліва направо A зростає, а в головних підгрупах зверху вниз – знижується (рис. 3.7).

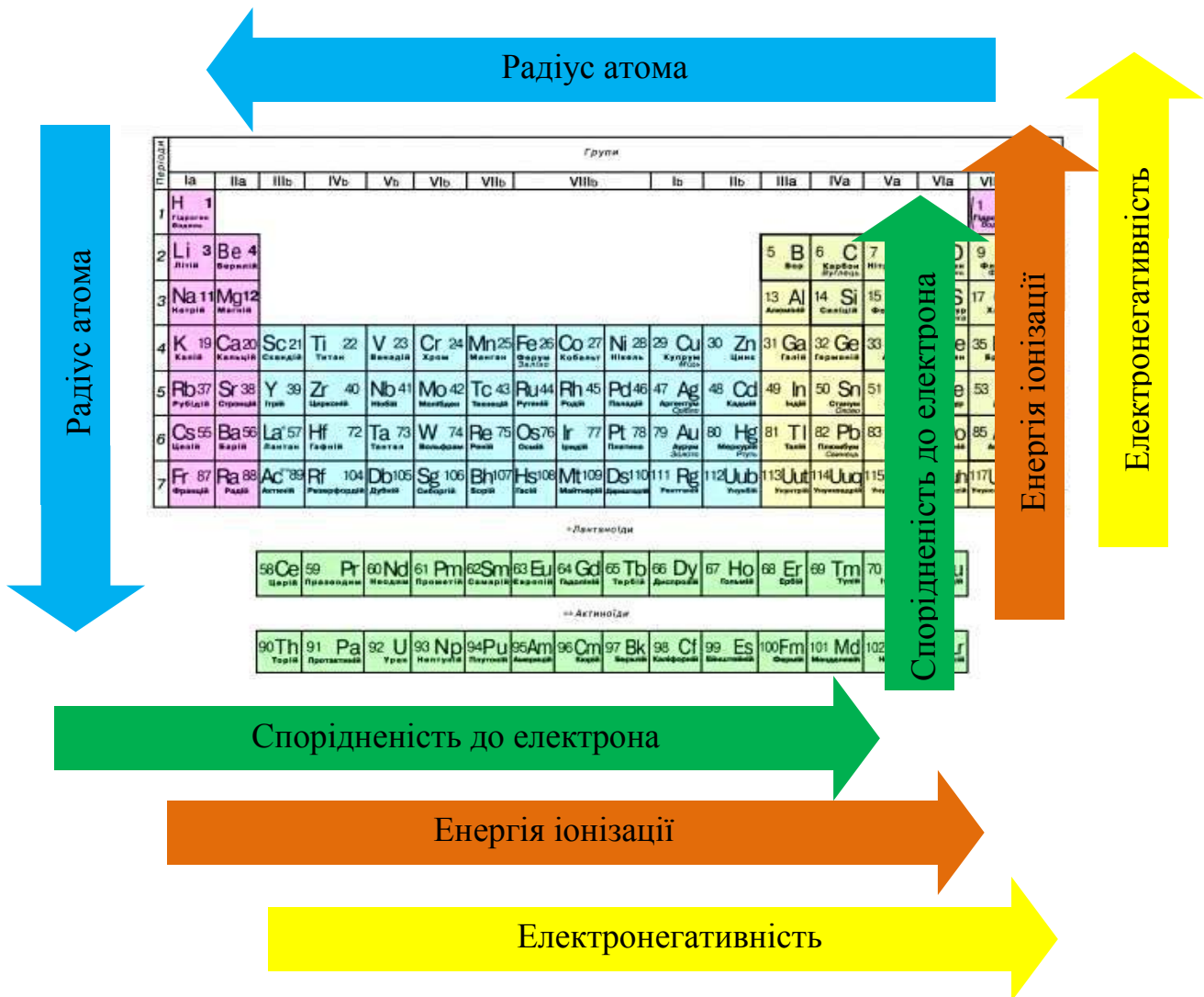


Рис. 3.7. Зміна радіуса атома, енергії іонізації, спорідненості до електрона та електронегативності елементів у періодах та групах

Електронегативність – це здатність атома в сполучі притягувати до себе електрони. За Р. Маллікеном електронегативність (χ) визначають як півсуму спорідненості до електрона та енергії іонізації:

$$\chi = \frac{I + A}{2},$$

Оскільки значення спорідненості до електрона визначені далеко не для всіх елементів, на практиці використовують відносні значення електронегативності (за одиницю приймають електронегативність Li або As , Л. Полінг запропонував прийняти електронегативність найсильнішого окисника Фтору,

такою, що дорівнює 4). Якщо за одиницю прийнята електронегативність *Li*, відносна електронегативність елементів змінюється в межах від 0,86 (*Fr*) до 4,1 (*F*). Таблиці відносної електронегативності мають вигляд таблиці Менделєєва, в якій замість порядкового номера та відносної атомної маси під символом елемента стоїть значення його відносної електронегативності (табл. 3.1). Величина електронегативності характеризує здатність атомів виявляти неметалічні властивості. Зіставивши значення χ елементів у періодах, можна помітити, що зліва направо електронегативність зростає (найменша вона в лужних металів, найбільша в галогенів), а в підгрупах зверху вниз – зменшується (рис. 3.7). Для металів χ має невеликі значення (0,86 – 2), для неметалів – вищі (2 – 4,1). У інертних газів χ дорівнює нулю (завершений зовнішній рівень). Під час хімічної реакції, утворення хімічних зв'язків електрони зміщуються від атома з меншою до атома з більшою електронегативністю.

Таблиця 3.1. Відносні електронегативності елементів

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
I	H 2,1										He -
II	Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10				Ne -
III	Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,1	S 2,6	Cl 2,83				Ar -
IV	K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75	
	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74				Kr -
V	Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35	
	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21				Xe -
VI	Cs 0,86	Ba 0,97	La 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44	
	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90				Rn -
VII	Fr 0,86	Ra 0,97	Ac 1,00	* Лантаноїди: 1,08 – 1,14 ** Актиноїди: 1,11 – 1,20							

Запитання для самоконтролю

1. Розкажіть історію відкриття періодичного закону. Дайте визначення періодичного закону, сформульованого Д.І. Менделєєвим. Наведіть сучасне формулювання періодичного закону.

2. Охарактеризуйте структуру періодичної системи. Що таке «період»? Малі і великі періоди. Типові, позасистемні елементи. Як змінюються металічні властивості в малих і великих періодах? Як змінюються неметалічні властивості елементів у періоді зліва на право?

3. Що таке «група»? Її склад. Що таке «підгрупа»? Її склад. Як змінюються властивості елементів у групах?

4. Що об'єднує елементи головної і побічної підгруп однієї групи?

5. Що таке період з точки зору будови атома?

6. Охарактеризуйте завершені і напівзавершені енергетичні рівні і підрівні. Що таке перескок електрона?

7. Розкажіть про радіус атома, його зміни у періодах і групах.

8. Що таке енергія іонізації? Як вона змінюється в періодах і групах?

9. Поясніть, що таке спорідненість до електрона, її зміна в періодах і групах?

10. Що таке електронегативність? Наведіть її розрахунок. Як відбувається її зміна у періодах і групах?

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С. 34–66.

2. Чигвінцева О.П. (2015). Збірник задач та вправ з хімії. Частина I. Загальна і неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «ФОП Середняк Т.К.». С. 32–50.

3. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія: навчальний посібник. Дніпропетровськ: Пороги. С. 30–62.

4. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. 15–60.

5. Ахметов Н.С. (2001). Загальна та неорганічна хімія. М.: Вища школа. С. 16–45.

6. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П. (2002). Загальна хімія. Дніпропетровськ: Наука і освіта. С. 24–61.

7. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та біонеорганічна хімія. Вінниця: Нова книга. С. 26–75.

8. Яворський В.Т. (2010). Основи теоретичної хімії. Львів: Видавництво Львівської політехніки. С. 31–97.

Тестові завдання

1. Вертикальний ряд періодичної таблиці, в якому розміщені подібні за властивостями елементи – це...

- а) період;
- б) група;
- в) підгрупа;
- г) підперіод.

2. Горизонтальний ряд періодичної таблиці, в якому елементи розміщені в порядку зростання їх атомної маси (порядкового номера) – це...

- а) період;
- б) група;
- в) підгрупа;
- г) підперіод.

3. Які періоди відносять до малих?

- а) 1 і 2;
- б) 2 і 3;
- в) 1, 2 і 3;
- г) 2, 3 і 4.

4. Згідно з **першим формулюванням** періодичного закону, властивості елементів, а також форми та властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від...

- а) атомної маси елементів;
- б) значення заряду їх атомних ядер (порядкового номера в періодичній системі);
- в) валентності елементів;
- г) електронегативності.

5. Згідно зі **сучасним формулюванням** періодичного закону, властивості елементів, а також форми та властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від...

- а) атомної маси елементів;
- б) значення заряду їх атомних ядер (порядкового номера в періодичній системі);
- в) валентності елементів;
- г) електронегативності.

6. У групах зі збільшенням порядкового номера...

- а) збільшуються металічні і зменшуються неметалічні властивості елементів;
- б) збільшуються металічні, неметалічні властивості елементів не змінюються;
- в) збільшуються неметалічні і зменшуються металічні властивості елементів;
- г) збільшуються неметалічні, металічні властивості елементів не змінюються.

7. У періодах зі збільшенням порядкового номера...

- а) збільшуються металічні і зменшуються неметалічні властивості елементів;
- б) збільшуються металічні, неметалічні властивості елементів не змінюються;
- в) збільшуються неметалічні і зменшуються металічні властивості елементів;
- г) збільшуються неметалічні, металічні властивості елементів не змінюються.

8. Елементи побічної підгрупи виявляють аналогію з елементами головної підгрупи...

- а) у всіх сполуках;
- б) лише у вигляді простих речовин;
- в) лише у нижчих ступенях окиснення;
- г) лише у вищих ступенях окиснення.

9. Які елементи називають позасистемними?

- а) лужні;
- б) лужноземельні;
- в) галогени;
- г) актиноїди та лантаноїди;

10. Як змінюється електронегативність у групах зверху вниз (I) та в періодах зліва направо (II)?

- а) I – зростає, II – зменшується;
- б) I – зменшується, II – зростає;
- в) I – зростає, II – зростає;
- г) I – зменшується, II – зменшується;

Лекція 4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

План лекції. Електронна природа хімічного зв'язку, його типи. Ковалентний зв'язок, його властивості (довжина, енергія, кратність, напрямленість, насичуваність). Полярність ковалентного зв'язку, дипольний момент. Механізми утворення ковалентного зв'язку. Іонний зв'язок, його особливості. Металічний зв'язок, «електронний газ». Типи міжмолекулярної взаємодії. Водневий зв'язок, його особливості. Характеристики зв'язку. Гібридизація атомних орбіталей.

Історія відкриття

Хімічний зв'язок – це взаємодія двох або кількох атомів, у результаті якої утворюється хімічно стійка дво- або багатоатомна система (молекула, іон, радикал чи кристал). При утворенні хімічного зв'язку енергія системи (сума кінетичної та потенціальної енергій) зменшується порівняно з енергією ізольованих атомів або атомних фрагментів, з яких вона утворюється. Хімічний зв'язок здійснюється валентними електронами двох елементів з утворенням спільної електронної хмари.

Теорія хімічного зв'язку має багату передісторію. На початку ХІХ ст., коли була відома лише одна кількісна характеристика атома – маса, виникнення хімічних сил пояснювалося на основі *гравіметричної теорії* Бертолле (рис. 4.1) взаємодією мас атомів. Проте в наш час встановлено, що сили гравітації в молекулі приблизно в 10^{33} разів нижчі за електростатичні й істотної ролі не відіграють.

Згодом на зміну гравітаційній теорії прийшла *електрохімічна теорія зв'язку*. Ідея про електричну природу хімічного зв'язку була висловлена ще в 1807 р. англійським фізиком Г. Деві (рис. 4.2),



Рис. 4.1. Клод Луї Бертолле – французький хімік



Рис. 4.2. Гемфрі Деві – британський фізик і хімік

який припустив, що молекули утворюються завдяки електростатичному притяганню різнойменно заряджених атомів. Ця ідея була розвинута шведським хіміком Й.Я. Берцеліусом (рис. 4.3), який у 1812-1818 рр. розробив електрохімічну теорію хімічного зв'язку. Згідно з цією теорією, всі атоми мають позитивний і негативний полюси, причому в одних атомах переважає позитивний полюс (електропозитивні атоми), в інших – негативний (електронегативні атоми). Атоми, в яких переважають протилежні полюси, притягуються один до одного, наприклад, атоми металів до атомів неметалів. Але вже



Рис. 4.3. Йоне Якоб Берцеліус – шведський хімік

в середині ХІХ ст. було накопичено великий експериментальний матеріал, який суперечив цій теорії, наприклад, вона не могла пояснити існування молекул, утворених однаковими атомами (H_2 , O_2 , Cl_2 тощо), інтергалогенідів (ClF_3 , BrF , BrF_5 , ICl_3 тощо), заміщення в органічних сполуках електропозитивного атома Гідрогену на електронегативний галоген і т. ін. Тому від цієї теорії змушені були відмовитись. Проте, незважаючи на її недосконалість, теорія Деві–Берцеліуса містила раціональну думку про електричне походження сил, які зумовлюють утворення хімічних зв'язків.

Великим внеском у розвиток уявлень про будову молекул була *теорія хімічної будови органічних речовин*, висунута в 1861 р. видатним хіміком О.М. Бутлеровим (рис. 4.4). Основні положення теорії Бутлерова:

1. Атоми в молекулі сполучені один з одним у певній послідовності. Зміна цієї послідовності призводить до утворення нової речовини з новими властивостями.

2. Сполучення атомів відбувається згідно з їх валентністю.

3. Властивості речовин залежать не лише від їх складу, але і від порядку сполучення атомів у молекулі та характеру їх взаємного впливу. Найбільш сильно впливають один на одного атоми, які безпосередньо сполучені між собою.



Рис. 4.4. Олександр Михайлович Бутлеров – російський хімік

Таким чином, згідно з теорією Бутлерова властивості речовин визначаються не лише їх якісним і кількісним складом, але й «хімічною будовою», тобто певним порядком сполучення між собою атомів, що утворюють молекулу, та їх взаємним впливом.



Рис. 4.5. Вальтер Коссель – німецький фізик

З теорії Бутлерова випливає можливість зображення молекул у вигляді структурних (графічних) формул, в яких указана послідовність сполучення атомів один з одним, а кожна рисочка, яка сполучає атоми, позначає зв'язок (одиницю валентності). Так, будову молекул водню (H_2) і води (H_2O) можна виразити такими структурними формулами: $H-H$, $H-O-H$.

У 1916 р. німецький вчений Коссель (рис. 4.5) припустив, що, сполучаючись, атом будь-якого елемента втрачає або приєднує відповідне число електронів, намагаючись набути електронну оболонку атома найближчого (у періодичній системі) благородного газу і, отже, зберігає в молекулі в значній мірі відособлене існування. Ця робота Косселя лягла в основу теорії іонного хімічного зв'язку.

У тому ж 1916 р. американський вчений Льюїс (рис. 4.6) висунув протилежний постулат: хімічний зв'язок між двома атомами утворюється двома електронами, які стають спільними для обох атомів, тобто в молекулі, що утворилася, така спільна пара електронів належить обом атомам одночасно. З того часу сполучна рисочка (валентний штрих) в структурних хімічних формулах позначає хімічний зв'язок та є символом спільної пари електронів. Ця ідея Льюїса започаткувала теорію ковалентного хімічного зв'язку.

Залежно від характеру розподілу електронної густини в речовині розрізняють такі основні типи хімічного зв'язку: ковалентний, іонний, металічний та водневий (рис. 4.7). Хоча для переважної більшості речовин характерне накладання різних типів зв'язку.

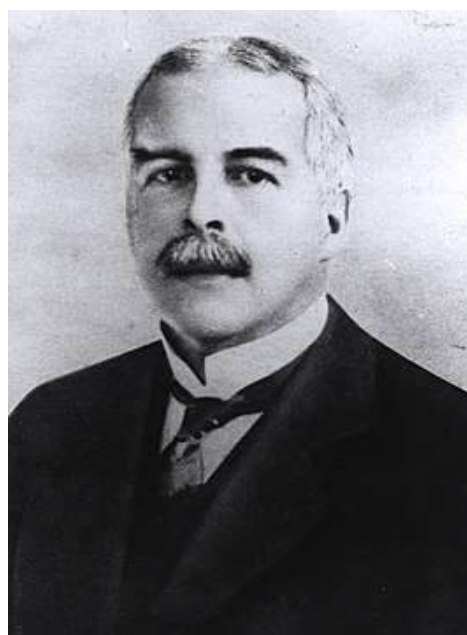


Рис. 4.6. Гілберт Ньютон Льюїс – американський хімік, фізхімік

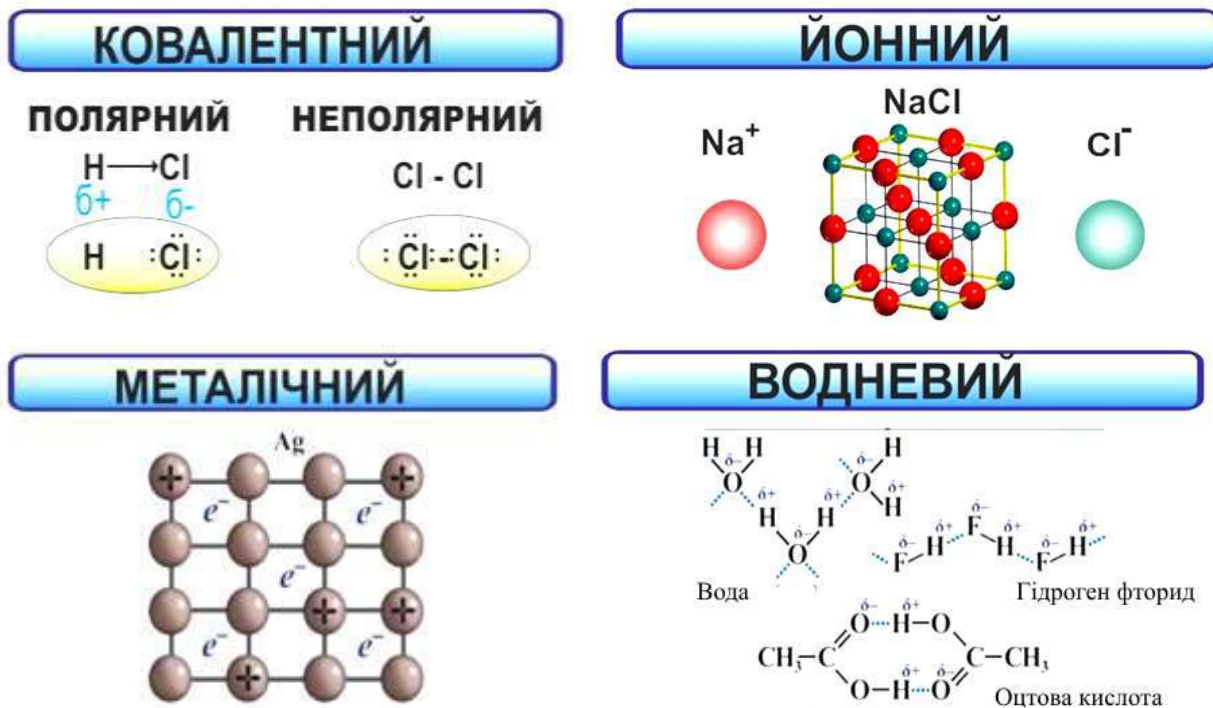


Рис. 4.7. Основні типи хімічного зв'язку

Ковалентний зв'язок

Ковалентний зв'язок здійснюється тоді, коли взаємодіють атоми елементів з однаковими або близькими значеннями електронегативності. Тобто ковалентний зв'язок утворюють атоми однакової хімічної природи або близькі за хімічними властивостями, наприклад, неметали з неметалами. Ковалентний зв'язок виникає також при утворенні багатоатомних сполук.

Утворення ковалентного зв'язку пояснює метод валентних зв'язків (рис. 4.8), який ґрунтується на положенні, що кожна пара атомів у молекулі утримується разом за допомогою електронних пар, тобто хімічний зв'язок утворюється внаслідок перекривання атомних електронних хмар: чим більше перекривання електронних хмар атомів, тим міцніше зв'язок.

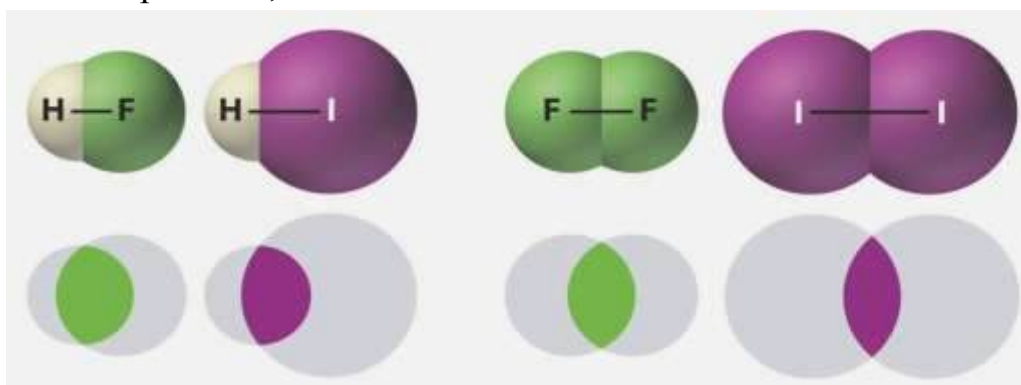


Рис. 4.8. Метод валентних зв'язків – зв'язок здійснюється за рахунок перекривання атомних орбіталей

У місці перекривання електронних хмар, тобто у просторі між атомами, електронна густина максимальна. Це означає, що імовірність перебування електронів у просторі між ядрами більше, ніж в інших місцях молекули. Завдяки цьому зростають сили притягання між позитивним зарядом ядра і негативним зарядом електронів, у результаті утворюються молекули.

Електрони, які можуть брати участь у здійсненні зв'язку, називаються **валентними** (рис. 4.9). У s - і p -елементів – це електрони зовнішнього енергетичного рівня, у d -елементів – зовнішні ns - та попередзовнішні $(n-1)d$ -електрони, у f -елементів ns -, $(n-1)d$ - та $(n-2)f$ -електрони. В атомі на зовнішньому енергетичному рівні може міститися від одного до восьми електронів. Якщо число електронів на зовнішньому рівні атома максимальне, яке він може вмістити, такий рівень називається **завершеним**. Завершені рівні характеризуються великою міцністю. Такі зовнішні рівні атомів благородних газів: у атома Гелію на зовнішньому рівні два електрони, у решти – по вісім електронів (ns^2np^6). Зовнішні рівні інших елементів незавершені, тобто є нестійкими електронними угрупованнями, і в процесі хімічної взаємодії вони завершуються.

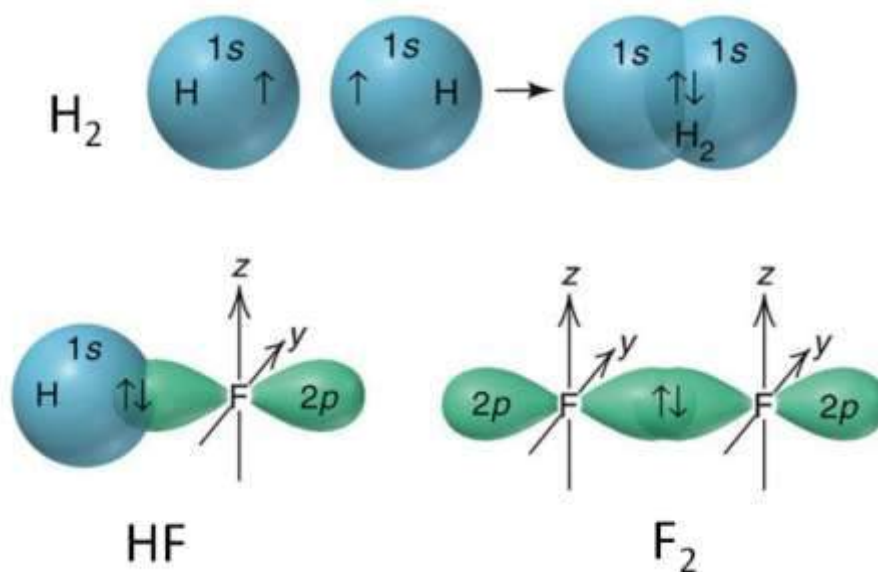


Рис. 4.9. Утворення ковалентних зв'язків за участю неспарених електронів двох атомів

В утворенні ковалентних зв'язків можуть брати участь неспарені електрони незбудженого і збудженого атомів. Під час хімічної реакції атоми можуть переходити у збуджений стан. При цьому двоелектронні хмари розпадаються на одноелектронні – електрони *розпаровуються*. Процес розпаровування електронів потребує затрат енергії. При утворенні хімічного зв'язку неспареними електронами виділяється енергія. Для того, щоб хімічний зв'язок був стійким,

треба щоб затрата енергії на розпаровування електронів була меншою за енергію, яка виділяється при утворенні хімічного зв'язку.

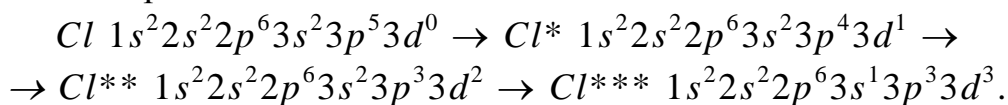
Наприклад, Берилій в основному стані не має неспарених електронів. Проте відомі сполуки, в яких він виявляє валентність, що дорівнює двом. Це пояснюється тим, що атом Берилію переходить у збуджений стан Be^* :



Енергія збудження атома Берилію при переході із стану $2s^2$ в стан $2s^1 2p^1$ становить 356 кДж/моль. Утворення одного хімічного зв'язку супроводжується виділенням енергії (464 кДж/моль). Отже, при утворенні двох хімічних зв'язків виділяється значно більше енергії, ніж її витрачається на збудження атома ($\Delta E = 2 \cdot 464 - 356 = 572$ кДж/моль).

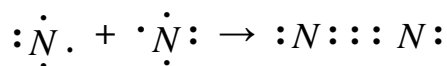
Збудження деяких атомів, таких як Нітроген ($2s^2 2p^3$), Оксиген ($2s^2 2p^4$) і Фтор ($2s^2 2p^5$) у межах другого енергетичного рівня не може привести до збільшення числа неспарених електронів (на другому енергетичному рівні лише два підрівні, тобто чотири орбіталі). Збудження електронів у цих атомах пов'язано з їх переходом на наступний енергетичний рівень і потребує значної енергії, яка не компенсується виділенням енергії завдяки утворенню додаткових зв'язків. Тому за рахунок неспарених електронів атом Нітрогену може утворити не більше ніж три ковалентних зв'язки, атом Оксигену – два і атом Фтору – лише один.

Атоми елементів третього періоду на зовнішньому енергетичному рівні мають вакантний d -підрівень, на який при збудженні можуть переходити s - і p -електрони зовнішнього рівня. При цьому з'являється додаткова можливість збільшення числа неспарених електронів. Наприклад, атом Хлору в основному стані має один неспарений електрон, і при затраті енергії може бути переведений у збуджений стан, який характеризується наявністю трьох, п'яти та семи неспарених електронів:



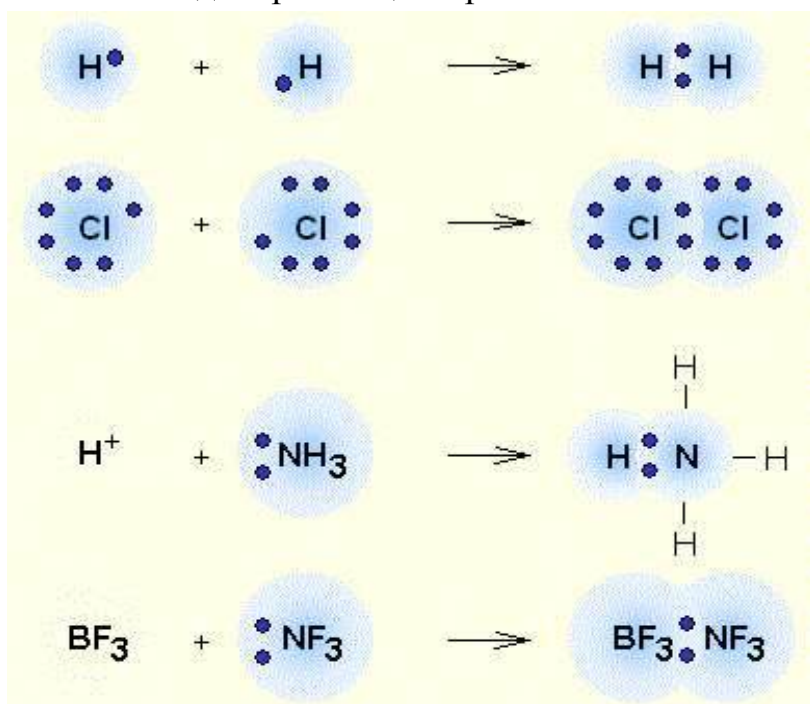
Тому атом Хлору може брати участь в утворенні не лише одного, але й трьох, п'яти та семи ковалентних зв'язків, що відповідає його валентностям 1, 3, 5, 7 ($HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$).

Розрізняють два механізми утворення ковалентного зв'язку: обмінний і донорно-акцепторний. За обмінним механізмом в утворенні ковалентних зв'язків (спільної електронної пари) беруть участь валентні (неспарені) електрони, тобто одноелектронні хмари обох атомів, які сполучаються. Наприклад, в основному стані атом Нітрогену має три неспарених електрони: $N\ 1s^2 2s^2 2p^3$, які є валентними і можуть брати участь в утворенні трьох ковалентних зв'язків (NH_3 , N_2 тощо):



Два неспарених електрони на зовнішньому рівні атома Карбону і атома Оксигену утворюють дві спільні електронні пари, тобто два ковалентних зв'язки за обмінним механізмом: $:\dot{C} + :\dot{O}: \rightleftharpoons :C::O:$ або $:C=O:$

Третій ковалентний зв'язок між Карбоном і Оксигеном в молекулі CO, утворюється за рахунок неподіленої 2p-електронної пари атома Оксигену і вільної 2p-орбіталі атома Карбону. Отже, неподілена електронна пара Оксигену стає спільною для атомів C та O. Такий механізм утворення ковалентного зв'язку називається донорно-акцепторним:



а) обмінний механізм утворення ковалентного зв'язку

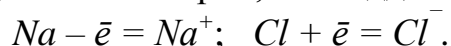
б) донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку

Атом, який віддає свою неподілену електронну пару для утворення зв'язку (атом Оксигену), називається донором; атом, який має вільну вакантну орбіталь і приймає електронну пару (атом Карбону) називається акцептором. Створений таким шляхом ковалентний зв'язок називають донорно-акцепторним або координаційним зв'язком. Завдяки донорно-акцепторному механізму збільшуються валентні можливості атомів. Наприклад, у молекулі аміаку NH_3 Нітроген тривалентний, а в іоні NH_4^+ – чотиривалентний.

Іонний зв'язок

Іонний зв'язок утворюється між атомами, які значно відрізняються за електронегативністю. Наприклад, молекули натрій хлориду: електронегативність атома Натрію дорівнює 1,01, атома Хлору – 2,83. Як впливає з електронних формул $Na 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ і $Cl 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, це атоми з

незавершеними зовнішніми електронними рівнями. Для завершення зовнішнього рівня атома Натрію легше віддати 1 електрон, ніж приєднати 7, а атому Хлору легше приєднати 1 електрон, ніж віддати 7:



При цьому електронна оболонка атома *Na* перетворюється на стійку оболонку атома благородного газу *Ne* – $1s^2 2s^2 2p^6$ (це натрій-іон Na^+), а оболонка атома *Cl* – на оболонку атома благородного газу *Ar* – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (це хлорид-іон Cl^-). Між іонами Na^+ і Cl^- виникають сили електростатичного притягання, внаслідок чого утворюється сполука *NaCl*. Хімічний зв'язок між іонами, спричинений електростатичним притяганням, називається електровалентним, або іонним, зв'язком. Сполуки, які утворилися внаслідок притягання іонів, називаються гетерополярними, або іонними. Іонні сполуки утворюють атоми елементів, що значно відрізняються за електронегативністю, наприклад, атоми елементів головних підгруп I та II груп з атомами елементів головних підгруп VI та VII груп.

Ковалентний зв'язок є загальним типом хімічного зв'язку. Теорія зв'язку пояснює утворення іонного зв'язку з ковалентною граничною однобічною поляризацією (зміщенням) спільної електронної пари, коли остання починає належати одному з атомів, що сполучаються. Отже, в механізмах утворення неполярного ковалентного, полярного ковалентного та іонного зв'язків немає принципової відмінності. Вони відрізняються лише за ступенем поляризації (зміщення) спільних електронних пар (рис. 4.10). Насправді ж зв'язки не бувають іонними на 100 %, тому говорять про ступінь, або частку іонності зв'язку. Її визначають експериментально.

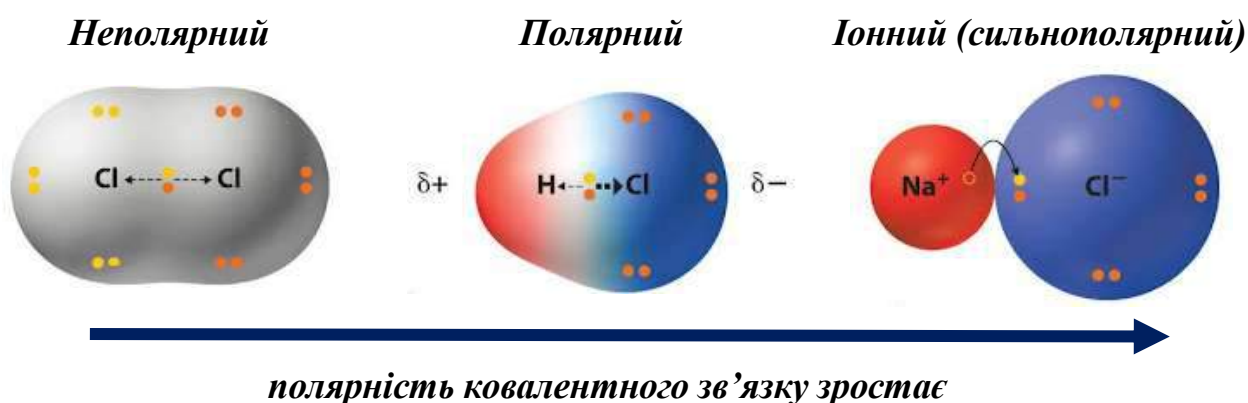


Рис. 4.10. Полярність ковалентного зв'язку

Металічний зв'язок

Металічний зв'язок характерний для металів. Атоми більшості металів на зовнішньому енергетичному рівні містять невелике число електронів. Елементи метали утворюють прості речовини – метали. За звичайних умов це кристалічні речовини (крім ртуті). В атомі натрію, як і в інших металів, є надлишок валентних орбіталей і нестача електронів. Так, валентний електрон ($3s^1$) може займати одну з дев'яти вільних орбіталей – $3s$ (одна), $3p$ (три) і $3d$ (п'ять).

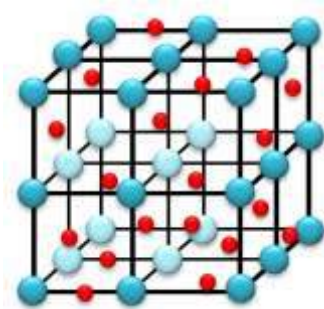


Рис. 4.11. Металічний зв'язок:

- – атоми металу
- – валентні електрони

Під час зближення атомів унаслідок утворення кристалічної ґратки валентні орбіталі сусідніх атомів перекриваються, в результаті чого електрони вільно переміщуються з однієї орбіталі на іншу, здійснюючи зв'язок між усіма атомами кристала металу (рис. 4.11). Такий тип хімічного зв'язку називається металічним зв'язком. Металічний зв'язок утворюють елементи, атоми яких на зовнішньому рівні мають мало валентних електронів

порівняно із загальним числом зовнішніх енергетично близьких орбіталей, а валентні електрони внаслідок невеликої енергії іонізації слабо утримуються в атомі. Хімічний зв'язок у металічних кристалах сильно делокалізований, тобто електрони, що здійснюють зв'язок, узагальнені – «електронний газ», і переміщуються по всьому шматку металу, який в цілому електронейтральний. Металічний зв'язок характерний для металів у твердому і рідкому станах. Це властивість агрегатів атомів, розміщених в безпосередній близькості один від одного. Однак у пароподібному стані атоми металів, як і всіх речовин, сполучені між собою ковалентними зв'язками. Металічний зв'язок дещо подібний до ковалентного, оскільки і в його основі лежить усупільнення валентних електронів. Однак електрони, які здійснюють ковалентний зв'язок, перебувають поблизу сполучених атомів і міцно з ними зв'язані. Електрони ж, які здійснюють металічний зв'язок, вільно переміщуються по всьому кристалу і належать усім його атомам. Саме тому кристали з ковалентним зв'язком крихкі, а з металічним – пластичні, тобто вони змінюють форму під час удару, прокатування в тонкі листи і витягуються в дріт.

Водневий зв'язок

Водневий зв'язок – це своєрідний хімічний зв'язок. Він може бути міжмолекулярним і внутрішньомолекулярним. Міжмолекулярний водневий зв'язок виникає між молекулами, до складу яких входять Гідроген і сильно

електронегативний елемент – Флуор, Оксиген, Нітроген, рідше – Хлор, Сульфур. Оскільки в такій молекулі спільна електронна пара сильно зміщена від атома Гідрогену до атома електронегативного елемента, а позитивний заряд Гідрогену сконцентрований у малому об'ємі, то протон взаємодіє з неподіленою електронною парою іншого атома або іона, усуспільнюючи її. У результаті утворюється інший, слабкіший зв'язок, що дістав назву водневого (рис. 4.12).

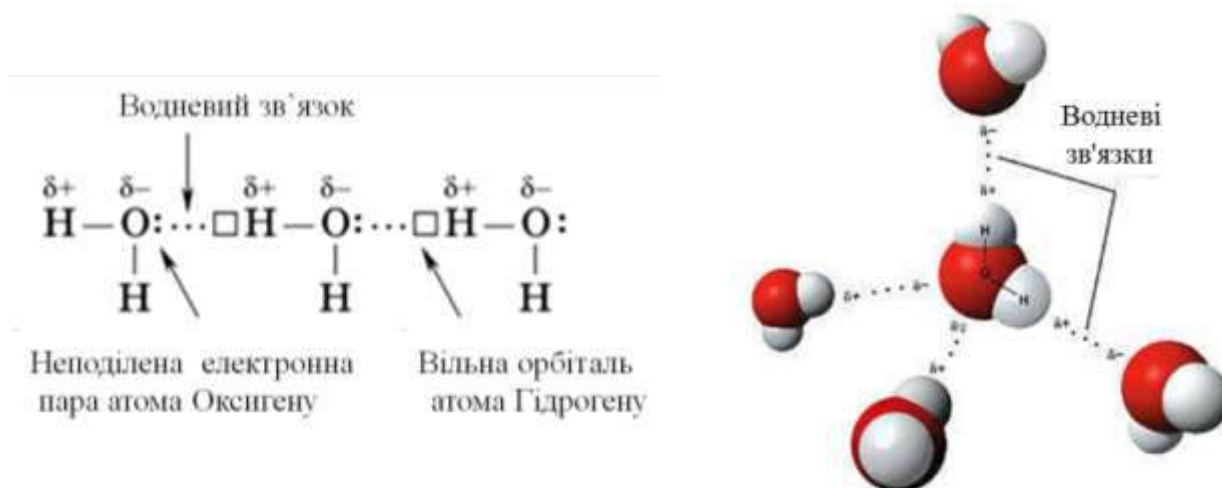


Рис. 4.12. Водневий зв'язок між молекулами води

Зазвичай водневий зв'язок позначають точками і цим зазначають, що він набагато слабкіший, ніж ковалентний зв'язок (приблизно в 15–20 разів). Проте він відповідає за асоціацію молекул.

Водневий зв'язок впливає на властивості багатьох речовин. Наявністю водневих зв'язків пояснюється вища температура кипіння води (100 °C) порівняно з водневими сполуками елементів підгрупи Оксигену (H_2S , H_2Se , H_2Te). У разі води потрібно витратити додаткову енергію для руйнування водневих зв'язків. Особливо поширені водневі зв'язки в молекулах білків, нуклеїнових кислот та інших біологічно важливих сполук, а тому ці зв'язки відіграють важливу роль у хімії процесів життєдіяльності.

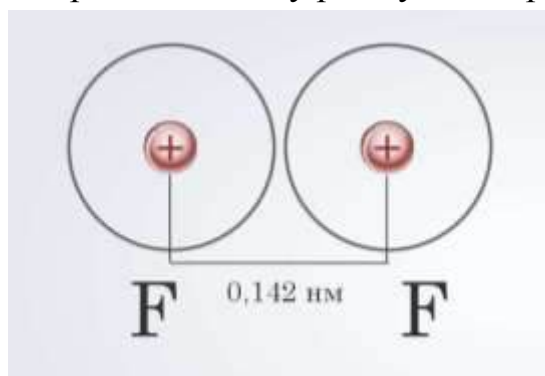


Рис. 4.13. Довжина зв'язку молекули F_2

Характеристики ковалентного зв'язку

Ковалентний зв'язок характеризується довжиною, енергією, кратністю, насичуваністю, напрямленістю і полярністю. Відстань між ядрами атомів, які утворюють зв'язок, називається **довжиною зв'язку** (рис. 4.13). Довжина зв'язку визначається експериментально. Вимірюють її в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Зі збільшен-

ням радіусів атомів, між якими виникає зв'язок, зростає його довжина. Підвищення кратності зв'язку зменшує його довжину.

Фізична величина, що визначається енергією, яку треба витратити, щоб розірвати зв'язок, або енергією, яка виділяється під час утворення зв'язку, називається **енергією зв'язку**. Звичайно вона вимірюється в кілоджоулях, віднесених до 1 моля речовини (*кДж/моль*). Енергія зв'язку характеризує його міцність. Чим більше енергія зв'язку, тим він міцніший. З підвищенням кратності зв'язку його міцність зростає, зі збільшенням міцності – довжина зменшується.

Насичуваність – це здатність атомів утворювати обмежену кількість ковалентних зв'язків, яка зумовлена числом орбіталей, що беруть участь у виникненні цих зв'язків. Наприклад, один неспарений електрон атома Гідрогену утворює один зв'язок, атом Карбону (чотири неспарених електрони у збудженому стані) – не більше чотирьох зв'язків. Не можна приєднати ще атом Гідрогену до молекули H_2 або HCl , тому що спін електрона атома Гідрогену виявиться паралельним спіну одного з електронів, які утворили спільну електронну пару і буде відбуватися відштовхування. Завдяки насичуваності зв'язків молекули мають певний склад: H_2 , а не H_3 ; HCl , а не H_2Cl .

Напрявленість ковалентного зв'язку. Ковалентний зв'язок відбувається в напрямку найбільшого перекривання атомних орбіталей. Хімічний зв'язок між атомами зумовлюється перекриванням *s*-, *p*-, *d*- і *f*-орбіталей, які (крім *s*-орбіталей) мають спрявленість у просторі. Тому і хімічний зв'язок, який утворюється за їх участю, має в просторі певну спрявленість. Напрявленість ковалентного зв'язку зумовлює просторову структуру молекули, тобто її геометрію (форму). Оскільки електронні орбіталі мають різні форми, то їхнє взаємне перекривання може здійснюватися різними способами. Залежно від способу перекривання електронних орбіталей розрізняють σ - (сігма), π - (пі) та δ - (дельта) зв'язки.

Сігма-зв'язок (σ -зв'язок) здійснюється при перекриванні електронних орбіталей вздовж лінії, яка з'єднує два ядра (рис. 4.14). Він може утворюватися за рахунок двох *s*-електронів, одного *s*- і одного *p*-електрона, двох *p*-електронів, двох *d*-електронів. В утворенні σ -зв'язків також беруть участь гібридизовані *sp*-, *sp*²-, *sp*³-орбіталі. Сігма-зв'язок характеризується однією областю перекривання електронних орбіталей, він завжди **одинарний**, тобто утворюється за рахунок однієї електронної пари.

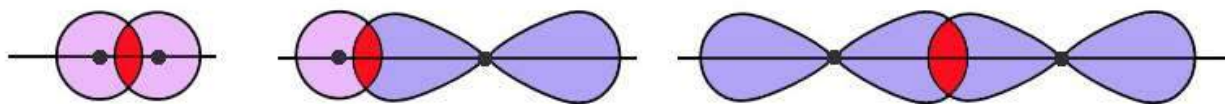


Рис. 4.14. Утворення сигма-зв'язків

Пі-зв'язок (π -зв'язок) виникає при перекриванні електронних орбіталей по обидва боки від лінії, яка з'єднує ядра атомів. Цей зв'язок може утворитися при взаємодії двох електронних орбіталей з двома областями перекривання за рахунок двох p -орбіталей або двох d -орбіталей, або однієї p -орбіталі з d -орбіталлю (рис. 4.15).

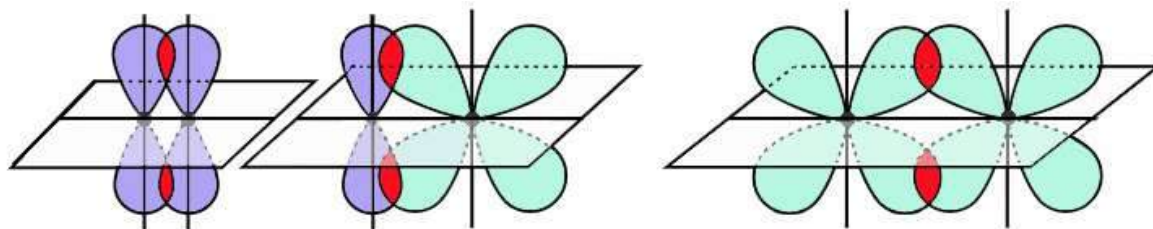


Рис. 4.15. Утворення пі-зв'язків

У разі утворення π -зв'язку орбіталі перекриваються менше ніж у разі утворення σ -зв'язку. Тому π -зв'язок, як правило, слабкіший за σ -зв'язок. Хімічний зв'язок, утворений більш ніж однією електронною парою, називається **кратним**. Подвійний зв'язок складається з одного σ - і одного π -зв'язку, потрійний – з одного σ - і двох π -зв'язків. Підвищення кратності зв'язку приводить до зміцнення міжатомного зв'язку і зменшення між'ядерної відстані, тобто довжини зв'язку.

Дельта-зв'язок (δ -зв'язок) зумовлений перекриванням усіх чотирьох пелюстків d -електронних орбіталей, розміщених у паралельних площинах (рис. 4.16).

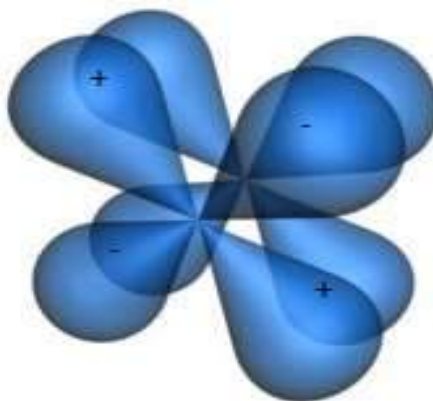


Рис. 4.16. Утворення дельта-зв'язку

Гібридизація атомних орбіталей

Хімічний зв'язок утворюється тоді, коли орбіталі, які перекриваються, мають однакову симетрію відносно лінії зв'язку. З умов симетрії випливає, що електрони s -орбіталей можуть брати участь лише в утворенні σ -зв'язків, електрони p -орбіталей – в утворенні σ - і π -зв'язків, а електрони d -орбіталей – в утворенні σ -, π - та δ -зв'язків. Способи перекривання f -орбіталей ще різноманітніші.

Незважаючи на різні форми вихідних валентних орбіталей, утворені за їх участю зв'язки – рівноцінні. Дж. Слейтер і Л. Полінг пояснили це явище **гібридизацією** валентних орбіталей, яка полягає в тому, що орбіталі різної симетрії, які не дуже відрізняються за енергією, утворюють **гібридизовані орбіталі**.

При гібридизації початкова форма і енергія орбіталей взаємно змінюються і утворюються нові орбіталі, але вже однакової форми із однаковою енергією. Число гібридизованих орбіталей дорівнює числу орбіталей, які беруть участь у гібридизації. Гібридизовані орбіталі асиметричні і більш витягнуті з одного боку від ядра в напрямку утворення хімічних зв'язків і тому зумовлюють краще перекривання електронних орбіталей. Внаслідок цього хімічний зв'язок, що утворюється за участю гібридизованої орбіталі, міцніший, ніж утворений за рахунок електронів окремих вихідних орбіталей. Отже, гібридизація пов'язана з енергетичним вирашем унаслідок утворення міцніших зв'язків і більш симетричного розподілу електронної густини в молекулі.

Тип гібридизації визначається типом і кількістю орбіталей, що беруть участь у гібридизації. Якщо гібридизовані орбіталі утворюють одна s - і одна p -орбіталь, то кажуть про sp -гібридизацію і sp -гібридизовані орбіталі, а якщо одна s - і три p -орбіталі, то кажуть про sp^3 -гібридизацію і sp^3 -гібридизовані зв'язки і т.д.

sp -Гібридизація. При комбінації однієї s - і однієї p -орбіталі виникають дві sp -гібридизовані орбіталі, розміщені симетрично під кутом 180° (рис. 4.17).

Зв'язки, які утворюються за участю електронів цих орбіталей, також розташовуються під кутом 180° . Такий тип гібридизації має місце при утворенні галогенідів елементів II групи періодичної системи: $Be(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$, атоми яких у валентному стані мають неспарені s - і p -електрони. У молекул елементів інших груп, наприклад $O=C=O$, $H-C\equiv C-H$, σ -зв'язки утворені sp -гібридними орбіталями атома Карбону.

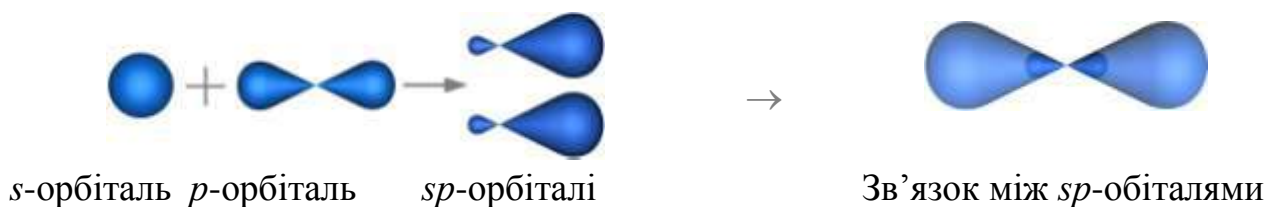


Рис. 4.17. Схема sp -гібридизації

sp^2 -Гібридизація. Комбінація однієї s - і двох p -орбіталей приводить до утворення sp^2 -гібридизованих орбіталей, розташованих під кутом 120° (рис. 4.18). Під таким самим кутом розміщуються зв'язки, утворені електронами цих орбіталей. Такий тип гібридизації характерний для молекул елементів III групи періодичної системи, атоми яких у збудженому стані мають електронні структури

ns^1np^2 , що утворюють гібридні зв'язки. Молекули BF_3 , BCl_3 , $AlCl_3$, AlF_3 – це сполуки, які містять sp^2 -гібридизовані зв'язки. Наприклад, молекула BCl_3 внаслідок sp^2 -гібридизації орбіталей атома Бору має форму плоского трикутника.

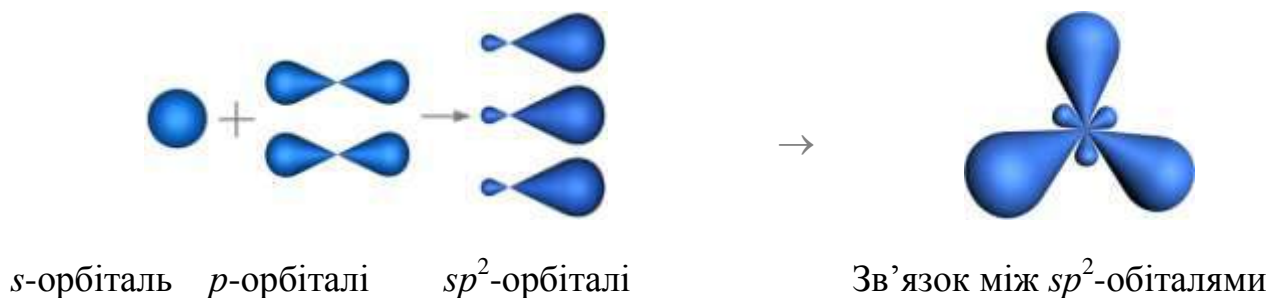


Рис. 4.18. Схеми sp^2 -гібридизації

У атомів елементів II групи періодичної системи sp^2 -гібридизовані орбіталі утворюються, якщо валентна s -орбіталь не заповнена електронною парою, і цей атом утворює три σ -зв'язки. Молекули з sp^2 -гібридизацією утворюють також елементи інших груп, наприклад Карбон в етилені C_2H_4 .

sp^3 -Гібридизація. Комбінація чотирьох орбіталей: однієї s - і трьох p -орбіталей призводить до sp^3 -гібридизації, при якій чотири гібридизовані орбіталі симетрично орієнтовані у просторі до чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом $109^\circ 28'$ (рис. 4.18). Тетраедричне розміщення зв'язків і форма тетраедра характерні для багатьох сполук чотиривалентного Карбону, наприклад в молекулах CH_4 , CCl_4 .

Прикладами сполук елементів інших груп періодичної системи, в яких тетраедрична будова зумовлена sp^3 -гібридизацією валентних орбіталей центрального атома, є іони BeF_4^{2-} , BF_4^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- .

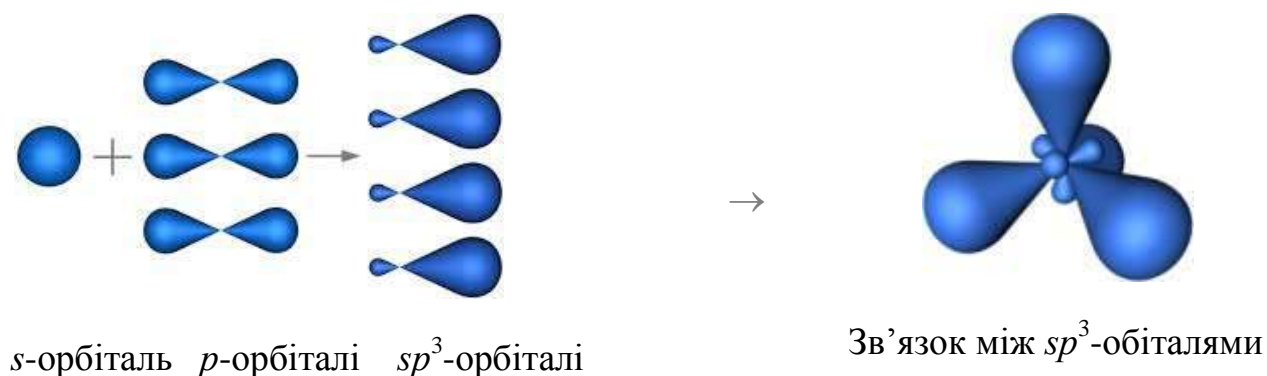


Рис. 4.18. Схеми sp^3 -гібридизації

Крім розглянутих вище, можливі й інші типи гібридизації валентних орбіталей і відповідні їм просторові конфігурації молекул. У елементів третього і наступних періодів в утворенні гібридизованих зв'язків можуть брати участь

d - і f -орбіталі. Комбінація однієї s -, трьох p - і однієї d -орбіталі приводить до sp^3d -гібридизації. Це відповідає просторовій орієнтації sp^3d -гібридизованих орбіталей до вершин тригональної біпіраміди.

У випадку sp^3d^2 -гібридизації шість sp^3d^2 -гібридизованих орбіталей орієнтовані до вершин октаедра. Октаедрична структура молекули SF_6 , йонів $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ і багатьох інших пояснюється sp^3d^2 -гібридизацією атомних орбіталей центрального атома. Орієнтація семи орбіталей до вершин пентагональної біпіраміди відповідає sp^3d^3 - або sp^3d^2f -гібридизації валентних орбіталей центрального атома молекули.

Хімічний зв'язок між атомами в молекулі локалізований, тобто електронна пара одночасно належить двом атомам (двоцентровий зв'язок). Проте іноді при утворенні хімічного зв'язку електронні пари можуть розміщуватися між кількома атомами (зв'язок багатоцентровий) так, що неможливо визначити, яким саме атомам належать окремі пари електронів. Такі зв'язки називаються *нелокалізованими*.

Запитання для самоконтролю

1. Що таке «хімічний зв'язок»? Як він здійснюється?
2. Розкажіть історію відкриття хімічного зв'язку. У чому полягає вплив відкриття будови атома на теорію хімічного зв'язку?
3. Що таке ковалентний зв'язок? Розкажіть про метод валентних зв'язків. Що таке «валентні електрони», «валентність», які енергетичні рівні називають «завершеними»?
4. Що таке «збуджений стан» атома? Охарактеризуйте процес розпаровування електронів атомів s -, p - і d -елементів.
5. Розкажіть про обмінний механізм утворення ковалентного зв'язку; про донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку.
6. Що таке іонний зв'язок?
7. Поясніть металічний зв'язок. Як він впливає на властивості речовин?
8. Розкажіть про водневий зв'язок, його роль у живій природі.
9. Наведіть характеристики ковалентного зв'язку.
10. У чому полягає гібридизація валентних орбіталей? Назвіть типи гібридизації. Що таке локалізація хімічного зв'язку?

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С. 67–87.
2. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонерганічна хімія: навчальний посібник. Дніпропетровськ: Пороги. С. 118–136.

3. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. 61–98.

4. Ахметов Н.С. (2001). Загальна та неорганічна хімія. М.: Вища школа. С. 114–151.

5. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П. (2002). Загальна хімія. Дніпропетровськ: Наука і освіта. С. 40–61.

6. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та біонеорганічна хімія. Вінниця: Нова книга. С. 31–66.

7. Яворський В.Т. (2010). Основи теоретичної хімії. Львів: Видавництво Львівської політехніки. С. 98–130.

Тестові завдання

1. Вкажіть тип хімічного зв'язку в молекулі HCl :

- а) ковалентний полярний;
- б) ковалентний неполярний;
- в) іонний;
- г) металічний.

2. Який зв'язок здійснюється при взаємодії атомів елементів з однаковими або близькими значеннями електронегативності?

- а) ковалентний;
- б) водневий;
- в) іонний;
- г) металічний.

3. Вкажіть тип хімічного зв'язку в молекулі N_2 :

- а) ковалентний полярний;
- б) ковалентний неполярний;
- в) іонний;
- г) металічний.

4. Як називаються електрони, які можуть брати участь у здійсненні зв'язку?

- а) спарені;
- б) валентні;
- в) неспарені;
- г) зв'язані.

5. Вкажіть тип хімічного зв'язку у молекулі I_2 :

- а) ковалентний полярний;
- б) ковалентний неполярний;
- в) іонний;
- г) металічний.

6. Які рівні характеризуються найбільшою міцністю?

- а) незавершені;
- б) напівзавершені;
- в) завершені;
- г) мінімально заповнені.

7. Вкажіть тип хімічного зв'язку в молекулі Cu :

- а) ковалентний полярний;
- б) ковалентний неполярний;
- в) іонний;
- г) металічний.

8. За яким механізмом в утворенні ковалентних зв'язків беруть участь валентні електрони атомів, які сполучаються?

- а) обмінним;
- б) донорно-акцепторним;
- в) електронним;
- г) металічним.

9. Вкажіть тип хімічного зв'язку в молекулі MgS :

- а) ковалентний полярний;
- б) ковалентний неполярний;
- в) іонний;
- г) металічний.

10. Як називається механізм ковалентного зв'язку, що утворюється за рахунок неподіленої електронної пари одного атома і вільної орбіталі іншого атома?

- а) обмінний;
- б) донорно-акцепторний;
- в) електронний;
- г) орбітальний.

11. Як називається зв'язок, що утворюється між атомами, які значно відрізняються за електронегативністю?

- а) ковалентний полярний;
- б) ковалентний неполярний;
- в) іонний;
- г) металічний.

12. Як називається зв'язок, що утворюється між атомами металів у твердому і рідкому агрегатних станах?

- а) ковалентний полярний;
- б) ковалентний неполярний;
- в) іонний;
- г) металічний.

13. Як називається зв'язок, що утворюється між атомом Гідрогену і сильно електронегативними елементами (Флуор, Оксиген, Нітроген тощо)?

- а) ковалентний;
- б) водневий;
- в) іонний;
- г) металічний.

14. За яким механізмом здійснюється водневий зв'язок?

- а) обмінним;
- б) донорно-акцепторним;
- в) електронним;
- г) орбітальним.

Лекція 5. ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА ХІМІЧНА РІВНОВАГА

План лекції. Хімічна кінетика. Гомогенні та гетерогенні процеси. Швидкість хімічних реакцій. Закон діючих мас. Константа швидкості. Правило Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса. Енергія активації. Каталіз, каталізатори та інгібітори, промотори та каталітичні отрути. Оборотні та необоротні реакції. Хімічна рівновага. Константа рівноваги. Вплив зовнішніх факторів на хімічну рівновагу. Принцип Ле Шательє.

Хімічна кінетика

Хімічна кінетика (гр. *kinētikós* – те, що приводить у рух), вчення про закономірності перебігу хімічних реакцій у часі – **розділ хімії, який вивчає швидкість хімічних реакцій, її залежність від різних факторів (природи і концентрації реагуючих речовин, температури, тиску, каталізаторів) і механізми хімічних реакцій.**

Знання кінетичних характеристик хімічних процесів має величезне практичне і теоретичне значення. Закономірності, які визначають швидкість хімічних реакцій необхідні для розрахунку різноманітної апаратури і технологічних процесів у хімічній, металургійній, харчовій та інших галузях промисловості. Знання цих закономірностей в біології відкриває можливості керування обміном речовин у живих організмах, найдоцільнішого добору лікарських речовин, застосування профілактичних заходів проти багатьох захворювань.

Предметом хімічної кінетики є хімічна реакція. Хімічні реакції являють собою перетворення одних речовин в інші, які відрізняються за хімічним складом і (або) структурою. Вони характеризуються стехіометричним співвідношенням речовин, що беруть у них участь, ступенем перетворення, константами швидкості і рівноваги, енергією активації, тепловим ефектом. Такі реакції класифікують за типом частинок (йонні, радикальні, молекулярні), фазовим станом реагуючої системи (газо-, рідинно-, твердофазні), числом молекул, які беруть участь в елементарному акті (моно-, бі-, полімолекулярні), кінетичним механізмом (послідовні, паралельні, спряжені), характером хімічного процесу (розкладу, окиснення, приєднання, полімеризації). Розрізняють гомо- (відбуваються в усьому об'ємі фази) і гетерогенні (відбуваються на поверхні розподілу фаз) реакції.

Речовини, що вступають у хімічну реакцію, називають **вихідними речовинами – реагентами**, а хімічні сполуки, які утворюються внаслідок цього процесу – **продуктами реакції**. Речовини, що виникають на різних етапах хімічних реакцій і не входять до її кінцевих продуктів, називають **проміжними сполуками**, а реакції виникнення і витрачення проміжних сполук – **проміжними реакціями**.

Швидкість хімічної реакції є найважливішою кількісною характеристикою хімічної взаємодії. Різні реакції перебігають з різними швидкостями. Процеси розкладу вибухових речовин відбуваються практично миттєво, інші реакції тривають хвилинами, годинами, днями, а перетворення в земній корі (геохімічні процеси) тягнуться тисячами і навіть мільйонами років. Отже, перш за все швидкість хімічної реакції залежить від *природи реагуючих речовин*. На швидкість хімічної реакції істотно впливає *агрегатний стан*, в якому перебувають реагуючі речовини. У газоподібному стані за однакових умов усі процеси відбуваються швидше ніж у рідкому чи твердому станах. Так, бензин у рідкому стані спалюється повільніше, з кіптю, в пароподібному – швидко і навіть з вибухом, що необхідно враховувати, використовуючи його як паливо для двигунів внутрішнього згорання.

Хімічні реакції в розчинах перебігають швидше, ніж у твердому стані. Речовини, що дисоціюють на йони (електроліти), реагують значно швидше, ніж неелектроліти, чи слабкі електроліти. Швидкість у розчинах електролітів може бути навіть більшою, ніж у газоподібному стані.

Помітно впливає на швидкість реакції також *природа розчинника*. Так, швидкість реакції між йодетаном і триетаноламіном у нітробензолі в 1000 разів більша, ніж у циклогексані за тих самих умов; нітробензойна кислота при 60 °C розкладається у воді у 2050 разів швидше, ніж у толуолі. Вважають, що сильний вплив розчинників на швидкість реакції зумовлений утворенням з частинками речовини стійких сольватів.

Наявність у реагуючій суміші *домішок* тих чи інших сторонніх речовин також може вплинути на швидкість реакції. Наприклад, швидкість інверсії (гідролізу) сахарози під впливом сульфатної кислоти зростає в присутності нейтральних солей. Швидкість розкладу сульфідоксиду карбону CO_2 за наявності деяких солей зростає, інших – зменшується. Ці дії, знов-таки, пов'язують з впливом на сольватацію реагуючих речовин.

Швидкість хімічних реакцій залежить від *ступеня подрібнення* реагуючих речовин. Наприклад, вугілля, борошно в пилоподібному стані з повітрям утворюють вибухонебезпечні суміші. У звичайних умовах ці речовини стійкі й згорають повільно.

Швидкість хімічної реакції характеризується зміною концентрації однієї з реагуючих речовин в одиницю часу. Це може бути одна з вихідних речовин, концентрація якої з часом зменшуватиметься, або один із продуктів реакції, концентрація якого в ході реакції зростатиме.

На рис. 5.1. показано зміну в часі концентрації реагуючої речовини A та продукту реакції B у простій реакції $A \rightarrow B$.

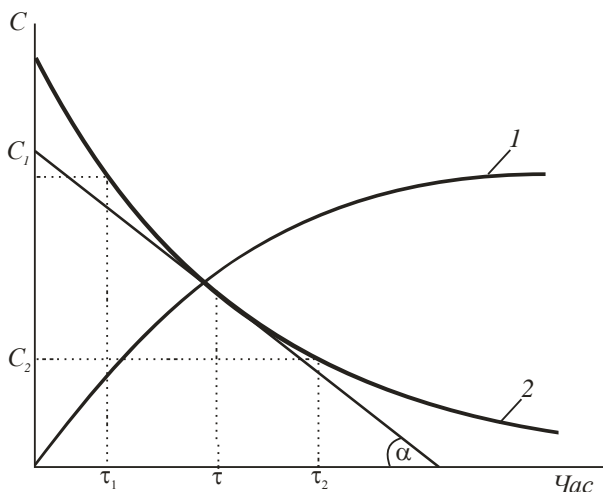


Рис. 5.1. Зміна концентрації продукту реакції (1) та вихідної речовини (2) під час перебігу одностадійної реакції

Середнє значення швидкості зменшення концентрації речовини A (\bar{v}_A) в інтервалі часу від τ_1 до τ_2 виражається співвідношенням:

$$\bar{v}_A = -\frac{C_{A_2} - C_{A_1}}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta \tau}. \quad (5.1)$$

Якщо проміжок часу $\Delta \tau$ прямує до нуля, то дістанемо істинне значення швидкості реакції в певний момент часу τ :

$$v_A = -\frac{dC_A}{d\tau}, \quad (5.2)$$

що відповідає тангенсу кута α нахилу дотичної до кривої $C_A = f(\tau)$ в точці τ до вісі часу (крива 2, рис. 5.1.).

Швидкість цієї реакції можна визначити і за зміною концентрації продукту реакції (C_B). Оскільки концентрація продукту реакції B з часом зростає, то вираз швидкості в цьому випадку матиме вигляд:

$$v_B = \frac{dC_B}{d\tau}. \quad (5.3)$$

Отже, в загальному випадку **швидкість хімічної реакції є похідна концентрації за часом:**

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau}. \quad (5.4)$$

Швидкість реакції завжди додатна величина. Тому в правій частині ставлять знак $-$, якщо визначають швидкість за зміною концентрацій вихідних речовин, які в ході реакції зменшуються, отже похідна dC – від’ємна величина.

Для продуктів реакції концентрації збільшуються, отже похідна – додатна (знак $+$).

Розмірність швидкості реакції $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$ або $\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$.

Для взаємодії між молекулами необхідно їх стикання. Число зіткнень пропорційне кількості частинок в одиниці об’єму, а тому і швидкість реакції повинна бути пропорційна концентрації речовин. Залежність швидкості простих реакцій, тобто реакцій, які відбуваються в одному напрямку і містять одну стадію, від концентрації визначається **законом діючих мас**, або **першим**

законом хімічної кінетики, який вперше сформулював М.М. Бекетов (1865р.), а в 1867р. – К.Гульдберг і П.Вааге: **при сталій температурі швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, які взято у ступенях, відповідних стехіометричним коефіцієнтам, що стоять перед формулами даних речовин у рівнянні реакції.**

Наприклад, для реакції окиснення нітроген(II) оксиду $2NO + O_2 = 2NO_2$, швидкість можна обчислити за рівнянням:

$$v = kC_{NO}^2 \cdot C_{O_2}.$$

У загальному випадку, для реакції $aA + bB \rightarrow cC + dD$ швидкість реакції визначається:

$$v = kC_A^a \cdot C_B^b, \quad (5.5)$$

де k – коефіцієнт пропорційності, що має назву **константи швидкості хімічної реакції**.

Константа швидкості реакції характеризує реакційну здатність реагуючих речовин і визначається їх природою. **Вона чисельно дорівнює швидкості реакції за умови, що концентрації реагуючих речовин рівні одиниці.** Константа швидкості не залежить від концентрації реагуючих речовин, а залежить лише від температури, наявності каталізаторів, а також може залежати від середовища, в якому відбувається хімічна реакція, наприклад, від рН розчину.

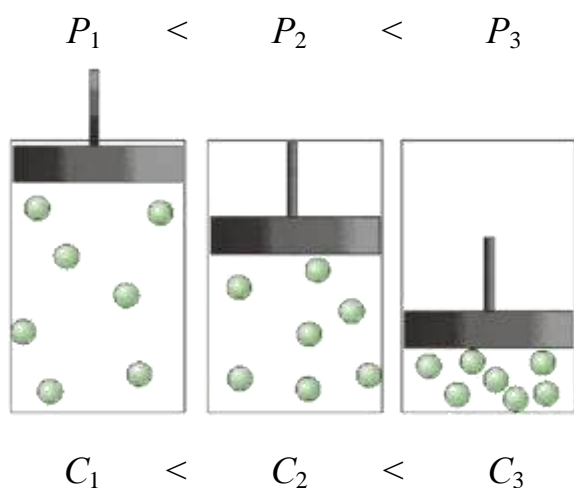


Рис. 5.2. Зміна концентрації зі зміною тиску газів

Якщо речовини, що реагують, мають газуватий агрегатний стан, то у вираз закону діючих мас підставляють значення їх парціальних тисків, оскільки тиск безпосередньо визначає їх концентрації (рис. 5.2):

$$v = kP_A^a \cdot P_B^b$$

Хімічні реакції можна класифікувати за числом молекул, що беруть участь у кожному елементарному хімічному акті. За цією ознакою реакції поділяють на

мономолекулярні, бімолекулярні та тримолекулярні. Реакції більш високої молекулярності на практиці не зустрічаються. Це пояснюється тим, що ймовірність одночасного зіткнення в акті хімічного перетворення чотирьох і більше молекул дуже мала.

Мономолекулярними називають такі реакції, у яких в елементарному акті взаємодії бере участь одна молекула ($A \rightarrow B$ або $A \rightarrow B + C$).

Бімолекулярними називаються реакції, в яких у елементарному акті взаємодії беруть участь дві молекули: сполучення ($A + B \rightarrow AB$ або $2A \rightarrow A_2$); обміну ($A + B \rightarrow C + D$ або $2A \rightarrow C + D$).

Тримолекулярними називають реакції, в яких в елементарному акті взаємодії беруть участь три молекули ($3A \rightarrow B + C$; $2A + B \rightarrow C + D$ або $A + B + C \rightarrow D + F$).

Одночасна зустріч в елементарному акті взаємодії трьох молекул трапляється дуже рідко.

Експериментальне вивчення кінетики хімічної реакції тільки у виключних випадках дозволяє віднести її до одного з перелічених типів. Це вдається зробити для найбільш простих (елементарних) реакцій, які протікають в одну стадію, коли рівняння процесу, на основі якого складається кінетичне рівняння, співпадає зі стехіометричним рівнянням реакції в цілому, наприклад для реакції синтезу і розкладу гідроген йодиду, розкладу нітроген(IV) оксиду та інших. Величезна кількість хімічних реакцій є сукупністю елементарних реакцій, які беруть послідовно або паралельно, кожна з яких може належати до будь-якого кінетичного типу. Це ускладнює вивчення кінетики процесу в цілому.

У зв'язку з тим, що більшість хімічних процесів багатостадійна, навіть випадковий збіг кінетичного закону, що спостерігається, з законом моно-, бі- чи тримолекулярної реакції ще не може бути доказом автентичності того чи іншого механізму реакції. Тому для характеристики кінетики хімічних реакцій, що вивчаються експериментально, введено поняття про **порядок реакції**.

На відміну від молекулярності реакцій, **порядок реакції** показує лише ступінь залежності швидкості реакції від концентрації даного реагенту за умови, що концентрація всіх інших реагентів підтримуються сталими.

Отже, **порядок реакції характеризує формально-кінетичну залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин, а молекулярність – елементарний механізм окремих стадій складного процесу**. Ці поняття співпадають лише для простих за механізмом реакцій.

Визначити порядок хімічної реакції можна лише експериментально, бо за допомогою теоретичних міркувань це зробити неможливо.

Усі хімічні реакції можна поділити на **прості** та **складні**. До простих реакцій (їх розглядали вище) відносяться реакції, які відбуваються лише в одному напрямку і містять одну стадію: $C + O_2 \rightarrow CO_2$.

Реальні реакції в переважній більшості – це складні реакції. **Складними називають реакції, загальне кінетичне рівняння яких на відміну від**

кінетичного рівняння простих реакцій містить декілька констант швидкостей. До складних реакцій відносяться *паралельні, послідовні, оборотні, спряжені, ланцюгові* та інші види реакцій. Теорія всіх цих реакцій заснована на положенні, що при перебігу в системі одночасно декількох реакцій, кожна з них відбувається самостійно і до кожної з них зокрема застосовуються рівняння кінетики простих реакцій.

Хімічні реакції, які відбуваються між речовинами, що перебувають у різних фазах, називаються *гетерогенними*. Такі реакції проходять на межі між двома фазами, тобто на поверхні їх розподілу.

Гетерогенні реакції надзвичайно поширені в природі та в різних галузях виробництва. Прикладами гетерогенних процесів можуть бути процеси розчинення, кристалізації, випаровування, конденсації, хімічні реакції на межі двох фаз: тверда–тверда, тверда–рідка, тверда–газоподібна, рідка–рідка, рідка–газувата; електрохімічні процеси на межі електрод – розчин електроліту; гетерогенний катализ. Можна навести багато прикладів гетерогенних процесів в аграрному виробництві: процеси, які відбуваються в ґрунті з добривами, процеси кореневого живлення рослин, розчинення газів у ґрунтовому розчині, дія різних отрутохімікатів тощо.

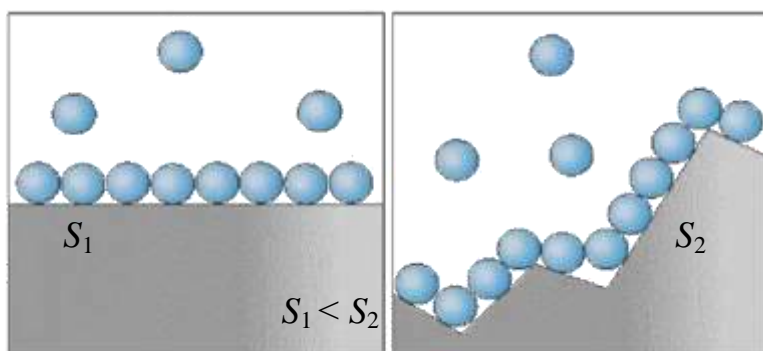


Рис. 5.3. Вплив площі поверхні на швидкість реакції

Швидкість гетерогенних процесів тим більша, чим більша поверхня розподілу двох фаз, тобто *швидкість гетерогенної реакції прямо пропорційна ступеню дисперсності реагуючих речовин* (рис. 5.3):

$$v = \pm \frac{dC}{S \cdot d\tau},$$

де S – площа поверхні.

Відмітною рисою всіх гетерогенних процесів є не тільки їх складність, але й багатостадійність. Гетерогенний процес складається принаймні з трьох стадій: перенесення вихідних реагуючих речовин до поверхні розподілу, тобто до зони реакції; власне хімічне перетворення і перенесення продуктів реакції від поверхні розподілу фаз.

Таким чином, *швидкість будь-якої гетерогенної реакції складається зі швидкості самої реакції і швидкостей підведення реагуючих речовин до межі розподілу та відведення їх від неї, головним чином завдяки дифузії.*

Якщо швидкість реакції визначається швидкістю дифузії, то для її збільшення доцільно застосовувати *перемішування*. Якщо швидкість реакції залежить від швидкості хімічної взаємодії, то очевидно, що перемішування розчину не дасть бажаних результатів. У такому випадку доцільно підвищити температуру.

Швидкість хімічних реакцій суттєво змінюється зі зміною температури. З підвищенням температури вона зростає і лише в деяких багатостадійних реакціях зменшується.

В основному рівнянні хімічної кінетики (5.5) вплив температури практично виявляється на зміні константи швидкості реакції k . Із підвищенням температури зростає величина k , отже, зростає сама швидкість реакції.

Прикладом зростання швидкості реакції з підвищенням температури може бути процес розкладу гідроген йодиду на водень та йод:

$t, ^\circ\text{C}$	398	508	600	700
$k \cdot 10^3, \text{C}^{-1}$	0,21	40	625	8330

Графічна залежність швидкості реакції від температури має вид кривої, яка стрімко піднімається за експоненціальним законом.

У 1880 р. Я. Вант-Гофф уперше виявив емпіричну залежність, яка дістала назву **правила Вант-Гоффа**: *з підвищенням температури на кожні 10 градусів швидкість хімічної реакції зростає у 2-4 рази*

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (5.6)$$

де v_{t_1} і v_{t_2} – швидкість реакції відповідно при температурі t_1 і t_2 , γ – **температурний коефіцієнт швидкості реакції**, який є відношенням константи швидкості хімічної реакції при температурі $(t+10)$ град. до константи швидкості при температурі t , тобто:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 - 4. \quad (5.7)$$

Отже, згідно з правилом Вант-Гоффа, якщо підвищити температуру реакції на 100 град., то швидкість реакції зросте при $\gamma = 2$ у 1024 рази ($2^{10} = 1024$), а при $\gamma = 3$ в 59049 разів ($3^{10} = 59049$).

Таким чином, збільшення температури в арифметичній прогресії викликає збільшення швидкості реакції в геометричній прогресії.

Правилом Вант-Гоффа користуються для приблизної оцінки швидкості реакції в невеликому температурному інтервалі та за порівняно низьких

температур. Як показав досвід, температурний коефіцієнт швидкості певної хімічної реакції не є сталою величиною, а зменшується з підвищенням температури, тобто $\gamma = f(T)$. Наприклад, підвищення температури реакцій утворення та розкладу гідроген йодиду від 743 до 773 K (на 30 град.) викликає зниження γ в 1,64 та 1,71 рази відповідно.

Більш точну залежність константи швидкості хімічної реакції від температури експериментально встановив С. Арреніус (1889 р.). Цю залежність називають *другим законом хімічної кінетики*:

$$k = Ae^{-\frac{E_{акт}}{RT}}, \quad (5.8)$$

де k – константа швидкості реакції; A – множник Арреніуса, пропорційний числу зіткнень молекул; T – абсолютна температура; R – універсальна газова стала.

Із рівняння (5.8) видно, що логарифм константи швидкості знаходиться в лінійній залежності від оберненої температури, тобто

$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right). \quad (5.9)$$

Швидкість будь-якої хімічної реакції залежить від числа зіткнень реагуючих молекул, так як число зіткнень пропорційне концентраціям реагуючих речовин. Проте не кожне зіткнення молекул приводить до взаємодії між ними. Згідно з *теорією активних зіткнень* Арреніуса, хімічна взаємодія відбувається лише при зіткненні активних частинок, які мають достатню енергію для подолання потенціального бар'єру реакції і орієнтовані у просторі одна

відносно одної. Щоб відбулася реакція, частинки в момент зіткнення повинні мати деякий мінімальний надлишок енергії, який має назву енергії активації (рис. 5.4).

Згідно з молекулярно-кінетичною теорією, *енергія активації дорівнює різниці між середньою енергією активних зіткнень і середньою енергією всіх зіткнень*.

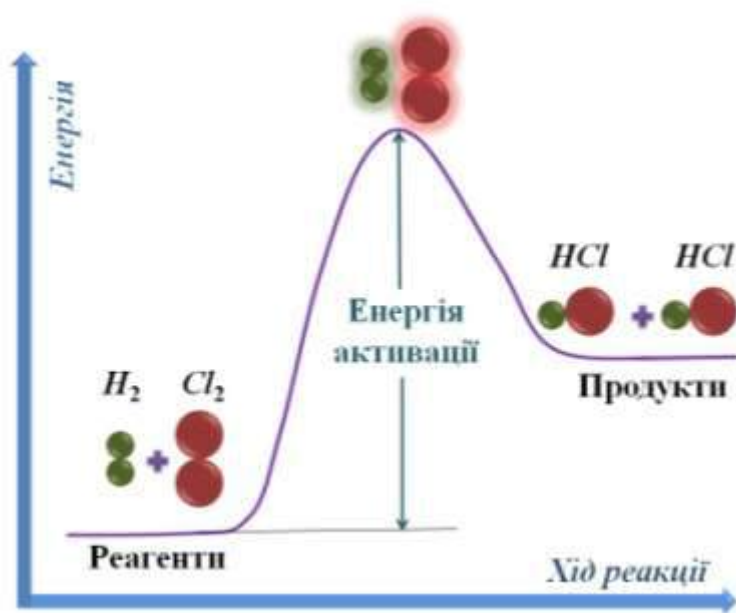


Рис. 5.4. Енергія активації реакції

Частка активних молекул, як показали розрахунки, складає приблизно 10^{-20} – 10^{-10} . Якщо ця частка менша, то швидкість реакції мала, якщо більша, то реакція перебігає швидко, іноді практично миттєво. Чим вище енергія активації певної реакції, тим при більш високих температурах вона відбувається. Енергія активації нижча за енергію дисоціації реагуючих молекул, бо для перебігу реакції достатньо такого послаблення зв'язків, за якого починають переважати сили утворення нових зв'язків. Величина енергії активації залежить від будови молекули і від того, в яку реакцію ця молекула вступає.

Отже, кожна хімічна реакція характеризується певною величиною енергії активації (табл. 5.1).

Таблиця 5.1. Енергія активації ($E_{акт.}$) деяких реакцій

Реакція	$E_{акт.}$, кДж/моль	Реакція	$E_{акт.}$, кДж/моль
$2Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2$	88	$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$	226
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	133,9	$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	244,9
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	167,4	$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	251
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	185,8	$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	326
$CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4$	190	$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	335

Енергія активації хімічних реакцій звичайно має величину від 50 до 300 кДж/моль. Джерела активації можуть бути різноманітні. Реакції між іонами в розчинах перебігають з невеликою енергією активації, яка потрібна для дегідратації іонів. Реакції між вільними атомами і радикалами не потребують енергії активації, бо атоми і радикали є активними частинками. В гетерогенних каталітичних реакціях джерелами активації можуть бути зміни, які відбуваються в реагуючих молекулах при адсорбції на поверхні каталізатора. Активація може бути викликана також зовнішніми причинами, до яких відноситься поглинання квантів світла при фотохімічних реакціях, дія електричних розрядів, удари електронів, α -частинок, нейтронів та інших випромінювань.

З підвищенням температури $E_{акт.}$ залишається сталою, проте зростає число молекул, що мають необхідний запас енергії, отже зростає частка ефективних зіткнень.

Каталіз

Як вже було показано раніше, змінюючи температуру і концентрацію реагентів, можна збільшити швидкість хімічних реакцій у тисячі разів. Проте для практичної реалізації багатьох процесів, особливо органічних синтезів, часто вплив цих параметрів недостатній: при низьких температурах реакція перебігає занадто повільно, а при підвищенні температури спостерігаються

небажані процеси розкладу вихідних речовин або продуктів реакції. У рівноважних екзотермічних процесах підвищення температури веде до зменшення виходу продуктів реакції. Крім того, часто з одних і тих самих речовин можна одержати при різних температурах цілком різні продукти.

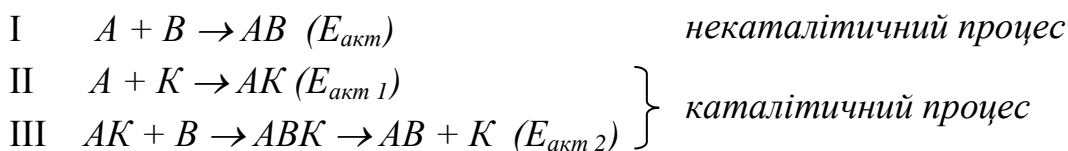
У багатьох випадках скерувати реакцію в бажаному напрямку, а також різко збільшити її швидкість вдається за допомогою **каталізаторів**.

У 1806 р. Клеман і Дезорм відкрили каталітичний вплив оксидів нітрогену на окиснення SO_2 в SO_3 . У 1811 р. Г. Кірхгоф відкрив каталітичну дію кислот на реакцію перетворення крохмалю в глюкозу. У 1835 р. Берцеліус узагальнив ці дані і дав назву явищу – **каталіз** (гр. *katalysis* – руйнування, розклад). У розробці каталізу в органічній хімії велику роль відіграли праці російських вчених О.М. Бутлерова, М.М. Зайцева, М.Г. Кучерова. Теорія каталізу була розвинена завдяки працям Л.В. Писаржевського, М.Д. Зелінського, О.О. Баландіна, С.З. Рогінського та інших. У 1901 р. В. Оствальд визначив **каталізатор як речовину, яка не входить у продукти реакції, але змінює швидкість останньої**. У світі сучасних уявлень вважають, що **каталіз – це прискорення хімічної реакції речовиною, що бере участь у тій чи іншій елементарній стадії реакції, але виходить з неї кожний раз хімічно незмінною** (В.А. Ройтер, 1953 р.)

При незмінній температурі і сталих концентраціях реагентів прискорити реакцію можна лише за рахунок збільшення її константи швидкості, а це можливо при зменшенні енергії активації.

Як видно з рівняння (5.8), зменшення $E_{акт}$ лише на 10 % веде до збільшення константи швидкості реакції в сотні разів. Численні дослідження показують, що при застосуванні каталізаторів завжди спостерігається зменшення енергії активації. Отже, каталізатор створює для реакції інший, енергетично вигідний шлях (рис. 5.5).

Механізм каталітичної дії можна представити такою спрощеною схемою:



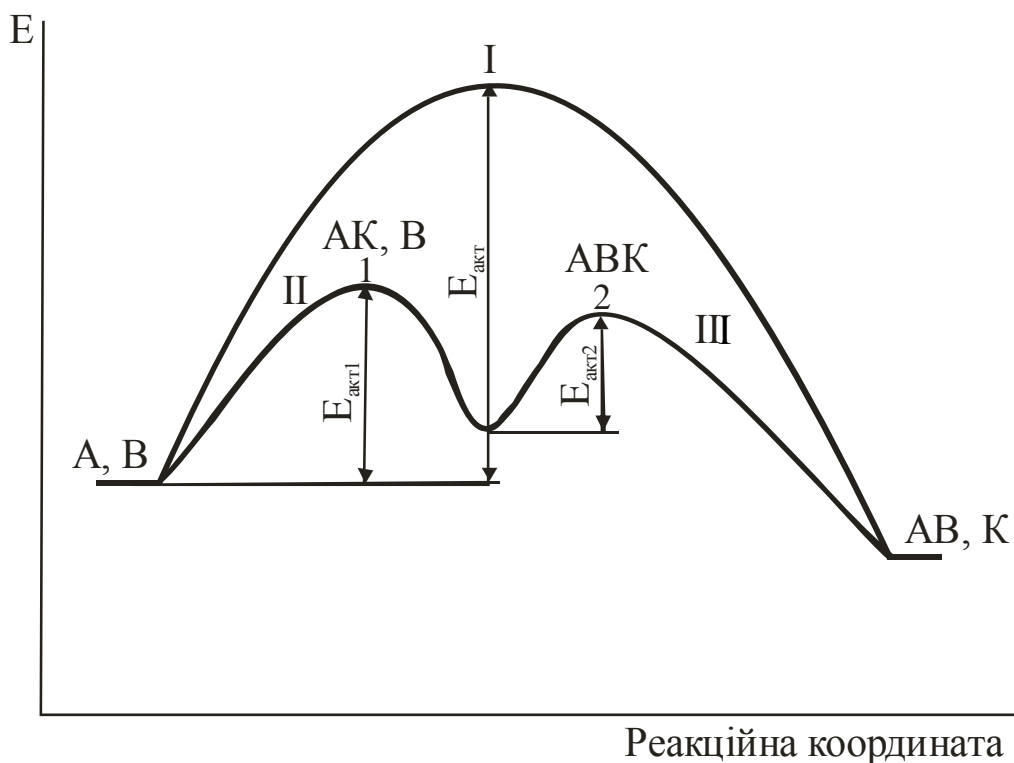


Рис. 5.5. Схема реакції:

I – без каталізатора; II, III – за участі каталізатора

Як бачимо, реакція в присутності каталізатора відбувається у дві стадії. Спочатку каталізатор взаємодіє з одним з реагентів і утворює нестійку проміжну сполуку *AK* (точка 1 на рис. 5.5), яка далі реагує з іншим вихідним реагентом *B*. Створюється другий проміжний комплекс *ABK* (точка 2 на рис. 5.5), який розкладається на продукт реакції і каталізатор, що звільняється для наступної елементарної стадії реакції. Таким чином, багатократна участь каталізатора у процесі є важливою умовою перебігу будь-якої каталітичної реакції. Оскільки енергія активації всіх стадій реакції за участі каталізатора ($E_{акт1}$ та $E_{акт2}$) менша, ніж енергія активації без каталізатора ($E_{акт}$), то швидкість реакції з каталізатором буде значно вищою:

$$E_{акт1} + E_{акт2} < E_{акт}$$

Речовини, які знижують швидкість хімічних реакцій, називають **інгібіторами**. Інгібітори використовують для запобігання або сповільнення небажаних процесів: корозії металів, старіння полімерів, окиснення масел, жирів або псування палива.

Зменшення швидкості каталітичних реакцій під впливом мікродомішок може мати й інші механізми. Наприклад, численні домішки, так звані **каталітичні отрути**, можуть різко знижувати каталітичну активність каталізаторів, змінюючи природу активних центрів поверхні контакту.

Каталітичні реакції дуже різноманітні. Каталізаторами можуть бути різні речовини в будь-якому з трьох агрегатних станів: кислоти, солі, основи, оксиди, метали, різні органічні та органомінеральні сполуки, газоподібні речовини. У ряді випадків каталітичну дію мають різні домішки (наприклад, пил), поверхня стінок реакційної посудини, а також продукти реакції.

Явище, за якого каталізатором слугує один із продуктів реакції, одержало назву *автокаталізу*. При автокаталізі швидкість хімічної реакції спочатку дуже мала, але з появою і накопиченням продуктів реакції, що мають каталітичну дію, швидкість реакції різко зростає до певного максимуму. Далі у зв'язку зі зниженням концентрації вихідних речовин швидкість реакції знову знижується (кінетична крива має S-подібний вигляд).

За фазовими ознаками всі каталітичні реакції поділяються на *гомогенні* та *гетерогенні*.

Гомогенний каталіз відбувається в системах, в яких каталізатор і реагуючі речовини утворюють однорідну систему, тобто знаходяться в одній фазі (газоподібній чи рідкій). Гомогенно-каталітичні реакції особливо розповсюджені при процесах у рідкій фазі. До таких процесів відносяться реакції етерифікації та гідролізу складних ефірів, інверсії сахарози, мутаротації глюкози, які прискорюються під дією H^+ , розклад гідроген пероксиду, який каталізується деякими аніонами та катіонами ($Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+}). Гомогенно-каталітичними є реакції полімеризації олефінів у рідкій фазі під дією сульфатної кислоти, полімеризації олефінів у рідкій та паровій фазах у присутності BF_3 або HF та багато інших.

В усіх цих процесах роль каталізатора формально зводиться до зниження енергії активації, отже, до прискорення процесу.

Вивчаючи каталітичний розклад гідроген пероксиду, Є.І. Шпитальський (1926 р.) сформулював основні положення гомогенного каталізу.

1. Каталізатор є такою речовиною, що переводить реагуючу речовину в реакційноздатний стан, який являє собою нестійкий активний комплекс.

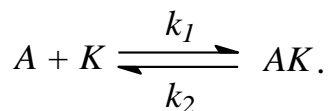
Іноді ці проміжні сполуки можна виділити і визначити їх склад, іноді це дуже нестійкі сполуки і визначити їх присутність вдається тільки спеціальними методами (наприклад, спектрофотометричними).

2. Утворення проміжної сполуки є оборотним і відносно швидким процесом.

3. Нестійкий активний комплекс відносно швидко розпадається, при цьому утворюються продукти реакції та регенерується каталізатор.

4. Загальна активність процесу пропорційна концентрації активного комплексу.

Якщо перший ступінь реакції за участі каталізатора $A + K \rightarrow AK$ проходить з помітно більшою швидкістю, ніж другий ступінь реакції $AK + B \rightarrow AB + K$, то в системі встановлюється рівновага:



Концентрація AK в такому разі мало залежить від швидкості другої реакції. Якщо обидві реакції відбуваються з великою швидкістю, то концентрація AK в системі буде малою. В обох випадках, як показують розрахунки, швидкість сумарного процесу пропорційна концентрації каталізатора.

Найбільш розповсюджений і практично важливий вид гомогенного каталізу – **кисотно-основний каталіз**. Широке коло органічних реакцій – етерифікація, омилення ефірів, інверсія цукру, галоїдування сполук, що містять карбонільну групу, утворення нітросполук, – прискорюються під впливом іонів Гідрогену. Йони гідроксилу прискорюють реакції гідролізу ефірів, амідів, розкладання спиртів та ін.

При **гетерогенному каталізі** каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в різних фазах, отже процес відбувається на поверхні розподілу двох фаз, тобто на поверхні каталізатора (як правило тверда, а іноді рідка фаза). Тому гетерогенно-каталітичні процеси часто називають **контактними**, а тверді каталізатори – **контактними речовинами**. При гетерогенному каталізі реагуючі речовини і каталізатор перебувають у різних агрегатних станах (фазах). Як правило, реагуючі речовини перебувають у газоподібному або рідкому стані, а каталізатор – у твердому. Прикладами гетерогенного каталізу можуть бути окиснення амоніаку до NO або SO_2 до SO_3 на платиновому або ванадієвому каталізаторі; утворення амоніаку з азоту та водню під впливом залізного каталізатора.

Сьогодні гетерогенний каталіз широко використовується при добуванні синтетичних каучуків, пластмас, синтетичних і штучних волокон, при крекінгу нафти, гідрогенізації жирів тощо.

У деяких випадках роль каталізатора може відігравати матеріал, з якого зроблена апаратура, в якій перебігає хімічна реакція.

Як каталізатори часто використовують метали (Pt, Ni, Pd, Cu та ін.), їх оксиди ($Al_2O_3, Fe_2O_3, ZnO, Cr_2O_3, V_2O_5$ та ін.), солі (Cu, Ni, Hg, V та ін.).

Дослід показує, що при гетерогенному каталізі велике значення має структура, хімічний склад і величина поверхні каталізатора. Так, гладка платинова пластинка, занурена в розчин гідроген пероксиду, практично не викликає розкладу останнього. Якщо ж поверхня цієї пластинки шорстка, то

розклад пероксиду відбувається помітно. Ще більше зростає швидкість розкладу, якщо як каталізатор використовувати платину у вигляді порошку. І, нарешті, якщо до розчину H_2O_2 додати платину у вигляді колоїдного розчину, то розклад пероксиду відбувається практично миттєво – у вигляді вибуху. Тому при виготовленні твердих каталізаторів прагнуть до максимального збільшення їх поверхні. Для цього тверду речовину подрібнюють до відповідного ступеня дисперсності. Ефективна поверхня більшості каталізаторів, які застосовують у промисловості, становить 10–200 m^2/g . Для збільшення площі поверхневого шару каталізатора надають пористої структури або наносять його тонким шаром на яку-небудь хімічно-нейтральну речовину, яка має пористу структуру – *носії*.

Великий вплив на активність твердого каталізатора має будова його поверхні. Встановлено, що каталітичну активність має не вся поверхня, а тільки її певні ділянки – активні центри. Наявність активних центрів на поверхні каталізаторів підтверджується високою чутливістю останніх до дії каталітичних отрут, здатних навіть в мізерних кількостях знизити або навіть помітно придушити активність каталізатора. Така дія дуже малих кількостей каталітичної отрути пояснюється тим, що молекули її вкривають не всю поверхню, а адсорбуються тільки на активних центрах каталізатора, блокують їх і виводять з участі в реакції.

Гомогенний та гетерогенний каталіз суттєво відрізняються: при гомогенному каталізі реакція відбувається в усьому об'ємі, а при гетерогенному – на поверхні каталізатора.

Проміжне місце між гомогенними і гетерогенними займають **мікрогетерогенні** каталізатори, що знаходяться у формі тонких суспензій чи колоїдних систем. Вони характеризуються надзвичайно великою чутливістю до низки чинників, наприклад, кислотності, дії електролітів, які спричиняють їх коагуляцію та зменшення активної поверхні. Особливе значення мікрогетерогенний каталіз відіграє в біохімічних процесах – **ферментативний каталіз**.

Цей вид каталізу відіграє винятково важливу роль у живій природі. У хімічні функції живих клітин входить розклад і синтез білків, жирів, вуглеводів, ряду важливих і дуже складних речовин. Практично всі біохімічні реакції перебігають за участі каталізаторів – **ензимів**, або **ферментів** (лат. *fermentum* – закваска).

Уперше виділив та ізолював ферменти в 1862 р. російський вчений О.Я.Данилевський. Розміри частинок ферментів близькі до міцел колоїдних

розчинів 1–100 нм, отже каталіз за участі ферментів – **ферментативний каталіз**, відноситься до мікрогетерогенного каталізу.

Подібність між неорганічними каталізаторами і ферментами дуже велика. Так, дія великої групи гідролітичних ферментів – каталізаторів кислотнолужних процесів – подібна до дії йонів Гідрогену та гідроксилу. Дія окисновідновних ферментів на гідроген пероксид подібна дії на нього золю платини. В обох випадках вони отруюються тими ж самими отрутами. Ці ж самі отрути отруюють ферменти дихання.

Проте ферментативний каталіз істотно відрізняється від хімічного каталізу. Основні відміни:

1. Каталітична активність біологічних каталізаторів у мільйони разів перевищує активність хімічних каталізаторів. Так, 1 моль ферменту, який каталізує дегідрогенізацію спиртів, в 1 с при кімнатній температурі перетворює 720 моль спирту в оцтовий альдегід, у той час як промислові каталізатори того самого процесу (зокрема, мідь) при 473 К в 1 с перетворюють не більше 0,1–1,0 моль на один моль атомів каталізатора. Про швидкість ферментативних реакцій може свідчити такий приклад: 1 моль ферменту сахарози здатний розщеплювати в 1 с 1000 моль бурякового цукру.

Мізерні кількості ферментів здатні розщеплювати величезні кількості реагуючих речовин. Так, 1 г кристалічного пепсину розщеплює 50 кг коагульованого яєчного білка, а 1 г кристалічного реніну зсідає 72 т молока. Це пов'язано з тим, що ферменти дуже різко зменшують енергетичний бар'єр на шляху перетворення вихідних речовин у продукти реакції. Енергія активації ферментативних реакцій в 7–10 разів менша, ніж відповідних каталітичних процесів.

2. Біокаталізатори відзначаються винятково високою специфічністю (вибірковістю) або селективністю дії до тієї чи іншої реакції або групи реакцій. У деяких випадках фермент може каталізувати перетворення практично тільки однієї якоїсь речовини. Наприклад, глюкозооксидаза, яку вилучають з плісневих грибів різного виду, специфічно окиснює β -D-глюкозу до глюконової кислоти і практично не діє на інші моносахариди. У багатьох випадках специфічність ферментів виявляється в їх дії тільки на певний вид хімічного зв'язку. Наприклад, пепсин гідролізує пептидні зв'язки в молекулах білка, утворених лише ароматичними амінокислотами. Найменшу специфічність виявляють ферменти, які каталізують певні групи реакцій. Так, ліпази каталізують гідроліз будь-яких складних ефірів, включаючи і жири.

Припускається, що в організмі людини одночасно функціонує близько 1000 різних ферментів. При цьому вони утворюють складні ферментативні системи, які забезпечують у живій клітині перебіг цілого ряду строго

послідовних та взаємоузгоджених між собою реакцій. Якби ферменти не мали таку високу специфічність, це призвело б до швидкого розпаду всіх речовин у клітинах і до загибелі всього організму.

3. У процесі перебігу каталітичної реакції фермент поступово руйнується і втрачає свою активність. Це явище дістало назву *інактивації*. Досвід показує: чим більша активність ферменту, тим сильніше він руйнується в процесі каталізу. Цією властивістю ферменти суттєво відрізняються від неорганічних каталізаторів, які залишаються без зміни в продуктах реакції. Крім того, ферменти дуже легко отруюються багатьма речовинами.

4. Ферменти відрізняються значно більшою чутливістю до зміни зовнішніх умов, ніж неорганічні каталізатори. Активність ферментів у значній мірі залежить від температури, реакції середовища, концентрації ферменту. Для кожного виду ферментів існує певна оптимальна температура, при якій він виявляє максимальну активність. Експериментальні дослідження показують, що ферменти проявляють максимальну активність при температурах, близьких до нормальної температури організму, в якому функціонує даний фермент. Температурний оптимум більшості рослинних ферментів 313–333 K, тваринних ферментів 313–323 K.

Часто спостерігається, що з підвищенням температури понад звичайну для кожного організму активність ферменту зростає. Але при подальшому нагріванні його активність значно падає, а при температурах вищих за 343–353 K спостерігається повна інактивація ферменту, внаслідок денатурації білкової молекули. Неорганічні каталізатори активні і при температурах у декілька сотень градусів.

Кожний фермент виявляє максимум активності при певній концентрації йонів Гідрогену, тобто в строго визначеному діапазоні *pH* середовища. Спектр діапазонів значень *pH* досить широкий для активності різних ферментів.

5. У порівнянні з неорганічними каталізаторами ферменти мають значно більш складну будову. Будь-який фермент, що утворюється в рослинних і тваринних організмах є складною сполукою білкової природи з відносною молекулярною масою 500000–700000. Кожен фермент має одну або декілька активних груп. *Активна група* – це складна елементоорганічна сполука, в якій як центральний комплексоутворювач входять *Fe, Cu, Zn, Mo, Mn* чи атом іншого елемента. Хімічна будова ряду активних груп нині розкрита, деякі з них навіть вдалося синтезувати. Проте активність таких штучних груп ще в сотні разів менша, ніж у природних ферментів.

За своєю будовою ферменти поділяються на два великих класи: *однокомпонентні* – складаються тільки з білкових тіл, та *двокомпонентні*, які крім білкової частини – *апофермент*, містять і небілкову – *кофермент*. У ролі

коферментів найчастіше виступають речовини, які біологи назвали вітамінами (лат. *vita* – життя). Вітаміни разом з певною частиною білкової макромолекули формують активні центри ферментів – місце, де відбувається контакт ферменту із субстратом, реакції та наступне їх перетворення. Тому активність ферментів, а, відповідно, й інтенсивність перебігу того чи іншого фізіологічного процесу здебільшого визначається наявністю достатньої кількості вітамінів в організмі. Їх дефіцит зумовлює розвиток відомих захворювань людей і тварин (гіповітамінози).

Ферменти з давнини використовуються людиною. Процеси випікання хліба, приготування кисломолочних продуктів і сирів, виготовлення вина та пива, квашення овочів, ягід і фруктів, дублення шкіри – це далеко неповний перелік використання ферментів. У наш час ферменти знайшли широке застосування в хімічній, харчовій, фармацевтичній промисловості, сільському господарстві. Використання ферментів у медицині та ветеринарії допомагає в лікуванні багатьох захворювань. Такі властивості рослин, як скоростиглість, цукровість, морозостійкість, засухостійкість тощо. регулюються зараз направленою дією ферментів. За допомогою ферментів прискорюють старіння вин, одержують високоякісний чай, покращують хлібопекарські властивості борошна.

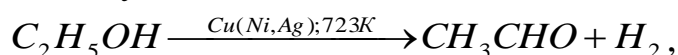
Крім здатності знижувати енергію активації реакції, що каталізується, каталізатори мають ряд властивостей, які сприяють успішному перебігу хімічної реакції.

Важливою умовою каталізу є те, що для успішного проведення реакції кількість каталізатора звичайно буває дуже невеликою в порівнянні з кількістю реагуючих речовин. Однак, дія каталізатора зростає зі збільшенням його кількості і приблизно можна вважати, що швидкість каталітичної реакції прямо пропорційна концентрації каталізатора.

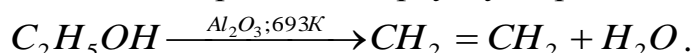
Характерною особливістю каталізаторів є зберігання ними свого хімічного складу. Молекула каталізатора може безліч разів брати участь у певному процесі. Практично, через втрати в технічних процесах, ця можливість обмежена. Одна масова частка каталізатора платини, може зумовити перетворення мільйона молекул амоніаку в нітратну кислоту. Активність різних каталізаторів у проведенні однієї й тієї ж реакції може бути різною.

Характерною особливістю каталітичних процесів є **специфічність** (вибірковість або селективність) дії каталізатора: речовина, що прискорює перебіг певної хімічної реакції, може бути зовсім неактивною для іншої. Ця селективність надзвичайно різко виявляється у біологічних каталізаторів – ферментів. Крім каталізаторів, здатних прискорювати лише одну реакцію, є каталізатори, які прискорюють групу аналогічних реакцій. Наприклад, платина, нікель, паладій дуже активно каталізують реакції гідрування (приєднання водню).

Іноді використання різних каталізаторів призводить до утворення різних продуктів з одних і тих самих вихідних речовин. У цьому випадку кожний каталізатор викликає прискорення реакції тільки в одному з можливих напрямків. Залежно від природи каталізатора відбувається те або інше перегруповання молекул, утворюються різні активні комплекси, які в кінцевому результаті приводять до утворення стійкої сполуки. Так, при пропусканні пари етилового спирту над міддю, нікелем або сріблом спостерігається дегідровання, з утворенням ацетальдегіду:



а над алюміній оксидом – дегідратація спирту з утворенням етилену:



Часто незначні зміни у складі каталізатора різко змінюють його селективність. Так, якщо до мідного каталізатора додати в систему невелику кількість луку, то продуктами реакції взаємодії CO та H_2 будуть вищі спирти.

Домішки, які в невеликих дозах (декілька відсотків і навіть менше) активують або модифікують каталізатор, називають **проторами**, а саме явище – **промотуванням**. Наприклад, протором нікелевого каталізатора в реакції взаємодії CO з H_2 з утворенням метану слугує церій, додавання невеликої кількості якого в сотні разів підвищує активність каталізатора.

Строк дії каталізатора залежить від ряду факторів, головні з **яких** – **отруєння** та **старіння** каталізатора.

Присутність у реагуючій суміші деяких речовин, часто в мізерних кількостях, здатна знизити або навіть повністю придушити активність каталізатора. Такі речовини дістали назву **каталітичних отрут**, а саме явище **отруєння каталізаторів**. До типових каталітичних отрут належать сполуки Сульфуру H_2S, CS_2, C_4H_4S (тіофен), тіоспирти; ціанід водню; карбон(II) оксид; ртуть та солі Меркурію: $HgCl_2, Hg(CN)_2$; сполуки Фосфору, Арсену, Плюмбуму. Деякі речовини отруюють одні каталізатори і не отруюють інші. Взагалі кожний каталізатор має свій список отрут.

Каталітичні отрути обмежують, знижують строк служби каталізатора. У технології дуже важливо ретельно охороняти каталізатори від отруєння, пред'являючи спеціальні вимоги до апаратури та очищення вихідних речовин.

Зниження активності каталізатора може спричинитися не тільки каталітичними отрутами, але й **старінням** самого каталізатора, яке зумовлено рядом причин: утворенням з тонко роздібною, термодинамічно нестійкої активної структури в процесі рекристалізації стабільної крупнокристалічної структури з меншою поверхнею; процесами перекристалізації в поверхневому шарі – особливо при високих температурах; відкладенням на поверхні

каталізаторів продуктів, утворених при побічних процесах, що можуть відбуватися; зміною структури чи хімічного складу носія.

За практичного використання каталізатори часто наносять на поверхню твердих тіл з розвинутою поверхнею, так званих *носіїв* або *підкладок*. Як носії звичайно використовують такі термічно та хімічно тривкі пористі речовини, як силікагель, пемза, азбест, алюмогель, кізельгур, кокс, деревинне вугілля та інші.

На активність каталізатора впливають також параметри проведення реакції: температура, тиск. З підвищенням температури швидкість каталітичних реакцій збільшується, це підвищення впливає не тільки на активність каталізатора, а іноді й на напрямок каталітичної реакції. Кожна реакція, що каталізується, вимагає певної оптимальної температури, відхилення від якої в той чи інший бік знижує активність каталізатора. Особливо чутливі до зміни температури біологічні каталізатори – ферменти через свою білкову природу.

На перебіг багатьох каталітичних реакцій може помітно впливати тиск. Це особливо помітно в реакціях, які відбуваються зі зменшенням об'єму. Підвищення тиску позитивно відбивається на швидкості таких реакцій. Деякі каталітичні процеси (наприклад, синтез вищих спиртів) взагалі в умовах нормального тиску не відбуваються. У ряді випадків каталітичні реакції, які відбуваються і без зменшення об'єму, при підвищенні тиску збільшують свою швидкість, що пояснюється збільшенням числа ефективних стикань реагуючих молекул.

Природа розчинника також може впливати на швидкість каталітичних реакцій, особливо при гомогенному каталізі. Припускається, що молекули розчинника активують молекули реагуючих речовин, роблять їх більш реакційноздатними. При цьому велике значення має полярність молекул розчинника, під впливом якої молекули реагуючих речовин переходять у більш активну іонізовану форму.

Каталізатор не може змінити стан хімічної рівноваги, бо це суперечило б закону збереження енергії і дозволило б створити хімічний «*perpetum mobile*». Прискорюючи той чи інший хімічний процес, каталізатори лише прискорюють наближення системи до стану рівноваги. ***Каталізатори не змінюють константи рівноваги реакції, однаково прискорюючи пряму і зворотну реакції, тому склад рівноважної суміші вихідних і кінцевих продуктів буде однаковим, як з каталізатором, так і без нього.*** Наприклад, бензол може вступати в реакцію приєднання водню: $C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{373-423K, Pt} C_6H_{12}$. При звичайному атмосферному тиску і стехіометричному співвідношенні реагентів у системі рівновага хімічної реакції відповідає перетворенню 20 % бензолу та водню. Каталізатор (платина, нікель або паладій), який прискорює перебіг цієї реакції не в змозі підвищити чи знизити рівень даної рівноваги.

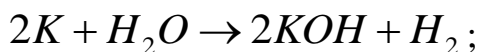
Хімічна рівновага

Всі хімічні реакції можна поділити на дві групи: *необоротні* та *оборотні* реакції.

Реакції, які відбуваються в одному напрямку до повного перетворення вихідних речовин у продукти реакції, називаються необоротними. З погляду термодинаміки необоротні процеси відбуваються із зменшенням ентальпії ($\Delta H < 0$) і збільшенням ентропії ($\Delta S > 0$). Це означає, що енергія Гіббса ΔG за будь-яких умов (концентрація реагуючих речовин, температура) завжди матиме від'ємне значення і реакція відбуватиметься тільки в одному напрямку. До необоротних реакцій належать, наприклад, реакція розкладання калій манганату(VII) при нагріванні:



взаємодія лужних металів з водою:



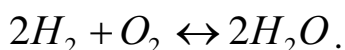
реакція між міддю та концентрованою нітратною кислотою:



та інші процеси.

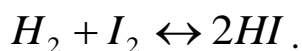
Багато хімічних реакцій не можуть перебігати до повного перетворення реагентів у продукти реакції. **Реакції, які можуть відбуватися у двох взаємно протилежних напрямках (прямому і зворотному), називаються оборотними.** Оборотні реакції відбуваються, як правило, із зменшенням ентальпії ($\Delta H < 0$) й ентропії ($\Delta S < 0$) системи. Для таких реакцій за певних умов можлива пряма або оборотна реакція.

До оборотних реакцій належить, наприклад, взаємодія кисню з воднем:



Справді, при температурах 1000–1800 K кисень з воднем утворюють воду, взаємодіючи досить бурхливо. При температурах 3300–4300 K, навпаки, вода розщеплюється з утворенням H_2 та O_2 . Взаємодія йоду з воднем відбувається при температурі 600–700 K. При тій самій температурі можлива і зворотна реакція розкладання гідроген йодиду.

Розглянемо оборотну реакцію:



Нехай у початковому стані в замкненій посудині міститься лише йод і водень. Швидкість реакції утворення гідроген йодиду, тобто швидкість прямої реакції – \vec{v} , згідно із законом діючих мас буде дорівнювати:

$$\vec{v} = k_1 \cdot C_{H_2} \cdot C_{I_2}. \quad (5.10)$$

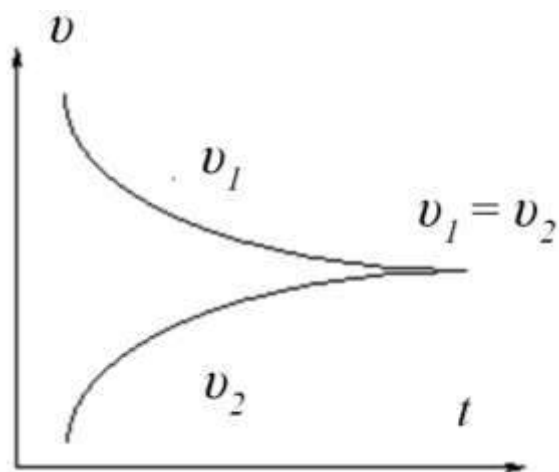


Рис. 5.6. Зміна швидкості прямої (v_1) та зворотної (v_2) реакцій у часі (t)

У міру перебігу реакції концентрації водню та йоду безперервно зменшуватимуться, оскільки вони утворюватимуть гідроген йодид (рис. 5.6). Отже, зменшуватиметься і швидкість прямої реакції \bar{v} . Швидкість зворотної реакції – \bar{v} , дорівнюватиме:

$$\bar{v} = k_2 \cdot C_{HI}^2. \quad (5.11)$$

Спочатку концентрація гідроген йодиду в посудині дорівнюватиме нулю, нулю дорівнюватиме і швидкість зворотної реакції (рис. 5.6).

У міру проходження прямої реакції концентрація HI збільшуватиметься, також зростатиме і швидкість зворотної реакції. Отже, швидкість прямої реакції безперервно зменшується, а швидкість зворотної реакції безперервно збільшується (рис. 5.6). Тому неминуче приходить момент, коли швидкості зворотної і прямої реакцій стають однаковими:

$$\bar{v} = \bar{v}. \quad (5.12)$$

У такому разі концентрації реагентів перестають змінюватись, і в системі встановлюються постійні концентрації вихідних речовин і продуктів реакції – **хімічна рівновага**. Необхідно відмітити, що хімічну рівновагу слід розуміти не як стан спокою, а як процес, що безперервно відбувається з однаковою швидкістю в обох напрямках. При цьому концентрації речовин не змінюються, що й створює видимість спокою. Тому хімічна рівновага має також назву **динамічної рівноваги**.

Той факт, що до того ж самого рівноважного стану можна підійти з двох протилежних початкових станів, свідчить, що маємо справу з **істинною рівновагою**. Стан істинної рівноваги стійкіший, ніж будь-який суміжний з ним. Щоб перейти від стану істинної рівноваги до будь-якого іншого стану, необхідно виконати певну роботу.

Згідно з другим началом термодинаміки рівноважний стан має максимальну термодинамічну ймовірність. З досягненням термодинамічної рівноваги запас вільної енергії системи стає мінімальним ($\Delta G = 0$).

Умовою хімічної рівноваги є однаковість швидкостей прямої та зворотної реакції (5.12). Оскільки ліві частини рівнянь (5.10) та (5.11) при цьому стають рівними, то повинні дорівнювати одна одній і праві частини:

$$k_1 \cdot C_{H_2} \cdot C_{I_2} = k_2 \cdot C_{HI}^2. \quad (5.13)$$

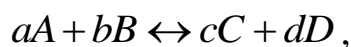
Після перетворень дістанемо:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}} = K_p. \quad (5.14)$$

Відношення двох сталих величин k_1 та k_2 є також сталою величиною K_p , яку називають **константою хімічної рівноваги**. Таким чином, **константа хімічної рівноваги – це відношення констант швидкостей прямої та зворотної реакцій**. Константа рівноваги є кількісною характеристикою стану хімічної рівноваги, вона показує в скільки разів пряма реакція відбувається швидше зворотної за даних умов, при концентрації всіх реагуючих речовин рівних 1 моль/л. Якщо $K_p > 1$, то швидше відбувається пряма реакція, і, навпаки, якщо $K_p < 1$, то швидше перебігає зворотна реакція.

У виразі для константи хімічної рівноваги (5.14) у чисельнику записують концентрації продуктів реакції, а у знаменнику – концентрації реагуючих речовин, причому беруть рівноважні концентрації реагуючих речовин, які на відміну від нерівноважних (C_{H_2} , C_{I_2} , C_{HI}) позначають формулами реагуючих речовин, узятих у квадратні дужки ($[H_2]$, $[I_2]$, $[HI]$).

Отже, якщо оборотну реакцію записати в загальному вигляді рівнянням:



константа рівноваги буде визначатися рівнянням

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (5.15)$$

Де $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ - рівноважні концентрації вихідних речовин і продуктів реакції; a , b , c , d - ступені, які дорівнюють відповідним стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції. Рівняння (5.15) є **математичним виразом закону діючих мас для оборотних процесів: у рівноважному стані добуток концентрацій продуктів реакції, поділений на добуток концентрацій вихідних речовин, що взяті у ступенях, які відповідають стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції, при постійній температурі є сталою величиною, яка не залежить від початкових концентрацій реагентів і продуктів**.

Чисельне значення константи рівноваги в першому приближенні характеризує вихід даної реакції. Наприклад при $K_p \gg 1$ вихід реакції великий, тому що при цьому $[C]^c \cdot [D]^d \gg [A]^a \cdot [B]^b$, тобто при рівновазі концентрації продуктів реакції набагато більше концентрацій вихідних речовин, а це і означає, що вихід реакції великий. При $K_p \ll 1$, відповідно вихід реакції – малий.

Значення константи рівноваги залежать тільки від природи реагуючих речовин і температури. Константа рівноваги змінюється при зміні температури системи, бо константи швидкостей прямої та зворотної реакцій зазнають при цьому неоднакових змін. І хоча величини k_1 та k_2 з підвищенням температури завжди зростають, проте $K_p = \frac{k_1}{k_2}$ може і зростати і зменшуватися. Це залежатиме від того, яка з двох величин (k_1 чи k_2) при нагріванні зростатиме швидше. Наприклад, при підвищенні температури рівноважної системи $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ константа швидкості прямої реакції підвищується значно повільніше, ніж зворотної. Тому константа рівноваги цієї оборотної реакції при нагріванні буде зменшуватися. В багатьох реакціях константи k_1 та k_2 змінюються зі зміною температури приблизно однаково. У цих випадках K_p буде мало залежати від температури.

Коли реакція проходить у газовій фазі, то замість концентрацій реагентів звичайно використовують їх парціальні тиски і вираз константи рівноваги K_p має вигляд:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (5.16)$$

Де P_A, P_B, P_C, P_D – парціальні тиски відповідно вихідних речовин і продуктів реакції в рівноважній системі.

Рівновага може встановлюватися не лише в гомогенних системах, але й між речовинами, що знаходяться в різних фазах. Оборотна гетерогенна реакція закінчується встановленням рівноваги, яка називається **гетерогенною рівновагою**. Як приклад гетерогенної оборотної реакції розглянемо розпад кальцій карбонату при нагріванні:



У даній реакції є три фази: дві тверді ($CaCO_3$ та CaO) та одна газоподібна (CO_2). Вираз константи рівноваги треба було б написати:

$$K_p = \frac{[CaO] \cdot [CO_2]}{[CaCO_3]} \quad \text{або} \quad K_p = \frac{P_{CaO} \cdot P_{CO_2}}{P_{CaCO_3}}, \quad (5.17)$$

оскільки в загальному випадку над твердою фазою речовини знаходиться газова фаза цієї ж речовини у вигляді насиченої пари (наприклад, над льодом завжди є водяна пара).

Очевидно, що концентрація речовини в конденсованій фазі (твердий чи рідкий стан) – величина стала. У той же час концентрація насиченої пари речовини, яка знаходиться в контакті з твердою (рідкою) фазою, є також

величиною сталою. Отже, сталі величини, що входять до формули закону діючих мас ($[CaO], [CaCO_3]$ або P_{CaO}, P_{CaCO_3}), можна внести в константу рівноваги. Тоді рівняння (5.17) перетвориться на таке:

$$K_p \cdot K_1 = K'_p = [CO_2] = P_{CO_2}. \quad (5.18)$$

Константа рівноваги для оборотних гетерогенних реакцій, наприклад:



буде визначатися:

$$K'_p = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}, \quad \text{або} \quad K'_p = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}. \quad (5.19)$$

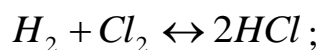
Отже, у *вираз для константи рівноваги гетерогенних реакцій входять лише концентрації (парціальні тиски) газоподібних (або розчинених) реагентів.*

Стан хімічної рівноваги за сталих умов може зберігатися будь-який час. Проте при зміні умов рівноваги (температури, концентрації, тиску) стан рівноваги порушується. Зміна зовнішніх факторів (параметрів стану системи) по-різному впливає на швидкість прямої та зворотної реакцій, тобто швидкість однієї з реакцій буде більше іншої. Унаслідок цього хімічна рівновага зміститься в той чи інший бік. Через деякий час у системі знову встановиться рівновага, але вже за інших умов (з іншими значеннями рівноважних концентрацій). Якщо при зміні умов концентрація кінцевих речовин збільшується, то говорять про зміщення рівноваги в бік продуктів реакції (прямої реакції \rightarrow). Якщо ж збільшується концентрація вихідних речовин, то рівновага зміщується в бік утворення вихідних речовин (зворотної реакції \leftarrow). Отже, хімічна рівновага є *рухомою*.

Найбільше значення мають випадки порушення рівноваги внаслідок зміни концентрації якоїсь з речовин, що беруть участь у рівновазі, тиску чи температурі.

Подивимось, як впливає на рівновагу зміна концентрації будь-якого з учасників реакції.

Нехай у посудині зі сталим об'ємом V перебувають у рівновазі водень, хлор та гідроген хлорид:



$$K_p = \frac{[HCl]^2}{[H_2] \cdot [Cl_2]}.$$

Введемо в посудину додаткову кількість x продукту реакції HCl ($x > 0$). Тоді нове співвідношення концентрацій буде більше K_p :

$$\frac{\left([HCl] + \frac{x}{V}\right)^2}{[H_2] \cdot [Cl_2]} > K_p.$$

Рівновага знову настане лише тоді, коли відповідно зменшиться чисельник і збільшиться знаменник, тобто хімічна рівновага зміститься в бік вихідних речовин (\leftarrow).

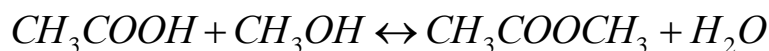
Якщо в рівноважну суміш ввести додаткову кількість вихідної речовини водню у, то нове співвідношення концентрацій буде менше K_p :

$$\frac{[HCl]^2}{\left([H_2] + \frac{y}{V}\right) \cdot [Cl_2]} < K_p,$$

і рівновага зміститься в бік кінцевих продуктів реакції (\rightarrow).

Отже, *при збільшенні концентрації вихідних речовин рівновага зміщується в бік утворення кінцевих продуктів реакції і, навпаки, при збільшенні концентрації кінцевих продуктів реакції рівновага зміщується в бік вихідних речовин.* Іншими словами *при збільшенні концентрації будь-якої з речовин, які беруть участь у рівновазі, рівновага зміщується в бік витрати цієї речовини; при зменшенні концентрації будь-якої з речовин рівновага зміщується в бік утворення цієї речовини.*

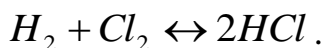
У багатьох технологічних процесах зміщення хімічної рівноваги в бік продуктів реакції досягається шляхом виведення речовини, що утворюється (як правило, нецільового продукту реакції), зі сфери реакції. Наприклад, щоб змістити рівновагу в оборотній реакції етерифікації у бік утворення метилацетату,



до системи вводять сульфатну кислоту, що поглинає воду.

Щоб проаналізувати характер впливу зміни тиску на склад рівноважної суміші в реакції газоподібних речовин, розглянемо два випадки.

1. Реакція в газовій системі відбувається без зміни числа молів, тобто без зміни об'єму суміші:



Константа рівноваги для цієї реакції, згідно з рівнянням (5.16), буде такою:

$$K_p = \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2} \cdot P_{Cl_2}}.$$

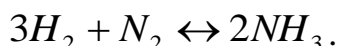
Нехай суміш газів водню, хлору та гідроген хлориду в циліндрі перебуває в рівновазі при загальному тиску P . Підвищимо загальний тиск у циліндрі в n разів. Тоді відповідно в n разів підвищаться парціальні тиски водню, хлору та

гідроген хлориду, а їхнє нове співвідношення, як і раніше, дорівнюватиме константі рівноваги:

$$\frac{(nP_{HCl})^2}{nP_{H_2} \cdot nP_{Cl_2}} = K_p,$$

тобто система залишатиметься в стані рівноваги. Отже, зміна загального тиску не порушує рівноваги реакцій, які відбуваються без зміни числа молів газів (об'єм системи при реакції залишається незмінним).

2. Розглянемо реакції, які відбуваються зі зміною числа молів. Наприклад:



Константа рівноваги цієї реакції дорівнює:

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}}.$$

Нехай на суміш цих газів, які перебували в рівновазі при тиску P , подіяли тиском в n разів більшим ($n > 1$). Тоді нове співвідношення парціальних тисків цих газів буде менше константи рівноваги:

$$\frac{(nP_{NH_3})^2}{(nP_{H_2})^3 \cdot nP_{N_2}} = \frac{P_{NH_3}^2}{n^2 \cdot P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}} < K_p.$$

Очевидно, що система досягне стану рівноваги в тому разі, якщо відповідне співвідношення парціальних тисків дорівнюватиме K_p , а це станеться тоді, коли збільшиться чисельник і зменшиться знаменник у результаті зміщення рівноваги в бік кінцевих продуктів реакції.

Отже, для реакцій, які відбуваються зі зменшенням числа молів (зменшенням об'єму), підвищення тиску зміщує рівновагу в бік збільшення виходу кінцевих продуктів і, навпаки, для реакцій, які відбуваються зі збільшенням числа молів (збільшенням об'єму), підвищення тиску зміщує рівновагу в бік вихідних речовин реакції.

Саме для того, щоб різко збільшити вихід амоніаку, процес виробництва його проводять при підвищеному тиску.

Розглянемо, як впливає зміна температури на зміщення рівноваги.

Із рівняння Арренуса (5.8) випливає, що $K = e^{\frac{\Delta G}{RT}}$, оскільки $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, то

$$K = e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}. \quad (5.20)$$

Якщо реакція екзотермічна і $\Delta H < 0$, то при зростанні температури вираз $-\frac{\Delta H}{RT}$ буде зменшуватись, отже зменшуватиметься і K .

Коли ж реакція ендотермічна ($\Delta H > 0$), тоді при зростанні температури вираз $-\frac{\Delta H}{RT}$ буде зростати і K також зростатиме.

Це призводить до росту концентрації продуктів реакції в рівноважному стані.

Отже, при підвищенні температури рівновага системи, що перебуває в рівноважному стані, зміщується в напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні – в напрямку екзотермічної реакції.

У реакціях, що відбуваються практично без теплових ефектів (наприклад, реакція етерифікації), зміна температури не викликає зміщення рівноваги. У цьому випадку підвищення температури приводить лише до більш швидкого встановлення рівноваги.

Як вже визначалося раніше, наявність каталізатора не впливає на стан рівноваги. Каталізатор, знижуючи енергію активації, в однаковій мірі прискорює як пряму, так і зворотну реакцію. Тобто каталізатор прискорює встановлення рівноваги, не впливаючи на рівноважні концентрації речовин.

Таким чином, можна зробити загальний висновок про вплив умов (концентрації компонентів, тиску, температури) на стан хімічної рівноваги: **якщо на систему, що перебуває в стані рівноваги, подіяти зовнішнім фактором (тобто змінити один з параметрів стану системи: концентрацію, тиск чи температуру), то рівновага зміститься в напрямку процесу, який зменшить цю дію.** Це правило, сформульоване в 1884 р. А. Ле Шательє і обґрунтоване в 1888 р. К. Брауном, відоме під назвою **правила Ле Шательє-Брауна**, або **принципу рухомої рівноваги**.

Завдяки застосуванню принципу Ле Шательє-Брауна можна керувати оборотними хімічними процесами. Способи зміщення рівноваги в бажаному напрямку, ґрунтовані на цьому принципі, відіграють величезну роль у хімічній промисловості. Синтез амоніаку й багатьох інших промислових процесів було освоєно завдяки застосуванню способів зміщення рівноваги в напрямку, що забезпечує високий вихід речовини, яку добувають.

Принцип Ле Шательє-Брауна справедливий не тільки для хімічних процесів, він має загальнонаукове значення і поширюється на всі процеси, що перебувають у стані динамічної рівноваги.

Запитання для самоконтролю

1. Що таке хімічна кінетика? Розкажіть про гомогенні та гетерогенні реакції.
2. Що розуміють під швидкістю гомогенної хімічної реакції, швидкістю гетерогенної хімічної реакції?
3. Назвіть фактори, від яких залежить швидкість реакції.
4. У чому полягає залежність швидкості реакції від природи реагуючих речовин? Сформулюйте закон діючих мас. Що таке константа швидкості хімічної реакції?
5. У чому полягає вплив температури на швидкість хімічної реакції? Сформулюйте правило Вант-Гоффа.
6. Наведіть рівняння Арреніуса. Що таке енергія активації?
7. Що таке каталіз? Перелічіть типи каталізу. Розкажіть про катализатори та інгібітори; промотори та каталітичні отрути.
8. Охарактеризуйте оборотні та необоротні процеси. У чому полягають основні ознаки необоротності?
9. Що таке стан хімічної рівноваги? Сформулюйте закон діючих мас для стану рівноваги. Розкажіть про константу хімічної рівноваги.
10. У чому полягає вплив зовнішніх факторів на хімічну рівновагу? Поясніть принцип Ле Шательє.

Рекомендована література

1. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. (1991). Загальна хімія. К.: Вища школа. С. 117–126.
2. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та біонеорганічна хімія. Вінниця: Нова книга. С. 128–148.
3. Кириченко В.І. (2005). Загальна хімія. К.: Вища школа. С. 139–171.
4. Глінка М.Л. (1988). Загальна хімія. К.: Вища школа. С. 170–190.
5. Стрельцов О.А., Мельничук Д.О., Снітинський В.В. та ін. (2002). Фізична і колоїдна хімія. Львів: Ліга-Прес. С. 78–134.
6. Ковалевська Е.І., Манк В.В., Воловик Л.С. та ін. (1995). Фізична хімія. К.: Міносвіти Укр. С. 79–150.

Тестові завдання

1. Що вивчає хімічна кінетика?
 - а) швидкість хімічних реакцій;
 - б) енергетичні ефекти хімічних
 - в) властивості хімічних елементів і їх сполук;
 - г) перетворення кінетичної енергії в

реакцій;

потенціальну.

2. Швидкість гомогенної реакції визначається як зміна концентрації реагуючих речовин...

- а) у часі;
- б) від тиску;
- в) від температури;
- г) у часі на одиницю площі.

3. Швидкість гетерогенної реакції визначається як зміна концентрації реагуючих речовин...

- а) у часі;
- б) від тиску;
- в) від температури;
- г) у часі на одиницю площі.

4. Від чого залежить швидкість хімічної реакції?

- а) температури;
- б) концентрації;
- в) ступеня подрібненості речовин;
- г) усього переліченого.

5. Закон діючих мас: швидкість реакції прямо пропорційна добутку концентрацій...

- а) реагуючих речовин;
- б) реагуючих речовин, взятих у ступенях, що відповідають їх коефіцієнтам;
- в) продуктів реакції, взятих у ступенях, що відповідають їх коефіцієнтам;
- г) продуктів реакції.

6. Закон Вант-Гоффа:

- а) при підвищенні температури на кожні 10 градусів швидкість реакції зростає у 2–4 рази;
- б) при зниженні температури на кожні 10 градусів швидкість реакції зростає у 2–4 рази;
- в) при підвищенні температури на кожні 10 градусів швидкість реакції зменшується у 2–4 рази;
- г) при зниженні температури на кожні 10 градусів швидкість реакції зменшується у 2–4 рази.

7. Як називається реакція, що відбувається в обох напрямках і не до кінця?

- а) оборотна;
- б) сполучення;
- в) необоротна;
- г) обміну.

8. Як називається реакція, що відбувається в одному напрямку і до повного перетворення речовин?

- а) оборотна;
- б) сполучення;
- в) необоротна;
- г) обміну.

9. При збільшенні концентрації реагуючих речовин рівновага зміститься в бік:

- а) не зміниться;
- б) утворення продуктів реакції;
- в) утворення реагуючих речовин;
- г) зменшення кількості молей.

10. При збільшенні концентрації продуктів реакції рівновага зміститься в бік:

- а) не зміниться;
- б) утворення продуктів реакції;
- в) утворення реагуючих речовин;
- г) зменшення кількості молей.

11. При підвищенні тиску в реакції, де всі речовини є газами, рівновага зміститься в бік:

- а) не зміниться;
- б) утворення продуктів реакції;
- в) утворення реагуючих речовин;
- г) зменшення кількості молей.

12. При зниженні тиску в реакції, де всі речовини є газами, рівновага зміститься в бік:

- а) не зміниться;
- б) утворення продуктів реакції;
- в) утворення реагуючих речовин;
- г) збільшення кількості молей.

13. При зниженні тиску в реакції, де всі речовини є рідинами або твердими речовинами, рівновага зміститься в бік:

- а) не зміниться;
- б) утворення продуктів реакції;
- в) утворення реагуючих речовин;
- г) збільшення кількості молей.

14. При зниженні температури рівновага зміститься в бік:

- а) не зміниться;
- б) екзотермічної реакції;
- в) ендотермічної реакції;
- г) збільшення кількості молей.

15. При підвищенні температури рівновага зміститься в бік:

- а) не зміниться;
- б) екзотермічної реакції;
- в) ендотермічної реакції;
- г) збільшення кількості молей.

Лекція 6. КООРДИНАЦІЙНІ (КОМПЛЕКСНІ) СПОЛУКИ

План лекції. Комплексні сполуки, їх класифікація. Основні закономірності та етапи утворення комплексного іону. Координаційна теорія Вернера. Внутрішня та зовнішня сфери координаційних сполук. Типові комплексоутворювачі, ліганди, координаційні числа. Номенклатура комплексних сполук. Дисоціація, константа стійкості, ізомерія комплексних сполук.

Координаційні сполуки



Рис. 6.1. «Берлінська блакить»,
«турнбулева синь»,
 $KFe[Fe(CN)_6] \dots Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

Перші відомості про речовини, що відносяться до комплексних сполук, пов'язані з німецькими художниками, які використовували ці сполуки як фарби – це «турнбулева синь» і «берлінська блакить». «Берлінську блакить» $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ у 1706 році із «жовтої кров'яної солі» отримав випадково берлінський майстер Дисбах, який виготовляв фарби для художників. «Турнбулеву синь» $KFe[Fe(CN)_6]$ також одержали випадково наприкінці XVIII ст. в Шотландії при змішуванні «червоної кров'яної солі» $K_3[Fe(CN)_6]$ з $FeSO_4$ та використовували для фарбування

тканин на заводах фірми «Артур і Турнбуль». Зараз відомо, що і «берлінська блакить» і «турнбулева синь» є однією й тою самою сполукою, або, точніше, сумішшю $KFe[Fe(CN)_6]$ і $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ змінного складу залежно від способу одержання (рис. 6.1).

Координаційними (комплексними) називаються хімічні сполуки, кристалічні ґратки яких складаються з комплексних груп, утворених унаслідок взаємодії іонів або молекул, здатних існувати самостійно. При дії аміаку на водний розчин купрум(II) сульфату утворюються комплексні катіони – $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, а з водного розчину можна виділити координаційну сполуку $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. У воді аргентум ціанід $AgCN$ погано розчиняється, але за наявності ціаніду калію легко переходить у розчин унаслідок утворення комплексного аніона $[Ag(CN)_2]^-$. З цього розчину можна виділити координаційну сіль $K[Ag(CN)_2]$. Наукова теорія, яка пояснює будову і властивості координаційних сполук, була сформульована у 1893 р. швейцарським хіміком А. Вернером (рис. 6.2). Головним у *теорії Вернера* є

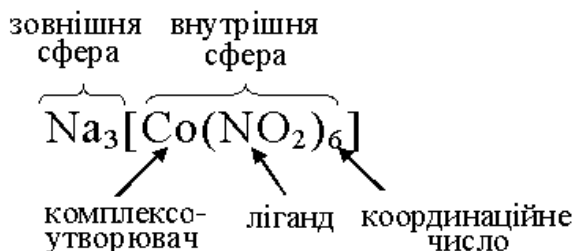
визнання центричної будови координаційних сполук. Згідно з цією теорією, всі групи, що входять до складу координаційної сполуки, певним чином розміщені навколо атома-комплексоутворювача, названого Вернером **центральним атомом** (центральним іоном). У координаційних сполуках $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ та



Рис. 6.2. Альфред Вернер – швейцарський хімік

$K[Ag(CN)_2]$ центральними відповідно є іони Cu^{2+} та Ag^+ . Центральними атомами можуть бути практично всі елементи періодичної системи Д.І.Менделєєва. Найбільш активними комплексоутворювачами є платинові метали (Pt , Pd), елементи родини Феруму (Fe , Co , Ni), підгруп Купруму (Cu , Ag , Au), Цинку (Zn , Cd , Hg). Катіони, що найлегше утворюють координаційні сполуки, мають незавершений або 18-електронний (зовнішній) енергетичний рівень. Найменшу здатність до комплексоутворення виявляють лужні та лужно-земельні метали. Центральними атомами в координаційних сполуках можуть бути також і неметали, наприклад, Бор $K[BF_4]$, Силіцій $K_2[SiF_6]$, Фосфор

$K[PF_6]$ тощо. Молекули або іони, розміщені навколо центрального атома, називаються **лігандами**, або адендами. У сполуках $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ та $K[Ag(CN)_2]$ лігандами є відповідно молекули аміаку NH_3 та іони CN . Разом з центральним атомом ліганди утворюють **внутрішню координаційну сферу** сполуки (рис. 6.3), яку при написанні беруть у квадратні дужки:



Іони, розміщені за внутрішньою сферою, утворюють **зовнішню сферу** координаційної сполуки. **Заряд комплексного іона** визначається алгебраїчною сумою зарядів простих іонів, що входять до його складу. Важливою характеристикою лігандів є їх координаційна ємність, або **дендатність**, яка визначається числом місць, які ліганди займають у внутрішній координаційній сфері комплексу. Розрізняють монодентатні ліганди (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^-),



Рис. 6.3. Модель внутрішньої сфери $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

бідентатні (CO_2^{2-} , SO_4^{2-}) тощо. Число, що показує, скільки лігандів координуються навколо центрального атома (число зв'язків, за допомогою яких ліганди безпосередньо сполучені з центральним атомом), називається **координаційним числом**. Координаційне число (к.ч.) – величина змінна і визначається природою центрального атома, лігандів, зовнішньою сферою сполуки, природою розчинника та зовнішніми умовами, в яких утворюється сполука. Координаційні числа центрального атома в різних координаційних сполуках змінюються від 2 до 12. Сполуки з великими

координаційними числами (8 і більше) трапляються дуже рідко. Найчастіше трапляються координаційні сполуки з координаційними числами 2, 4 та 6:

Заряд комплексоутворювача	Приклад комплексоутворювача	К.ч. характерні(рідко)
+1	Cu^+ , Ag^+ , Au^+	2
+2	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+}	4 (6)
+3	Ni^{3+} , Co^{3+}	6 (4)
+4	Zn^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+}	8 (6)

Координаційні числа показують не лише кількість лігандів, розміщених навколо центрального атома, а й як вони розміщені. Тобто координаційне число має просторову інтерпретацію.

Найважливішим висновком координаційної теорії Вернера є положення про просторовий характер координації лігандів центральним атомом:

К.ч.	Геометрична конфігурація		К.ч.	Геометрична конфігурація	
2	лінійна		6	октаедр	
4	квадрат				
	тетраедр				

У деяких сполуках к.ч. 6 реалізується у вигляді тригональної призми і тетрагональної біпіраміди. Значно менше сполук з іншими координаційними числами. Для сполук із к.ч. 3 найбільш характерною є конфігурація трикутника і тригональної піраміди. Сполуки з к.ч. 5 за структурою можна поділити на дві групи, які мають тетрагонально-пірамідальну і тригонально-біпірамідальну будову. Для сполук з к.ч. 7 запропоновано три геометричні фігури: тригональну призму, октаедр і пентагональну піраміду. Сполуки з к.ч. 8 можуть мати такі геометричні структури: куб, квадратна антипризма, додекаедр. В основі будови сполук з к.ч. 9 лежить тригональна призма, у вершинах якої розміщуються шість лігандів, а інші три – напроти центрів трьох вертикальних площин призми; центральний атом міститься у просторовому центрі призми.

Ізомерія координаційних сполук

Кожна координаційна сполука має сталий кількісний склад і характеризується певним розміщенням лігандів навколо центрального атома. Зміна розміщення лігандів у межах однієї координаційної сфери, обмін їх місцями зі зовнішніми іонами або зміна характеру приєднання до центрального атома багатоатомного ліганда призводять до змін властивостей сполуки, тобто до ізомерії. Для координаційних сполук відомі такі види ізомерії: геометрична (цис-транс ізомерія, рис. 6.4,*a*), оптична (рис. 6.4,*б*), сольватна (гідратна), іонізаційна, координаційна, ізомерія зв'язку та ін.

Оптичну (дзеркальну) ізомерію у 1911 році відкрив А. Вернер. Будова оптичних ізомерів відрізняється як предмет і його дзеркальне відображення (рис. 6.4,*б*). Такі ізомери здаються абсолютно однаковими, але жодними переміщеннями у просторі не можна добитися, щоб вони співпали між собою.

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).

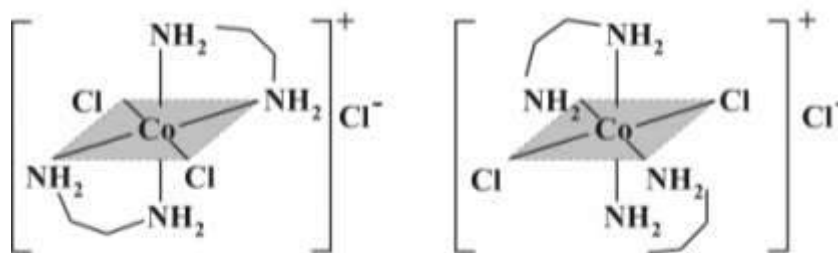
Геометричні ізомери відрізняються розміщенням лігандів відносно один одного. Наприклад, у нейтральному комплексі $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ два іони хлору чи дві молекули аміаку можуть займати суміжне положення у площині та знаходяться по один бік від комплексоутворювача (рис. 6.4,*a*) – цей ізомер називають цис-ізомером. У транс-ізомері цього комплексу однакові ліганди займають протилежне положення, вони розміщені по діагоналі.



a

цис-ізомер, оранжевий
NH₃ з однієї сторони

транс-ізомер, жовтий
NH₃ розташовані по-діагоналі

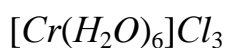


б

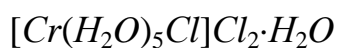
Рис. 6.4. Ізомерія комплексних сполук:

a) цис-транс ізомерія [Pt(NH₃)₂Cl₄]; б) оптичні ізомери [Co(NH₂)₄Cl₂]Cl

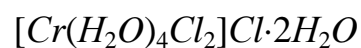
Гідратна ізомерія зумовлена перерозподілом молекул води між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Класичним прикладом гідратної ізомерії є аквакомплекс катіона хрому(III). Експериментально встановлено існування трьох сполук складу $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, які відрізняються забарвленням та електропровідністю:



фіолетовий



світло-зелений



темно-зелений



Такі формули ізомерів підтверджують дією розчину аргентум нітрату на розчин відповідної комплексної сполуки. У випадку фіолетового ізомера 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 $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ має червоно-фіолетове забарвлення, а розчин $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ – 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 $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$ та $[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$.

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 азоту, тоді його називають нітро-, та через атом кисню, тоді його називають нітрито-. Наприклад, комплекс $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ називають хлорид нітропентаамінкобальту(III), а $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ – хлорид нітритопентаамінкобальту(III).

Класифікація комплексних сполук

1. За належністю до певного класу хімічних речовин:

- **комплексні кислоти**, зовнішньою сферою яких є катіони гідрогену H^+ – $H[AuCl_4]$, $H_2[SiF_6]$;
- **комплексні основи**, зовнішньою сферою яких є гідроксид-аніони OH^- – $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$;
- **комплексні солі**, зовнішньою сферою яких є катіони металу чи аніони кислотного залишку – $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$, $Na_3[AlF_6]$;
- **комплексні неелектроліти**, які не мають зовнішньої сфери – $[Fe(CNS)_3]^0$, $[Ni(CO)_4]^0$.

2. За знаком заряду внутрішньої сфери комплексної сполуки:

- **катіонні комплексні сполуки**, які містять позитивно заряджену внутрішню сферу – $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$;
- **аніонні комплексні сполуки** з негативно зарядженою внутрішньою сферою – $[Ag(CN)_2]^-$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$;
- **нейтральні комплексні сполуки**, які позбавлені зовнішньої сфери – $[Ni(CO)_4]^0$, $[Cr(H_2O)_3(OH)_3]^0$;
- **бікомплексні сполуки**, що складаються з двох комплексних іонів – $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$.

3. За природою лігандів комплексні сполуки розрізняють на такі:

- **аквакомплекси** – комплекси, що як ліганди містять у внутрішній сфері молекули води – $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$;
- **аміакати**, в яких лігандами є молекули амоніаку NH_3 – $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$;

- **карбоніли**, що мають за ліганди молекули карбон(II) оксиду – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Зазвичай карбонільні комплекси належать до комплексних неелектролітів, оскільки роль комплексоутворювачів у них відіграють атоми металів, що знаходяться у ступені окиснення «0», а лігандів – нейтральні молекули CO;
- **гідроксокомплекси**, до складу внутрішньої сфери яких входять гідроксильні йони OH^- – $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$;
- **ацидокомплекси**, в яких лігандами є аніони різних кислот, як галогеніони (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), CN^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ і $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$;
- **аніонгалогенати** – комплекси, в яких комплексоутворювачем і лігандами є атоми галогенів – $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)_2]$;
- **змішані комплекси**, у внутрішній сфері яких містяться ліганди різної природи – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$;
- **π -комплекси**, в яких лігандами є ненасичені органічні сполуки типу етену, циклопентадієну, бензену, наприклад фероцен $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$.

4. За кількістю комплексоутворювачів (ядер):

- **моноядерні**, в яких міститься лише один комплексоутворювач – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$;
- **поліядерні**, в яких є два і більше комплексоутворювачів. Поліядерні комплекси у свою чергу поділяються на такі групи: *кластерні*, в яких ядра безпосередньо сполучені між собою – $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$; *місткові*, в яких ядра сполучаються через місткові групи, що мають неподілені електронні пари (F^- , Cl^- , O^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , NH_2^-). Наприклад у комплексній сполуці $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ два комплексоутворювача Cr^{3+} сполучаються через місткову групу OH^- . Ізо- і гетерополікислоти – поліядерні комплекси, які можуть містити декілька місткових груп. В ізополікислотах ядра утворені атомами одного елемента – дихроматна кислота $\text{H}_2[\text{O}_3\text{Cr}-\text{O}-\text{CrO}_3]$, а в гетерополікислотах містковий атом кисню сполучає ядра, утворені атомами різних елементів – фосфорномолібдатна кислота $\text{H}_3[\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{MoO}_3]$. Схильність до утворення полікислот виявляють деякі неметали (B, P, As, Si) та d-метали V і VI груп періодичної системи.

5. За просторовою будовою комплексні сполуки поділяють на такі:

- **прості** комплекси, які містять ліганди, що займають одне координаційне місце комплексоутворювача;
- **циклічні** комплекси або хелати, що містять полідентантні ліганди, сполучені декількома зв'язками з одним комплексоутворювачем, тобто циклічна внутрішня сфера комплексної сполуки містить фрагмент лігандкомплексоутворювач, замкнений хімічними зв'язками у цикл. До

хелатів належить комплекси ЕДТА з іонами металів (рис. 6.5,*а*), безбарвний оксалатний комплекс феруму(III) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Хлорофіл (рис. 6.5,*б*) та гем (рис. 6.5,*в*) (комплекс феруму(II) у складі гемоглобіну) є також хелатними комплексами металів.

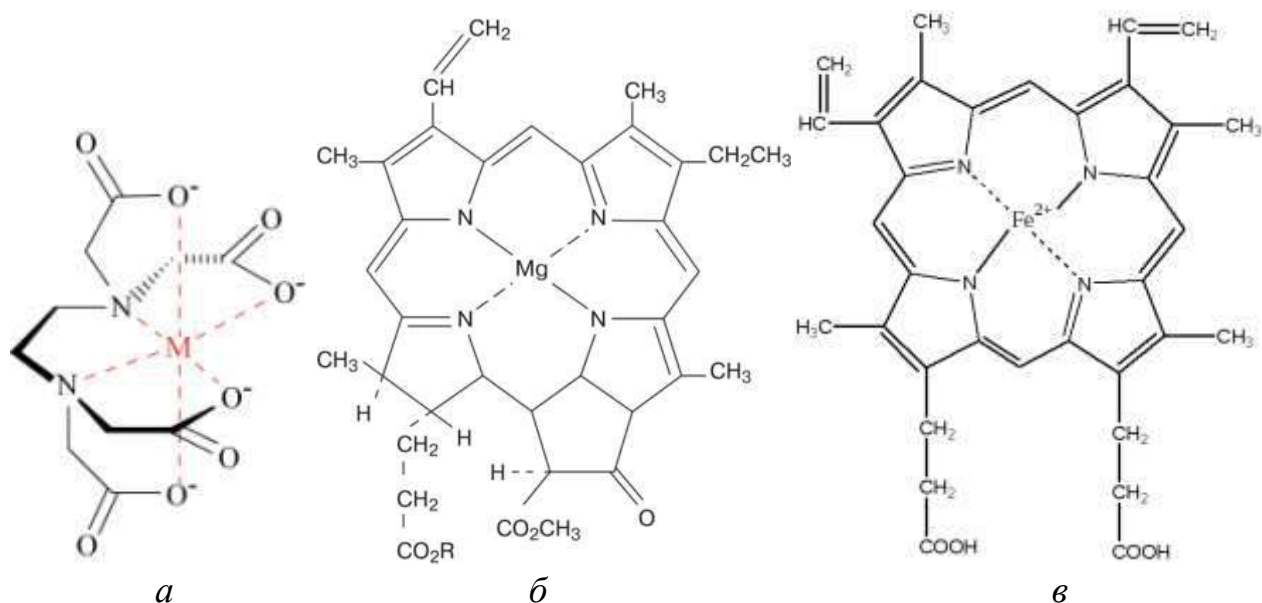


Рис. 6.5. Комплексні хелатні сполуки: *а* – металу (*M*) з етилендіамінтетраацетатом (ЕДТА); *б* – хлорофіл; *в* – гемоглобін

Номенклатура координаційних сполук

У координаційній сфері спочатку називаються ліганди – кислотні аніони, потім ліганди – нейтральні молекули, а далі центральний атом. Координовані ліганди – кислотні аніони зберігають свою латинську назву, до якої додається закінчення «-о», наприклад: F^- – фторо-, Cl^- – хлоро-, SO_4^{2-} – сульфато-, CO_3^{2-} – карбонато-, NO_3^- – нітрато-, CN^- – ціано-, SCN^- – тіоціанато- тощо. Ліганди іони OH^- називаються гідроксо-; H^- – гідридо-, O^{2-} – оксо-, S^{2-} – тіо-. Ліганди – нейтральні молекули зберігають свою звичайну назву (етиламін, гідразин, піридин тощо), але аміак позначається словом «амін», а вода – «аква». Якщо в координаційну сферу входять декілька однакових лігандів, то їх кількість позначається числівниковим префіксом ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- тощо. Після назви нейтральних молекул йде назва комплексоутворювача: центральний атом зберігає латинську назву, а ступінь його окиснення позначається римською цифрою в дужках. Якщо координаційна сполука **нейтральна**, то спочатку називаються ліганди, а далі – комплексоутворювач. Вся назва координаційної сполуки записується одним словом у називному відмінку, наприклад: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ –трихлоротриамінкобальт.

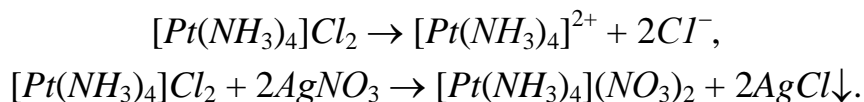
Якщо координаційна сполука має складний **комплексний катіон**, то спочатку в називному відмінку записують назву комплексного катіона (ліганди

– іони, ліганди – нейтральні молекули, комплексоутворювач і ступінь його окиснення), а далі – аніона. Назви аніона і катіона записуються окремо. Наприклад: $[Ag(NH_3)_2]ClO_4$ – діамінаргентум(I) перхлорат, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – тетраамінкупрум(II) сульфат.

Назва координаційної сполуки з **комплексним аніоном** складається так: спочатку записують у називному відмінку позасферний катіон, а далі – назву комплексного аніона. У назві комплексного аніона спочатку перелічуються назви лігандів, потім – назва комплексоутворювача з закінченням -ат і ступінь його окиснення. Назви катіона і аніона записуються окремо, наприклад: $K_3[Co(NO_2)_6]$ – калій гексанітрокобальтат(III).

Дисоціація комплексних сполук у розчині

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 в розчині комплексної сполуки можна виявити невелику кількість катіонів Ag^+ та молекул аміаку.

Оскільки дисоціація комплексних іонів є оборотним процесом, то до стану їх рівноваги застосовують закон діяння мас і записують вираз для константи рівноваги. Для комплексних сполук такі константи називають константами нестійкості. Кожному із рівнянь ступінчастої дисоціації катіона діамінаргентуму(I) відповідає константа нестійкості:

$$K_{\text{нест}1} = \frac{[Ag(NH_3)]^+ \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)_2]^+}; \quad K_{\text{нест}2} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)]^+}.$$

Комплексний іон відщеплює першу молекулу аміаку легше ніж другу, тому $K_{\text{нест}1} > K_{\text{нест}2}$. Процес дисоціації комплексного іона виражають загальною константою нестійкості:

$$K_{\text{нест}}[Ag(NH_3)_2]^+ = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

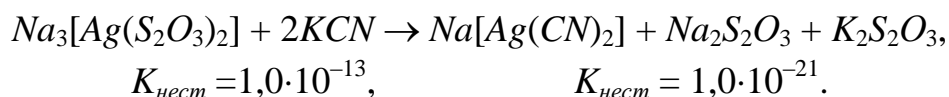
Загальна константа нестійкості комплексного іона дорівнює добутку ступінчастих констант: $K_{\text{нест}}[Ag(NH_3)_2]^+ = K_{\text{нест}1} \cdot K_{\text{нест}2}$.

В аналітичній хімії використовують константу стійкості комплексного іона – 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 в 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 проміжної 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 в розчинах електролітів завжди зміщена в бік утворення найбільш слабого електроліту, то в 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:



Використання комплексних сполук

В організмі людини міститься лише три відсотки металів від загальної її маси, але вони повністю забезпечують його життєдіяльність. Іони лужних і лужноземельних металів – калію, натрію, кальцію, магнію в розчині (крові, лімфі, тканинних рідинах) знаходяться у вигляді аква-іонів 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 більш складних природних комплексів, містить гем, комплекс катіона феруму(II) з порфірином (рис. 6.5,в). 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 (рис. 6.5,б) 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. Ряд комплексних сполук, як лікарські препарати, використовують у медичній практиці. Так, комплекс платини(II) цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ сповільнює ріст злоякісних пухлин. 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 очищують платинові метали, золото, срібло, мідь, хром, нікель, кобальт та розділяють рідкоземельні елементи. Деякі комплексні сполуки використовують для обробки металів, щоб сповільнити їх корозію.

Щоб задовольнити потребу рослин у головних мікроелементах та запобігти дефіциту, потрібно застосовувати добрива, що містять ці елементи у високих дозах і одночасно в доступних для рослини формах. Цим потребам задовольняють комплексні хелатні сполуки, адже вони добре розчині у воді і органічний ліганд обумовлює швидке їх поглинання рослиною. На відміну від іонів комплексні хелатні сполуки є інертними, в яких всі заряди збалансовано, допоки сполука не зруйнована. Тому вони практично не створюють антагонізму в розчинах, як це роблять прості солі. Саме через це комплексні сполуки деяких металів, зокрема в хелатній формі, можна застосовувати як добрива, а також за необхідності суміщати підживлення із внесенням пестицидів.

Запитання для самоконтролю

1. Які сполуки називаються «координаційними»? Назвіть основні положення координаційної теорії Вернера.
2. Які елементи можуть бути комплексоутворювачами?
3. Що таке «ліганди», «внутрішня і зовнішня координаційна сфера», «дентатність»? Як визначити заряд комплексного іона?
4. Що таке «координаційне число»? Від чого воно залежить? Які значення може приймати координаційне число? Що таке просторова інтерпретація координаційних чисел?
5. Назвіть типи ізомерії координаційних сполук. Поясніть на прикладах.
6. Поясніть основні правила номенклатури координаційних сполук на конкретних прикладах.
7. Як комплексні сполуки дисоціюють у розчині? Розкажіть про константи нестійкості і стійкості координаційних сполук та їх розрахунки. Від чого вони залежать?
8. У чому полягає залежність міцності комплексного іона від константи нестійкості?
9. Поясніть класифікацію комплексних сполук.
10. Як використовують комплексні сполуки?

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С.122–129.
2. Чигвінцева О.П. (2015). Збірник задач та вправ з хімії. Частина І. Загальна і неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «ФОП Середняк Т.К.». С 97–103.
3. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонерганічна хімія: навчальний посібник. Дніпропетровськ: Пороги. С. 215–231.
4. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. 251–271.
5. Ахметов Н.С. (2001). Загальна та неорганічна хімія. М.: Вища школа. С. 107–113.
6. Крамарьов С.М., Кутолей Д.О. (2020). Сучасні добрива для позакореневого підживлення . Агроном: наук.-вироб. журн. N 1(67). С. 32–33.

Лекція 7. РОЗЧИНИ

План лекції. Дисперсні системи, їх класифікація. Розчини, їх типи. Фізична та хімічна теорії розчинення. Утворення сольватів. Теплові ефекти при розчиненні. Способи вираження складу розчинів: масова, мольна, об'ємна частки; молярна, моляльна, нормальна, масова концентрації.

Розчини

*Система із двох або кількох речовин, в якій одна речовина (або декілька) рівномірно розподілені у вигляді дуже дрібних частинок в об'ємі іншої, називаються **дисперсними** (лат. *dispersus* – розсіяний). Речовина, диспергована (рівномірно розподілена) в об'ємі іншої, називається **дисперсною фазою**. Суцільна фаза, в якій диспергована дисперсна фаза, називається **дисперсійним середовищем**. Розчин цукру у воді – це дисперсна система, в якій цукор – дисперсна фаза, вода – дисперсійне середовище.*

За ступенем дисперсності, тобто залежно від лінійних розмірів часточок дисперсної фази, дисперсні системи поділяються на **грубодисперсні** (різні суспензії, емульсії, ґрунт, бетон, граніт, дими, туман тощо), в яких часточки мають розміри більш 1 *мкм*; **тонкодисперсні** (колоїдні розчини – кров, водневі розчини клею, желатину, крохмалю, сірки та ін.) з розмірами диспергованих часточок у межах 1–100 *нм* та **істинні розчини** або просто розчини, в яких розчинена речовина диспергована до розмірів молекул або іонів (менш ніж 1 *нм*). У розчинах між дисперговою речовиною і дисперсійним середовищем (розчинником) немає поверхні розподілу, тому розчин є гомогенною системою. Отже, **розчин** – гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка складається з двох або більше компонентів.

Залежно від агрегатного стану дисперсійного середовища розчини поділяють на **газоподібні** (суміші газів, наприклад повітря), **тверді** (скло, сплави, співкристали *KCl* та *KBr* тощо) та **рідкі**, які утворюються при розчиненні газоподібних (амоніак, хлороводень, вуглекислий газ), рідких (спирт, ацетон, сульфатна кислота) або твердих (солі, луґи тощо) речовин у рідкому дисперсійному середовищі (**розчиннику**), наприклад воді. Останній тип розчинів є найважливішим, оскільки більшість біологічних, геологічних та хімічних процесів відбувається за участю рідких розчинів. Тверді розчини поділяються на два типи: заміщення і проникнення.

Тверді розчини заміщення, в яких атоми одного елемента заміщують атоми іншого у вузлах кристалічних ґраток. Такі розчини утворюються лише в тому випадку, коли атоми різних елементів є близькими за розмірами та властивостями. Наприклад, при сплавленні міді із цинком атоми Купруму заміщують атоми Цинку у кристалічній ґратці (рис. 7.1,а). У простих речовинах

один одного заміщують атоми або молекули. В іонних кристалах можуть заміщуватись як катіони, так і аніони.

Тверді розчини проникнення (укорінення) – в яких атоми, іони статистично розміщуються в проміжках між атомами, іонами основної речовини. У твердих розчинах вкорінення атоми, іони розчинної речовини неупорядковано займають вільну правильну систему точок (міжвузля) кристалічної ґратки розчинника. Головною умовою утворення твердих розчинів проникнення є відповідність розмірів атомів проникнення розмірам пустот ґратки-матриці. Типовими представниками твердих розчинів проникнення є фази, які утворюються при входженні атомів неметалів у кристалічну ґратку перехідних металів, наприклад, проникнення атомів Карбону в міжвузля кристалів заліза при виплавленні чавуну (рис. 7.1,б). Розчинність за типом проникнення, як правило, невелика й дорівнює декільком відсоткам і лише за особливих умов досягає 10 %. У твердих розчинах проникнення, на відміну від твердих розчинів заміщення, атоми, які проникають у матрицю, значно відрізняються за електронною будовою, електронегативністю, типом хімічного зв'язку тощо. Тому для твердих розчинів проникнення характерний змішаний ковалентно-металічний зв'язок.

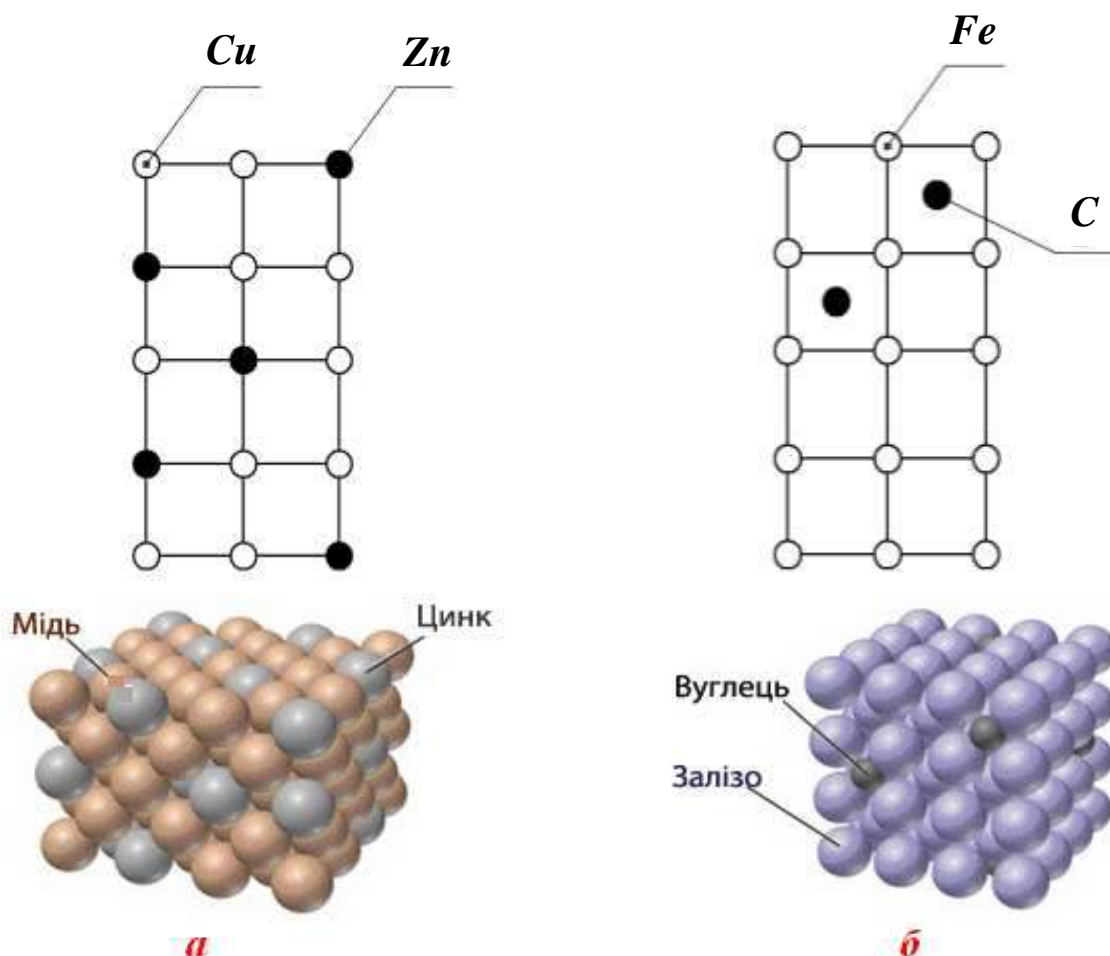


Рис. 7.1. Тверді розчини заміщення (а) та проникнення (б)

Газові (газуваті) розчини прийнято називати газовими сумішами (наприклад, повітря). Оскільки розчинником є компонент, концентрація якого суттєво більша концентрації інших компонентів, то розчинником у повітрі є азот (рис. 7.2).

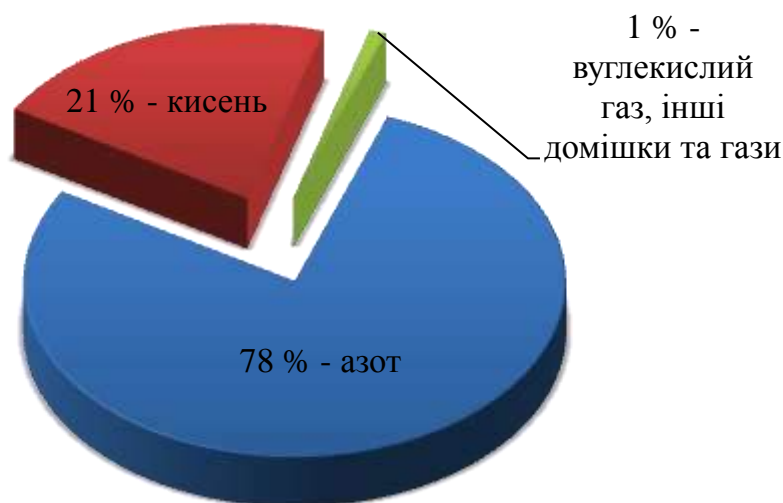


Рис. 7.2. Склад повітря

Розчинність

Здатність речовини, змішуючись з іншою речовиною, утворювати гомогенні системи (розчини), називається розчинністю.

Якщо достатню кількість кристалічної речовини, яка розчиняється, внести 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 і температури. Спочатку швидкість розчинення перевищує швидкість кристалізації. У міру збільшення концентрації розчиненої речовини в розчині швидкість кристалізації збільшується та настає момент, коли швидкості розчинення та кристалізації стають однаковими. У системі встановлюється динамічна рівновага, при якій за одиницю часу розчиняється стільки молекул, скільки їх виділяється з розчину.

Розчин, який знаходиться в рівноважному стані з речовиною, що розчиняється (тобто за даної температури речовина в розчині більше не розчиняється), називають насиченим розчином.

Розчин, у якому розчинена речовина ще може розчинитися при даній температурі, називається **ненасиченим**. Ненасичені розчини поділяються на концентровані – речовини розчинено достатньо багато, але менше, ніж в насиченому (рис. 7.3,а), і розведені – речовини розчинено відносно небагато (рис. 7.3,б).

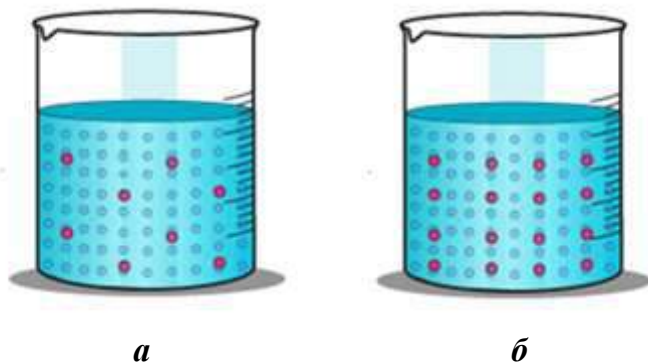


Рис. 7.3. Розведений і концентрований розчини

Кількість розчиненої речовини, що розчиняється в певному об'ємі розчинника при даній температурі з утворенням насиченого розчину, називають **розчинністю S** . Розчинність виражають у моль/л, г/л, а також у грамах безводної речовини, яка насичує 100 г розчинника при заданій температурі (г/100 г). Виражену таким чином розчинність називають **коефіцієнтом розчинності K_s** . Наприклад, при 20 °С в 100 г води розчиняється 35,9 г хлориду натрію, 31,6 г нітрату калію, 0,16 г гідроксиду кальцію. Відповідно, коефіцієнти розчинності цих сполук дорівнюють 35,9; 36,1 та 0,16.

За розчинністю речовини поділяють на **добре розчинні** (у 100 г води розчиняється більше 10 г речовини), **малорозчинні** (у 100 г води розчиняється менше 1 г речовини) і **практично нерозчинні** (у 100 г води розчиняється менше 0,01 г речовини). Розчинність залежить від природи розчинника і розчиненої речовини, умов розчинення (температура, тиск, концентрація, наявність інших речовин).

Розчинність більшості твердих речовин зменшується із зниженням температури, тому при охолодженні гарячих насичених розчинів надлишок розчиненої речовини виділяється у вигляді кристалів. Виділення 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 її може розчинитися до утворення насиченого розчину при даній температурі. Такий розчин називають **пересиченим**. Пересичені розчини – термодинамічно нестійкі системи. При струшуванні розчину, попаданні 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. Більш поширена обмежена розчинність. При повній взаємній розчинності рідини змішуються в будь-яких співвідношеннях (спирт–вода). Рідини з обмеженою взаємною розчинністю завжди утворюють два шари. Наприклад, при змішуванні аніліну і води 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 в необмежену, називають **критичною температурою розчинення**. Для системи анілін–вода вона дорівнює 168 °С.

Розчинність газів у рідинах досить різноманітна. На неї в значній мірі впливають температура та тиск: з підвищенням температури розчинність газів зменшується, а з підвищенням тиску – збільшується. Так, неприйнятним є використання для акваріумів кип'яченої води – при кип'ятінні з неї видаляються розчинені гази, в тому числі кисень, який є необхідним для дихання риб.

Механізм процесу розчинення

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 ряд факторів: об'єм розчину ніколи не дорівнює сумі об'ємів розчинника та розчиненої речовини. Розчинення звичайно супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, а інколи й зміною забарвлення розчину. В окремих випадках ці ефекти малі, але в ряді випадків вони стають дуже помітними. Наприклад, розчинення нітратів супроводжується значним охолодженням розчину, а розчинення натрій, 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 (об'єм зменшується на 6 %). Це явище має назву **контракції** та

обумовлено утворенням водневих зв'язків між молекулами спирту та води. Розчинення білого порошку зневодненого $CuSO_4$ супроводжується утворенням блакитного розчину, а синіх кристалів $CoCl_2$ – рожевого розчину. Всі ці явища обумовлені як фізичними, так і хімічними змінами в загальній системі розчину.

Вивчення розчинів сприяло появі двох теорій їх утворення: фізичної та хімічної (друга половина XIX ст.). Представники **фізичної теорії розчинів**, початківцем якої був Вант-Гофф, розглядали розчинення як фізичний процес: розчинник є деяким індиферентним середовищем, в якому молекули розчиненої речовини рівномірно розподіляються в усьому об'ємі розчину за рахунок сил дифузії. При цьому виключається міжмолекулярна взаємодія як між частинками розчиненої речовини, так і між молекулами розчинника.

Прихильники **хімічної теорії розчинів** 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. 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 далеких відстанях та упереджують хімічні, які діють на відстанях порядку діаметра молекул: перебудова електронних оболонок атомів, молекул, іонів.

*Сукупність усіх процесів, які виникають унаслідок появи в розчиннику розчиненої речовини, називають **сольватацією**, для водних розчинів – **гідратацією**.*

*Сполуки змінного складу, які утворюються внаслідок взаємодії молекул розчинника з частинками розчиненої речовини, називають **сольватами**. Якщо розчинник – вода, то сольвати називають **гідратами**.*

При розчиненні іонних сполук процес сольватації починається з орієнтації диполей води відносно іонів у кристалічній решітці. Розглянемо розчинення натрій хлориду у воді. Між молекулами води діють водневий зв'язок та сили ван-дер-ваальса (орієнтаційні сили). Таким чином, молекули води поводять себе як **диполі** – частинки, які мають одночасно негативний заряд з одного боку

і позитивний – з іншого (рис. 7.4). Між іонами натрію та хлору, які розташовані на поверхні кристалу натрій хлориду, та молекулами води виникає іон-дипольна взаємодія. Молекули води поведуться таким чином, що до іона Na^+ повертаються негативним, а до іона Cl^- – позитивним полюсом диполя. Виникає іон-дипольна взаємодія, внаслідок чого іони натрію та хлору відриваються від кристала, їх оточують диполі води (гідратація), утворені гідрати дифундують до розчинника. Таким чином кристал натрій хлориду розпадається на гідратовані іони, які утворюють з водою гомогенну систему – розчин (рис. 7.4).

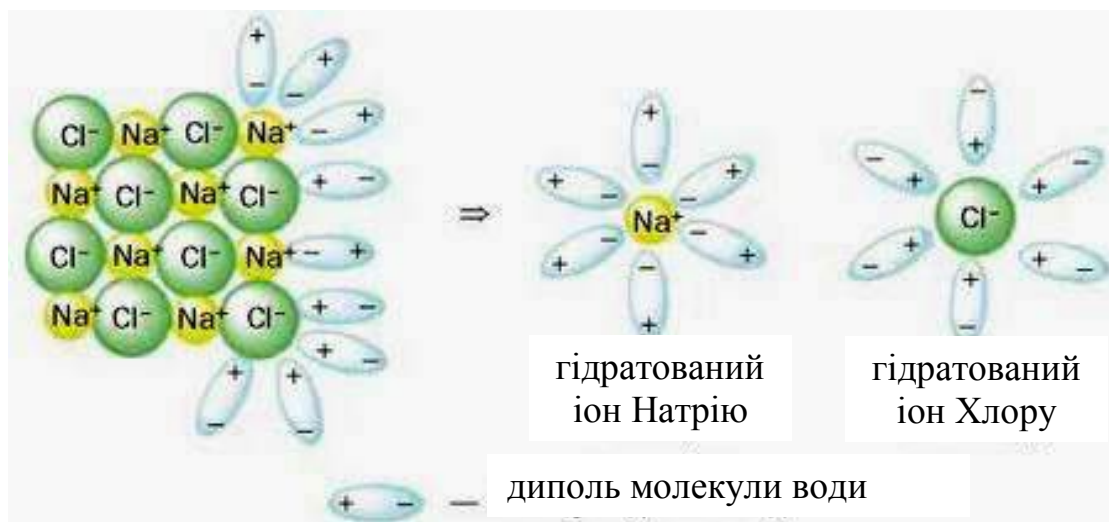


Рис. 7.4. Механізм розчинення $NaCl$ у воді

Молекули води утримуються біля утворених іонів як за рахунок електростатичних сил (протилежні заряди притягуються), так і за рахунок утворення донорно-акцепторних зв'язків. Це залежить від природи розчинника і розчиненої речовини.

Одним із наслідків гідратації (сольватації) є здатність речовин при виділенні з розчину зв'язувати деяку кількість води (розчинника): $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, тощо. Речовини, кристали яких містять молекули води, називають **кристалогідратами**, а воду, яка входить до складу кристалів цих речовин, – **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. Для зневоднення $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ потрібне досить сильне нагрівання (близько $100\text{ }^\circ\text{C}$), при цьому блакитний колір кристалічного кристалогідрату купрум сульфату змінюється на білий у порошкоподібного зневодненого. Часто після охолодження зневоднені речовини приєднують воду з повітря: білий порошок зневодненого $CuSO_4$ після

зберігання у відкритому посуді набуває блакитного кольору внаслідок утворення кристалогідрату $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Енергетичні ефекти при розчиненні. Розчинення речовин супроводжується тепловими ефектами ($\Delta H_{розч.}$). Так, під час розчинення у воді лугів або кислот теплота виділяється (екзотермічний процес), а під час розчинення багатьох солей – поглинається (ендотермічний процес). Згідно із сучасною теорією розчинів, розчинення – це сукупність фізико-хімічних процесів, кожен з яких супроводжується певним тепловим ефектом:

1) руйнування структури розчиненої речовини (руйнування кристалічних ґраток), іонізація відбувається з поглинанням теплоти ($\Delta H_1 > 0$);

2) взаємодія молекул розчинника з частинками розчиненої сполуки – сольватація (гідратація), утворення сольватів (гідратів) – процес, який супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H_2 < 0$);

3) розподіл сольватованих частинок в об'ємі розчинника – дифузія, відбувається з поглинанням теплоти ($\Delta H_3 > 0$).

Отже, залежно від співвідношення цих теплових ефектів процес розчинення може бути екзотермічним (теплота виділяється) або ендотермічним (теплота поглинається):

$$\Delta H_{розч.} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Способи вираження кількісного складу розчинів

Існують різні способи чисельного вираження складу розчинів: **частка розчиненої речовини** (масова, мольна, об'ємна), **концентрація** (молярна, моляльна, масова, нормальна та ін.).

Масова частка розчиненої речовини (ω) – фізична величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини ($m_{p.реч.}$) до маси розчину ($m_{розч.}$):

$$\omega = \frac{m_{p.реч.}}{m_{розч.}}$$

Масову частку розчиненої речовини звичайно виражають у частках одиниці або у відсотках.

Мольна частка розчиненої речовини (χ) – це фізична величина, що визначається відношенням кількості молей розчиненої речовини $V_{p.реч.}$ до загальної кількості молей розчиненої речовини та розчинника ($V_{p.реч.} + V_{роз-к}$):

$$\chi = \frac{V_{p.реч.}}{V_{p.реч.} + V_{роз-к}}$$

Об'ємна частка розчиненої речовини (φ) – це фізична величина, що визначається відношенням об'єму розчиненої речовини ($V_{p.реч.}$) до об'єму розчину $V_{розч}$,

$$\varphi = \frac{V_{p.реч.}}{V_{розч}}$$

Слід пам'ятати, що при змішуванні речовин об'єм розчину не дорівнює сумі об'ємів розчиненої речовини та розчинника.

Концентрацією називають кількість розчиненої речовини (g , моль) в певній кількості (масовій або об'ємній) розчину (або розчинника).

Молярна концентрація (C_M) – це фізична величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини ($V_{p.реч.}$) до об'єму розчину ($V_{розч}$),

$$C_M = \frac{V_{p.реч.}}{V_{розч}}; C_M = \frac{m_{p.реч.}}{M_{p.реч.} \cdot V_{розч}}; C_M = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M}$$

Одиницею молярної концентрації є моль/л. **Молярність** розчину позначається буквою M . Наприклад, дволярний – 2 M розчин сульфатної кислоти містить 2 моль/л, тобто 196,16 г H_2SO_4 в 1 л розчину. Розчини, що містять в 1 л 0,1 моль/л та 0,01 моль/л розчиненої речовини, називаються відповідно децимолярними та сантимольярними.

Молярна концентрація (C_m) – виражається числом молів розчиненої речовини в 1 кг розчинника (моль/кг):

$$C_m = \frac{V_{p.реч.}}{m_{роз-ка}}$$

Наприклад, якщо в 1000 г води розчинено 98,08 г H_2SO_4 (тобто 1 моль), то такий розчин – однолярний. **Молярність** розчину позначається буквою m (1 m , 0,02 m тощо).

Молярна концентрація еквівалента – нормальна концентрація (C_H) виражається числом еквівалентів розчиненої речовини, що міститься в 1л розчину (моль-екв./л):

$$C_H = \frac{V_{екв.р.реч.}}{V_{розч}}$$

Нормальність позначають буквами *n* або *N* (1 *n* – однонормальний, 0,001 *n* – мілінормальний розчини). Нормальність і молярність розчинів збігаються для одноосновних кислот (*HCl*, *HNO₃*, *CH₃COOH*) та однокислотних основ (*KOH*, *NaOH*, *NH₄OH*). Якщо кислота, наприклад, трьохосновна, то нормальність у три рази більша за її молярність: 1 *M* розчин *H₃PO₄* відповідає нормальності цієї кислоти, яка дорівнює трьом, тобто 1 *M H₃PO₄* = 3 *n H₃PO₄*.

Особливістю **еквінормальних** розчинів (тобто розчинів однакової нормальності) є те, що однакові об'єми їх взаємодіють без залишку. Так, 20 *мл* 1 *n* розчину *KOH* взаємодіє без залишку з 20 *мл* 1 *n* розчину будь-якої кислоти (*HCl*, *H₂SO₄*, *H₃PO₄*), оскільки, згідно із законом еквівалентів, речовини взаємодіють між собою в кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам. У разі неоднакових нормальностей реагуючих розчинів останні взаємодіють в об'ємних співвідношеннях, обернено пропорційних їхнім нормальностям. Математично це можна виразити рівнянням:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_1}}, \quad \text{або} \quad V_1 \cdot C_{H_1} = V_2 \cdot C_{H_2}, \quad \text{або} \quad C_{H_2} = \frac{V_1 \cdot C_{H_1}}{V_2}.$$

Титр – це кількість грамів розчиненої речовини в 1 *мл* розчину:

$$T = \frac{m}{V}, \text{ г/мл.}$$

Титр широко використовують в аналітичній хімії для вираження концентрацій в об'ємному аналізі (тиртиметрія), звідки і походить його назва.

Запитання для самоконтролю

1. Які система, фаза і середовище називаються «дисперсними»? Наведіть приклади.
2. Наведіть типи дисперсних систем.
3. Що таке «розчин»? Типи розчинів. Наведіть приклади.
4. Розкажіть про типи розчинів залежно від кількості розчиненої речовини.
5. Що таке «розчинність»?
6. Який розчин називається насиченим? Які розчини називаються пересиченими?
7. Як відбувається процес розчинення речовини в розчиннику?
8. Як кількісно характеризують розчинність? Що таке коефіцієнт розчинності?
9. На які типи поділяють речовини згідно з їх розчинністю? Від чого залежить розчинність?
10. Що таке «кристалізація»?
11. Від чого залежить розчинність газів у рідинах?

12. Розкажіть про фізичну і хімічну теорії розчинів, у чому полягають їх особливості?
13. Поясніть основні положення сучасної теорії розчинів на прикладі розчинення калій хлориду.
14. Що таке «диполь»; «сольватація», «гідратація»; «сольвати», «гідрати»?
15. Що таке «кристалогідрати», «кристалізаційна вода»?
16. Поясніть енергетичні ефекти, що відбуваються при розчиненні.
17. Поясніть способи вираження кількісного складу розчинів: масова, мольна, об'ємна частки.
18. Поясніть способи вираження кількісного складу розчинів: концентрація молярна, моляльна, нормальна, титр.

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С.133–163.
2. Чигвінцева О.П. (2015). Збірник задач та вправ з хімії. Частина І. Загальна і неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «ФОП Середняк Т.К.». С 57–76.
3. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія: навчальний посібник. Дніпропетровськ: Пороги. 166–189.
4. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. 157–160, 170–183.
5. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П. (2002). Загальна хімія. Дніпропетровськ: Наука і освіта. С. 68–103.
6. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та біонеорганічна хімія. Вінниця: Нова книга. С. 149–192.
7. Черкасова Н.Г. (2014). Хімія. Практикум. Навч. посіб. Дніпропетровськ: ІМА-прес. С. 38–93.
8. Яворський В.Т. (2010). Основи теоретичної хімії. Львів: Видавництво Львівської політехніки. С. 198–258.

Тестові завдання

1. Як називається гомогенна (однорідна) термодинамічно стійка система змінного складу, яка складається з двох або більше компонентів?

- | | |
|-------------------|-------------|
| а) суміш речовин; | в) розчин; |
| б) сплав; | г) розплав. |

2. Розчинність залежить від...

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| а) природи розчинника; | в) умов розчинення; |
| б) природи розчиненої речовини; | г) усього з переліченого вище. |

3. Сукупність усіх процесів, які виникають внаслідок взаємодії молекул розчинника і розчиненої речовини, називають...

- а) поляризацією;
- б) іонізацією;
- в) гідратацією;
- г) сольватацією.

4. Фізична величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини до маси розчину, – це...

- а) масова частка розчиненої речовини;
- б) мольна частка розчиненої речовини;
- в) об'ємна частка розчиненої речовини;
- г) молярна концентрація.

5. При розчиненні 25 г речовини у 75 г води масова частка дорівнює:

- а) 25 %;
- б) 30 %;
- в) 33 %;
- г) 75 %.

6. Добре розчинні речовини – коли...

- а) у 100 г води розчиняється більше 10 г речовини;
- б) у 100 г води розчиняється менше 1 г речовини;
- в) у 100 г води розчиняється менше 0,1 г речовини;
- г) у 100 г води розчиняється менше 0,01 г речовини.

7. Фізична величина, що визначається відношенням кількості молей розчиненої речовини до загальної кількості молей розчиненої речовини та розчинника, – це...

- а) масова частка розчиненої речовини;
- б) мольна частка розчиненої речовини;
- в) об'ємна частка розчиненої речовини;
- г) молярна концентрація.

8. Малорозчинні речовини – коли...

- а) у 100 г води розчиняється більше 10 г речовини;
- б) у 100 г води розчиняється менше 1 г речовини;
- в) у 100 г води розчиняється менше 0,1 г речовини;
- г) у 100 г води розчиняється менше 0,01 г речовини.

9. Речовини, кристали яких містять молекули води, називають...

- а) гідратами;
- б) сольватами;
- в) диполями;
- г) кристалогідратами.

10. Фізична величина, що визначається відношенням об'єму розчиненої речовини до об'єму розчину, – це...

- | | |
|---------------------------------------|--|
| а) масова частка розчиненої речовини; | в) об'ємна частка розчиненої речовини; |
| б) мольна частка розчиненої речовини; | г) молярна концентрація. |

11. Як називається розчин, який знаходиться в рівноважному стані з речовиною, що розчиняється (тобто при даній температурі речовина в розчині більше не розчиняється)?

- | | |
|-----------------|-----------------|
| а) насиченим; | в) ненасиченим; |
| б) пересиченим; | г) розведеним. |

12. Практично нерозчинні речовини – коли...

- | | |
|--|---|
| а) у 100 г води розчиняється більше 10 г речовини; | в) у 100 г води розчиняється менше 0,1 г речовини; |
| б) у 100 г води розчиняється менше 1 г речовини; | г) у 100 г води розчиняється менше 0,01 г речовини. |

13. Як називається розчин, який містить значно більшу масу розчиненої речовини, ніж її може розчинитися до утворення насиченого розчину при даній температурі?

- | | |
|-----------------|-----------------|
| а) насиченим; | в) ненасиченим; |
| б) пересиченим; | г) розведеним. |

14. Що впливає на енергетичні процеси при розчиненні?

- | | |
|--|---|
| а) руйнування структури розчиненої речовини; | в) розподіл сольватованих частинок в об'ємі розчинника; |
| б) взаємодія молекул розчинника з частинками розчиненої сполуки; | г) все з переліченого вище. |

15. Фізична величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину – це...

- | | |
|---|---------------------------|
| а) масова частка розчиненої речовини; | в) моляльна концентрація; |
| б) молярна концентрація еквівалента – нормальна концентрація; | г) молярна концентрація. |

Лекція 8. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

План лекції. Розчини неелектролітів. Ідеальні розчини, колігативні властивості розчинів. Перший закон Рауля. Тиск пари над розчином. Другий закон Рауля. Температури замерзання і кипіння розчинів. Антифризи, охолодні суміші. Дифузія. Осмотичний тиск у розчині.

Розчини неелектролітів

Для кількісного опису властивостей розчинів використовують модель **ідеального розчину**. Ідеальним називають розчин, в якому сили міжмолекулярної взаємодії окремих компонентів (наприклад, $A-A$, $B-B$, $A-B$) однакові і між компонентами немає хімічної взаємодії. Утворення такого розчину супроводжується нульовим тепловим ефектом ($\Delta H = 0$); кожний компонент поводить себе в ідеальному розчині незалежно від інших компонентів, і властивості розчину за даних умов визначаються лише концентрацією розчиненої речовини. Властивості розчинів, які залежать лише від їхньої концентрації і не залежать від природи розчиненої речовини, називають **колігативними**.

З реальних розчинів лише розбавлені розчини **неелектролітів** (речовин, розчини яких не проводять електричного струму, наприклад глюкози, сахарози, гліцерину, ацетону тощо) наближаються до ідеальних. Відхилення від ідеального стану в розчинах неелектролітів зростає із збільшенням їхньої концентрації за рахунок явища асоціації, тобто утворення молекулярних комплексів, водневих зв'язків. Для розчинів **електролітів** (речовин, розчини або розплави яких проводять електричний струм, наприклад, солі, луги, кислоти) такої ж самої концентрації спостерігається істотне відхилення від законів для ідеальних розчинів (за рахунок явища дисоціації).

Закони Рауля

Як відомо з курсу фізики, тиск пари, яка знаходиться в рівновазі з рідиною, для кожної даної температури – це певна величина. З підвищенням температури тиск пари збільшується. Розчинена речовина ускладнює випаровування розчинника внаслідок взаємодії молекул речовини і розчинника. Тому при сталій температурі тиск пари над розчином нелеткої речовини менший, ніж над розчинником, за винятком розчинів, в яких розчинена речовина, є леткою (NH_3 , HCl тощо). Зниження тиску пари над розчином тим більше, чим вище концентрація розчину (рис. 8.1).

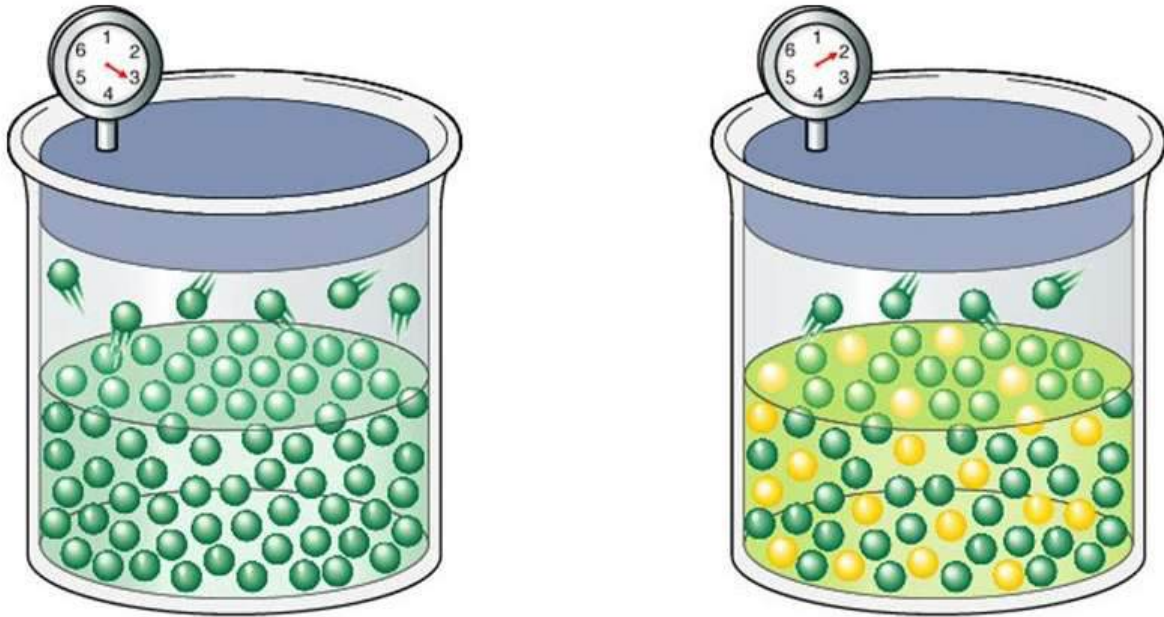


Рис. 8.1. Зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином

Залежність зниження тиску пари розчинів від їхньої концентрації виражається **першим (тонометричним) законом Рауля** (1887 р.): *відносне зниження тиску насиченої пари над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини, або зниження тиску насиченої пари над розчином прямо пропорційне мольній частці розчиненої речовини:*

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \chi, \text{ або } \Delta P = P_0 \cdot \chi,$$

Де P_0 – тиск насиченої пари чистого розчинника; P – тиск насиченої пари над розчином; $\Delta P = P_0 - P$ – зниження тиску насиченої пари; χ – мольна частка розчиненої речовини. З цього рівняння випливає, що зниження тиску пари не залежить від природи речовини, а зумовлене лише числом її молів у певній кількості розчинника, тобто її концентрацією.

Температура кипіння і температура замерзання (кристалізації) розчинів залежать від тиску пари розчинів. Рідина закипає тоді, коли тиск насиченої пари дорівнює зовнішньому тискові. Зменшення тиску пари розчину спричиняє підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника (табл. 8.1, рис. 8.2).

Таблиця 8.1. Температура кипіння води залежно від тиску

Тиск (атм)	Темп. (°C)	Тиск (атм)	Темп. (°C)	Тиск (атм)	Темп. (°C)
0,01	6,698	0,7	89,45	4,0	142,92
0,02	17,20	0,8	92,99	5,0	151,11
0,04	28,64	0,9	96,18	6,0	158,08
0,1	45,45	1,0	99,09	7,0	164,17
0,2	59,67	1,033	100,0	8,0	169,61
0,3	68,68	1,5	110,79	9,0	174,53
0,4	75,42	2,0	119,62	10,0	179,04
0,5	80,86	2,5	126,79	20,0	211,38
0,6	85,45	3,0	132,88	25,0	222,90



Рис. 8.2. Кипіння води від дотику до руки людини при низькому тискові (~0,098 атм)

Ф.М. Рауль показав (**другий закон Рауля**), що підвищення температури кипіння ($\Delta T_{\text{кип.}}$) або зниження температури замерзання ($\Delta T_{\text{зам.}}$) розчину прямо пропорційне його молярній концентрації:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_E \cdot C_m; \quad \Delta T_{\text{зам.}} = K_K \cdot C_m,$$

де C_m – молярна концентрація розчину, K_E та K_K – коефіцієнти пропорційності, які називаються відповідно – **ебуліоскопічною** та **кріоскопічною** сталими.

K_E і K_K вимірюються в градусах і показують підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання одномолярного розчину порівняно з відповідними температурами чистого розчинника. Значення ебуліоскопічної та кріоскопічної сталих не залежать від концентрації і природи розчиненої речовини, а залежать від природи розчинника. Значення K_E і K_K для багатьох розчинників наведені в довідниковій літературі (табл. 8.2).

Таблиця 8.2. Кріоскопічні та ебуліоскопічні сталі деяких розчинників

Розчинник	Кріоскопічна стала, °C	Ебуліоскопічна стала, °C
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,14	2,57
Оцтова кислота	3,90	3,10
Діетиловий ефір	1,73	2,02
Анілін	5,87	3,22
Ацетон	2,40	1,48

Враховуючи маси розчиненої речовини і розчинника, для обчислення величини $\Delta T_{\text{кип.}}$ і $\Delta T_{\text{зам.}}$ можна використовувати такі формули:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_E \frac{m_{\text{р.реч.}}}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{роз-ка}}} \quad \text{або} \quad \Delta T_{\text{зам.}} = K_K \frac{m_{\text{р.реч.}}}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{роз-ка}}},$$

де $m_{\text{р.реч.}}$ – маса розчиненої речовини, г; M – молярна маса розчиненої речовини, г/моль; $m_{\text{роз-ка}}$ – маса розчинника, кг; $\frac{m_{\text{р.реч.}}}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{роз-ка}}}$ – молярна концентрація розчиненої речовини $\cdot C_m$, моль/кг.

Визначення молекулярних мас речовин за зниженням температури замерзання або підвищенням температури кипіння розчинів називається відповідно **кріоскопією** та **ебуліоскопією**. Ці методи використовуються також для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів, вивчення процесів асоціації та полімеризації речовин у розчинах.

Властивість розчинів замерзати при більш низькій температурі, ніж температура замерзання чистого розчинника, широко використовують для приготування різних *розчинів з низькою температурою замерзання – антифризів* (англ. *freeze* – замерзати і негативної приставки – *anti*), які застосовують у лабораторній техніці і промисловості (зокрема, у системах охолодження циліндрів двигунів внутрішнього згорання тракторів, автомобілів при їх експлуатації в зимовий період; радіоелектронної апаратури тощо). Основні вимоги до антифризів: низька температура замерзання, висока теплоємність та теплопровідність, невелика в'язкість при низьких температурах, високі температури кипіння та займання. Крім того, антифризи не повинні викликати руйнування металевих частин систем охолодження.

З метою зниження або усунення корозійних явищ до антифризів додають інгібітори корозії – Na_2HPO_4 ; Na_2MoO_4 ; $Na_2B_4O_7$; KNO_3 ; декстрин; калій бензоат, триетаноламінфосфат, меркаптобензотіазол та інші. Антифризи етанолу, гліцерину, етиленгліколю залежно від масового співвідношення компонентів не замерзають від -15 до $-75^{\circ}C$ і нижче.

Найбільшого розповсюдження набули антифризи на основі водних розчинів етиленгліколю. На практиці розповсюджені дві марки етиленгліколевих антифризів з температурами замерзання $-40^{\circ}C$ (марка «40») і $-65^{\circ}C$ (марка «65»). **Слід пам'ятати, що етиленгліколь – отруйна рідина!**

У табл. 8.3 наведені концентраційні залежності температури замерзання етиленгліколевих антифризів.

Таблиця 8.3. Властивості водних розчинів етиленгліколю

Концентрація етиленгліколю, %	26,4	36,4	45,6	52,6	58,0	63,1	66,0	66,7	72,1	78,4
Густина, $г/см^3$	1,03	1,05	1,06	1,07	1,08	1,08	1,09	1,09	1,09	1,09
Температура замерзання, $^{\circ}C$	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-65	-75	-60	-50

Відомі антифризи на основі водно-гліцеринових розчинів. Так, суміш 70 мас.% гліцерину і 30 % води замерзає при $-40^{\circ}C$. Гліцеринові антифризи безпечні, однак поступаються етиленгліколевим за в'язкістю та теплофізичними властивостями. Інколи використовують водні розчини метилового, етилового, ізопропілового спиртів (50 %-вий розчин метанолу замерзає при $-43^{\circ}C$, має малу в'язкість, але легко випаровується). У ряді випадків, наприклад, в теплообмінниках як антифризи використовують водні розчини солей (табл. 8.4), найбільш поширені – розчини $CaCl_2$. Недоліки таких

антифризів – висока корозійна активність та кристалізація солей при випаровуванні води.

Таблиця 8.4. Властивості антифризів на основі водних розчинів солей

Сіль	Концентрація, %	Температура замерзання, °C
NH_4Cl	18,7	-15,8
$NaCl$	22,4	-21,2
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	20,6	-33,6
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	29,9	-55,0
$K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$	39,9	-36,5

Для одержання низьких температур використовують *охолодні суміші*. Багато солей при розчиненні поглинають значну кількість тепла. Якщо використовувати не воду для розчинення солі, а лід або сніг, то можна одержати охолодження за рахунок теплоти плавлення льоду. Для утворення більшої поверхні зіткнення треба попередньо сіль і лід добре здрібнити. Для приготування охолодних сумішей найчастіше використовують натрій, амоній, магній, калій хлориди; натрій і амоній нітрати або їх суміші.

Суміш **A** г солі з 100 г води при 10–15 °C дає зниження температури на Δt °C. Суміш **B** г солі з 100 г льоду або снігу знижує температуру до *криогідратної* (евтектичної) точки (табл. 8.5).

Таблиця 8.5. Охолодні суміші з води або снігу з однією сіллю

Сіль	A, г	Охолодження, Δt , °C	B, г	Кріогідратна точка, °C
$CaCl_2$	126,9	23,2	42,2	-55,0
KCl	30,0	12,6	30,0	-11,1
$MgCl_2$	–	–	27,5	-33,6
$NaCl$	36,0	2,5	30,4	-21,2
NH_4Cl	30,0	18,4	25,0	-15,8
$NaNO_3$	75,0	18,5	59,0	-18,5
NH_4NO_3	60,0	27,2	45,0	-17,3

Дифузія, осмос

Як відомо, у розчинах (чи в сумішах газів) частинки рівномірно розподіляються по всьому об'єму. Наприклад, якщо у воду додати декілька крапель концентрованої розчину барвника, то молекули барвника, здійснюючи хаотичний тепловий (броунівський) рух, поступово рівномірно розподіляться по всьому об'єму рідини без перемішування (рис. 8.3). Одночасно молекули води проникають у розчин барвника, розбавляючи його. Ці обидва процеси йдуть самовільно і подовжуються до досягнення повного вирівнювання концентрації барвника в усьому об'ємі розчину (рис. 8.4). Цей процес має місце і при змішуванні розчинів різної концентрації. *Самовільний процес переносу речовини, в результаті якого встановлюється рівноважний розподіл концентрацій внаслідок безладного теплового руху молекул, атомів, іонів у газах, рідинах чи твердих тілах, називається дифузією.*

Дифузія відбувається самовільно і супроводжується зростанням ентропії системи. Дифузія також відбувається, якщо на межі розчину і чистого розчинника (або двох розчинів різної концентрації) розмістити **мембрану** – перегородку, яка проникна лише для одного компонента, звичайно для розчинника, і непроникна для розчиненої речовини (рис. 8.5).



Рис. 8.3. Поступовий розподіл барвника по всьому об'єму рідини

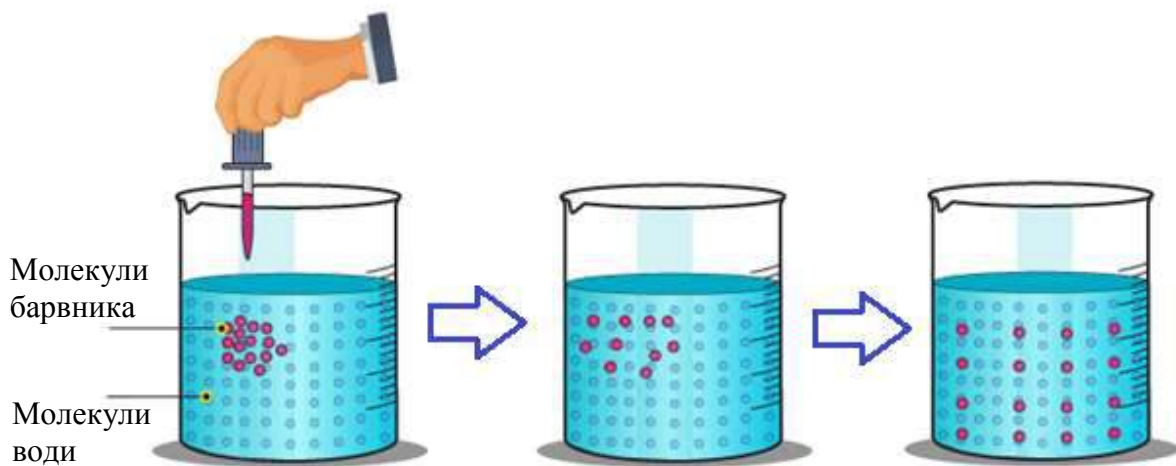


Рис. 8.4. *Схема процесу дифузії*

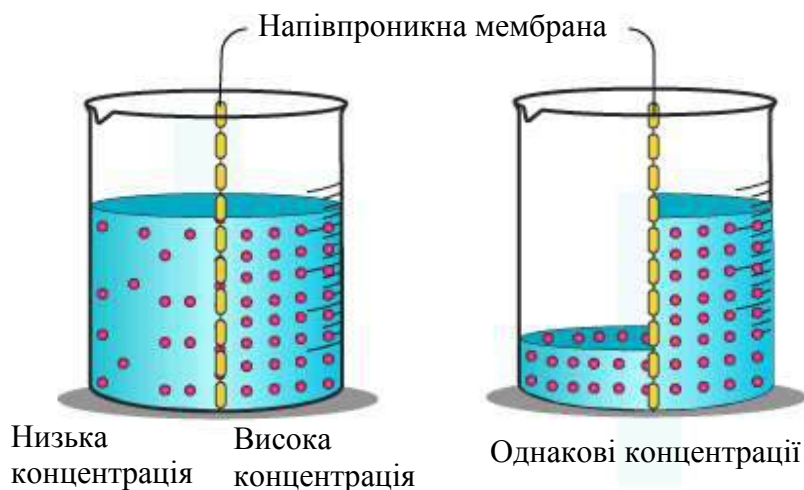


Рис. 8.5. *Схема процесу осмосу*

Такі перегородки мають назву **напівпроникних**. Як напівпроникні перегородки використовують рослинні, тваринні або штучні мембрани; їх можна приготувати з пергаменту, целофану, з бичачого, свинячого чи рибацького міхура. Як мембрани можна використовувати плівки з колодію (розчин нітроклітковини в спиртово-ефірній суміші), желатину. Оскільки мембрани непроникні для розчиненої речовини, вирівнювання концентрації в посудині може здійснюватися лише за рахунок дифузії розчинника в розчин (або розчинника з розбавленого розчину в концентрований). *Одnobічна самовільна дифузія молекул розчинника через напівпроникну мембрану в розчин або з розчину з низькою концентрацією до розчину з високою концентрацією*

називається **осмосом**. Тиск, який потрібно прикласти до розчину, щоб зупинити осмос, називається **осмотичним тиском**. Осмос можна спостерігати у спеціальних приладах, які мають назву **осмометрів** (рис. 8.6).

Основна деталь осмометра – осмометрична комірка, яка відділена від посудини з чистим розчинником напівпроникною мембраною, що пропускає лише молекули розчинника. Комірку з концентрованим розчином занурюють у посудину з розчинником. Через деякий час відмічають значне підвищення рівня рідини у трубці. Тиск, який необхідно прикласти, щоб рівні рідин в осмометричній комірці та посудині вирівнялись, буде дорівнювати осмотичному тиску розчину.

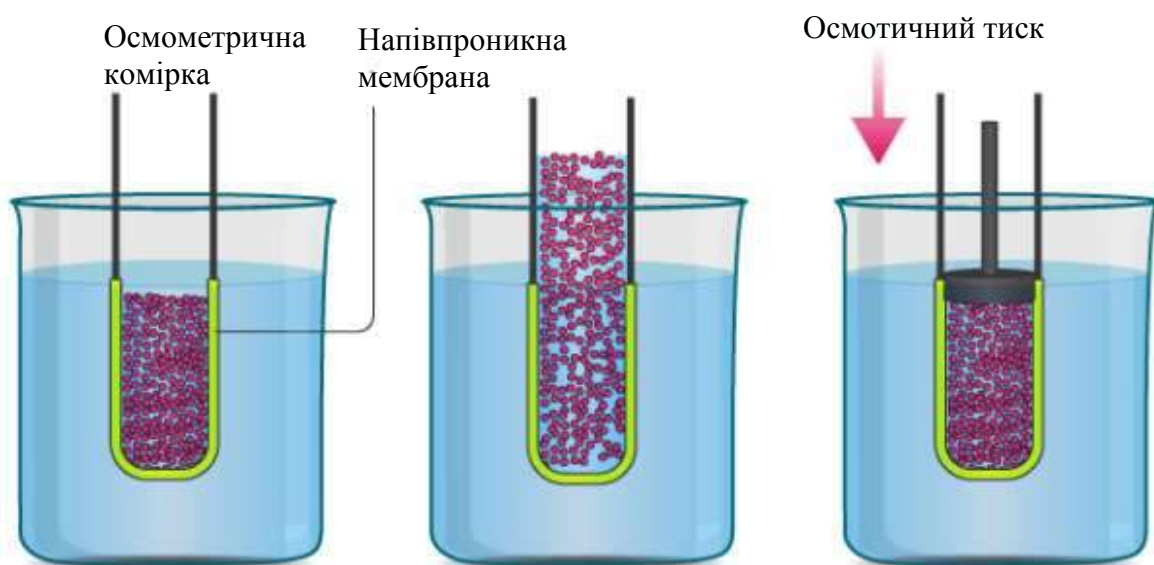


Рис. 8.6. Схема осмометра

Осмотичний тиск в ідеальних та розбавлених розчинах електролітів не залежить від природи розчинника та розчиненої речовини. Вант-Гофф вивів загальне рівняння залежності осмотичного тиску від концентрації:

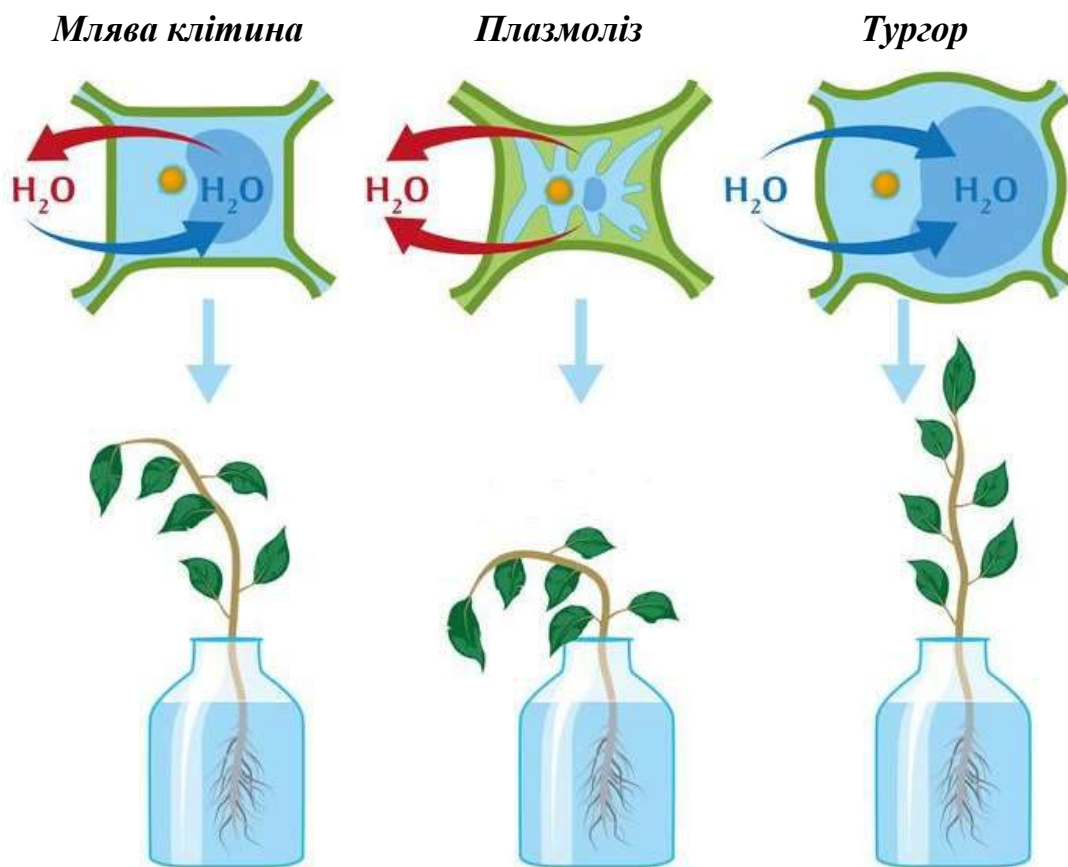
$$P_{осм} = C_M \cdot R \cdot T ,$$

де $P_{осм}$ – осмотичний тиск; C_M – молярна концентрація розчину; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура.

Отже, осмотичний тиск прямо пропорційний молярній концентрації розчину і температурі. **Об'єднаний закон Вант-Гоффа** звичайно формулюють так: *осмотичний тиск розбавленого розчину дорівнює тому газовому тиску, який призводила б розчинена речовина, якби вона у вигляді ідеального газу при тій самій температурі займала той самий об'єм, що й розчин.*

Розчини, які мають за однакових умов однакові значення осмотичного тиску, дістали назву **ізотонічних**. Розчини, в яких осмотичний тиск більший або менший за осмотичний тиск розчину, прийнятого за еталон (наприклад, клітинного соку), називають відповідно **гіпертонічними** та **гіпотонічними**.

Осмотичні явища відіграють велику роль у процесах життєдіяльності. Кожна клітина рослин є мікроосмометром. Властивості напівпроникної мембрани мають внутрішні плазматичні оболонки клітини – плазмолема та тонопласти. Коли клітину омиває гіпотонічний розчин, тоді відбувається **осмотичне всмоктування води до клітини – ендосмос**. Увесь об’єм клітини заповнений внутрішньоклітинною гелеподібною речовиною, тобто клітина перебуває в напруженому стані – тургорі (рис. 8.7, рис. 8.8), вона живе і нормально функціонує. Якщо ж клітина потрапляє в гіпертонічний розчин, то **осмос протікає у зворотному напрямку**, клітина втрачає воду – **екзосмос**. Об’єм гелеподібної речовини зменшується, вона відстає від зовнішньої оболонки клітини, починається процес, який називається **плазмолізом** (рис. 8.7, рис. 8.8). Якщо клітина перебуває у стані плазмолізу тривалий час, то процес стає незворотним, рослина в’яне і врешті гине.



Розчини:

Ізотонічний

Гіпертонічний

Гіпотонічний

Рис. 8.7. Осмотичні явища у клітинах рослин



а

б

Рис. 8.8. Водні рослини прісних водойм:

*а – у гіпотонічному середовищі – вода, що надходить до клітини, чинить тиск на протопласт і клітинні стінки, викликаючи напружений стан клітини – тургор;
 б – у гіпертонічному середовищі (морська вода) – клітини втрачають воду, і плазматична мембрана відсувається від клітинної стінки – плазмоліз.*

Рослинні напівпроникні мембрани мають високу селективність. Вони пропускають переважно ті речовини, які необхідні для життєдіяльності рослин.

Осмотичний тиск у клітинах різних рослин істотно відрізняється і залежить від багатьох чинників. У північних районах, де багато атмосферних опадів і вміст розчинених у природних водах солей низький, добре ростуть рослини з дуже низьким осмотичним тиском у клітинах, порядку 0,1–0,3 МПа. У середній зоні України в польових рослин він підтримується на рівні 0,5–1 МПа, а в рослинах жарких пустель сягає навіть 7–9 МПа.

Помітно відрізняється осмотичний тиск і в різних частинах однієї рослини. Клітини коріння мають нижчий тиск, ніж наземні частини рослин. У листі дерев осмотичний тиск вищий ніж у стовбурі, у квітах і плодах – вищий, ніж у листі. Таке підвищення осмотичного тиску від тканин коренів до листя і плодів

має велике значення для руху води і поживних сполук у рослинах. Особливо високий осмотичний тиск утворюється в точках росту рослин (до 4–5 МПа).

Для поширення колігативних законів на концентровані розчини неелектролітів і розбавлені розчини електролітів Вант-Гофф запропонував ввести поправочний коефіцієнт i – **ізотонічний коефіцієнт**, який показує міру відхилення реальних розчинів від ідеальних і визначається як співвідношення дослідних і теоретичних значень:

$$i = \frac{\pi_{(досл.)}}{\pi_{(теор.)}} = \frac{\Delta T_{зам.(досл.)}}{\Delta T_{зам.(теор.)}} = \frac{\Delta T_{кип.(досл.)}}{\Delta T_{кип.(теор.)}}$$

Отже, враховуючи ізотонічний коефіцієнт, закони Вант-Гоффа і Рауля для концентрованих розчинів неелектролітів можна представити у вигляді:

$$\pi = i \cdot C_M \cdot R \cdot T; \quad \Delta T_{кип.} = i \cdot K_E \cdot C_m \quad \text{та} \quad \Delta T_{зам.} = i \cdot K_K \cdot C_m.$$

Запитання для самоконтролю

1. Який розчин називають ідеальним? Що таке «коллігативні властивості»?
2. Які речовини є електролітами та неелектролітами?
3. Як змінюється тиск пари над розчином із збільшенням концентрації розчиненої речовини? Сформулюйте перший закон Рауля.
4. Дайте визначення другому закону Рауля.
5. Що таке ебуліоскопічна і криоскопічна сталі, ебуліоскопія і криоскопія?
6. Що таке антифризи? Де їх застосовують?
7. Що таке охолодні суміші? Для чого їх використовують?
8. Що являє собою дифузія? Наведіть приклади дифузії.
9. Що таке осмос та осмотичний тиск? Наведіть конструкцію осмометра.
10. Дайте визначення об'єднаному закону Вант-Гоффа.
11. Яка роль осмотичних явищ у процесах життєдіяльності? Що таке ендоосмос і екзоосмос?
12. Що таке ізотонічний коефіцієнт?

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С.133–163.
2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. 157–160, 170–183.
3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та біонеорганічна хімія. Вінниця: Нова книга. С. 149–192.
4. Яворський В.Т. (2010). Основи теоретичної хімії. Львів: Видавництво Львівської політехніки. С. 198–258.

Тестові завдання

1. Згідно з першим законом Рауля, зниження тиску насиченої пари над розчином ...
 - a) прямо пропорційне мольній частці розчиненої речовини;
 - b) обернено пропорційне мольній частці розчиненої речовини;
 - c) прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини;
 - d) обернено пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини.
2. Згідно з другим законом Рауля, зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння ...
 - a) прямо пропорційне мольній частці розчиненої речовини;
 - b) обернено пропорційне мольній частці розчиненої речовини;
 - c) прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини;
 - d) обернено пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини.
3. Як називаються розчини з низькою температурою замерзання?
 - a) антифризи;
 - b) гігроскопічні;
 - c) ізотонічні;
 - d) гіпертонічні.
4. Самовільний процес переносу речовини, в результаті якого встановлюється рівноважний розподіл концентрацій внаслідок безладного теплового руху молекул, атомів, іонів у газах, рідинах чи твердих тілах, має назву ...
 - a) дифузія;
 - b) осмос;
 - c) сольватація;
 - d) сублімація.
5. Одnobічна самовільна дифузія молекул розчинника через напівпроникну мембрану в розчин або з розчину з низькою концентрацією до розчину з високою концентрацією має назву ...
 - a) дифузія;
 - b) осмос;
 - c) сольватація;
 - d) сублімація.

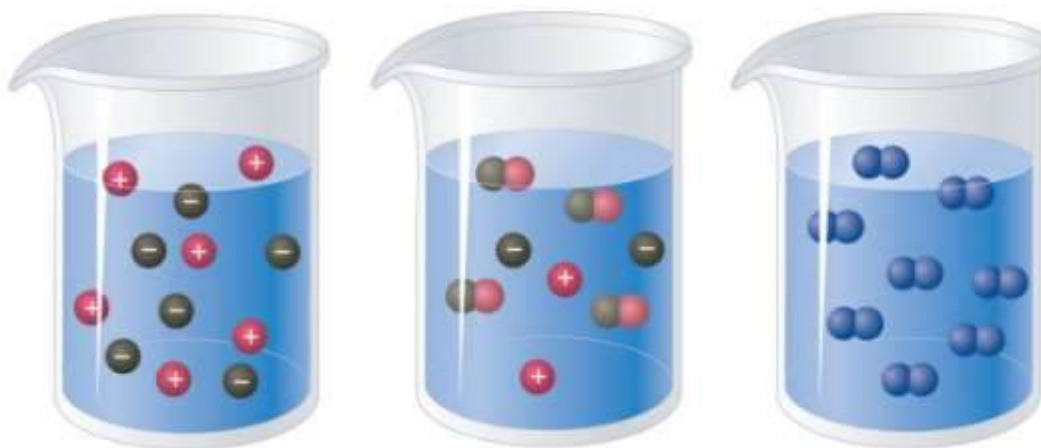
6. Осмотичний тиск прямо пропорційний ...
- a) молярній концентрації розчину і температурі;
 - b) молярній концентрації розчину;
 - c) температурі;
 - d) мольній частці розчиненої речовини.
7. Величина, що показує міру відхилення реальних розчинів від ідеальних і визначається як співвідношення дослідних і теоретичних значень, має назву ...
- a) ізотонічний коефіцієнт;
 - b) ступінь дисоціації;
 - c) константа дисоціації;
 - d) ебуліоскопічна стала.
8. Розчини, які мають за однакових умов однакові значення осмотичного тиску, мають назву ...
- a) ізотонічні;
 - b) гіпертонічні;
 - c) гіпотонічні;
 - d) плазмолітичні.
9. Розчини, у яких осмотичний тиск більший за осмотичний тиск розчину, прийнятого за еталон (наприклад, клітинного соку), мають назву ...
- a) ізотонічні;
 - b) гіпертонічні;
 - c) гіпотонічні;
 - d) плазмолітичні.
10. Як готують охолодну суміш?
- a) змішують сіль з водою;
 - b) змішують сіль з подрібненим льодом;
 - c) заморожують сольовий розчин;
 - d) заморожують воду при низьких температурах.

Лекція 9. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

План лекції. Теорія електролітичної дисоціації. Іонні рівняння реакцій. Основні положення теорії електролітичної дисоціації. Ступінь та константа електролітичної дисоціації. Сильні та слабкі електроліти. Іонні рівняння реакцій.

Електролітична дисоціація

З попередньої лекції ми знаємо, що речовини поділяються на електроліти та неелектроліти за властивістю їх розчинів та розплавів проводити або не проводити електричний струм. Електропровідність розчинів обумовлена наявністю в ньому заряджених частинок (провідники II роду – іонної провідності), які утворюються в розчині за рахунок дисоціації – розпаду молекул речовини на іони – позитивно та негативно заряджені частинки. Чим більше іонів у розчині утворюється, тим більше буде провідність електрики, тим сильніший електроліт (рис. 9.1). Неелектроліти не розпадаються на іони або дисоціюють у незначній мірі.



Електроліт:

Сильний

Слабкий

Неелектроліт

Рис. 9.1. Електроліти

Електролітична дисоціація – це процес розпаду на іони речовини під час розчинення у воді чи в іншому полярному розчиннику або під час розплавлення (рис. 9.2).

Основні положення теорії електролітичної дисоціації С. Арреніуса:

1. Під час розчинення у воді або в іншому полярному розчиннику чи в процесі розплавлення електроліту відбувається електролітична дисоціація – розпад речовини на іони. При дисоціації утворюються два види іонів – позитивно заряджені – **катіони** (іони металів: K^+ ; Ca^{2+} ; Al^{3+} , гідрогену H^+ ,

амонію NH_4^+), та *негативно заряджені* – **аніони** (гідроксид-іон OH^- , аніони кислотних залишків: NO_3^- ; SO_4^{2-} ; PO_4^{2-}).

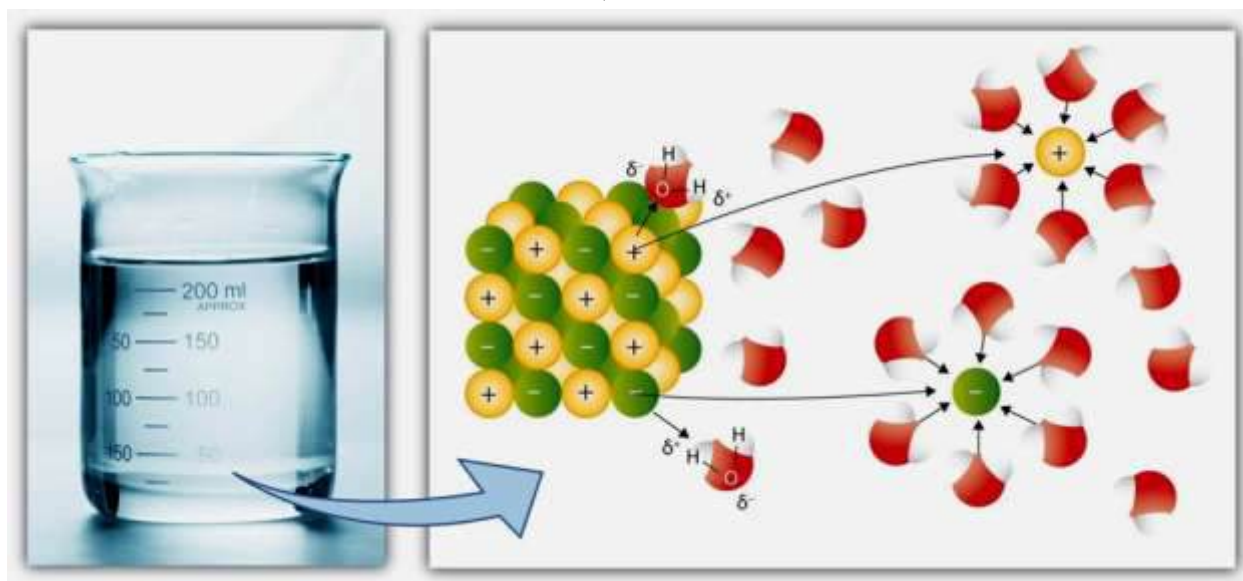


Рис. 9.2. Електролітична дисоціація

Згідно теорії електролітичної дисоціації, кислоти – це речовини, що при розчиненні дисоціюють на катіон Гідрогену H^+ та кислотний залишок, луги – на катіон металу та аніон OH^- , солі – на катіон металу та кислотний залишок (рис. 9.3).

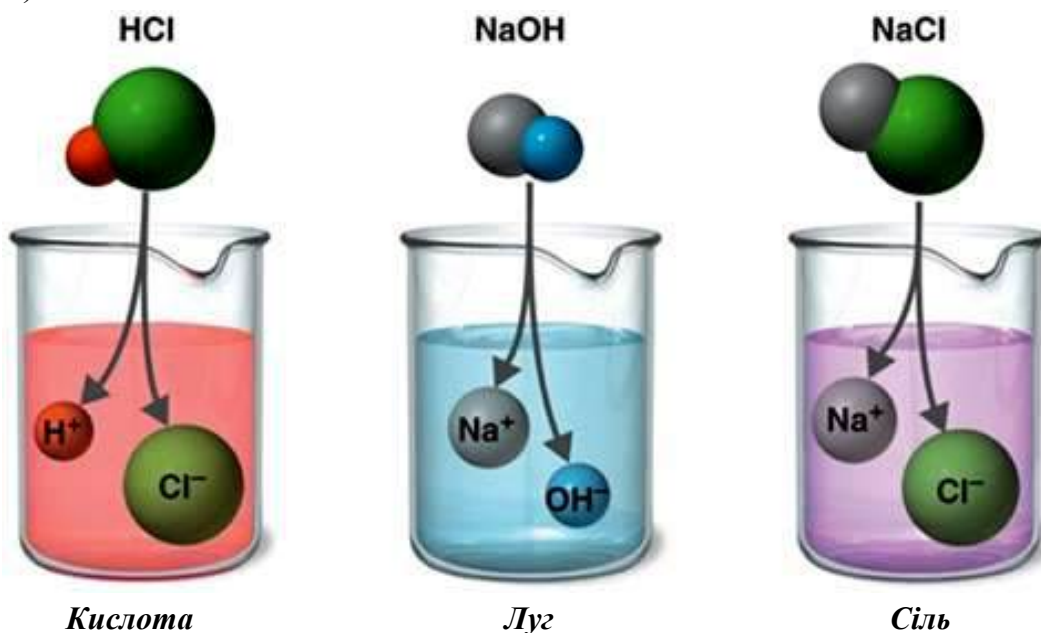


Рис. 9.3. Дисоціація кислоти HCl , луку $NaOH$ та солі $NaCl$ при розчиненні; забарвлення розчинів – забарвлення індикатора лакмусу в даних середовищах

2. Електролітичній дисоціації в розчинах підлягають речовини з іонними, або ковалентними полярними зв'язками, в розплавах – лише з іонними.

3. Іони у водних розчинах оточені гідратною оболонкою, тобто існують у гідратованому стані.

4. Сильні електроліти (солі, деякі неорганічні кислоти HNO_3 ; H_2SO_4 ; $HClO_4$, луги) у водних розчинах дисоціюють повністю, слабкі (переважна більшість органічних і деякі неорганічні кислоти: $HClO$; H_2S ; H_2CO_3 ; H_2SiO_3 та ін., нерозчинні гідроксиди металів, NH_4OH , вода) – частково (рис. 9.4).

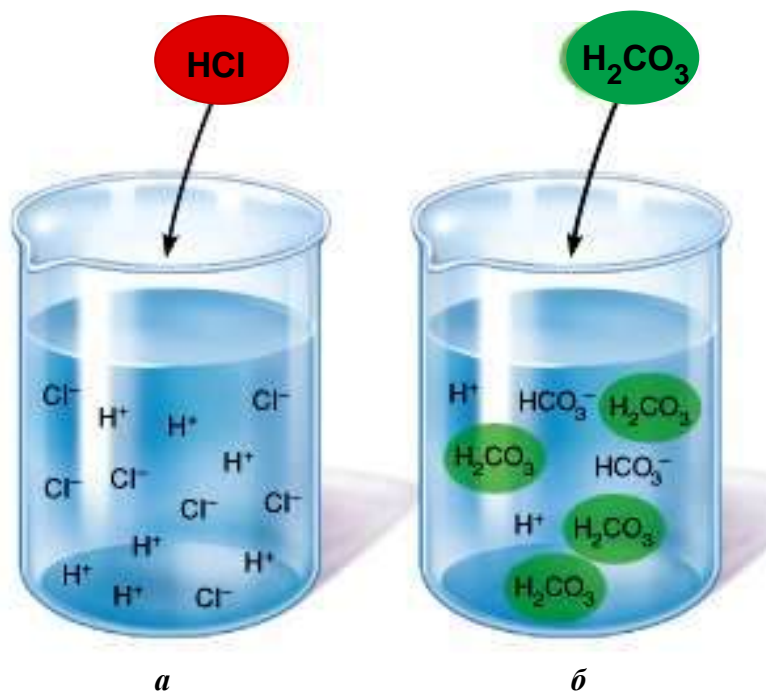
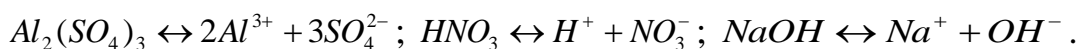


Рис. 9.4. Повна дисоціація сильного електроліту HCl (а) та часткова дисоціація слабого електроліту H_2CO_3 (б)

5. Дисоціація – процес *оборотний*. У розчинах встановлюється динамічна рівновага між числом молекул або іонних асоціатів, що розпалися на іони і знову утворилися:



6. Електропровідність розчинів (розплавів) електролітів зумовлена наявністю в них іонів. Електроліти – це провідники з іонною провідністю (II роду).

7. Відношення числа дисоційованих частинок (n) до вихідного числа частинок розчиненої речовини (N) за певної температури називається *ступенем дисоціації* (α):

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

Ступінь дисоціації електроліту визначається експериментально і виражається у частках одиниці або у відсотках. Так, якщо $\alpha = 0,35$ або 35%, то це означає, що зі 100 молекул даного електроліту 35 розпалися на іони.

Ступінь дисоціації залежить від таких факторів:

- 1) природи електроліту;
- 2) його концентрації;
- 3) природи розчинника;
- 4) присутності в розчині однойменних іонів.

Температура, як правило, суттєво не впливає на ступінь дисоціації, за виключенням води, α якої при нагріванні збільшується.

За ступенем дисоціації електроліти умовно поділяють на **сильні**, **середні** та **слабкі**. До **сильних електролітів** відносять такі, які в 0,1 н. розчинах мають $\alpha > 0,3$. До них належать:

- 1) практично всі солі (крім $HgCl_2$; $CdCl_2$; $Fe(CNS)_3$; $Pb(CH_3COO)_2$ та ін.);
- 2) багато мінеральних кислот: HNO_3 ; H_2SO_4 ; $HClO_4$; HCl ; HBr ; HI та ін.;
- 3) основи лужних та лужноземельних металів, наприклад KOH ; $NaOH$; $Ba(OH)_2$ та ін.

У **середніх електролітів** $\alpha = 0,03 - 0,3$ у 0,1 н. розчинах; до них відносяться, наприклад, H_3PO_4 ; H_2SO_3 ; HF ; $Mg(OH)_2$.

У **слабких електролітів** у 0,1 н. розчинах $\alpha < 0,03$; слабкими електролітами є, наприклад, HNO_2 ; $HClO$; HCN ; H_2S ; H_2CO_3 ; H_2SiO_3 ; H_3BO_3 , та інші, а також більшість основ багатовалентних металів, NH_4OH та вода.

Сила кислот та основ повністю пов'язана з їх ступенем дисоціації: чим більше ступінь дисоціації, тим сильніше відповідна кислота чи основа. Про відносну силу електролітів можна судити за електричною провідністю їх розчинів, а також за хімічною активністю в реакціях. При розбавленні розчинів ступінь електролітичної дисоціації зростає. Присутність у розчині однойменних іонів знижує ступінь дисоціації.

У водних розчинах сильні електроліти існують звичайно у вигляді іонів. Якщо під час зіткнення протилежно заряджених іонів утворюються малодисоційовані сполуки (слабкі електроліти), малорозчинні (осади) або газоподібні речовини, то реакція перебігає до кінця. В інших випадках реакція є оборотною.

До будь-якого оборотного процесу застосовний закон діючих мас. Розглянемо це на прикладі дисоціації слабого електроліту – нітритної кислоти:



Після встановлення рівноваги маємо:

$$K_p = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = K_d,$$

де K_p або K_d – константа рівноваги між молекулами та іонами, яку називають **константою електролітичної дисоціації**.

Чим більше дисоціація даного електроліту, тим більше його константа рівноваги. При багатоступінчастій дисоціації завжди первинна дисоціація більше за вторинну, вторинна більше за третинну, тобто $K_{d1} > K_{d2} > K_{d3}$.

Константа електролітичної дисоціації не залежить ні від концентрації розчину електроліту, ні від присутності в розчині інших електролітів. Вона дає більш загальну характеристику електроліту, ніж ступінь дисоціації. Константа дисоціації залежить від температури та природи розчинника.

Між константою та ступенем дисоціації існує зв'язок, який можна виразити математично. Для цього позначимо молярну концентрацію електроліту HNO_2 через C , а ступінь дисоціації через α . Тоді при рівновазі концентрація кожного з іонів, що утворилися, буде дорівнювати $C \cdot \alpha$, а концентрація недисоційованих молекул $C - C \cdot \alpha = C(1 - \alpha)$. Якщо підставити ці позначення до рівняння K_p , то дістанемо:

$$\frac{C^2 \cdot \alpha^2}{C(1 - \alpha)} = K_d, \text{ або } K_d = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Це рівняння – математичний вираз **закону розбавлення Оствальда**.

Для слабкого електроліту за невеликих розбавлень ступінь дисоціації дуже малий, а величина $(1 - \alpha) \rightarrow 0$. Тому для них можна записати $C \cdot \alpha^2 \approx K_d$, або

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C}}.$$

Ці рівняння дозволяють обчислити константи дисоціації слабких електролітів за ступенем дисоціації, знайденим дослідним шляхом, і навпаки.

Іонні рівняння

У розчинах електролітів реакції відбуваються між іонами. Під час складання іонних рівнянь слід дотримуватися такої послідовності:

- 1) скласти молекулярне рівняння реакції;
- 2) представити його у вигляді повного іонного рівняння, зображуючи дисоційовані сполуки в іонній формі, а малодисоційовані, малорозчинні, газоподібні – в молекулярній;
- 3) виключити іони, що не беруть участі в реакції (у лівій та правій частинах рівняння залишаються без зміни), і записати скорочене іонне рівняння.

При написанні іонних рівнянь користуйтеся таблицею розчинності (табл. 9.1).

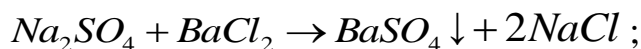
Таблиця 9.1. Розчинність основ, кислот і солей у воді

КАТІОНИ АНІОНИ	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺ , K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺ , Ni ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	
	OH ⁻	—	—	P	M	M	P	H	H	H	H	H	H	H	H	—	H	—	H	H
F ⁻	P	P	P	H	H	M	M	H	H	P	M	M	H	P	—	H	P	P	H	
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	H	P	M	
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	H	P	H	
S ²⁻	P	—	P	P	M	P	—	—	H	H	H	H	—	H	H	H	H	H	H	
SO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	—	—	H	H	H	H	—	H	H	H	H	—	H	
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	H	
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	—	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	
CO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	—	H	H	H	H	H	—	H	H	H	H	—	H	
SiO ₃ ²⁻	H	—	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—	H	H	—	H	
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	

P - розчинна; — речовина не існує або розкладається водою; M – малорозчинна; H – нерозчинна речовина

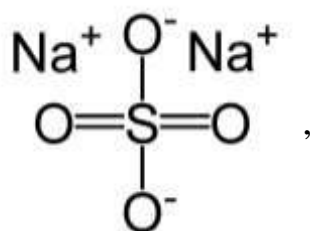
Наприклад, при складанні рівняння реакції, яка перебігає у водному розчині між натрій сульфатом та барій хлоридом (у молекулярній, іонній та скороченій іонній формах):

1) складаємо рівняння реакції в молекулярній формі:

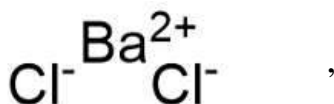


2) складаємо рівняння реакції в іонній формі, зображуючи формули розчинених сильних електролітів у вигляді іонів, а формулу осаду залишаємо без зміни. При складанні іонного рівняння необхідно користуватися таблицею розчинності солей, кислот і основ у воді.

Згідно з таблицею розчинності (табл. 9.1), натрій сульфат дисоціює в розчині на два катіони Натрію та один сульфат-аніон:



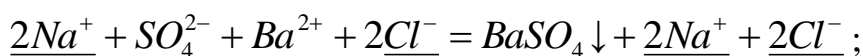
барій хлорид – на один катіон Барію та два хлорид-аніони:



а дві молекули натрій хлориду розкладається на два катіони Натрію та два аніони Хлору:

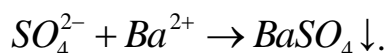


Барій сульфат – малорозчинна речовина, у розчині практично не дисоціює, тому його записуємо у вигляді молекули. Таким чином отримуємо:

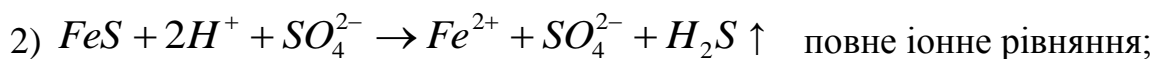
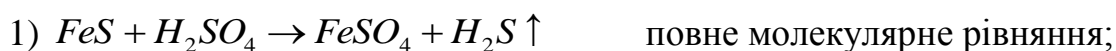


3) виключаємо з правої і лівої частин рівняння однакові кількості однойменних іонів (підкреслені);

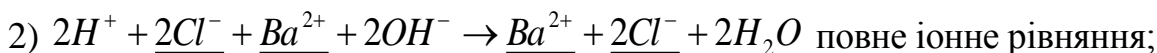
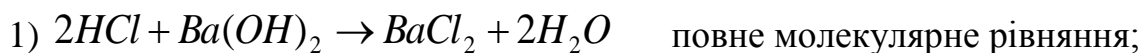
4) записуємо рівняння в скороченій іонній формі:



При взаємодії у водному розчині ферум(II) сульфід (нерозчинний у воді) та сульфатної кислоти утворюється газ, який є слабким електролітом:



Вода, яка утворюється в реакції між хлоридною кислотою та барій гідроксидом у водному розчині, також є слабким електролітом:



Запитання для самоконтролю

1. Який процес називається електролітичною дисоціацією?
2. Перелічіть основні положення електролітичної дисоціації Арреніуса.
3. Що таке «ступінь дисоціації»? Як його розраховують? Від чого він залежить?
4. Розкажіть про поділ електролітів за ступенем дисоціації.
5. Що називають константою електролітичної дисоціації? Її розрахунок. Від чого вона залежить?
6. Поясніть зв'язок між ступенем і константою дисоціації. Сформулюйте закон розбавлення Оствальда.
7. Перелічіть основні правила складання іонних рівнянь.

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С.133–163.
2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключєва Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. 157–160, 170–183.
3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та біонеорганічна хімія. Вінниця: Нова книга. С. 149–192.
4. Черкасова Н.Г. (2014). Хімія. Практикум. Навчальний посібник. Дніпропетровськ: ІМА-прес. С. 38–93.
5. Яворський В.Т. (2010). Основи теоретичної хімії. Львів: Видавництво Львівської політехніки. С. 198–258.

Тестові завдання

1. Електролітична дисоціація – це процес розпаду молекул на іони ...
 - a) при розчиненні або розплавленні;
 - b) на повітрі;
 - c) під дією ультрафіолету;
 - d) під дією радіоактивних променів.

2. Які речовини під час дисоціації розкладаються на катіон Гідрогену та аніон кислотного залишку?
- a) кислоти;
 - b) солі;
 - c) основи;
 - d) оксиди.
3. Які речовини під час дисоціації розкладаються на катіон металу та аніон кислотного залишку?
- a) кислоти;
 - b) солі;
 - c) основи;
 - d) оксиди.
4. Які речовини під час дисоціації розкладаються на катіон металу та гідроксид-аніон?
- a) кислоти;
 - b) солі;
 - c) основи;
 - d) оксиди.
5. Для сильних електролітів ступінь дисоціації більше:
- a) 30 %;
 - b) 50 %;
 - c) 70 %;
 - d) 90 %.
6. Для електролітів середньої сили ступінь дисоціації ...
- a) більше 30 %;
 - b) менше 3 %;
 - c) від 3 % до 30 %;
 - d) близько 50 %.
7. Для слабких електролітів ступінь дисоціації ...
- a) більше 30 %;
 - b) менше 3 %;
 - c) від 3 % до 30 %;
 - d) близько 50 %.

8. Оберіть рядок сполук, що містить лише сильні електроліти:

- a) $HgCl_2$; $HClO_4$; H_2CO_3 ; $Mg(OH)_2$;
- b) $Fe(CNS)_3$; HNO_3 ; H_2SiO_3 ; $Ba(OH)_2$;
- c) $Pb(CH_3COO)_2$; HBr ; H_2S ; $NaOH$;
- d) $CdCl_2$; H_2SO_4 ; HCl ; KOH .

9. Процес розпаду на іони речовини під час розчинення у воді чи іншому полярному розчиннику або під час розплавлення називається ...

- a) сольватація;
- b) дифузія;
- c) сублімація;
- d) електролітична дисоціація.

10. Під час дисоціації із 100 молекул речовини 80 розпалися на іони. Ступінь дисоціації дорівнює ...

- a) 0,2;
- b) 2;
- c) 0,8;
- d) 8.

Лекція 10. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

План лекції. Ізотонічний коефіцієнт. Теорія сильних електролітів Дебая-Хюккеля. Активність. Коефіцієнт активності. Іонна сила. Вода як слабкий електроліт. Дисоціація і константа дисоціації води. Іонний добуток води. Водневий та гідроксильний показники. Буферні розчини.

Ізотонічний коефіцієнт. Активність, коефіцієнт активності

У результаті дисоціації загальна концентрація всіх частинок (молекул та іонів) виявляється більшою за молярну. Тому осмотичний тиск, депресія пари, підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання для розчинів електролітів будуть більшими, ніж для розчинів неелектролітів тієї самої концентрації. Для того, щоб колігативні закони можна було б застосовувати для розчинів електролітів, Вант-Гофф запропонував ввести поправочний коефіцієнт i , який дістав назву *ізотонічного*. Ізотонічний коефіцієнт пов'язаний зі ступенем дисоціації співвідношенням:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}, \quad \text{або} \quad i = 1 + \alpha(n-1),$$

де n – кількість іонів, на які дисоціює електроліт.

Із цього можна зробити такі висновки:

1. розчини електролітів ізотонічні, якщо при однаковій температурі вони містять однакове число частинок (молекули + іони) в одиниці об'єму;
2. з двох розчинів з однаковою молярною концентрацією осмотичний тиск вище у розчині електроліту з більш високим ступенем дисоціації α ;
3. з двох розчинів з однаковою молярною концентрацією і ступенем дисоціації осмотичний тиск вище в розчині електроліту, що дисоціює на більше число іонів.

Подальші дослідження довели, що теорія електролітичної дисоціації придатна лише до розбавлених розчинів слабких електролітів. Поведінку концентрованих розчинів слабких електролітів, а також розчинів сильних електролітів будь-яких концентрацій не можна описати кількісно на основі теорії Арреніуса.

У 1923 р. *Дебай і Хюккель* створили *теорію сильних електролітів*, яка у значному ступені усунула недоліки теорії Арреніуса.

Згідно з *теорією Дебая-Хюккеля*, в розчинах сильних електролітів діють електростатичні сили притягання між різнойменними іонами і сили відштовхування між однойменними. Навколо кожного іона утворюється іонна атмосфера, яка складається з іонів протилежного знака. Кожний з іонів цієї атмосфери знаходиться в оточенні іншої іонної атмосфери. Тому розчин сильного електроліту можна розглядати як систему рівномірно розподілених по всьому об'єму посудини різнойменних іонів, кожний з яких знаходиться у центрі силового поля, яке утворюється іонами, що його оточують. Тепловий рух постійно змінює картину розподілу іонів у такій сфері: в ній відбувається постійний іонний обмін. Унаслідок того, що радіус іонної атмосфери відносно великий, атмосфери двох сусідніх іонів перетинаються, в результаті чого кожний іон у даний момент може входити до складу однієї або навіть декількох іонних атмосфер інших іонів. В електричному полі сталого струму іони в розчинах сильних електролітів мають меншу рухливість унаслідок міжіонної взаємодії: під впливом зовнішнього електричного поля іонна атмосфера зсувається до іншого полюсу; крім того, сольватні (гідратні) оболонки, що тягнуться за іонами, також сприяють їх гальмуванню. Чим вище концентрація розчинів, тим щільніше іонна атмосфера і тим повільніше рухаються іони.

Міжіонна взаємодія, а також сольватація іонів зменшують не тільки абсолютну швидкість їх руху, але й осмотичний тиск розчинів, величину зниження тиску пари над ними тощо. Складається враження, що в розчині знаходиться менше іонів, ніж є насправді. Тому величина α є не істинним, а уявним ступенем електролітичної дисоціації сильного електроліту.

Для описання властивостей розчинів сильних електролітів Льюїс запропонував ввести величину *активності електроліту*, або *активності його іонів*. *Активність* визначається як величина, використання якої замість концентрації в законах Вант-Гоффа і Рауля, робить їх придатними до розчинів,

що розглядаються. Активність можна представити як добуток концентрації на деякий змінний фактор, який називають *коефіцієнтом активності*:

$$a = f \cdot C,$$

де a – активність електроліту (або його іонів); C – аналітична концентрація електроліту; f – коефіцієнт активності, який враховує поправку на сили взаємодії.

Коефіцієнти активності зазвичай знаходять експериментально за величиною осмотичного тиску, зниження температури замерзання, заміром ЕРС відповідного гальванічного ланцюга тощо.

Для характеристики залежності активності іону від концентрації всіх іонів, що знаходяться в розчині, Льюїс ввів поняття про *іонну силу* розчину електроліту μ , яка визначається як *напівсума добутку концентрації кожного з присутніх у розчині іонів (C) на квадрат їх валентності (Z)*:

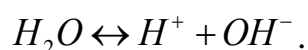
$$\mu = \frac{1}{2}(z_1^2 C_1 + z_2^2 C_2 + z_3^2 C_3 + \dots + z_n^2 C_n), \text{ або } \mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 C_i.$$

Для розбавлених розчинів, іонна сила яких не перевищує 0,01, коефіцієнт активності іонів зв'язаний з іонною силою співвідношенням:

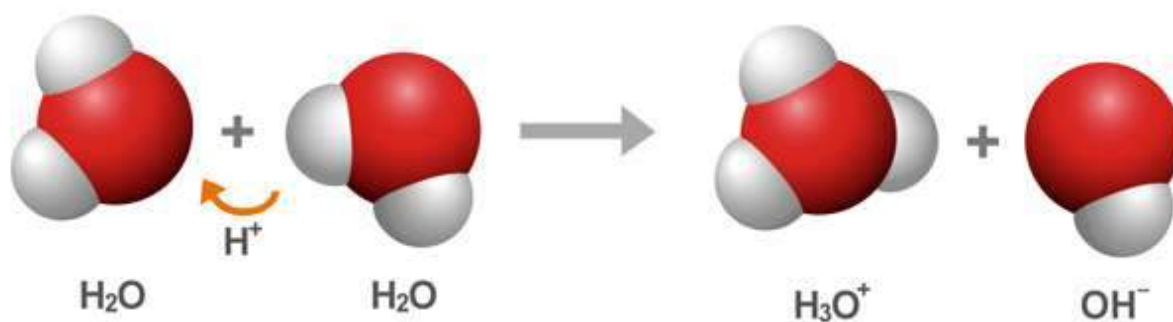
$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu}.$$

Дисоціація води. Водневий показник

Вода є середовищем, в якому відбуваються різноманітні хімічні, фізіологічні процеси. Вона є добрим розчинником і викликає електролітичну дисоціацію багатьох речовин, які в ній розчиняються. Більш того, хімічно чиста вода сама є слабким електролітом і подібно до кислот, основ і солей частково дисоціює на іони:



Здатність віддавати протон є властивість кислот – згідно з протолітичною теорією Бренстеда-Лоурі. Вода є не тільки слабкою кислотою, а і слабкою основою, оскільки здатна приєднувати протон з утворенням катіона оксонію:



Катіон оксонію

Згідно із законом діючих мас, константа електrolітичної дисоціації води визначається за рівнянням:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

При 295K вона складає $1,8 \cdot 10^{-16}$, а ступінь дисоціації $1,7 \cdot 10^{-9}$. Враховуючи таку незначну ступінь дисоціації води, концентрацію недисоційованих молекул, можна прирівняти до загальної кількості води і вважати її сталою величиною, тобто $[H_2O] = const$. У зв'язку з цим рівняння константи дисоціації води можна записати у вигляді:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K \cdot [H_2O] = K_w,$$

де K_w або K_e – *іонний добуток води*, який при температурі 295K дорівнює 10^{-14} .

Таким чином, у будь-якому водному розчині при сталій температурі добуток концентрацій (точніше, активностей) іонів Гідрогену і гідроксид-іонів зберігає певне стале значення, яке дорівнює іонному добутку води. З підвищенням температури значення K_e збільшується.

Відомо, що всі властивості, які характерні для кислот, зумовлені наявністю в розчині катіонів Гідрогену, а властивості, які характерні для лугів, – наявністю гідроксид-аніонів. Тому розчини, в яких $[H^+] = [OH^-]$, називаються *нейтральними*; якщо $[H^+] > [OH^-]$, то розчини називаються *кислими*, і якщо

$[H^+] < [OH^-]$, то розчин *лужний*. Чиста вода має нейтральну реакцію, тому що в ній $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л (при 295K).

Характеризувати кислотність або лужність розчинів числами з від'ємними показниками ступеня (наприклад, 10^{-5} , 10^{-12}) практично незручно. Тому реакцію водних розчинів, яка показує ступінь їх кислотності або лужності, прийнято виражати водневим показником (Зеренсен, 1909 р.). **Водневим показником рН називають величину, яка чисельно дорівнює від'ємному десятковому логарифму концентрації (або активності) іонів Гідрогену, вираженої в моль/літр:**

$$pH = -\lg[H^+].$$

Для абсолютно чистої води при 295K $pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-7} = 7$. Для кислих розчинів $pH < 7$, а для лужних $pH > 7$ (рис 10.1).



Рис. 10.1. Шкала рН універсального індикаторного паперу

При відомій концентрації (активності) іонів Гідрогену в розчині можна визначити водневий показник (pH) і, навпаки, можна визначити концентрацію H^+ -іонів за відомим значенням pH .

При логарифмуванні рівняння іонного добутку води отримаємо:

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

$$\text{звідки } pH + pOH = pK_w = 14.$$

Реакцію середовища в розчинах будь-яких слабких одноосновних кислот можна визначити за формулою:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{дис.кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}},$$

а будь-яких однокислотних основ – за формулою:

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{дис.осн.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн.}}$$

Буферні розчини

Реакція середовища значно впливає на перебіг багатьох хімічних і фізіологічних процесів, що відбуваються в розчинах. Навіть несуттєва зміна значень pH може призвести до помітної зміни швидкості фізіологічного процесу або навіть зовсім його зупинити. Життєдіяльність ґрунтових мікроорганізмів знаходиться в залежності від pH ґрунтового розчину. Наприклад, активна фіксація азоту мікробами спостерігається при pH , що дорівнює 7,2. Величина pH середовища впливає на ріст і розвиток рослин. Встановлено, що оптимальним для вирощування картоплі є pH , що знаходиться в межах від 5,0 до 6,5; жита – від 5 до 7; вівса – від 5,0 до 6,5; пшениці – від 6,5 до 7,5; люцерни – від 6,5 до 7,5; pH крові людини коливається в межах 7,3–7,4 (рис. 10.2). Навіть незначні відхилення цієї величини викликають зміни в нормальній життєдіяльності організму.

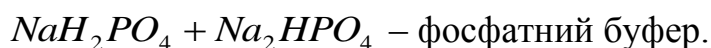
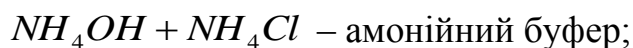


Рис. 10.2. Значення pH деяких речовин

Величина pH впливає на перебіг ферментативних процесів у гідролізній промисловості та виноробстві, при переробці молочних продуктів, плодів, овочів, при заготівлі та тривалому зберіганні кормів тощо. Під впливом іонів Гідрогену змінюються фізико-хімічні властивості речовин і розчинів: розчинність, фільтрація, діаліз, поверхневий натяг, стійкість, набрякання тощо. Тому дуже важливо підтримувати сталість величини pH , яка в рослинних та тваринних організмах зумовлена наявністю **буферних систем**.

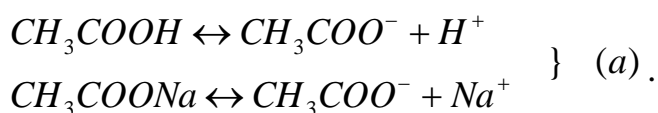
*Властивість розчинів зберігати певне значення pH називається **буферною дією**. Розчини, які мають буферну дію, дістали назву **буферних розчинів або буферних систем**.*

Буферні розчини за своїм складом бувають двох типів: перші складаються із слабкої кислоти та її гідролітично лужної солі, другі – зі слабкої основи та гідролітично кислої солі цієї основи. Наприклад:



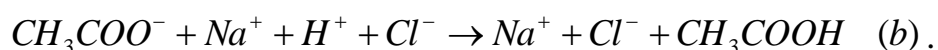
Останній буфер, як бачимо, складається із суміші двох солей, одна з яких – однозаміщена і відіграє роль слабкої кислоти, друга – двозаміщена. Буферну дію можуть мати розчини, які складаються з аніонів різних слабких кислот (передостанній буфер).

Розглянемо сутність буферної дії буферних розчинів на прикладі ацетатного буферу. У цьому розчині відбуваються такі реакції електролітичної дисоціації:

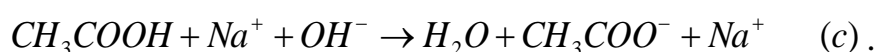


Оскільки ступінь дисоціації кислоти дуже малий, то в розчині переважають її недисоційовані молекули. Натрій ацетат, який є сильним електролітом,

дисоціює повністю на іони CH_3COO^- та Na^+ . Таким чином, в ацетатній буферній суміші присутність у великій кількості аніонів CH_3COO^- зміщує рівновагу при дисоціації оцтової кислоти в бік утворення її молекул. Причому дисоціація оцтової кислоти може бути настільки пригнічена, що кислоту можна вважати практично недисоційованою. У результаті цього активна кислотність суміші дуже мала. Додавання кислоти або лугу до ацетатної суміші не викликає суттєвої зміни концентрації іонів Гідрогену в розчині. Так, при додаванні хлоридної кислоти до ацетатного буферу відбувається реакція обміну її з CH_3COONa :



Як бачимо, сильна кислота в результаті цієї реакції замінюється еквівалентною кількістю слабкої оцтової кислоти. Відповідно до закону розбавлення Оствальда, збільшення концентрації оцтової кислоти знижує ступінь її дисоціації, в результаті чого $[H^+]$ в буферному розчині зростає дуже незначно, тобто pH розчину майже не змінюється. Також незначно змінюється pH буферного розчину при додаванні до нього невеликої кількості лугу. При цьому луг реагує з оцтовою кислотою (реакція нейтралізації), в результаті чого гідроксид-аніони зв'язуються з катіонами Гідрогену з утворенням води:



Унаслідок цієї реакції луг, що додається, замінюється еквівалентною кількістю слабкоосновної солі, яка впливає на реакцію середовища в значно меншому ступені, ніж $NaOH$. Оскільки в результаті цієї реакції оцтова кислота витрачається, то можна було б сподіватися на значне зниження вмісту іонів H^+ . Проте замість іонів кислоти H^+ та CH_3COO^- , що прореагували, за рахунок потенційної кислотності утворюються нові іони H^+ та CH_3COO^- , і активна кислотність суміші (pH) практично не змінюється. Для розрахунку pH буферної суміші першого типу використовують рівняння:

$$pH = -\lg K_{\text{дис.к-ти}} - \lg \frac{N_{\text{кис.}} \cdot V_{\text{кис.}}}{N_{\text{солі}} \cdot V_{\text{солі}}},$$

другого типу:

$$pH = 14 + \lg K_{\text{дис.основи}} + \lg \frac{N_{\text{осн.}} \cdot V_{\text{осн.}}}{N_{\text{солі}} \cdot V_{\text{солі}}}.$$

З рівнянь видно, що pH буферного розчину залежить від величини константи дисоціації слабкої кислоти або слабкої основи, а також від співвідношення концентрацій компонентів буферних сумішей.

Здатність буферних розчинів протидіяти різкій зміні pH при додаванні до них кислот або лугів є обмеженою. Буферна суміш підтримує сталість pH лише за умови, що кількість сильної кислоти (або лугу), що додається до розчину, не перевищує певної величини. Перевищення цієї кількості викликає різку зміну pH , тобто буферна дія розчину припиняється. Межа, в якій виявляється буферна дія, називається буферною ємністю. **Буферна ємність виражається кількістю еквівалента сильної кислоти (або основи), яку треба додати до 1 літру буферного розчину, щоб змістити його pH на одиницю**, тобто:

$$B = \frac{C_n \cdot V}{(pH_1 - pH_0) \cdot V_{\text{буф}}},$$

де B – буферна ємність (моль-екв/л); C_n і V – відповідно нормальна концентрація (моль-екв/л) і об'єм (л) сильної кислоти або основи; $V_{\text{буф}}$ – об'єм буферного розчину (л); pH_0 – водневий показник до додавання сильної кислоти або лугу; pH_1 – водневий показник після додавання кислоти або лугу.

Величина буферної ємності залежить від концентрації компонентів буферної суміші і співвідношення між цими концентраціями. Найбільшою буферною ємністю характеризуються розчини, які мають великі концентрації компонентів, що входять до складу буферу, і розчини, які складені з компонентів, узятих у рівних кількостях.

Запитання для самоконтролю

1. Що таке «ізотонічний коефіцієнт»? Як його розраховують?
2. Опишіть основні положення теорії сильних електролітів Дебая і Хюккеля.
3. Що таке «активність», «коефіцієнт активності», «іонна сила»? Як їх розраховують?
4. Як відбувається дисоціація води? Що таке константа дисоціації води; іонний добуток води?
5. З'ясуйте особливості характеристик кислотності, лужності розчинів. Що таке водневий показник?
6. Що таке «буферна дія», «буферні розчини»?
7. Наведіть приклади природних буферних розчинів.
8. Перелічіть типи буферних розчинів.
9. У чому полягає механізм дії буферних розчинів?
10. Як проводять розрахунок рН буферного розчину?
11. Як розраховують ємність буферного розчину?

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С.133–163.
2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключєва Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. 157–160, 170–183.
3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та біонеорганічна хімія. Вінниця: Нова книга. С. 149–192.
4. Яворський В.Т. (2010). Основи теоретичної хімії. Львів: Видавництво Львівської політехніки. С. 198–258.

Тестові завдання

1. Водневий показник – це ...
 - a) концентрація іонів Гідрогену;
 - b) логарифм концентрації іонів Гідрогену;
 - c) від'ємний логарифм концентрації іонів гідрогену;
 - d) іони Гідрогену.

2. Для кислого середовища рН ...
 - a) дорівнює 7;
 - b) менше 7;
 - c) більше 7;
 - d) дорівнює 14.

3. Для нейтрального середовища рН ...
 - a) дорівнює 7;
 - b) менше 7;
 - c) більше 7;
 - d) дорівнює 0.

4. Для лужного середовища рН...
 - a) дорівнює 7;
 - b) менше 7;
 - c) більше 7;
 - d) дорівнює 1.

5. рН розчину, що містить 0,0001 моль/л іонів Гідрогену, дорівнює...
 - a) 4;
 - b) 3;
 - c) 2;
 - d) 1.

6. рН розчину, що містить 0,01 моль/л іонів Гідрогену, дорівнює...

- a) 4;
- b) 3;
- c) 2;
- d) 1.

7. Як називаються розчини, які здатні підтримувати значення рН на певному рівні при додаванні невеликих кількостей сильних кислот та лугів і при розведенні?

- a) стабільні;
- b) буферні;
- c) нейтральні;
- d) концентровані.

8. Властивість розчинів зберігати певне значення рН називається...

- a) буферним розчином;
- b) буферною дією;
- c) буферною ємністю;
- d) буферною системою.

9. Іонний добуток води – це...

- a) концентрація води;
- b) добуток концентрацій іонів Гідрогену і гідроксид іонів;
- c) добуток коцентрацій іонів Гідрогену і води;
- d) добуток концентрацій гідроксид-іонів і води.

10. При температурі 295 К іонний добуток води дорівнює ...

- a) 14;
- b) 7;
- c) 10^{-14} ;
- d) 10^{-7} .

Лекція 11. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

План лекції. Типи солей. Гідроліз солей, його типи. Залежність реакції середовища від гідролізу солей. Ступінь і константа гідролізу. Фактори, що впливають на ступінь гідролізу.

Гідроліз солей

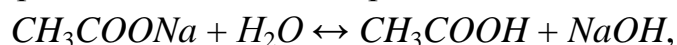
Гідролізом називається обмінна реакція між різними речовинами і водою. Гідролізу піддаються солі, карбідні, вуглеводи, білки, жири і т. ін. Гідроліз відіграє важливу роль у природних явищах. Руйнування гірських порід обумовлено значною мірою гідролізом складових їх мінералів – алюмосилікатів. У живих організмах відбувається гідроліз полісахаридів, білків та інших органічних речовин. Оцукрювання крохмалю, гідроліз деревини, отримання мила і багато інших важливих виробництв засновані на гідролізі.

Найбільш докладно вивчений гідроліз солей. **Гідролізом солі** називається взаємодія іонів солі з водою, що приводить до утворення слабкого електроліту. Кожну сіль можна розглядати як продукт реакції нейтралізації, тобто як речовину, що утворена основою та кислотою. Гідролізують тільки ті солі, до складу яких входять іони слабкої кислоти, або іони слабкої основи, або того і іншого одночасно. **Сильними кислотами**, які найбільш часто використовуються, є HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , $HMnO_4$, H_2CrO_4 , $HClO_4$. До **сильних основ** відносять основи металів I і II групи, головної підгрупи, крім Be і Mg , тобто основи, утворені Li , Na , K , Rb , Cs , Fr , Ra , Ba , Sr і Ca .

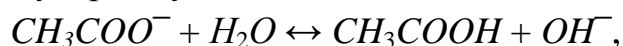
Причина гідролізу – утворення малодисоційованих молекул кислоти (гідроліз за аніоном – HA на рис. 11.1) або основи (гідроліз за катіоном – MOH на рис. 11.1), або того й іншого одночасно ($MOH + HA$ на рис. 11.1), у результаті чого зміщується рівновага електролітичної дисоціації води. Гідроліз солей в більшості випадків *оборотний*.

Розрізняють такі випадки гідролізу солей.

1. Сіль утворена **сильною основою і слабкою кислотою**: CH_3COONa , KCN , $NaNO_2$ та ін. При гідролізі встановлюється рівновага:



або в іонно-молекулярному вигляді:

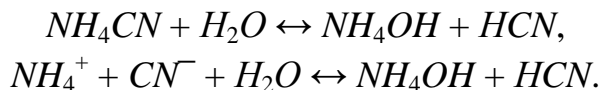


лужне середовище

тобто перебігає гідроліз за аніоном, оскільки ацетат-іон при взаємодії з іонами H^+ води утворює молекулу слабкодисоційованої оцтової кислоти. Тобто, *гідроліз протікає за іоном слабкої сполуки (кислоти або основи)*. Зменшення в розчині концентрації іонів H^+ порушує рівновагу в процесі електролітичної

У цьому випадку гідроліз відбувається за катіоном (катіон слабкої основи). У результаті такого процесу накопичуються в надлишку іони H^+ , і розчин набуває кислій реакції ($pH < 7$).

3. Сіль утворена *слабкою основою і слабкою кислотою*: NH_4NO_2 , CH_3COONH_4 , NH_4CN та ін. Рівняння гідролізу солі NH_4CN :



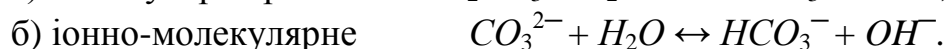
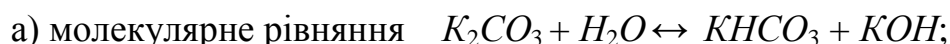
Солі цього типу легше інших гідролізуються, оскільки їх іони (і катіон, і аніон) одночасно пов'язують іони H^+ і OH^- , зміщуючи рівновагу дисоціації води. У цьому випадку $pH \sim 7$.

Характер середовища в подібних випадках залежить від відносної сили кислоти і основи, що утворилися. Якщо в результаті гідролізу утворюються однакові за силою кислота і основа, то реакція середовища нейтральна; вона буде слабкокислою, якщо кислота сильніше основи, або слабколужною, якщо основа сильніше за кислоту.

4. Сіль утворена *сильною кислотою і сильною основою*: $NaCl$, KNO_3 , $CaCl_2$ та ін. За звичайних умов такі солі гідролізу не підлягають, оскільки їх іони не утворюють з іонами води молекул слабкодисоційованих електролітів. У цьому випадку рівновага дисоціації молекул води не зміщується, розчини таких солей мають $pH \sim 7$.

Солі, утворені слабкими багатоосновними кислотами або слабкими многокислотними основами ($FeCl_3$, $AlCl_3$, Na_2CO_3 , K_3PO_4 та ін.), гідролізують ступінчасто (як процес, що зворотний супінчастій дисоціації). Однак другий і, особливо, подальші ступені гідролізу виражені набагато слабкіше, ніж гідроліз за першим ступенем. Так, гідроліз K_2CO_3 може бути виражений рівнянням:

Перший ступінь:



Другий ступінь:



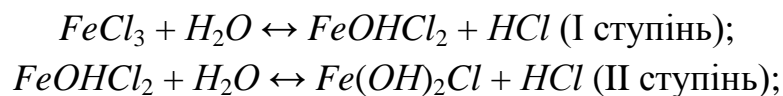
При кімнатній температурі гідроліз проходить лише за першим ступенем, оскільки HCO_3^- (продукт першого ступеня) більш слабкий електроліт, ніж H_2CO_3 (продукт другого ступеня). Перша і друга константи електролітичної дисоціації рівні відповідно $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$.

Бачимо, що в результаті гідролізу солей багатоосновних слабких кислот утворюються кислі солі.

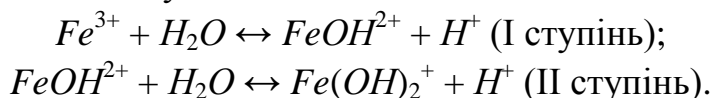
Сіль $FeCl_3$ утворена багатокислотою слабкою основою. Її гідроліз теоретично може бути представлений трьома ступенями. Проте в основному

він перебігає за першим ступенем, в незначній кількості за другим і практично не перебігає за третім ступенем. Рівняння гідролізу солі $FeCl_3$:

а) у молекулярному вигляді



б) в молекулярно-іонному вигляді



В результаті гідролізу солей багатокислотних слабких основ утворюються основні солі.

Ступінь гідролізу та рН розчинів

Кількісно гідроліз характеризують двома величинами:

1) ступенем гідролізу h , що показує, яка частина розчиненої солі прогідролізувала у стані рівноваги;

2) константою гідролізу K_G , оскільки гідроліз – оборотний процес, в якому через деякий час настає рівновага.

Ступінь гідролізу солі – це відношення числа гідролізованих молекул до загальної кількості молекул розчиненої речовини:

$$h = C_{гидр} / C_{заг} ,$$

де $C_{гидр}$ – число гідролізованих молекул; $C_{заг}$ – загальне число розчинених молекул. Ступінь гідролізу виражається в частках або у відсотках.

Ступінь гідролізу залежить від таких факторів:

1) природи солі; 2) її концентрації; 3) температури розчину.

Природа солі виявляється у величині константи гідролізу. Залежність від концентрації виражається в тому, що з розбавленням розчину (зменшенням концентрації) ступінь гідролізу збільшується. Тому можна зміщувати рівновагу процесу гідролізу додаванням одноіменних іонів (OH^- для випадку 1 і H^+ для випадку 2). Вплив температури на ступінь гідролізу впливає з принципу Ле-Шательє. Всі реакції нейтралізації відбуваються з виділенням теплоти (екзотермічна реакція), а гідроліз – з поглинанням теплоти (ендотермічна реакція). Оскільки вихід ендотермічних реакцій з підвищенням температури збільшується, то і ступінь гідролізу зростає з підвищенням температури.

Для солей, утворених **одноосновною слабкою кислотою і сильною основою**, константу і ступінь гідролізу розраховують за рівняннями:

$$K_G = \frac{10^{-14}}{K_{ок-ти}} ;$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{к-ти}}} \cdot C_{\text{соли}}}}$$

У результаті гідролізу в розчині накопичуються іони OH^- , змінюючи кислотність середовища. При цьому

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\partial_{\text{к-ти}}}}{C_{\text{соли}}}}, \quad \text{або} \quad pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\partial_{\text{к-ти}}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

Таким чином, pH розчину зростає зі збільшенням концентрації солі та величини $pK_{\partial_{\text{к-ти}}}$.

Для солей, утворених **двоосновною слабкою кислотою і сильною основою**, константа гідролізу дорівнює:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{НА}^-}}},$$

де $K_{\partial_{\text{НА}^-}}$ – константа дисоціації слабкої кислоти за другим ступенем.

Ступінь гідролізу таких солей визначають за рівнянням:

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{НА}^-}} \cdot C_{\text{соли}}}}$$

Кислотність розчину такої солі обчислюють за рівняннями:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\partial_{\text{НА}^-}}}{C_{\text{соли}}}} \quad \text{або} \quad pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\partial_{\text{НА}^-}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

Для солей, утворених **слабкою основою і сильною кислотою**, константу та ступінь гідролізу визначають за рівняннями:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{осн}}}}; \quad h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{осн}}} \cdot C_{\text{соли}}}}$$

У процесі гідролізу таких солей в розчині накопичуються іони Гідрогену. Кислотність розчину розраховують за рівняннями:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\partial_{\text{осн}}}}} \quad \text{або} \quad pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\partial_{\text{осн}}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

Для солей, утворених **слабкою кислотою і слабкою основою**, константу і ступінь гідролізу розраховують за рівняннями:

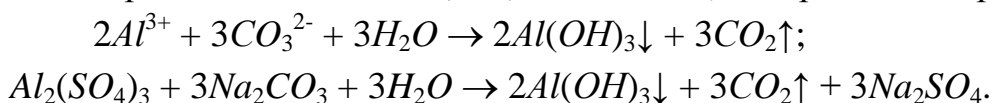
$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{к-ти}}} \cdot K_{\partial_{\text{осн}}}}; \quad h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{к-ти}}} \cdot K_{\partial_{\text{осн}}}}}$$

Водневий показник середовища визначають за рівняннями:

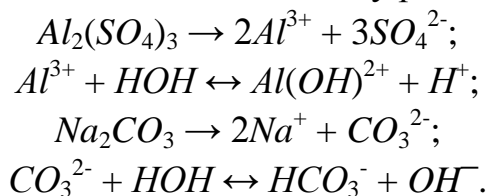
$$\left[H^+ \right] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\partial_{к-ти}}}{K_{\partial_{осн}}}} \quad \text{або} \quad pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\partial_{осн}} + \frac{1}{2} \lg pK_{\partial_{к-ти}}.$$

Сумісний гідроліз солей

Взаємодія в 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 малодисоційованої кислоти. Якщо змішати розчини солей $Al_2(SO_4)_3$ і Na_2CO_3 , то реакція перебігає за схемою:



Цей ефект обумовлений 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.*

Запитання для самоконтролю

1. Що таке «гідроліз»? Які речовини піддаються гідролізу? Розкрийте значення гідролізу в природних явищах.
2. Що називається гідролізом солі? Чому він відбувається?
3. Як відбувається гідроліз солі, утвореної слабкою кислотою?
4. Як відбувається гідроліз солі, утвореної слабкою основою?
5. Як відбувається гідроліз солі, утворений слабкою основою і слабкою кислотою?
6. Яке середовище мають розчини кожного типу солей? Чи реагують з водою солі, утворені сильною основою і сильною кислотою?
7. Які кислоти і основи відносять до сильних?
8. У яких випадках гідроліз відбувається ступінчасто?
9. Дайте визначення, що таке ступінь гідролізу. Як його розраховують? Від чого він залежить?
10. Охарактеризуйте константу гідролізу.
11. Що таке сумісний гідроліз солей? У чому полягає його механізм?

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С.175–179.
2. Чигвінцева О.П. (2015). Збірник задач та вправ з хімії. Частина І. Загальна і неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «ФОП Середняк Т.К.». С 68–76.
3. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключєва Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. С. 197–209.
4. Ахметов Н.С. (2001). Загальна та неорганічна хімія. М.: Вища школа. С. 227–233.

Тестові завдання

1. Оберіть сіль, яка не буде гідролізувати:
 - a) $NaCl$;
 - b) KCN ;
 - c) $NaNO_2$;
 - d) $CuSO_4$.

2. Оберіть сіль, яка прогідролізує:
 - a) $CuSO_4$;
 - b) $NaNO_3$;
 - c) KCl ;
 - d) $CaSO_4$.

3. Під час гідролізу якої солі утвориться кисле середовище?
 - a) CH_3COONa ;
 - b) KCN ;
 - c) $NaNO_2$;
 - d) NH_4Cl .

4. Під час гідролізу якої солі утвориться лужне середовище?
 - a) NH_4Cl ;
 - b) NH_4NO_3 ;
 - c) $CuSO_4$;
 - d) KCN .

5. Яка із перелічених солей прогідролізує ступінчасто?
- a) K_2CO_3 ;
 - b) NH_4CN ;
 - c) CH_3COONa ;
 - d) $NaNO_2$.
6. Яка із перелічених кислот є слабкою?
- a) HNO_3 ;
 - b) $HMnO_4$;
 - c) $HClO_4$;
 - d) HNO_2 .
7. Яка із перелічених кислот є сильною?
- a) HCN ;
 - b) HNO_3 ;
 - c) $HClO$;
 - d) HNO_2 .
8. Яка із перелічених основ є сильною?
- a) $LiOH$;
 - b) $Cu(OH)_2$;
 - c) $Mg(OH)_2$;
 - d) $Fe(OH)_2$.
9. Яка із перелічених основ є слабкою?
- a) $LiOH$;
 - b) $Cu(OH)_2$;
 - c) $Ca(OH)_2$;
 - d) $Ba(OH)_2$.
10. Яка із перелічених солей не існує в розчині внаслідок сумісного гідролізу?
- a) $Al_2(SO_4)_3$;
 - b) Na_2CO_3 ;
 - c) $Al_2(CO_3)_3$;
 - d) Na_2SO_4 .

Лекція 12. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

План лекції. Поняття ступеня окиснення елемента. Найвищий, найнижчий, нульовий ступені окиснення. Окисно-відновні процеси, їх класифікація. Процеси окиснення. Процеси відновлення. Основні представники окисників, відновників. Чинники, які впливають на перебіг редокс-реакцій. Метод електронного балансу. Еквівалент окисника, відновника.

Окисно-відновні процеси

Процеси, які відбуваються зі зміною ступенів окиснення елементів, мають назву *окисно-відновних*. Ступінь окиснення – одне з найважливіших понять загальної хімії, яке характеризує стан атома у сполуці. Більшість хімічних процесів, що відбувається у природі та здійснюється людиною в практичній діяльності, є окисно-відновними реакціями. Окисно-відновні процеси – одні з найважливіших процесів природи. До них належать:

- *основні процеси життєдіяльності* – дихання та обмін речовин у живих організмах, гниття й бродіння, фотосинтез у зелених частинах рослин. Наприклад, у процесі фотосинтезу із вуглекислого газу і води під дією світла утворюються органічні речовини й виділяється кисень: $6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + O_2$;
- *основні процеси в природі*: колообіг елементів у природі, процеси корозії, згоряння речовин, виверження вулкана з утворенням сірки, зв'язування атмосферного азоту киснем під час грозових розрядів, потемніння срібних речей;
- *основні процеси чорної та кольорової металургії*: добування металів, кислот, лугів, амоніаку, та багато інших цінних продуктів, електрохімічне виробництво;
- перетворення хімічної енергії на електричну чи теплову енергію продуктів згоряння;
- процеси, що відбуваються в гальванічних елементах і аккумуляторах;
- природоохоронні заходи, боротьба зі шкідниками сільського господарства, знезараження овочесховищ та інше; очищення різних речовин, природних і стічних вод, газових викидів, тощо;
- на окисно-відновних реакціях засновані деякі методи аналізу.

Ступінь окиснення

Ступінь окиснення – це умовний заряд, який мав би атом, коли б електрони всіх його зв'язків з іншими атомами були б повністю зміщені до більш електронегативного атома. Тобто, під ступенем окиснення розуміють умовний електричний заряд атома, обчислений, виходячи з припущення, що дана сполука складається з іонів. Наприклад, атоми Літію і Флуору є електронейтральними частинками, оскільки кількість протонів у ядрі їх атомів дорівнює кількості електронів, що рухаються навколо ядра:

Li



F

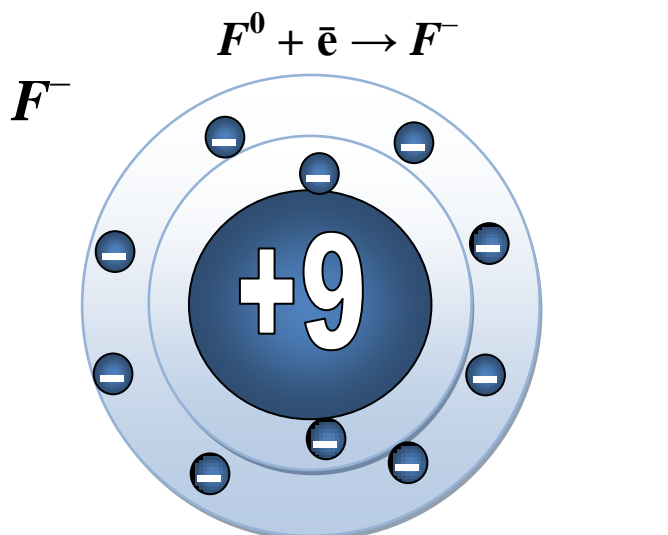
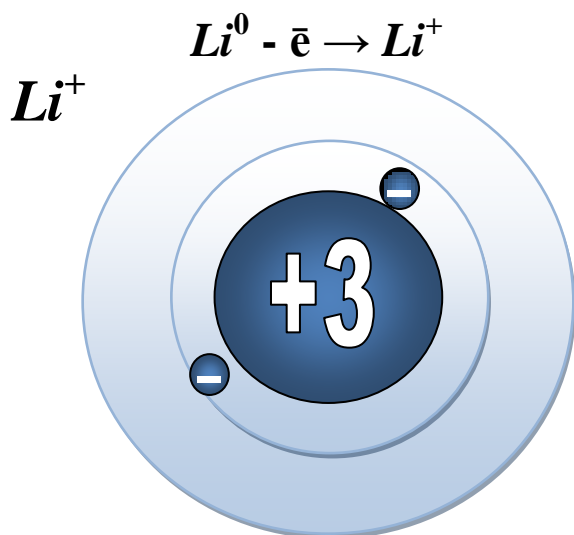


Протонів у ядрі: +3
Електронів навколо ядра $3 \times (-1)$: -3
Ступінь окиснення¹: 0

Протонів у ядрі: +9
Електронів навколо ядра $9 \times (-1)$: -9
Ступінь окиснення¹: 0

У Літію ($1s^2 2s^1$) є незавершеним останній (другий) енергетичний рівень. На цьому рівні максимально може міститися 8 електронів. Щоб завершити свій останній енергетичний рівень і набути стабільного стану (мати електронну оболонку атома інертного елемента – VIII група, головна підгрупа), Літію легше віддати один електрон, ніж приєднати сім: $Li^0(1s^2 2s^1) - \bar{e} \rightarrow Li^+(1s^2 2s^0)$ (електронна оболонка $He\ 1s^2$). Флуору ($1s^2 2s^7$) для завершення останнього енергетичного рівня не вистачає одного електрона. Йому легше прийняти один електрон, ніж віддати сім для завершення останнього енергетичного рівня: $F^0(1s^2 2s^7) + \bar{e} \rightarrow F^-(1s^2 2s^8)$ (електронна оболонка $Ne\ 1s^2 2s^8$);

¹ Електронейтральність атома позначена автором як ступінь окиснення для наочного пояснення цього терміна.

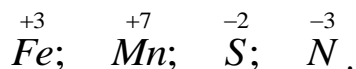


Протонів у ядрі: +3
 Електронів навколо ядра $2 \times (-1)$: -2
 Ступінь окиснення: +1

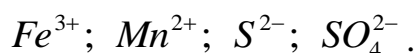
Протонів у ядрі: +9
 Електронів навколо ядра $10 \times (-1)$: -10
 Ступінь окиснення: -1

Залежно від співвідношення величин електронегативностей атоми можуть мати **позитивний**, **негативний** або **нульовий** ступені окиснення.

Ступені окиснення елементів позначаються арабськими цифрами зі знаками «+» або «-» *перед* цифрою, які розміщують верхнім індексом над символом елемента, наприклад:



Крім того, ступені окиснення позначають римськими цифрами в дужках і ставлять їх *після* символів або назв елементів ($Co(III)$, $Mn(II)$, $C(IV)$). Ця форма позначення використовується при складанні назв сполук або в тексті: $Co(NO_3)_3$ – кобальт(III) нітрат, $MnSO_4$ – манган(II) сульфат, CO_2 – карбон(IV) оксид. Слід пам'ятати, що на відміну від ступеня окиснення, заряд іонів позначається арабською цифрою зі знаком «+» чи «-», який стоїть після цифри:



У загальному випадку величину та знак ступеня окиснення атомів визначають, порівнюючи електронегативності елементів, які входять до складу сполуки. Найбільш електронегативний атом має негативний ступінь окиснення, а атом з меншою електронегативністю – позитивний ступінь окиснення.

Величину та знак ступеня окиснення елемента в сполуці визначають виходячи з таких положень:

1) у нейтральній молекулі алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю, наприклад у H_3PO_4 сума ступенів окиснення $(+3) + (+5) + (-8) = 0$. У складних іонах сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює заряду іона:

у $(SO_4)^{2-}$ сума ступенів окиснення $(+6) + (-8) = -2$;

2) ступінь окиснення Оксигену в сполуках дорівнює -2 , крім пероксидів H_2O_2 , надпероксидів $KO_2^{-1/2}$; озонідів $KO_3^{-1/3}$; фторидів оксигену OF_2 ; O_2F_2 . В останніх сполуках Оксиген має позитивний ступінь окиснення;

3) Гідроген в усіх сполуках з неметалами має ступінь окиснення $+1$. Проте в гідрідах металів KH ; CaH_2 ступінь окиснення Гідрогену становить -1 ;

4) Флуор, як найбільш електронегативний елемент, в усіх сполуках має ступінь окиснення -1 ;

5) інші галогени в усіх сполуках з металами і неметалами мають ступінь окиснення -1 : NaI ; $FeBr_3$; $SbCl_5$; HCl ; CBr_4 ; PCl_5 (за виключенням сполук з Оксисеном, в яких вони виявляють позитивні ступені окиснення $+1$, $+3$, $+5$, $+7$, а також $+4$ та $+6$, наприклад, $HClO$; $HBrO_2$; $HI O_3$ та інтергалогенідів ClF ; BrF_3 ; ICl_3);

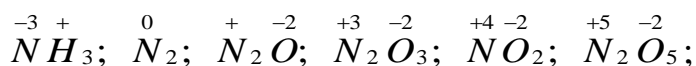
б) метали в сполуках завжди мають позитивний ступінь окиснення: лужних металів дорівнює $+1$, лужноземельних, берилію та магнію $+2$, алюмінію $+3$;

7) ступені окиснення атомів простих речовин дорівнюють нулю (H_2 ; O_2 ; S_8 ; Cu ; Ni), оскільки величини їх електронегативностей однакові;

8) ступені окиснення простих (одноатомних) іонів дорівнюють їх зарядам, так, ступінь окиснення Феруму в Fe^{3+} становить $+3$, а Хлору в Cl^- становить -1 ;

9) ступінь окиснення може набувати не лише цілих, але й дробових значень, наприклад $KO_3^{-1/3}$ або $Fe_3^{+8/3}O_4^{-2}$;

10) багато елементів мають змінний ступінь окиснення. Наприклад, Нітроген у сполуках може мати ступінь окиснення від -3 до $+5$:



11) максимальний ступінь окиснення називається **вищим ступенем окиснення**. Як правило, він дорівнює номеру групи, в якій знаходиться елемент. Наприклад, Манган знаходиться в VII групі, отже, його вищий ступінь окиснення дорівнює $+7$, а Станум – у IV, отже, його вищий ступінь окиснення $+4$. Звичайно, є винятки з цього правила. Наприклад, вищий ступінь окиснення *d*-металів VIII групи не співпадає з номером групи, для *d*-металів I групи вищий ступінь окиснення дорівнює $+3$, вищий ступінь окиснення Оксигену становить $+2$, а Флуор, як найсильніший окисник, взагалі не має позитивних ступенів окиснення;

12) мінімальний ступінь окиснення називається **нижчим ступенем окиснення**. Він дорівнює кількості електронів, якої не вистачає атому до завершення зовнішнього електронного рівня (8 відняти номер групи). Наприклад, Нітроген знаходиться в V групі, на зовнішньому електронному рівні містяться 5 електронів, до завершення зовнішнього рівня не вистачає 3-х електронів ($8 - 5 = 3$); отже, нижчий ступінь окиснення Нітрогену становить -3 ;

13) якщо відомий ступінь окиснення одних елементів, то можна визначити ступінь окиснення інших елементів у сполуці. Наприклад, визначимо ступінь окиснення Нітрогену в нітратній кислоті:

$\overset{+1}{H}\overset{x}{N}\overset{-2}{O}_3$ зверху записуємо ступінь окиснення для одного елемента; знизу – суму ступенів окиснення всіх елементів у сполуці (три атоми Оксигену, кожен має ступінь окиснення -2 , у сумі -6). Оскільки молекула електронейтральна, то: $+1 + x + (-6) = 0$, звідки $x = +5$.

Визначимо ступінь окиснення Хрому в калій дихроматі:

$\overset{+1}{K}_2\overset{x}{Cr}_2\overset{-2}{O}_7$ зверху записуємо ступінь окиснення для одного елемента; знизу $\overset{+2}{K}_2\overset{2x}{Cr}_2\overset{-14}{O}_7$ – суму ступенів окиснення всіх елементів у сполуці. Тоді $+2 + 2x + (-14) = 0$, звідки $2x = +12$; $x = +6$.

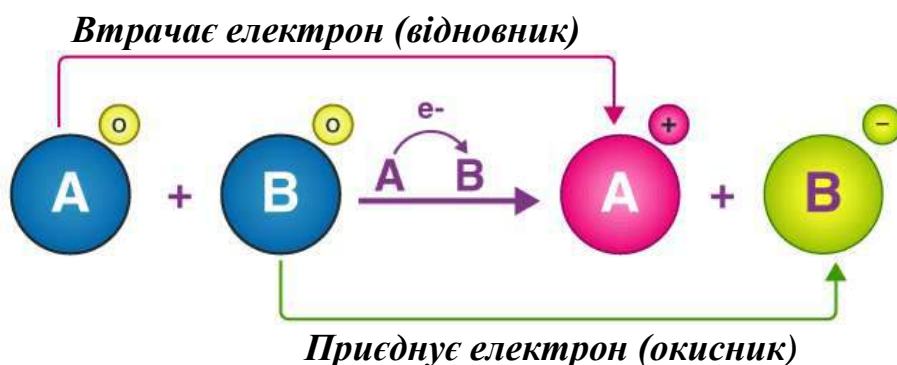
Поняття ступінь окиснення не слід ототожнювати з поняттям валентність атомів навіть у тих випадках, коли їхні абсолютні значення випадково співпадають. Валентність визначається числом зв'язків, якими даний атом

сполучений з іншим, і тому не може мати знак плюс або мінус чи дорівнювати нулю. Наприклад, ступені окиснення Карбону в метані CH_4 , метанолі CH_3OH , формальдегіді $HCOH$ та Карбон(IV) оксиді CO_2 відповідно дорівнюють -4 , -2 , 0 та $+4$, в той час як валентність Карбону у всіх цих сполуках дорівнює чотирьом.

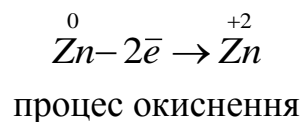
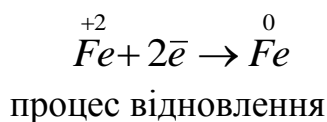
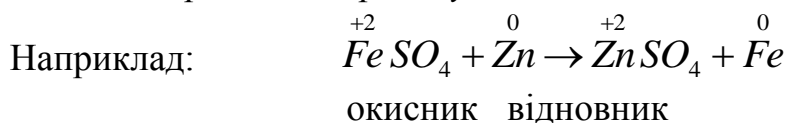
Окисники і відновники

Окисно-відновними називаються процеси, в яких електрони переходять від атомів одного елемента до атомів другого елемента, що приводить до зміни ступенів окиснення цих елементів. Процес віддавання атомом електронів називається **окисненням** (*oxydatio*), а процес приєднання електронів – **відновленням** (*reductio*). Тому окисно-відновні реакції часто називають **редокс-реакціями** (*Red-Ox-реакції*). Процеси відновлення і окиснення відбуваються одночасно: одні сполуки (елементи) відновлюються, інші окиснюються.

Речовини, що містять елемент, який приєднує електрони, тобто відновлюється (при цьому його ступінь окиснення зменшується), називаються **окисниками**. Речовини, що містять елемент, який віддає електрони, тобто окиснюється (при цьому його ступінь окиснення збільшується), називаються **відновниками**:



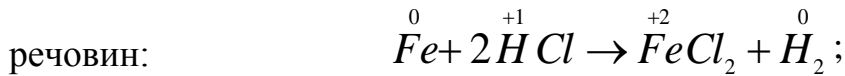
Кількість електронів, які віддає відновник, завжди дорівнює кількості електронів, які приєднує окисник.



Редокс-реакції

Розрізняють такі типи окисно-відновних реакцій:

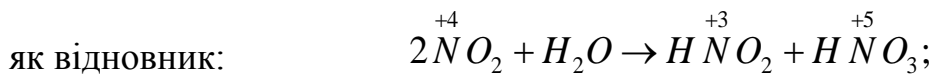
1) *міжмолекулярні* – окисник і відновник є елементами молекул різних



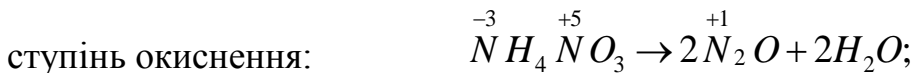
2) *внутрішньомолекулярні* – окисник і відновник є елементами однієї



3) *диспропорціонування* – один і той самий елемент виступає як окисник і



4) *репропорціонування* (конпропорціонування) – реакції, в яких із двох різних ступеней окиснення одного и того самого елемента отримується один



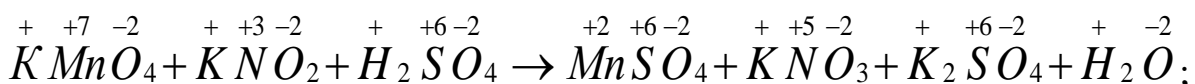
Реакції диспропорціонування і репропорціонування іноді об'єднують під загальною назвою *самоокиснення-самовідновлення*.

Складання рівнянь окисно-відновних реакцій ґрунтується на умові, що кількість електронів, які беруть участь у процесі відновлення (які віддає відновник), дорівнює кількості електронів, які беруть участь у процесі окиснення (які приймає окисник). Отже, крім молекулярного балансу атомів окремих елементів, у правій та лівій частинах рівняння необхідно ще зберігати баланс електронів між електронно-активними частинками.

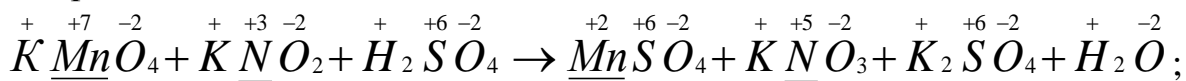
Складаючи рівняння окисно-відновних реакцій, застосовують два методи: *метод електронного балансу* та *іонно-електронний метод* (метод напівреакцій).

Використовуючи *метод електронного балансу*, дотримуються певної послідовності:

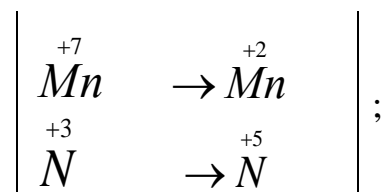
1) записують у молекулярній формі реагуючі речовини, визначають ступені окиснення всіх елементів у сполуках:



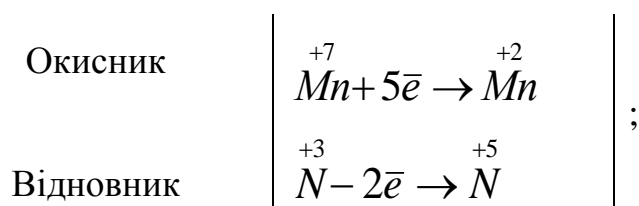
2) визначають, які елементи змінили свої ступені окиснення, і підкреслюють їх:



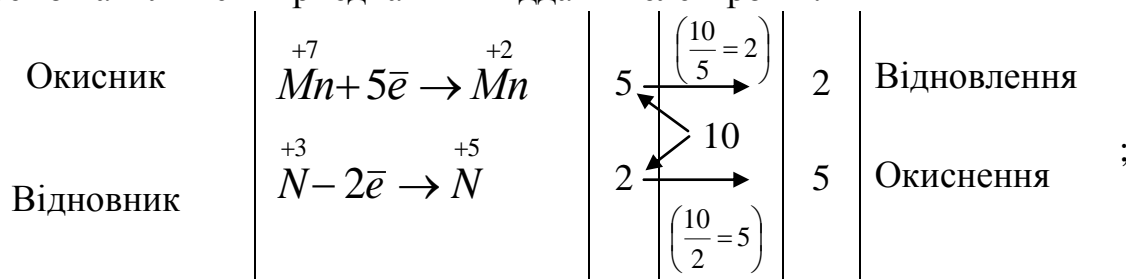
3) далі випишують ці елементи, а також їх ступені окиснення і кількість атомів:



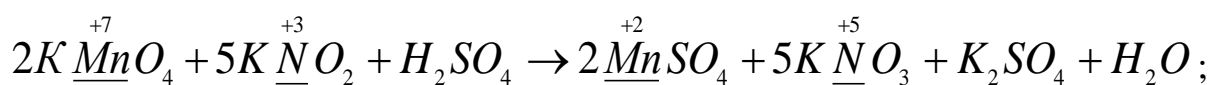
4) визначають кількість приєднаних і відданих електронів, математично віднімаючи ступені окиснення елементів до і після. Отже, в даному випадку Манган – окисник, приєднує 5 електронів (+7 – (+2) = +5), а Нітроген – відновник, віддає 2 електрони (+3 – (+5) = –2):



5) тепер необхідно урівняти приєднані і віддані електрони. Для цього знаходять спільний множник (таке мінімальне число, яке націло поділиться на обидва числа – в даному випадку 10 поділиться націло на 5 і 2) і ділять його окремо на кількість приєднаних і відданих електронів:

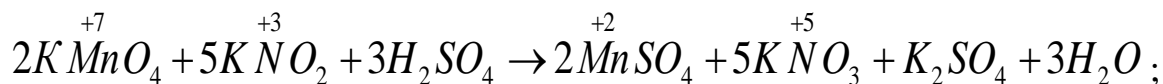


6) у рівнянні реакції спочатку розставляють коефіцієнти біля окисника і відновника:



7) після цього розставляють коефіцієнти біля інших речовин, що беруть участь у реакції. Спочатку знаходять коефіцієнти для всіх катіонів (крім

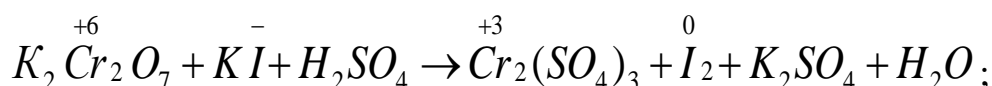
Гідрогену), а потім – для всіх аніонів. Останніми розставляють атоми Гідрогену:



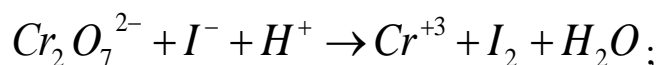
8) баланс атомів Оксигену використовують для перевірки правильності розставлених коефіцієнтів (30=30).

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій **іонно-електронним методом (методом напівреакцій)** окремо розглядають процес окиснення та процес відновлення (у вигляді напівреакцій):

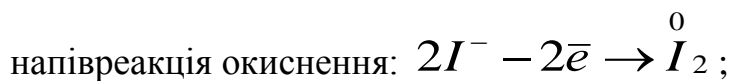
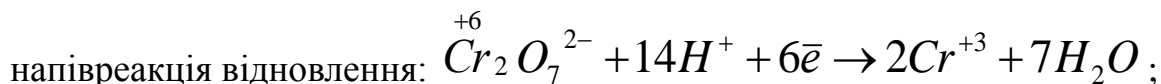
1) записують рівняння у молекулярному вигляді, проставляють ступені окиснення і визначають окисник і відновник:



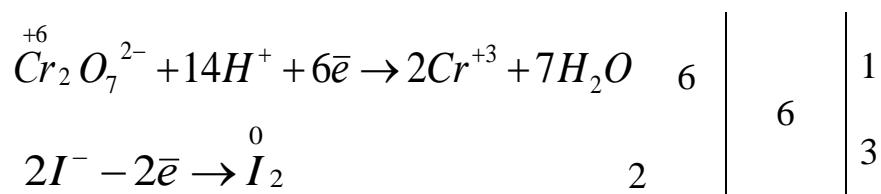
2) записують іонну схему реакції:



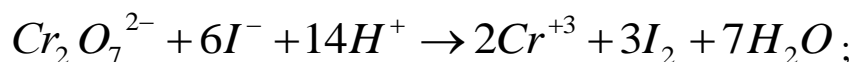
3) складають напівреакції окиснення та відновлення, щоб кількість атомів у лівій та правій частинах були однакові:



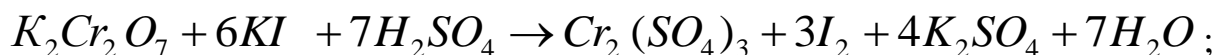
4) просумовують обидві напівреакції, урівнюючи кількість відданих та приєднаних електронів:



5) коефіцієнти переносять у повне іонне рівняння:



б) записують рівняння в молекулярній формі:



7) баланс атомів Оксигену використовують для перевірки правильності розставлених коефіцієнтів ($35 = 35$).

Хімічний еквівалент окисника (відновника)

Хімічним еквівалентом окисника (відновника) називають таку його кількість, яка приєднує (віддає) 1 моль електронів у даній окисно-відновній реакції:

$$E_{ок.} = \frac{M_{ок.}}{n}, \quad \text{або} \quad E_{від.} = \frac{M_{від.}}{n},$$

де $E_{ок.}$, $E_{від.}$ – хімічні еквіваленти окисника та відновника відповідно; $M_{ок.}$, $M_{від.}$ – молярна маса окисника та відновника відповідно; n – кількість електронів приєднаних (відданих) однією молекулою окисника (відновника).

Хімічний еквівалент окисника (відновника) не є величиною сталою і залежить від даної реакції. Так, $KMnO_4$ в різних середовищах виявляє різну окисну здатність:

1) у кислому середовищі MnO_4^{+7-} відновлюється до Mn^{+2} , тобто приймає 5 електронів; у цьому випадку еквівалент $KMnO_4$ становитиме

$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 ;$$

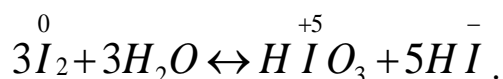
2) у нейтральному середовищі MnO_4^{+7-} відновлюється до MnO_2^{+4} , тобто приймає 3 електрони; у такій реакції еквівалент $KMnO_4$ дорівнюватиме

$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{3} = \frac{158}{3} = 52,7 ;$$

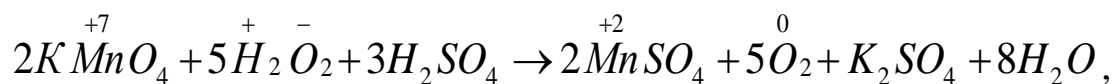
3) у лужному середовищі MnO_4^{+7-} відновлюється до $MnO_4^{+6 2-}$, тобто приймає 1 електрон; отже, в цьому випадку еквівалент $KMnO_4$ буде рівним

$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{1} = \frac{158}{1} = 158.$$

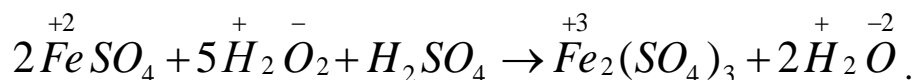
Треба звернути увагу на те, що перебіг редокс-реакцій залежить від середовища (як у наведеному прикладі з $KMnO_4$). Іноді зміна середовища може змінити напрямок реакції на зворотний. У кислому середовищі реакція взаємодії йоду і води відбувається у прямому напрямку, а в лужному – у зворотному:



Перебіг окисно-відновних реакцій для сполук, які мають атоми в проміжних ступенях окиснення, залежить також від партнера, тобто від сили окисника (відновника). Так, H_2O_2 в реакції з більш сильним окисником $KMnO_4$ є відновником



а в реакції з більш сильним відновником $FeSO_4$ – окисником



На напрямок перебігу і швидкість процесів окиснення-відновлення може також впливати температура, концентрація, наявність і природа каталізатора.

Запитання для самоконтролю

1. Що таке окисно-відновні процеси?
2. Що таке «ступінь окиснення»? Яким буває ступінь окиснення? Перелічіть правила його написання. Як визначають ступінь окиснення елемента?
3. Які правила розрахунку ступеня окиснення елемента? Що таке вищий і нижчий ступені окиснення?
4. Які реакції називають окисно-відновними? Від чого залежить перебіг окисно-відновних реакцій?
5. Що таке «окиснення»? Що таке «відновлення»?
6. Які речовини називаються «окисниками»? Перелічіть основні окисники.

7. Які речовини є «відновниками»? Перелічіть основні відновники.
8. Назвіть типи окисно-відновних реакцій.
9. Поясніть правила складання окисно-відновних рівнянь методом електронного балансу.
10. Поясніть іонно-електронний метод складання окисно-відновних рівнянь на конкретному прикладі.
11. Що таке хімічний еквівалент окисника і відновника? Як проводять його розрахунки?

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С.89–97.
2. Чигвінцева О.П. (2015). Збірник задач та вправ з хімії. Частина I. Загальна і неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «ФОП Середняк Т.К.». С 51–56.
3. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонерганічна хімія: навчальний посібник. Дніпропетровськ: Пороги. С. 195–201.
4. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключєва Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. 210–227.
5. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та біонерганічна хімія. Вінниця: Нова книга. С. 98–126.
6. Черкасова Н.Г. (2014). Хімія. Практикум. Навчальний посібник. Дніпропетровськ: ІМА-прес. С. 94–105.
7. Яворський В.Т. (2010). Основи теоретичної хімії. Львів: Видавництво Львівської політехніки. С. 269–265.

Тестові завдання

1. Укажіть ступінь окиснення Феруму у сполуці K_2FeO_4 :
 - a) +6;
 - b) +5;
 - c) +4;
 - d) +3.
2. Укажіть ступінь окиснення Нітрогену у сполуці $(NH_4)_2SO_4$:
 - a) –3;
 - b) +3;
 - c) +1;
 - d) –1.

3. Укажіть ступінь окиснення Бору у сполуці $Na_2B_4O_7$:

- a) +3; c) +4;
b) -3; d) -4.

4. Укажіть ступінь окиснення Хлору у сполуці $Ba(ClO_2)_2$:

- a) +1; c) +3;
b) +2; d) +5.

5. Укажіть ступінь окиснення Алюмінію у сполуці Na_3AlF_6 :

- a) +1; c) +3;
b) +2; d) +4.

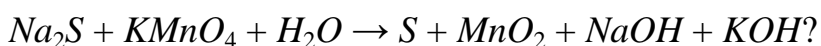
6. Яка із речовин є відновником?

- a) Cl_2 ; c) SO_3 ;
b) Fe ; d) O_2 .

7. Яка із речовин є окисником?

- a) H_2O_2 ; c) H_2 ;
b) Na ; d) C .

8. Яка речовина є окисником у рівнянні



- a) Na_2S ; c) H_2O ;
b) $KMnO_4$; d) $NaOH$.

9. Яка речовина є відновником у рівнянні



- a) $CrCl_3$; c) KOH ;
b) Br_2 ; d) KCl .

10. Нітроген у рівнянні реакції $NH_3 + KMnO_4 + KOH \rightarrow KNO_3 + K_2MnO_4 + H_2O$:

- a) віддає 8 електронів; c) віддає 2 електрони;
b) приймає 8 електронів; d) приймає 2 електрони.

Лекція 13. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. *s*–, *p* – МЕТАЛИ

План лекції. Залежність хімічних властивостей елементів від їх положення в періодичній системі. Положення металів у періодичній системі. Знаходження металів у природі. Основні руди, мінерали. Способи добування металів. Основні фізичні та хімічні властивості металів. Сплави, інтерметалічні сполуки. Застосування металів. Властивості *s*-металів.

Лужні метали

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 в періоді, тому вони характеризуються найнижчими значеннями енергії іонізації. У лужних металів найбільш сильно виражені металічні властивості. Їх атоми легко віддають валентний електрон, виявляють ступінь окиснення +1. У підгрупі зверху вниз атомний радіус збільшується, енергія іонізації зменшується, що обумовлює збільшення металічних властивостей елементів, а також основних властивостей їх оксидів та гідроксидів.

Літій відрізняється від інших елементів ІА групи малими розмірами і найменшою, у порівнянні з ними, активністю. У вільному стані лужні метали не зустрічаються. Значна кількість солей Натрію і Калію розчинена в морській воді. Існує багато мінералів, які містять Натрій і Калій у вигляді солей: хлоридів, сульфатів, нітратів, карбонатів (табл. 13.1). Натрій і Калій найбільш поширені у природі елементи, вміст кожного з них становить приблизно 2,5 %.

Таблиця 13.1. Поширення лужних металів

Сполуки Літію (вміст Літію в земній корі становить 0,0065 %)	<i>LiAl[Si₂O₆]</i> – сподумен <i>Li₂O</i> – оксид літію <i>LiCl</i> – хлорид літію
Сполуки Натрію (вміст Натрію в земній корі становить 2,64 %)	<i>NaCl</i> – кам'яна сіль <i>Na₂SO₄ · 10H₂O</i> – глауберова сіль <i>Na₂CO₃</i> – сода кальцинована <i>NaNO₃</i> – чилійська селітра
Сполуки Калію (вміст Калію в земній корі становить 2,6 %)	<i>K₂CO₃</i> – поташ (у золі деяких рослин) <i>KCl · NaCl</i> – сильвініт <i>KCl · MgCl₂ · 6H₂O</i> – карналіт <i>KCl · MgSO₄ · 6H₂O</i> – каїніт <i>K</i> – входить до складу майже всіх рослин

Літій відноситься 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 в мозку.

Іони K^+ і Na^+ є основними компонентами рідких середовищ організму. Концентрації неорганічних іонів усередині та на поверхні клітини знаходяться у динамічній рівновазі. Клітини контактують з рідиною, яка постачає їм все 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 у ній 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 (рис. 13.1). Катіони K^+ і Na^+ відіграють важливу роль у підтриманні осмотичного тиску в клітині.

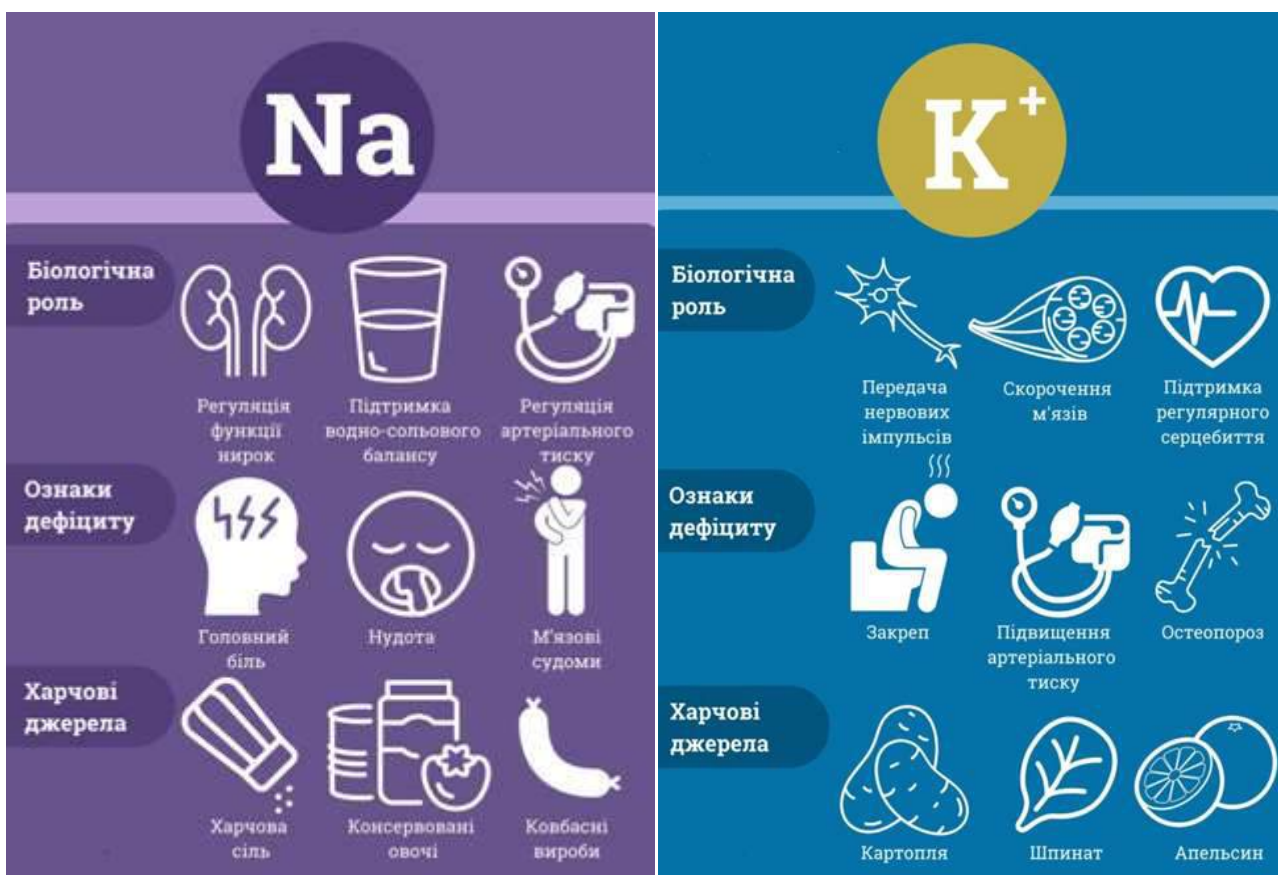


Рис. 13.1. Біологічна роль Натрію та Калію

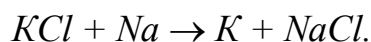
Порушення співвідношення вмісту K^+ і Na^+ у живих клітинах організму призводить до різних захворювань (рис. 13.1). Серцева м'язова реакція реагує на

підвищений вміст Калію зменшенням процесів збудження і провідності. Додаткова 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, нестача його у ґрунті призводить до зниження крохмалю в зерні та відмирання листя рослин. Для одержання високих урожаїв у ґрунт вносять калійні добрива (KCl , KNO_3 , KPO_3).

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 паром натрію:



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 (рис. 13.2).



Літій

$t_{\text{плавл}} = 108,6 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\rho = 0,534 \text{ г/см}^3$



Натрій

$t_{\text{плавл}} = 97,8 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\rho = 0,968 \text{ г/см}^3$



Калій

$t_{\text{плавл}} = 63,07 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\rho = 0,856 \text{ г/см}^3$



Рубідій

$t_{\text{плавл}} = 39,5 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\rho = 1,532 \text{ г/см}^3$



Цезій

$t_{\text{плавл}} = 28,4 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\rho = 1,9 \text{ г/см}^3$



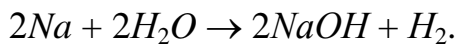
Францій

$t_{\text{плавл}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\rho = 1,87 \text{ г/см}^3$

Рис. 13.2. Фізичні властивості лужних металів

У зв'язку з тим, що лужні метали на повітрі легко окиснюються, їх зберігають у склянках під шаром гасу. Скляні банки поміщають у металічну тару. Простір між ними заповнюють азбестом.

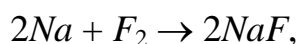
При окисненні лужних металів киснем повітря при звичайній температурі літій, натрій, калій вкриваються плівкою оксидів, пероксидів та карбонатів, а цезій – плівкою пероксиду. З водою натрій реагує бурхливо, рубідій і цезій – з вибухом:



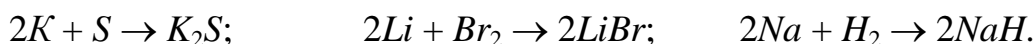
В атмосфері кисню лужні метали згоряють. При цьому літій утворює оксид, натрій пероксид, а інші метали – надпероксиди EO_2 , наприклад:



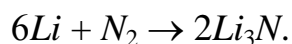
За звичайних умов лужні метали горять в атмосфері фтору і хлору



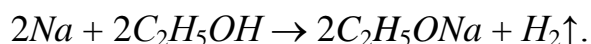
а при незначному нагріванні взаємодіють з сіркою, бромом, воднем та іншими неметалами, утворюючи відповідні сульфіді, броміді, гідридів:



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, так як вони легко спалахують, бурхливо реагують з водою та іншими речовинами. Тому метал виймають пінцетом із склянки з гасом, 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 за нестачі кисню або взаємодією металів з пероксидами:



Оксиди Літійу 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 найбільш сильних основ (лугів). Солі лужних металів при внесенні в полум'я забарвлюють його в різні кольори (рис. 13.3).

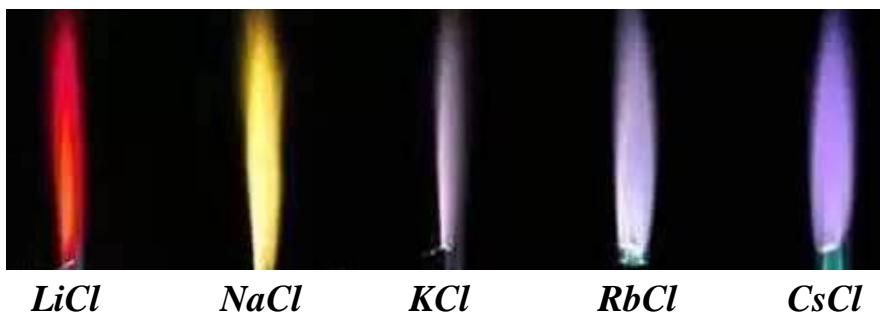


Рис. 13.3. Забарвлення полум'я солями лужних металів

Лужноземельні метали

IIА 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 IIА групи Радій *Ra* не має стабільних ізотопів, тому його відносять до радіоактивних елементів.

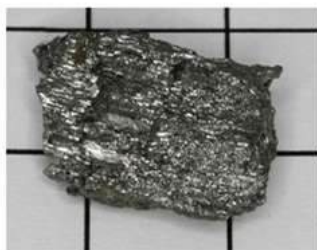
У атомів елементів IIА групи на зовнішньому енергетичному рівні міститься два спарених *s*-електрони. У незбудженому стані атоми виявляють нульову валентність. Для утворення двох ковалентних зв'язків необхідно перевести атом у збуджений стан. При цьому елементи виявляють ступінь окиснення +2.



У ряді *s*-елементів II 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.

Елементи IIА групи хімічно активні, тому знаходяться у природі лише у вигляді сполук.

Фізичні та хімічні властивості. У вільному стані елементи IIА групи – сріблясто-білі, легкі метали; вони більш тверді, ніж лужні (рис. 13.4). На повітрі *Ca*, *Sr* і *Ba* швидко вкриваються плівкою з оксидів і карбонатів, а за тривалого зберігання руйнуються. Зберігають лужноземельні метали під шаром гасу.



Берилій
 $t_{\text{плавл}} = 1278 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\rho = 1,85 \text{ г/см}^3$



Магній
 $t_{\text{плавл}} = 649 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\rho = 1,74 \text{ г/см}^3$



Кальцій
 $t_{\text{плавл}} = 839 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\rho = 1,55 \text{ г/см}^3$



Стронцій
 $t_{\text{плавл}} = 769 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\rho = 2,54 \text{ г/см}^3$



Барій
 $t_{\text{плавл}} = 729 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\rho = 3,59 \text{ г/см}^3$

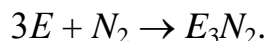


Радій
 $t_{\text{плавл}} = 973 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\rho = 5,5 \text{ г/см}^3$

Рис. 13.4. Фізичні властивості лужноземельних металів

Метали ІА групи – сильні відновники. Вони досить легко реагують з більшістю неметалів. При нагріванні всі лужноземельні метали згоряють на повітрі з утворенням оксидів: $2E + O_2 \rightarrow 2EO$.

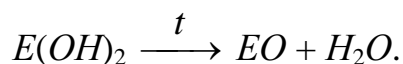
Метали цієї групи з азотом взаємодіють при нагріванні, утворюючи нітриди:



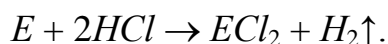
З водою берилій практично не взаємодіє, магній повільно розчиняється в киплячій воді, а інші метали інтенсивно розкладають воду:



Гідроксиди елементів ІА групи $E(OH)_2$ більш слабкі основи, ніж гідроксиди ІА групи. Основні властивості гідроксидів збільшуються від $Be(OH)_2$ до $Ba(OH)_2$. Вони термічно менш стабільні, 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 ІА групи в основному до амоній нітрату:



Магній

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). Магній – сріблясто-білий метал (рис. 13.4), 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 : $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$.

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.

Оксид магнію MgO (палена магнезія) – білий тугоплавкий порошок. Одержують його прожарюванням карбонату магнію (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 $(MgOH)_2CO_3$.

Магнію гідроксид $Mg(OH)_2$ одержують із розчинних солей Магнію дією розчинів лугів: $MgSO_4 + 2KOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$.

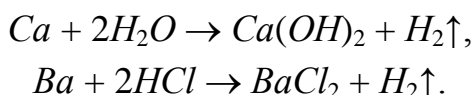
Магній гідроксид погано розчиняється у воді і є основою середньої сили, не розчиняється в лугах.

Елементи підгрупи кальцію

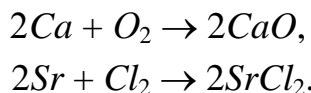
Елементи підгрупи кальцію – Кальцій, Стронцій і Барій – схожі між собою. На зовнішньому енергетичному рівні усі вони містять два електрони. Відносна електронегативність і стандартні електродні потенціали цих елементів практично однакові. Від Ca до Ba незначно зростає хімічна активність елементів. Як 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 (рис. 13.4), які окиснюються на повітрі. Всі вони більш активні, ніж

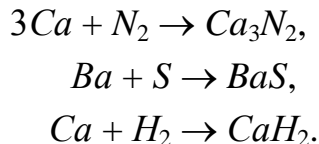
берилій і магній, з води і розчинів кислот неокисників витискують водень. Активність взаємодії в ряді $Ca-Sr-Ba$ помітно зростає:



Метали підгрупи кальцію за звичайних умов взаємодіють з киснем і галогенами:



З менш активними неметалами (азот, халькогени, водень) вони реагують при незначному нагріванні:

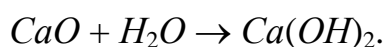


Сполуки елементів підгрупи Кальцію

Неорганічні сполуки Кальцію, Стронцію і Барію – кристалічні речовини з високою температурою плавлення. Їх оксиди в техніці одержують термічним розкладом відповідних природних карбонатів. Кальцію оксид CaO (негашене вапно) одержують випалюванням вапняку:



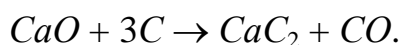
Кальцію оксид – біла тугоплавка речовина, яка має всі властивості основних оксидів і енергійно реагує з водою:



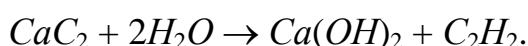
Ця реакція має назву «гашення» негашеного вапна.

Кальцій гідроксид $Ca(OH)_2$ (гашене вапно) – сильна основа, помітно розчинна у воді. 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 подріблене натронне вапно (суміш $Ca(OH)_2$ 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:



Кальцій карбід розкладається водою з виділенням ацетилену:



Оксиди і гідроксиди лужноземельних металів взаємодіють з кислотами з утворенням відповідних солей. Солі металів підгрупи Кальцію при внесенні в полум'я забарвлюють його: Кальцій – у цегляно-червоний, Стронцій – у кармінно-червоний, Барій – у жовто-зелений (рис. 13.5).

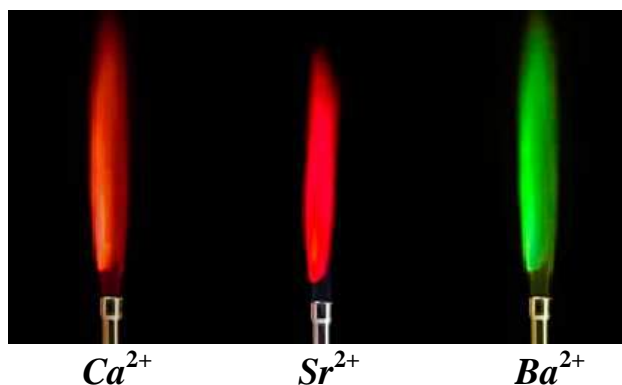
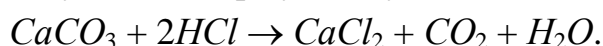
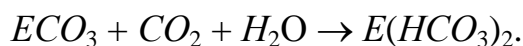


Рис. 13.5. Забарвлення полум'я солями металів підгрупи Кальцію

Хлорид барію використовують для боротьби зі шкідниками сільського господарства. 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. Зі штучного кальцій карбонату виробляють зубні порошки і зубні пастки. У вигляді вапняку його використовують для будівельних робіт, а також як вихідну сировину для одержання важливих будівельних матеріалів – вапна і цементу. Із мarmуру в лабораторних умовах одержують вуглекислий газ (в апаратах Кіппа):



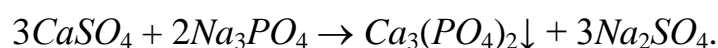
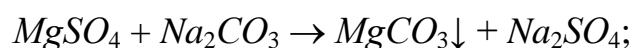
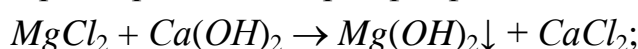
На відміну від карбонатів гідрокарбонати лужноземельних металів добре розчинні у воді. Вони утворюються внаслідок взаємодії карбонатів з карбон(IV) оксидом і водою:



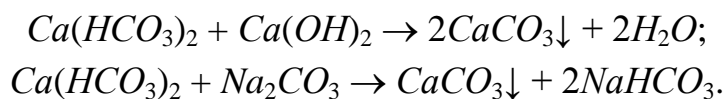
Наявність у природній воді розчинних солей Кальцію і Магнію зумовлює твердість води. За наявністю у воді кальцій і магній гідрокарбонатів $Ca(HCO_3)_2$ і $Mg(HCO_3)_2$ твердість води може бути тимчасовою, її називають карбонатною твердістю. При кип'ятінні гідрокарбонати розкладаються: $Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$.

Тимчасова твердість при цьому усувається. Постійна, або некарбонатна, твердість води зумовлена вмістом кальцій і магній хлоридів і сульфатів. Ці солі не випадають в осад при кип'ятінні, тому для їх усунення необхідно проводити спеціальну очистку води.

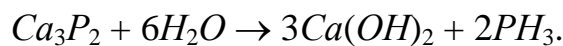
Для пом'якшення води (усунення твердості) застосовують два методи: осадження та іонний обмін. Для осадження кальцію і магнію використовують кальцій гідроксид, натрій карбонат і натрій фосфат:



Тимчасову твердість можна усунути вапняним чи содовим методом:



Фосфіди лужноземельних металів Ca_3P_2 , Sr_3P_2 , Ba_3P_2 одержують прямим синтезом з елементів. У водному розчині ці солеподібні сполуки гідролізують. Так, кальцій фосфід Ca_3P_2 з водою утворює кальцій гідроксид і фосфін:



Кальцій 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. Майже 99 % його кількості припадає на кісткову і зубну тканини. Основну масу Кальцію людина споживає з продуктами харчування (молоко, овочі, злаки). Кальцій необхідний для передачі нервових імпульсів, скорочення кісткових м'язів і м'язів серця, для формування кісткової тканини, зсілості крові (рис. 13.6).

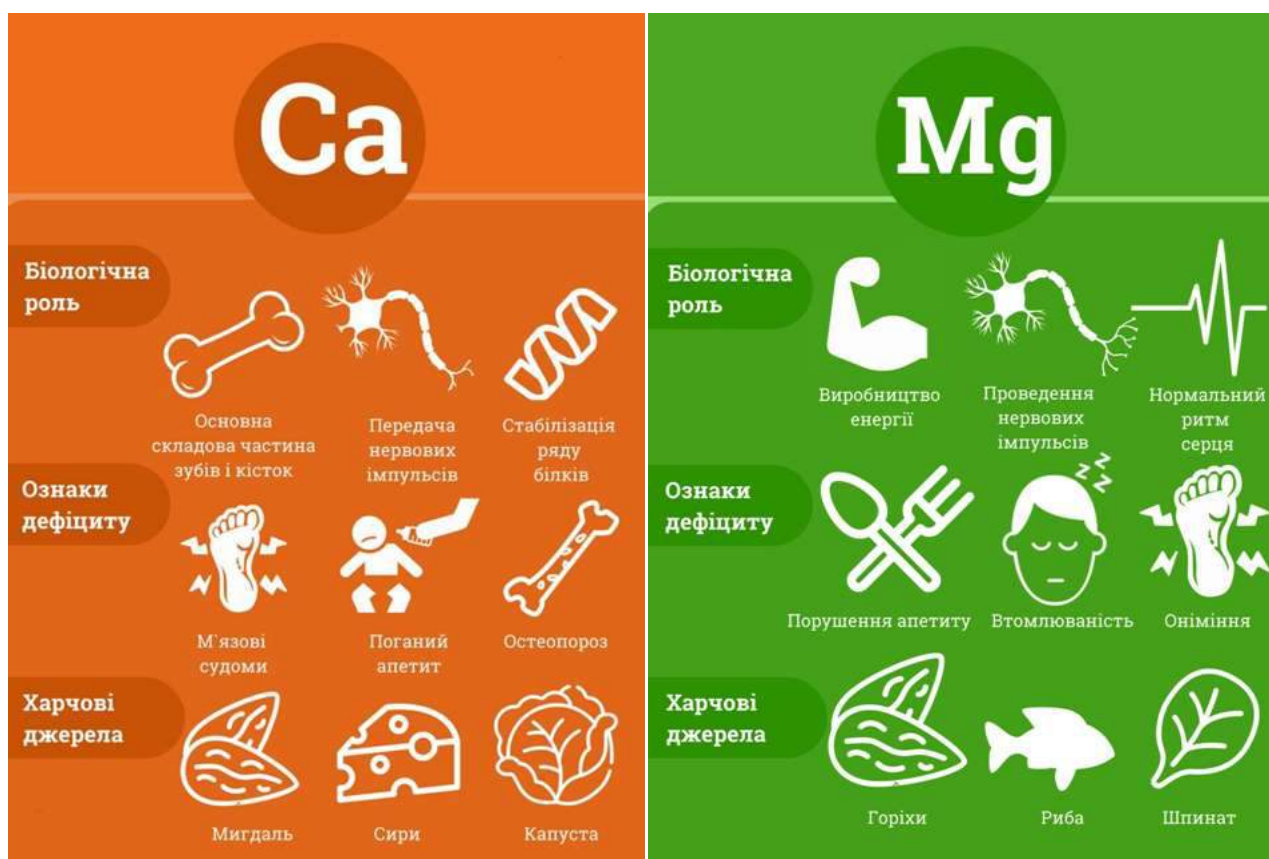


Рис. 13.6. Біологічна роль Кальцію та Магнію

Алюміній

На відміну від неметалу Бору Алюміній є амфотерним елементом. Так, металічний алюміній, його оксид та гідроксид розчиняються як у кислотах, так і в лугах.



Алюміній

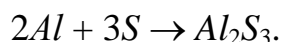
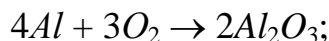
$t_{\text{плавл}} = 933,47\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\rho = 2,7\text{ г/см}^3$

Рис. 13.7. Фізичні властивості алюмінію

Алюміній – один з найпоширеніших елементів: перше місце серед металів і третє місце після Оксигену і Силіцію. У зв'язку з високою хімічною активністю Алюміній у вільному стані в природі не зустрічається. Алюміній – сріблясто-білий метал, відносно легкий (рис. 13.7). Завдяки високій пластичності легко піддається прокату, штампуванню і волочінню. При виробництві готових лікарських засобів, харчових продуктів широко використовують алюмінієву фольгу як пакувальний матеріал.

На повітрі алюміній вкривається дуже міцною тонкою плівкою Al_2O_3 . Це пояснює його стійкість за звичайних умов до дії кисню, води і до багатьох інших речовин. Алюміній взаємодіє з сіркою, при прожарюванні дрібнодисперсного порошкоподібного алюмінію він енергійно згоряє на повітрі:



З галогенами, за винятком йоду, алюміній взаємодіє при кімнатній температурі. При змочуванні водою (каталізатор) суміші подрібнених алюмінію та йоду відбувається бурхлива реакція (рис. 13.8):

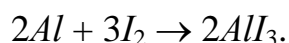
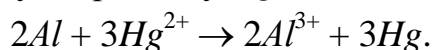


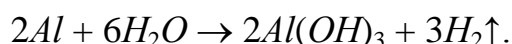
Рис. 13.8. Реакція алюмінію з йодом (фіолетовий дим – алюміній йодид)

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 чи нанесенням на алюмінієву поверхню розчину $Hg(NO_3)_2$. При цьому відбувається

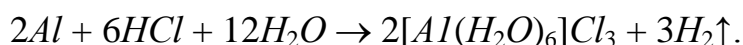
«витиснення» металічної ртуті з розчину $Hg(II)$:



Внаслідок втрати захисної плівки алюміній активно взаємодіє з водою:

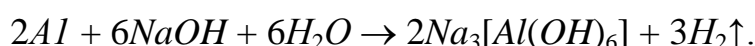


У зв'язку з тим, що алюміній має амфотерні властивості, він легко розчиняється в розчинах кислот:



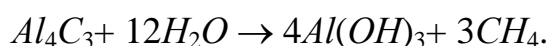
У водному розчині алюміній завжди утворює гідратований іон $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, в якому він має координаційне число 6.

У розчинах лугів алюміній розчиняється з утворенням гексагідроксокомплексів:

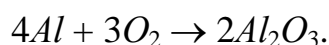


Оскільки на поверхні металічного алюмінію існує міцна захисна плівка Al_2O_3 , то алюміній не взаємодіє з концентрованими нітратною і сульфатною кислотами.

Нагріванням алюмінію з вуглецем в електричній печі (-2000°) одержують карбід Al_4C_3 , який взаємодіє з водою з утворенням алюміній гідроксиду і метану:

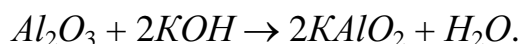


Під час нагрівання алюміній енергійно взаємодіє з киснем:

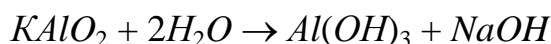


Алюміній оксид існує у вигляді двох модифікацій: $\alpha-Al_2O_3$ і $\gamma-Al_2O_3$. Частіше зустрічається α -форма Al_2O_3 – корунд. Інколи у природі трапляється корунд, у структурі якого присутні інші елементи, що надають йому певного забарвлення. Червоний рубін забарвлений домішками сполук $Cr(III)$, синій сапфір – домішками $Ti(IV)$ і $Fe(III)$, які є коштовним камінням.

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 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ при температурі $\sim 450^\circ C$. γ -Форма легко поглинає воду і розчиняється в кислотах. У розчинний стан її можна перевести сплавленням з лугами:

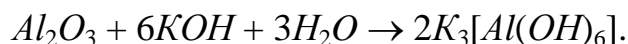
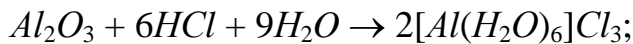


Утворений натрій метаалюмінат добре розчиняється у воді, при цьому він практично повністю гідролізує:

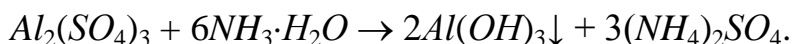


При дегідратації свіжоприготованого алюміній гідроксиду утворюється $\gamma-Al_2O_3$ – алюмогель. Це пориста речовина, яка не розчиняється у воді і не набрякає, використовується в техніці як адсорбент.

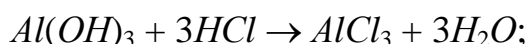
Унаслідок амфотерності алюміній оксид розчиняється у кислотах і розчинах лугів:



Оскільки алюміній оксид не розчиняється у воді, то алюміній гідроксид $Al(OH)_3$ одержують не прямим методом, а взаємодією розчинних солей $Al(III)$ з аміаком (луги для цього не використовують у зв'язку з розчиненням $Al(OH)_3$ у них з утворенням гідроксокомплексів):

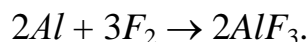


Білий драглистий осад алюміній гідроксиду розчиняється як у кислотах, так і в розчинах лугів, що є ознакою його амфотерності:

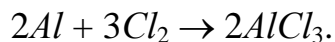


В алюміній гідроксиді основні та кислотні властивості виражені приблизно однаково.

Галогеніди Алюмінію за звичайних умов безбарвні кристалічні речовини. Алюміній фторид практично нерозчинний у воді, його одержують синтезом з елементів при кімнатній температурі. Бромід і хлорид отримують під час нагрівання:



Безводний $AlCl_3$ можна одержати нагріванням алюмінію в струмі хлору чи газоподібного HCl :



Алюмінію сульфат застосовують для очистки природних вод від колоїдних частинок. Алюміній відноситься 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 в побудові епітеліальної та сполучної тканин організму і в процесах регенерації кісткової тканини.

Запитання для самоконтролю

1. Які елементи належать до лужних металів? Як впливає будова їх атомів на властивості сполук цих елементів?
2. Розкажіть про поширення лужних металів у природі, їх одержання.
3. Проаналізуйте фізичні та хімічні властивості лужних металів.
4. Яка біологічна роль лужних металів та їх сполук?
5. Які елементи належать до лужноземельних металів? Чому їх так називають? Як впливає будова їх атомів на властивості?
6. Розкажіть про поширення лужноземельних металів у природі.
7. З'ясуйте загальні фізичні та хімічні властивості лужноземельних металів.

8. Наведіть властивості Магнію і його сполук.
9. Розкажіть про властивості сполук Кальцію; твердість води, методи її усунення. Яка біологічна роль Кальцію і його сполук?
10. Які елементи належать до металів IIIA-групи? Як впливає будова їх атомів на властивості сполук цих елементів?
11. Проаналізуйте фізичні і хімічні властивості Алюмінію та його сполук.
12. Що є ознакою амфотерності сполук Алюмінію? Яка біологічна роль Алюмінію? Де застосовують його сполуки?

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С.182–198, 212–215, 235–239.
2. Чигвінцева О.П. (2015). Збірник задач та вправ з хімії. Частина I. Загальна і неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «ФОП Середняк Т.К.». С 104–147.
3. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонерганічна хімія: навчальний посібник. Дніпропетровськ: Пороги. С. 287–324.
4. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. 279– 309, 316–322, 335–339, 363–369, 414–459.
5. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П. Загальна хімія. (2002). Дніпропетровськ: Наука і освіта. С. 119–137, 150–190.
6. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та біонерганічна хімія. Вінниця: Нова книга. С. 401–504.
7. Черкасова Н.Г. (2014). Хімія. Практикум. Навч. посіб. Дніпропетровськ: ІМА-прес. С. 140–161.

Тестові завдання

1. Виберіть ряд, в якому містяться лише метали:

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| а) <i>Al, Na, S, Fe, Au;</i> | в) <i>K, Li, Ba, Cr, Hg;</i> |
| б) <i>Fe, Co, C, Ag, Cu;</i> | г) <i>Ni, N, Cu, Ca, Fr.</i> |

2. Елементи IA групи (головна підгрупа) – це ...

- | | |
|----------------|----------------|
| а) s-елементи; | в) d-елементи; |
| б) p-елементи; | г) f-елементи. |

Лекція 14. НЕМЕТАЛИ

План лекції. Карбон як найважливіший біогенний елемент, його природний кругообіг. Хімічні властивості Карбону. Карбон(IV) оксид, карбонатна кислота, карбонати. Нітроген і Фосфор як біогенні елементи, їх кругообіг у природі. Хімія Оксисену. Хімічні особливості озону. Значення кисню в життєдіяльності живих істот. Кругообіг кисню у природі. Хімія Сульфуру та його основних сполук. Сульфур(VI) оксид, сульфатна кислота, сульфати.

Карбон

Загальна масова частка Карбону в організмі людини складає 21,15 %. Карбон – основа всіх органічних сполук. Він входить до складу всіх тканин і клітин у вигляді біологічно важливих сполук: білків, жирів, вітамінів, гормонів, ферментів.

У малих дозах (до 3%) CO_2 шкідливого впливу на організм людини не спричиняє, але вдихання CO_2 у більш високих концентраціях призводить до серйозних розладів у роботі організму. У зв'язку з тим, що вуглекислий газ у 1,4 раза важчий за повітря, він накопичується на дні колодязів, у погрібах, які не вентилуються, і внаслідок гниття овочів може збільшитися концентрація CO_2 від 10 % до 20 %. Вдихання такого повітря призводить до паралічу за декілька секунд.

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) за нестачі кисню, а також міститься в автомобільних вихлопних газах. CO з гемоглобіном крові утворює міцний комплекс – карбоксигемоглобін. З цієї причини оксигемоглобін не утворюється, і перенесення кисню кров'ю не здійснюється. Навіть невеликі домішки CO викликають важкі отруєння. Вдихання повітря, яке містить понад 1% CO , викликає смерть через декілька хвилин.

Поширення у 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 вуглець знаходиться у вигляді карбон(IV) оксиду (вуглекислий газ) 0,03 %. У розчиненому стані вуглекислий газ міститься в усіх природних водах. Велика роль Карбону в живій природі. Тканини тварин і рослин складаються із сполук Карбону. Рослини поглинають вуглекислий газ і шляхом фотосинтезу утворюють життєво важливі складні органічні сполуки.

Фізичні властивості

Карбон існує у вигляді декількох алотропних видозмін – це алмаз, графіт, карбін, графен, графітова нанотрубка, фулерен (рис. 14.1).

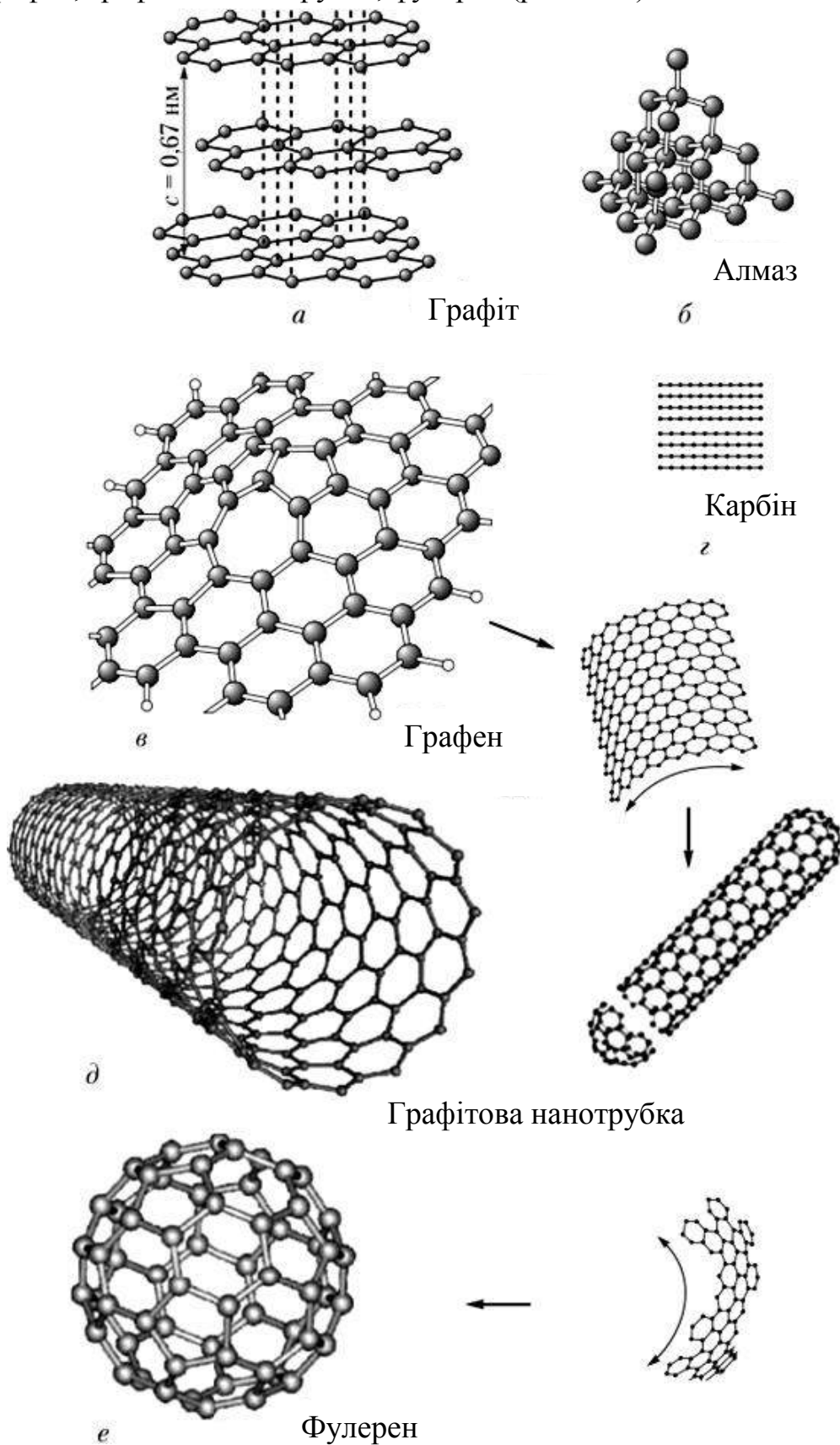


Рис. 14.1. Алотропні модифікації Карбону

Так званий аморфний вуглець (сажа, деревне і кістяне вугілля) не є окремою алотропною модифікацією вуглецю, а складається з дрібнодисперсних кристалів графіту. *Алмаз* – прозора безбарвна кристалічна речовина. Він є найтвердішим з усіх відомих у природі речовин, 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 вуглекислий газ.

Алмази можна одержати штучно з графіту при високих тиску і температурах у присутності металічних каталізаторів (*Cr, Fe, Pt*). Дуже висока міцність алмазу надає можливість використовувати його для обробки особливо твердих матеріалів, при бурових роботах. Добре відшліфовані прозорі кристали алмазу називають діамантами, з них виготовляють ювелірні прикраси.

Графіт – це сіро-чорна кристалічна речовина з металічним блиском. На відміну від алмаза графіт дуже м'який, добре проводить електричний струм. Графіту властиві тугоплавкість, жаростійкість і хімічна інертність.

Різниця у фізичних і хімічних властивостях алмаза і графіту обумовлена особливостями будови їх кристалів (рис. 14.1,*а* і рис. 14,*б*). Атоми вуглецю в графіті розташовані в кутах правильних шестикутників, які знаходяться в паралельних площинах. 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 зустрічаються великі поклади графіту. Штучний графіт можна одержати шляхом сумісного нагрівання суміші коксу з піском і смолами у спеціальних печах при температурі близько 3000 °С. 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.

Графен – двовимірний матеріал, одна з алотропних форм Карбону, моноатомний шар атомів вуглецю із гексагональною структурою (рис. 14.1,*в*). Графен був відкритий у 2004 р. Андрієм Геймом та Костянтиним Новосьоловим із Манчестерського університету. Гейм і Новосьолов отримали графен, здираючи графіт з підкладки шар за шаром. Їм уперше у світі вдалося відокремити атомарний шар від кристала графіту. Графен схожий за своєю будовою на окремих атомний шар у структурі графіту – атоми вуглецю утворюють стільникову структуру з міжатомною відстанню 0,142 нм. Без опори графен має тенденцію згортатися, але може бути стійким на підкладці. Більше того, графен був отриманий також без підкладки у вільному підвішеному стані,

розтягнутий на опорах. Графен можна уявити у вигляді «розгорнутої» вуглецевої нанотрубки (рис. 14.1,д). За своїми електронними властивостями графен відрізняється від тривимірного графіту. Його можна охарактеризувати як напівметал. Підвищена мобільність електронів переводить його в розряд найперспективніших матеріалів для наноелектроніки. Графен відкриває перспективи створення транзисторів та інших напівпровідникових приладів з дуже малими габаритами (порядку декількох нанометрів). На основі графену вже створено надчутливі сенсори (можуть виявляти присутність одного електрона), біосенсори, мініатюрні конденсатори високої ємності, швидкодійні елементи енергонезалежної пам'яті нового покоління, модулятори випромінювання, прозорі сенсорні екрани з діагоналлю понад 80 см. Обнадійливими є перші спроби застосування графену в медицині (зокрема під час лікування пухлин). Кілька компаній оголосили про лабораторні розробки нових акумуляторів на основі графену. Так, у листопаді 2017 року Samsung Electronics оголосила про розробку нових акумуляторів для смартфонів, що можуть заряджатися всього за 12 хв, на відміну від звичайних, які заряджаються близько години–двох.

Карбін – чорна дрібнокристалічна речовина. Одержують його дегідруванням ацетилену при прожарюванні до 1000 °С. При цьому одержують лінійний полімер: ...–C=C–C=C–C=C–... (рис. 14.1,з). При нагріванні до 800 °С карбін перетворюється на графіт.

Фулерени або бакіболи – одна із алотропних модифікацій Карбону. Найвідоміший фулерен – молекула C₆₀, яка має ідеальну форму футбольного м'яча. Відкриті в 1985 році Робертом Керлом, Гарольдом Крото й Річардом Смолі, ці молекули складаються тільки з атомів Карбону. Свою назву фулерени отримали за прізвищем архітектора Бакмінстера Фулера, який сконструював купол і павільйон США на виставці в Монреалі в 1967 році у вигляді сполучених п'ятикутників та шестикутників. Першовідкривачі отримали Нобелівську премію з хімії в 1996 році. Природні фулерени можна знайти в сажі. Термін «Фулерен» застосовують до широкого класу сполук із мінімально можливою будовою у 60 атомів вуглецю, що поєднані ковалентним зв'язком у сферичну молекулу, де кожен атом вуглецю поєднаний із трьома іншими, утворюючи п'ятикутники та шестикутники на поверхнях (рис. 14.1,е). Наразі отримують його із сажі після випарювання графіту за допомогою електричної дуги в атмосфері гелію (екстрагують бензолом). Фулерен, на відміну від інших алотропних форм вуглецю, розчинний в органічних розчинниках (бензол, гексан, сірковуглець). Із розчинів фулерен кристалізується у вигляді дрібних темно-коричневих кристалів (рис. 14.2).

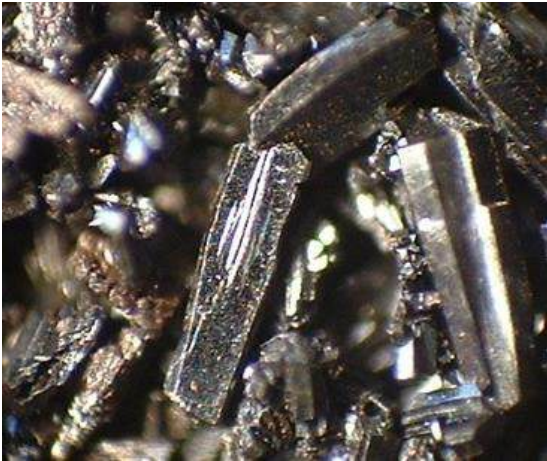


Рис. 14.2. Кристали фулерену

Ще одна незвичайна структурна особливість фулерену полягає в тому, що його молекула має внутрішню порожнину, діаметр якої приблизно 0,5 нм. Фулерен – винятково стійка сполука. У кристалічному вигляді він не реагує з киснем повітря, стійкий до дії кислот і лугів, не плавиться до температури 360 °С. Фулерен є яскраво вираженим акцептором електронів і при дії сильних відновників (лужні метали) може приймати до шести електронів, крім того, він легко приєднує вільні радикали.

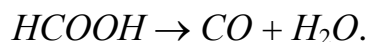
Активоване вугілля, яке широко використовують у хіміко-фармацевтичній і медичній практиці, одержують спалюванням деревини нехвойних порід, кісток, фруктових кісточок при температурі 170–400 °С без доступу повітря. При цьому відбувається випалювання органічних речовин і утворення об'ємного вуглецевого каркасу. Одержане вугілля-сирець активують, видаляючи з пор продукти сухої перегонки дією перегрітої водяної пари при температурі 800–900 °С. Після подрібнення одержують активоване вугілля з дуже розвиненою поверхнею. Активоване вугілля використовують у промисловості для розділення суміші газів і розчинених речовин, осушення та очищення газів (наприклад, повітря у протигазах), рідин (етилловий спирт очищають від сивушних масел).

Оксигеномісні сполуки Карбону

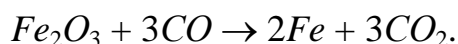
Карбон(II) оксид CO – безбарвний, дуже отруйний газ, без запаху. Утворюється при спалюванні вуглецю або його сполук за нестачі кисню, а також унаслідок взаємодії карбон(IV) оксиду з розжареним вугіллям:



У лабораторії карбон(II) оксид одержують нагріванням до 100 °С мурашиної кислоти у присутності сульфатної кислоти:



Карбон(II) оксид хімічно інертний за звичайних умов. Під час нагрівання він виявляє відновні властивості, що широко використовують у пірометалургії:



Карбон(IV) оксид – CO_2 (вуглекислий газ), безбарвний газ, у 1,5 раза важчий за повітря. Під дією високого тиску ($\sim 5,05 \cdot 10^6$ Па) перетворюється на безбарвну рідину, при охолодженні якої утворюється тверда снігоподібна маса («сухий лід»). Близько 0,03 % карбон(IV) оксиду входить до складу повітря. Він утворюється під час горіння вугілля, окиснення органічних речовин (процеси

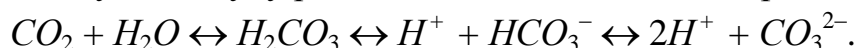
дихання, бродіння, гниття), міститься в багатьох мінеральних водах. У техніці його одержують випалюванням вапняку:



Такий вуглекислий газ може містити домішки. Тому в харчовій промисловості використовують вуглекислий газ, який збирають при бродінні спиртових бактерій. У лабораторіях CO_2 одержують в апараті Кіппа дією на мрамур хлоридною кислотою:



Карбон(IV) оксид є кислотним оксидом. При розчиненні у воді він утворює нестійку карбонатну кислоту, у розчині якої встановлюється рівновага:



Карбонатна кислота, як двохосновна, утворює середні та кислі солі. Перші називають карбонатами, другі – гідрогенкарбонатами (або гідрокарбонатами): 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.

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 за значного нагрівання, так CaCO_3 розкладається при 825°C : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$.

Що стосується карбонатів малоактивних металів (Купруму, Аргентуму, Меркурію), то вони зовсім нестійкі. Для розкладання Ag_2CO_3 достатньо нагрівання до 100°C . Гідрокарбонати як лужних, так і лужноземельних металів легко розкладаються при слабкому нагріванні:

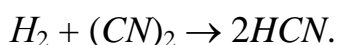


Сполуки з неметалами

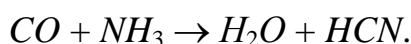
При високій температурі вуглець взаємодіє з сіркою: $\text{C} + 2\text{S} \rightarrow \text{CS}_2$.

Карбон(IV) сульфід (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. При високій температурі в умовах електричного дугового розряду вуглець взаємодіє з азотом, утворюючи диціан – безбарвний отруйний газ: $2\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow (\text{CN})_2$.

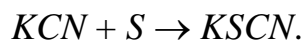
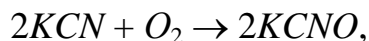
Подібно до галогенів, диціан реагує з воднем, утворюючи гідроген ціанід:



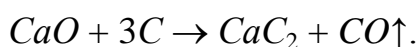
У промисловості HCN одержують при нагріванні CO і NH_3 за реакцією:



Гідроген ціанід HCN – безбарвна летка рідина із запахом гіркою мигдалю, надзвичайно отруйна, добре розчинна у воді. Його водні розчини називають ціановодневою або синильною кислотою. Калій і натрій ціаніди KCN і $NaCN$ застосовують при добуванні золота. Гідроген ціанід і ціаніди містять Карбон у ступені окиснення +2, тому вони порівняно легко окиснюються:



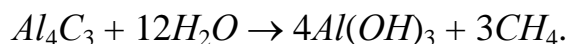
На відміну від ціанідів роданіди не є отруйними. У процесі взаємодії вуглецю з металами при високих температурах утворюються сполуки, які мають загальну назву карбідів. Наприклад, кальцій карбід CaC_2 , який має найбільше практичне значення, одержують сплавленням кальцій оксиду з вугіллям:



Кальцій карбід з водою утворює ацетилен і кальцій гідроксид:



Алюміній карбід Al_4C_3 при взаємодії з водою утворює метан:



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.

Нітроген

Нітроген – перший p -елемент VA групи. На зовнішньому енергетичному рівні атом Нітрогену містить 5 електронів, які розміщуються на чотирьох валентних орбіталях $2s^2 2p^3$. Унаслідок 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 межах від -3 до $+5$:

С. окиснення	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
Приклад	NH_3	NH_2NH_2	NH_2OH	N_2	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
сполуки	NH_4^+						HNO_2	N_2O_4	HNO_3

У більшості сполук Нітрогену хімічний зв'язок між атомами ковалентний, тому ступінь окиснення азоту та його валентність не співпадають.

Нітроген належить до шести елементів – органогенів (C, H, O, N, P, S), які складають основну масу тіла людини. В організмі людини Нітрогену міститься 3,1 %. 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 % азоту, існує досить серйозна проблема нестачі Нітрогену в ґрунті, внаслідок якої спостерігається затримка росту, ненормальний розвиток та інші хвороби рослин.

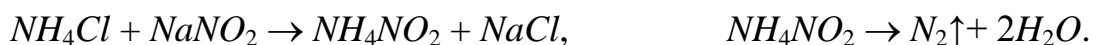
Рідкий азот є засобом для лікування деяких хвороб шкіри (бородавок, папілом тощо). N_2O виявляє своєрідну фізіологічну дію, за що дістав назву «газ, що веселить». У суміші з киснем його використовують у медицині для наркозу.

Нітрити широко використовують у виробництві м'ясних виробів (ковбас). Після термічної обробки колір м'яса набуває сірого кольору, який змінюється на рожевий після додавання нітритів (внаслідок утворення азосполук). Крім того, нітрити додають у м'ясні вироби з метою попередження розвитку мікроорганізмів, таких як *Clostridium botulinum*. Нітрити є доволі токсичними для людини та тварин. Вони в організмі людини сприяють перетворенню гемоглобіна на метабемоглобін та нітрозогемоглобін, які не здатні транспортувати кисень. Крім цього, нітрити в кислому середовищі реагують з вторинними амінами, утворюючи нітросоаміни, які мають канцерогенну, мутагенну та ембріотропну дії на організм. Для зменшення токсичного впливу нітритів у м'ясні вироби іноді додають аскорбінову кислоту (вітамін С).

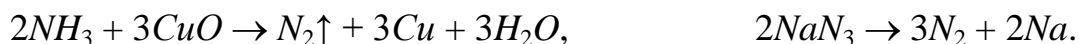
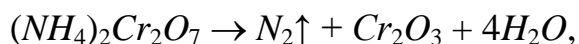
Азот

Основна маса Нітрогену зосереджена в атмосфері у вигляді простої речовини – азоту (78 об. часток, %). У перекладі з грецької «азот» означає «нежиттєдіяльний». Таку назву азот одержав за нездатність підтримувати горіння органічних речовин. Для життєдіяльності живих і рослинних організмів Нітроген насправді дуже важливий – він входить до складу білкових речовин, без яких неможливе існування. Зв'язаний Нітроген утворює мінерали у формі нітратів: чилійська $NaNO_3$, індійська KNO_3 і норвезька $Ca(NO_3)_2$ селітри. Крім того, Нітроген входить до складу білкових тіл усіх рослинних і тваринних організмів.

У техніці азот отримують 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 під час подальшого нагрівання розкладається:



Азот можна одержати також іншими методами:



Азот – безбарвний газ, який не має ні смаку, ні запаху. Він погано розчиняється у воді та органічних розчинниках.

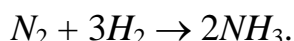
Потрійний зв'язок між атомами в молекулі N_2 виключно міцний, унаслідок чого азот хімічно малоактивний, при кімнатній температурі реагує лише з літієм, утворюючи нітрид літію: $6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$.

Активність азоту зростає з підвищенням температури. При високих температурах і у 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 кріотерапії використовують рідкий азот, який зберігають у посудині Дьюара.

Водневі сполуки Нітрогену

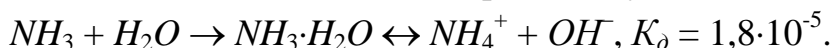
Нітроген утворює декілька сполук з воднем, з яких найбільше значення має аміак. У промисловості одержують аміак прямим синтезом з азоту та водню при температурі 450–500 °С і тиску ~ 30 МПа у присутності каталізатора:



У лабораторії його одержують нагріванням суміші амоній хлориду з кальцій гідроксидом: $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3\uparrow + 2H_2O + CaCl_2$.

За звичайних умов аміак – безбарвний газ з різким специфічним запахом. При вдиханні значних кількостей аміаку відбувається подразнення слизових оболонок очей та органів дихання. При охолодженні до $-33,4$ °С аміак скраплюється, а при $-77,8$ °С – твердіє. 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 добре розчиняється в полярному розчиннику – воді. При 0 °С один об'єм води поглинає 1200 об'ємів газоподібного аміаку. Легка розчинність аміаку у воді пояснюється міцними водневими зв'язками за рахунок неподіленої електронної пари Нітрогену. Утворені при цьому гідроксид-іони обумовлюють лужне середовище розчину. Виходячи з низької константи дисоціації, гідрат аміаку $NH_3 \cdot H_2O$ – слабка основа:



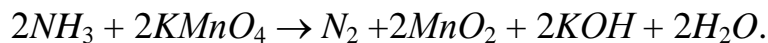
Рівновага дисоціації гідрату аміаку значно зміщена ліворуч. Тому говорити про існування іонної сполуки NH_4OH (амоній гідроксиду) не можна.

У хімічному відношенні аміак досить активний. Оскільки Нітроген у NH_3 має нижчий ступінь окиснення -3 , аміак виявляє тільки відновні властивості. На

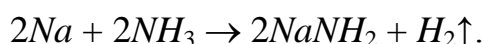
повітрі аміак не горить, але в атмосфері кисню він окиснюється до вільного азоту, а у присутності платиного каталізатора – до нітроген(II) оксиду:



Аміак виявляє відновні властивості також у реакціях з іншими окисниками. Так, розчин аміаку при нагріванні знебарвлює розчин калій манганату:



При розчиненні лужних металів в NH_3 утворюються відповідні аміді:



Під час нагрівання 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, які утворені активними металами при кімнатній температурі, гідролізують:



Одна з найважливіших властивостей аміаку – здатність утворювати солі амонію: NH_4Cl – амоній хлорид, $(NH_4)_2SO_4$ – 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 стають NH_4Cl :



Реакція розкладання амоній карбонату та гідрогенкарбонату може відбуватися навіть при кімнатній температурі:



Амоній гідрогенкарбонат NH_4HCO_3 використовують у хлібопекарстві. Під час незначного нагрівання він розкладається на NH_3 і CO_2 , які розпушують тісто. Не супроводжується окиснювальними реакціями і нагрівання амоній гідрогенфосфатів:



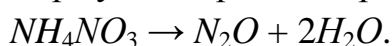
Якщо сіль амонію утворена кислотою-окисником, то має місце окиснювання Нітрогену катіона амонію, наприклад:



Оксиди Нітрогену

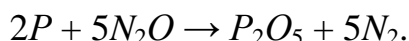
З киснем Нітроген утворює ряд оксидів N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 .

Нітроген(I) оксид N_2O одержують термічним розкладанням амоній нітрату:



Це безбарвний газ із слабким приємним запахом і солодкуватим смаком. N_2O несолетворний оксид, тому у 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: $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$.

Під час нагрівання 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: $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$.

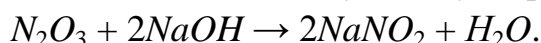
У лабораторії Нітроген(II) оксид одержують дією розведеної нітратної кислоти на мідні ошурки: $3Cu + 8HNO_{3(\text{розв.})} \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$.

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.

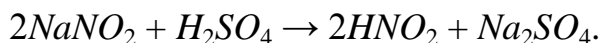
Нітроген(III) оксид N_2O_3 . При низьких температурах N_2O_3 має вигляд темно-синьої рідини, яка кристалізується при температурі нижче $-102^\circ C$, кипить при $+3,5^\circ C$, розкладаючись на нітроген(II) і нітроген(IV) оксиди:



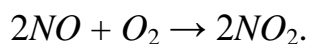
Одержують нітроген(III) оксид охолодженням суміші NO_2 з NO . Це кислотний оксид, який легко поглинається лугами, утворюючи нітрити:



Дією на нітрити розведеною сульфатною кислотою утворюють нітритну кислоту:



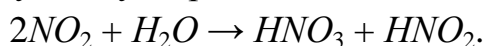
Нітроген(IV) оксид NO_2 – бурий газ із специфічним запахом, подразнює дихальні шляхи, дуже отруйний. Завдяки бурому забарвленню NO_2 дістав назву «лисячий хвіст». NO легко окиснюється киснем з утворенням NO_2 :



У невеликих кількостях у лабораторіях добувають NO_2 взаємодією міді з концентрованою нітратною кислотою $Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$.

Нітроген(IV) оксид – сильний окисник, більшість речовин (вугілля, сірка, фосфор) згоряють в ньому: $2NO_2 + 2C \rightarrow 2CO_2 + N_2$, $2NO_2 + 2S \rightarrow 2SO_2 + N_2$.

При розчиненні NO_2 у воді утворюються дві кислоти – нітратна і нітритна:

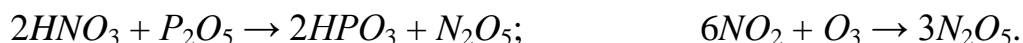


При розчиненні NO_2 в лугах утворюється суміш нітрату і нітриту:



Нітроген(V) оксид N_2O_5 – біла кристалічна речовина, термічно нестійка, легко розкладається на Нітроген(IV) оксид і кисень: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$.

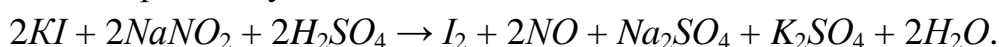
Одержують нітроген(V) оксид дегідратацією нітратної кислоти за допомогою P_2O_5 або окисненням NO_2 озоном:



N_2O_5 – найсильніший окисник серед оксидів Нітрогену. При розчиненні у воді утворює нітратну кислоту: $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$.

Нітритна кислота HNO_2

Відома лише у водному розчині. У зв'язку з тим, що атом Нітрогену в нітрит-іоні знаходиться у проміжному ступені окиснення +3, нітрити можуть бути як окисниками, так і відновниками. У реакціях з відновниками, такими як I^- , S^{2-} , Fe^{2+} , нітрити в кислому середовищі виявляють окисні властивості, відновлюючись при цьому до NO :



У кислому середовищі при дії аніонів-окисників, таких як ClO_3^- , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ і деяких інших, нітрити окиснюються до нітратів:



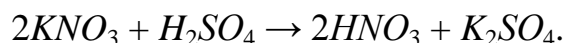
Нітратна кислота HNO_3

Це безбарвна рідина, $t_{кип} = 84 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{пл} = -41,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Димна 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: $4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$.

Нітратну кислоту з масовою часткою HNO_3 65 % називають концентрованою. У промисловості нітратну кислоту одержують окисненням аміаку до нітроген(II) оксиду у присутності каталізатора, потім нітроген(II) оксиду – до нітроген(IV) оксиду, який потім розчиняють у гарячій воді у присутності кисню повітря: $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$,

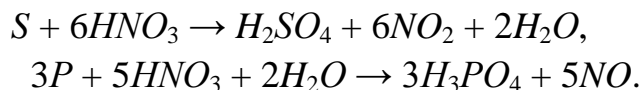


У лабораторії нітратну кислоту з масовою часткою 98 % одержують кип'ятінням калію або натрію нітратів з концентрованою сульфатною кислотою:



Нітратна кислота одна з найсильніших кислот. У розведених водних розчинах вона повністю дисоційована: $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$.

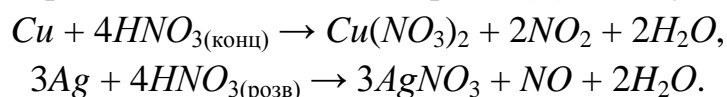
Нітратна кислота є сильним окисником. Вона окиснює більшість металів і неметалів. Неметали при дії нітратної кислоти окиснюються в кисневмісні кислоти з вищим ступенем окиснення кислотоутворюючого неметалу, наприклад:



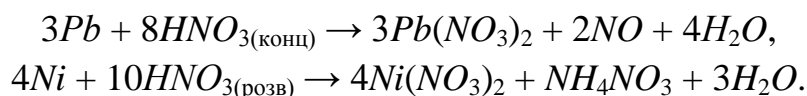
Продукти відновлення нітратної кислоти залежать від фізико-хімічної природи металу, від концентрації кислоти та температури. Відомо, що чим вище концентрація HNO_3 , тим менше відновлюється Нітроген. Слід зазначити, що у процесі відновлення нітратної кислоти утворюється суміш сполук, в яких Нітроген 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.

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).

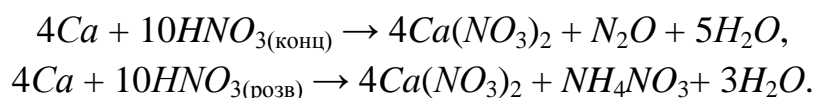
Метали, які розташовані в ряді напруг від H до Au , розчиняються в концентрованій нітратній кислоті з виділенням NO_2 . З розведеною нітратною кислотою процес перебігає з виділенням нітроген(II) оксиду:



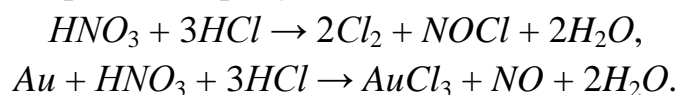
Метали середньої активності (від Fe до H) відновлюють концентровану нітратну кислоту до NO , а дуже розведену – до NH_4NO_3 :



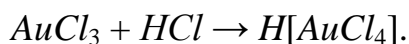
Активні метали, розташовані в ряді напруг значно лівіше Гідрогену (від Zn до Li), концентровану нітратну кислоту відновлюють до Нітроген(I) оксиду, а дуже розведену – до NH_4^+ :



Більш сильну окиснювальну дію виявляє суміш концентрованих нітратної та хлоридної кислот (1:3) – «царська горілка». Вона розчиняє «царя металів» – золото та інші метали. Її значна окиснювальна дія обумовлена утворенням атомарного хлору і нітрозил хлориду, які також є сильними окисниками:



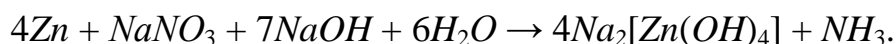
У надлишку HCl золото утворює гідроген тетрахлороаурат(III):



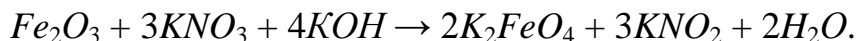
При попаданні нітратної кислоти на шкіру утворюються опіки у вигляді жовтих плям – продуктів нітрування речовин білкової природи.

Солі нітратної кислоти

Нітрати одержують дією HNO_3 на метали, оксиди, гідроксиди, карбонати. Усі нітрати добре розчинні у воді, їх розчини мають незначні окисні властивості. Лише в лужному середовищі нітрати окиснюють Zn і Li :

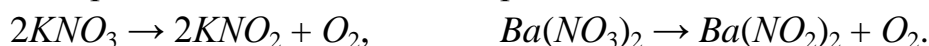


Сильними окисниками нітрати стають у розплавах, наприклад:



Окисні властивості калій нітрату лежать в основі виготовлення і горіння чорного пороху: $2KNO_3 + 3C + S \rightarrow N_2 + 3CO_2 + K_2S$.

Нітрати досить стійкі при звичайних температурах, але під час нагрівання розкладаються з виділенням кисню. При розкладанні нітратів металів, які розташовані в ряді стандартних електродних потенціалів ліворуч 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 метал:



Натрій, калій, амоній і кальцій нітрати, які використовують як азотні добрива, називають селітрами.

Фосфор

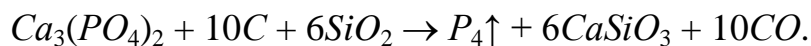
Фосфор є електронним аналогом Нітрогену. Однак хімічні властивості Фосфору значно відрізняються від властивостей Нітрогену. Зростання атомного радіуса Фосфору приводить до зменшення енергії іонізації, стабілізації позитивних ступенів окиснення, у тому числі +5. Унаслідок наявності у фосфорі вакантних $3d$ -орбіталей з'являється можливість переходу $3s$ -електрона на $3d$ -підрівень у збудженому стані атома. При цьому 5 неспарених електронів утворюють 5 ковалентних зв'язків за обмінним механізмом.

Вміст Фосфору в організмі людини складає 0,95 %. Скелет людини містить близько двох кілограмів $Ca_3(PO_4)_3$, багато Фосфору знаходиться в мозку людини. Тварини та люди одержують Фосфор за рахунок рослинної їжі. Додаткова потреба організму складає 1,3 г Фосфору. Він поповнюється вживанням таких продуктів, як боби, квасоля, рис, мука, вівсяні пластівці. За недостатньої кількості в організмі Фосфору і вітаміну D, 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.

Природні сполуки та одержання фосфору

Вміст Фосфору в земній корі становить 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 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ ($X - F, Cl, OH$).

Фосфор одержують в електропічі із суміші подрібненого фосфориту з піском та вугіллям нагріванням електричною дугою:



Пару фосфору конденсують під водою – утворюється білий фосфор.

Фізичні та хімічні властивості фосфору

Фосфор утворює декілька алотропних модифікацій, найважливіші з них білий, червоний і чорний фосфор (рис. 14.3). Білий фосфор – м'яка, безбарвна, воскоподібна, легкоплавка ($t_{пл} = 44,1 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{кип} = 275 \text{ }^\circ\text{C}$) і летка речовина. Він розчиняється в CS_2 і деяких органічних розчинниках, але малорозчинний у воді, тому зберігають його під шаром води. Пара фосфору має формулу P_4 .

У компактному стані білий фосфор має молекулярну кристалічну ґратку, яка складається з тетраедричних молекул P_4 . У цій молекулі зв'язки $P-P$ досить легко руйнуються, що обумовлює досить високу реакційну здатність білого фосфору. На повітрі за незначного нагрівання він спалахує. Горіння супроводжується розбризкуванням. Бризки фосфору утворюють опіки шкіри, які довго не гояться. Повільне окиснення фосфору на повітрі супроводжується хемілюмінесценцією (світінням). У перекладі з грецької мови слово фосфор означає «світлоносець».



Білий фосфор



Червоний фосфор



Чорний фосфор

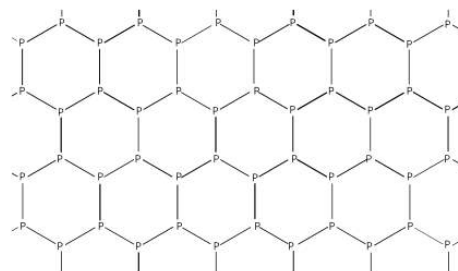
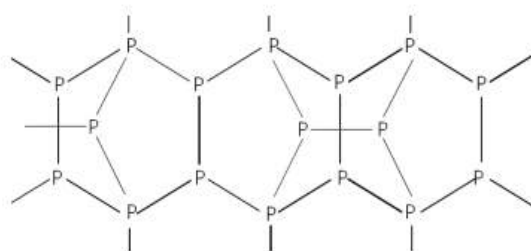
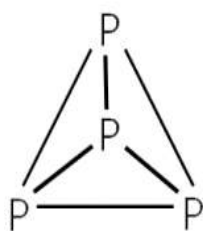
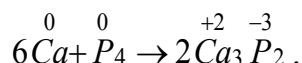
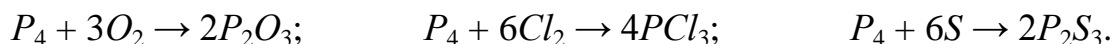


Рис. 14.3. Алотропні модифікації Фосфору

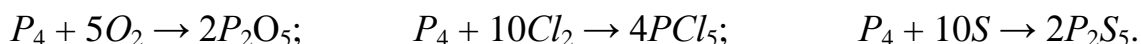
При взаємодії з металами фосфор виявляє окисні властивості:



У реакціях з активними неметалами – киснем, галогенами, сіркою – фосфор виступає як відновник. За умов недостатньої кількості окисника утворюються оксиди, хлориди і сульфід фосфору в нижчому ступені окиснення:



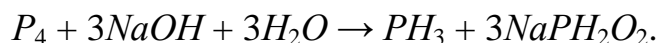
У надлишку кисню, хлору та сірки утворюються сполуки Фосфору у вищому ступені окиснення:



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:



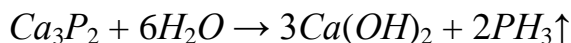
натрій гіпофосфіт

Під час тривалого нагрівання до 300 °С без доступу повітря білий фосфор перетворюється у червоний. Червоний фосфор – це полімерна речовина (рис. 14.3), що обумовлює його хімічну інертність. Наприклад, температура його згоряння на повітрі (300 °С) 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.

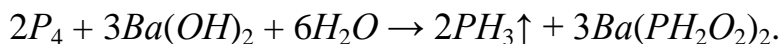
Чорний фосфор одержують нагріванням білого фосфору при температурі 220 °С і тиску 1200 МПа. За зовнішнім виглядом він нагадує графіт (рис. 14.3). У хімічному відношенні чорний фосфор найменш реакційноздатний, спалахує лише при нагріванні до 400 °С.

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:



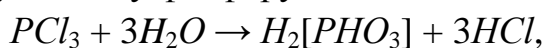
або нагріванням білого фосфору в розчині лугу:



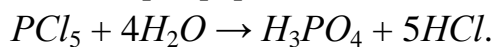
Фосфін – газ із неприємним запахом тухлої риби. Його повільне окиснення супроводжується хемілюмінесценцією як і білого фосфору. Фосфін малорозчинний у воді і, на відміну від аміаку, не взаємодіє з нею, що пояснюється відсутністю міжмолекулярних водневих зв'язків.

Фосфор(III) хлорид за звичайних умов є легкорухливою рідиною з $t_{\text{кип}} = 74,8$ °С. Фосфор(V) хлорид PCl_5 – тверда речовина, яка легко сублимується.

Галогеніди фосфору гідролізуються водою, утворюючи галогеноводневу та відповідну кисневмісну кислоту фосфору:



фосфориста кислота



ортофосфатна кислота

За часткового гідролізу PCl_5 утворюється фосфор(V) оксид-трихлорид (хлороксид фосфору): $PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$.

Оксигеновмісні сполуки Фосфору

Фосфор утворює оксиди та ряд оксигеновмісних кислот:

P_2O_3 – фосфору(III) оксид;

P_2O_5 – фосфор(V) оксид;

HPO_3 – метафосфатна кислота;

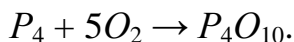
$H_4P_2O_7$ – дифосфатна кислота;

H_3PO_4 – ортофосфатна кислота;

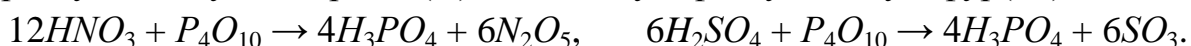
$H_2[PHO_3]$ – фосфориста кислота;

$H[PH_2O_2]$ – фосфорнуватиста кислота.

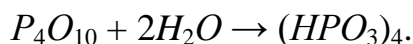
Фосфор(V) оксид зберігає свою тривіальну назву, але дійсна молекулярна формула цієї речовини P_4O_{10} . Його одержують спалюванням фосфору в надлишку кисню:



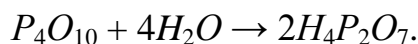
P_4O_{10} – біла кристалічна дуже гігроскопічна речовина. Це одна з найактивніших водовіднімаючих речовин. Так, вона перетворює концентровану нітратну кислоту на нітроген(V) оксид, а сульфатну – на сульфур(VI) оксид:



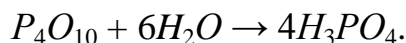
З водою фосфор(V) оксид утворює суміш фосфатних кислот, склад яких визначається співвідношенням оксиду і води та іншими умовами. При розчиненні P_4O_{10} у холодній воді одержують тетраметафосфатну кислоту:



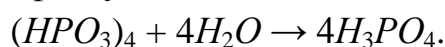
За інших умов можна одержати дифосфатну (пірофосфатну) кислоту:



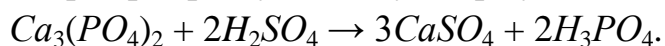
Кип'ятінням P_4O_{10} з надлишком води одержують ортофосфатну кислоту:



При кип'ятінні розведеного водного розчину тетраметафосфатної кислоти вона перетворюється на ортофосфатну:



У промисловості ортофосфатну кислоту одержують із кальцій фосфату:

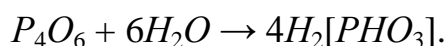


У зневодненому стані H_3PO_4 – безбарвні, дуже гігроскопічні кристали з $t_{пл} = 42 \text{ }^\circ\text{C}$. У твердій речовині та в концентрованих розчинах діють

міжмолекулярні водневі зв'язки. Саме тому кислота, яка поступає у продаж з масовою часткою 90 %, є безбарвною сиропоподібною рідиною. У водному розчині H_3PO_4 – триосновна кислота середньої сили.

H_3PO_4 утворює три типи солей: фосфати Na_3PO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$; гідрогенфосфати Na_2HPO_4 , $CaHPO_4$ та дигідрогенфосфати NaH_2PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$. Серед середніх солей розчинні у воді лише фосфати лужних металів та амонію, серед кислих – ще й гідроген- та дигідрогенфосфати лужноземельних металів. Розчинні солі фосфатої кислоти використовують як добриво у сільському господарстві.

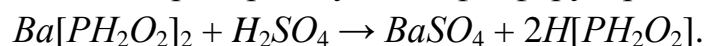
Фосфор(III) оксид утворюється при взаємодії фосфору з нестачею кисню. Існує у вигляді декількох алотропних модифікацій. Основна модифікація має молекулярну кристалічну ґратку, у вузлах якої знаходяться димерні молекули P_4O_6 . У хімічних реакціях фосфор(III) оксид виявляє кислотну природу. Розчинюючись у воді, утворює фосфітну кислоту – безбарвну, добре розчинну у воді кристали з $t_{пл} = 74$ °С:



У молекулі $H_2[PHO_3]$ один атом Гідрогену зв'язаний із Фосфором безпосередньо і нездатний до заміщення, тому фосфітна кислота – двоосновна кислота середньої сили. $H_2[PHO_3]$ утворює солі – фосфіти.

Сполуки фосфору(III) – сильні відновники. Вони відновлюють малоактивні метали із розчинів їх солей: $H_2[PHO_3] + HgCl_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + Hg + 2HCl$.

Також відомі оксигеновмісні сполуки, в яких фосфор має найнижчий позитивний ступінь окиснення +1, наприклад гіпофосфітна кислота $H[PH_2O_2]$, 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. Вона є сильною одноосновною кислотою. Гіпофосфітна кислота та її солі – гіпофосфіти є сильними відновниками.

Оксиген

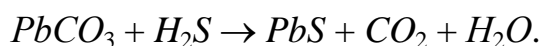
Елементи VIA групи – це Оксиген *O*, Сульфур *S*, Селен *Se*, Телур *Te* та радіоактивний метат Полоній *Po*. Усі вони, крім Полонію, об'єднані загальною назвою халькогени, що означає «рудонароджуючі». Атом Оксигену, на відміну від інших елементів підгрупи, не має *d*-підрівня, тому не може розпаровувати електрони у збудженому стані. Як наслідок цього – максимальна валентність кисню дорівнює 2. Лише за рахунок неподіленої пари електронів на *p*-підрівні він може утворювати додатковий третій зв'язок за донорно-акцепторним механізмом, виявляючи валентність, що дорівнює 3.

Перший типовий елемент VI групи – Оксиген – найбільш поширений. Маса кисню складає 23,1 % від загальної маси повітря (20,9 % за об'ємом). Однак вміст Оксигену в атмосфері складає всього 0,03 % від маси його в земній корі. Незважаючи на це, Оксиген в атмосфері відіграє дуже важливу роль: без нього неможливе життя на Землі.

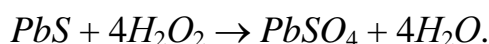
Оксиген – обов'язкова складова частина тваринних та рослинних організмів. Так, масова частка Оксигену в організмі людини складає більше 63 %. Організм дорослої людини у стані спокою споживає 265 см^3 кисню за хвилину. Кисень має виключно важливе біологічне значення: за його участю перебігають життєво важливі процеси в організмі, у тому числі дихання.

Кисень використовують для інтенсифікації технологічних процесів у металургії та в хімічній промисловості (доменний процес, виробництво нітратної та сульфатної кислот). Рідкий кисень використовують як окиснювач ракетного палива. Кисень використовують у медицині при лікуванні захворювань, які супроводжуються кисневою недостатністю (гіпоксія), при захворюванні дихальних шляхів (набряк легень, пневмонія), при отруєнні гідроген сульфідом, чадним газом, синильною кислотою.

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 сульфідної кислоти, яка завжди є в повітрі промислових міст, плюмбум карбонат перетворюється на чорний сульфід:



Після обробки картин гідроген пероксидом білі кольори відновлюються внаслідок окиснення сульфід-іона до сульфат-іона:



Розчин гідроген пероксиду з масовою часткою 3 % використовують при запальних захворюваннях слизових оболонок (стоматит, ангіна), як кровозупиняючий та знезаражуючий засіб при кровотечах. Під дією ферменту каталази, який міститься в крові, гідроген пероксид розкладається:



Бульбашки кисню, що виділяються при цьому, вбивають хвороботворні бактерії та виносять на поверхню рани забруднення.

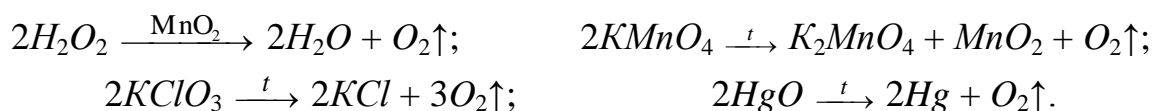
За величиною електронегативності Оксиген займає друге місце після Фтору, завдяки чому утворює сполуки майже з усіма елементами періодичної системи.

Оксиген у природі. Одержання кисню

Оксиген зустрічається як у вільному стані, так і у вигляді різноманітних сполук, він становить 89 % від маси води та входить до складу більш ніж 1400 мінералів. Найважливіші з них – карбонати та силікати Кальцію, Заліза,

Алюмінію, а також оксиди Заліза, Алюмінію, Олова та Марганцю. 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 KOH з масовою часткою 30 %). У лабораторії кисень одержують за рахунок термічного або каталітичного розкладання сполук, багатих на кисень:



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 $-182,9^\circ C$. Рідкий кисень має блакитний колір, а твердий утворює кристали синього кольору (рис. 14.4). В усіх агрегатних станах кисень парамагнітний. Кисень мало 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.



а



б

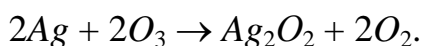
Рис. 14.4. Рідкий (а) та твердий (б) кисень

Оксиген виявляє широкий діапазон ступенів окиснення у 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), внадпероксидах $-1/2$ (KO_2), а в озонідах $-1/3$ (KO_3). Крім негативних, Оксиген утворює сполуки з Фтором із позитивними ступенями окиснення: $+1$ (O_2F_2), $+2$ (OF_2), $+4$ (OF_4).

У природі озон утворюється з кисню повітря під час грози $3O_2 \rightarrow 2O_3$, а також у розрядженій 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.

За повільного окиснення смоли хвойних дерев також утворюється озон. Тому у хвойних лісах відчувається такий самий запах, як у повітрі під час грози, коли теж утворюється деяка кількість озону.

Озон – важкий газ синього кольору (температура плавлення -193°C , температура кипіння -110°C), з різким запахом, отруйний. O_3 – один з дуже сильних окисників, 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, у результаті якої виділяється молекулярний йод. При дії озону на вологий йодкрохмальний папір той набуває синього кольору: $2KI + O_3 + H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$.

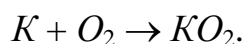
Озон використовують для знезараження питної води. На відміну від обробленої хлором води, яка містить шкідливі неорганічні та органічні сполуки, озонована вода абсолютно нешкідлива.

За хімічною активністю кисень поступається лише галогенам. Він утворює сполуки з усіма елементами, за винятком інертних газів *He, Ne, Ar*. За звичайних умов кисень не є сильним окисником. Лише при підвищеній температурі зв'язок у молекулі O_2 руйнується, і тоді кисень починає реагувати з усіма простими речовинами, за винятком галогенів, інертних газів та благородних металів *Ag, Au, Pt, Rh*.

Оксиди, пероксиди, надпероксиди, озоніди

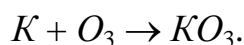
Залежно від умов перебігу реакції кисень утворює чотири типи сполук: оксиди, до складу яких кисень входить у ступені окиснення -2 ; пероксиди, які містять пероксидну групу $-O-O-$; надпероксиди, у структурі яких міститься надпероксид-іон O_2^- , та озоніди, що містять озонід-іон O_3^- .

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:



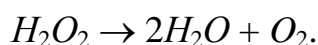
Надперокси́ди дуже сильні окисники, активно окиснюють воду з виділенням кисню: $4KO_2 + 2H_2O \rightarrow 4KOH + 3O_2\uparrow$.

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.

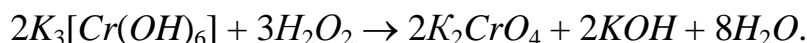
Приєднуючи два електрони, молекула кисню перетворюється на пероксид-іон O_2^{2-} , в якому атоми Оксигену зв'язані одним двоелектронним зв'язком. Похідні O_2^{2-} називають пероксидами. Найбільше значення з пероксидів має гідроген пероксид H_2O_2 . Між молекулами H_2O_2 існує міцний міжмолекулярний водневий зв'язок, тому гідроген пероксид за нормальних умов – сироподібна в'язка рідина ($\rho = 1,44 \text{ г/см}^3$), з високою температурою кипіння $150,2 \text{ }^\circ\text{C}$. З водою змішується в 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:



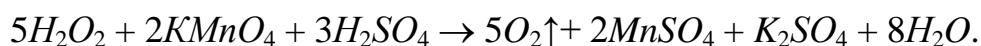
Реакцію розкладу каталізують MnO_2 та катіони важких металів (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}).

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 гексагідроксокомплекс руйнується і випадає осад $Al(OH)_3$. У разі використання замість H_2O_2 більш сильної кислоти, осад $Al(OH)_3$ 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: $2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$;



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 .

Сульфур

Більше половини добутої сірки застосовують у виробництві сірчаної кислоти. Сірку та сульфур(IV) оксид 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. Сульфур(IV) оксид та сульфіти використовують у текстильній, паперовій та цукровій промисловостях як відбілювачі.

Сульфатна кислота – один із найважливіших продуктів хімічної промисловості. Її застосовують для одержання фосфатної кислоти та фосфорних добрив, барвників, вибухових речовин та лікарських препаратів.

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, до складу гормону інсулін та вітаміну В.

В елементному стані Сульфур не токсичний, але деякі його сполуки дуже токсичні. Наприклад, вдихання сірководню, концентрація якого в повітрі становить $5 \cdot 10^{-4}\%$, призводить до непритомності й навіть до смерті. Цей газ токсичніший за гідроген ціанід. H_2S – дуже підступний: через декілька хвилин після його вдихання настає притуплення нюху, людина перестає відчувати неприємний запах сірководню і продовжує отруюватися.

Сірка у складі мазей використовується для лікування таких захворювань шкіри, як себорея, псоріаз та ін., сірка високої чистоти застосовується як протиглистний засіб. Натрій тіосульфат у вигляді 30%-вого розчину використовують для внутрішньовенних ін'єкцій при тяжких алергічних захворюваннях, отруєннях хлором, сполуками миш'яку, ртуті, свинцю, синильною кислотою та ціанідами.

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; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – мірабіліт).

З підземних родовищ самородну сірку вилучають гарячою водою. При підвищеному тиску перегріту воду закачують у сірконосний шар, і розплавлена сірка ($t_{пл} = 119,8 \text{ }^\circ\text{C}$) під тиском гарячого повітря піднімається на поверхню. У країнах, які не мають самородної сірки, її одержують із H_2S і SO_2 . Сірку високого ступеня чистоти одержують із сірковуглецю CS_2 .

Фізичні та хімічні властивості

Чиста сірка – крихка кристалічна речовина жовтого кольору, добре розчинна в бензолі та сірковуглеці, погано розчинна у воді. Сірка утворює кілька алотропних модифікацій: ромбічна, моноклінна та пластична (рис. 14.5). При кімнатній температурі стійка ромбічна сірка. Поступове нагрівання до $94,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ перетворює її на моноклінну. Кристали ромбічної та моноклінної сірки відрізняються взаємною орієнтацією в просторі кільцевих молекул S_8 . Одже, у випадку з сіркою було б вірніше говорити не про алотропію, а про поліморфізм. В інтервалі температур від $+94,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плавлення $+119,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ стійка моноклінна сірка. Подальше нагрівання перетворює сірку на жовту легкорухливу рідину. При $t > 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ кільцеві молекули S_8 починають розмикатись, і виникають відкриті ланцюги з вільними зв'язками на кінцях – так звані довголанцюгові радикали. За подальшого нагрівання ці радикали взаємодіють між собою, утворюючи подовжені ланцюги. При цьому рідина стає більш темнішою та більш в'язкою. Під час нагрівання до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в'язкість знову зменшується, оскільки гомогенна структура молекул руйнується. Нагріту до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ рідину можна повільно охолодити, при цьому знову утворюється моноклінна модифікація, яка повільно перетворюється на ромбічну. Якщо розплавлену сірку вилити в холодну воду, то утворюється чорна липка та тягуча маса – пластична сірка. Через деякий час шматки гомоланцюгів знову перетворюються на восьмиатомні молекули. Пластична сірка світлішає і перетворюється на ромбічну.

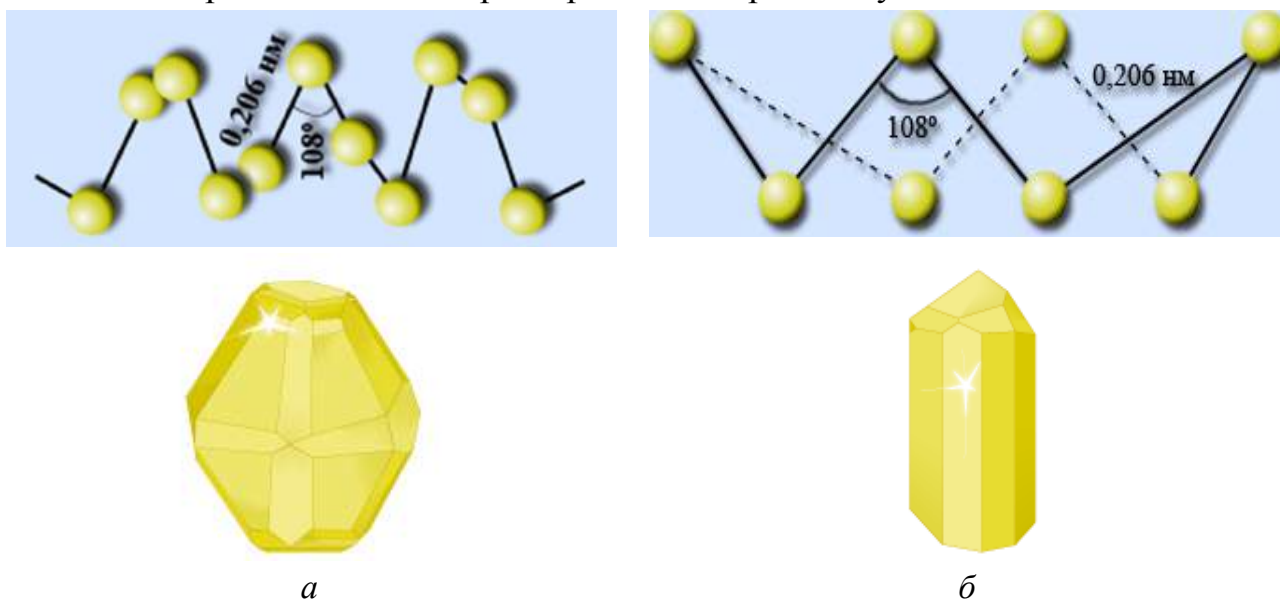
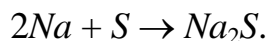


Рис. 14.5. Алотропні модифікації сірки: а – ромбічна; б – моноклінна

Конфігурація зовнішнього електронного рівня атома Сульфуру в незбудженому стані $3s^2 3p^4$. Приєднуючи два електрони, сірка утворює сполуки зі ступенем окиснення -2 (H_2S , Na_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 , SF_4 , $SOCl_2$); +6 (SO_3 , H_2SO_4 , SF_6 , SO_2Cl_2).

У проміжному ступені окиснення Сульфур виявляє окисно-відновну подвійність, тому сірка інтенсивно окиснює метали та водень, утворюючи сульфід:



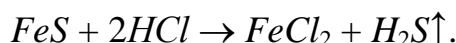
З сильними окисниками сірка є відновником, наприклад:



Сульфід

Гідроген сульфід H_2S (сірководень) утворюється при взаємодії сірки з воднем при високій температурі: $H_2 + S \rightarrow H_2S$.

Ця реакція оборотна, тому незручна для практичного використання. У лабораторії для одержання гідроген сульфід застосовують реакцію ферум(II) сульфід з хлоридною кислотою:



Гідроген сульфід – це безбарвний газ, трохи важчий за повітря, з неприємним запахом тухлих яєць. Він дуже токсичний. У зв'язку з тим, що величина відносної електронегативності Сульфуру в 1,4 раза менша, ніж Оксигену, між молекулами H_2S виникають слабкі міжмолекулярні водневі зв'язки, тому гідроген сульфід легко скраплюється в безбарвну рідину.

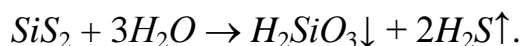
У воді H_2S добре розчинний: при 20 °С в одному об'ємі води розчиняється 2,58 об'ємів H_2S , при цьому утворюється ~0,1 М розчин, який називають сірководневою водою. Гідроген сульфід у розчині поводить як слабка двоосновна кислота:



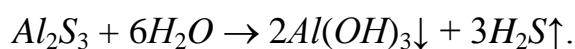
Оскільки друга константа дисоціації сульфідної кислоти мала, в розчинах іонних сульфідів присутні в основному HS^- -іони; S^{2-} -іони існують лише в дуже лужних розчинах (8M NaOH).

Водний розчин сульфідної кислоти утворює два ряди солей: середні – сульфідати та кислі – гідрогенсульфідати. У воді розчинні лише сульфідати лужних та лужноземельних металів і амонію.

У розчині сульфідати гідролізують як солі, утворені сильною основою та слабкою двоосновною кислотою з утворенням лужного середовища. Сульфідати неметалічних елементів гідролізують незворотно, утворюючи відповідні кислоти:



Деякі сульфідати (Al_2S_3 , Cr_2S_3 , Fe_2S_3) також гідролізують незворотно з утворенням слабкої нерозчинної у воді основи та слабкої, нестійкої у водному розчині, кислоти:

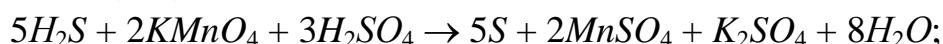


Такі сульфіді можна одержати лише «сухим» шляхом при сплавленні металічних ошуків із сіркою, утворення їх у водному розчині неможливе.

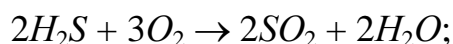
Більшість сульфідів металів – малорозчинні сполуки. Низьку розчинність та характерне індивідуальне забарвлення, а також різну розчинність у кислотах використовують у хімічному аналізі.

Сульфіді, як похідні найнижчого ступеня окиснення сірки, виявляють лише відновні властивості. Продуктами їх окиснення, залежно від умов, можуть бути S , SO_2 , H_2SO_4 . Для визначення продуктів окиснення сульфідів слід пам'ятати такі *закономірності*:

1) дією на H_2S водних розчинів більшості окисників ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $H_2SO_{4(конц.)}$, $HNO_{3(конц.)}$) він окиснюється до вільної сірки:



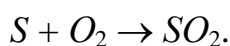
2) при спалюванні гідроген сульфід у надлишку кисню утворюється SO_2 :



3) дуже сильні окисники (Cl_2 , Br_2 , PbO_2 , $NaClO$, $HNO_{3(розв.)}$) окиснюють гідроген сульфід до сульфатної кислоти: $H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HCl$.

Оксигеновісні сполуки сульфур(IV)

Сульфур(IV) оксид SO_2 утворюється при спалюванні сірки в повітрі:



У лабораторії SO_2 одержують дією концентрованої сульфатної кислоти на мідь:



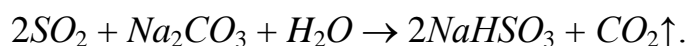
або дією хлоридної кислоти на сульфіти:



У процесі промислового виробництва сірчаної кислоти SO_2 одержують випалюванням піриту: $4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$.

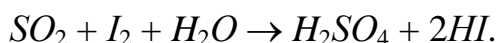
SO_2 – безбарвний газ у 2,2 рази важчий за повітря зі запахом палених кісток, легко скраплюється.

Сульфур(IV) оксид добре розчиняється у воді: при $0^\circ C$ 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. Солі сульфитної кислоти – сульфіти та гідросульфіти – одержують взаємодією SO_2 з розчинами лугів або розчинними карбонатами:

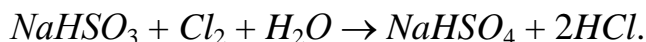


Оскільки Сульфур в SO_2 та сульфітах знаходиться у проміжному ступені окиснення (+4), то ці сполуки виявляють окисно-відновну подвійність з більш

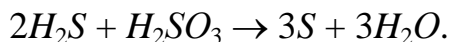
вираженими відновними властивостями. Якщо пропускати SO_2 через йодну воду, то вона миттєво знебарвлюється внаслідок відновлення I_2 до I^- :



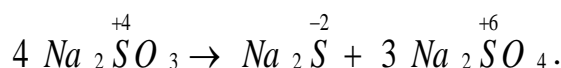
Натрій гідросульфід під назвою «антихлор» використовують для видалення залишків хлору після використання його як відбілювача:



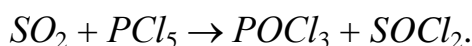
Із сильними відновниками сульфитна кислота є окисником і відновлюється до елементної сірки:



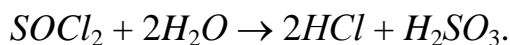
Під час нагрівання сульфіти диспропорціонують:



Сполука Сульфуру(IV) – тіонілхлорид $SOCl_2$ безбарвна рідина з різким запахом, подразнює слизові оболонки очей та носоглотки. Одержують її за реакцією

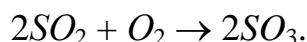


Він активно реагує з водою, утворюючи суміш хлоридної та сульфитної кислот,



Оксигеновісні сполуки сульфуру(VI)

При підвищеній температурі в присутності каталізатора V_2O_5 Сульфур(IV) оксид окиснюється киснем до Сульфур(VI) оксиду:



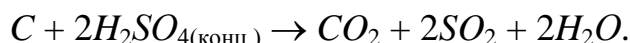
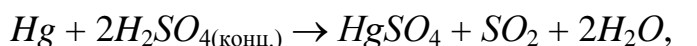
Сульфур(VI) оксид у вигляді молекули перебуває лише в газуватому стані. Твердий Сульфур(VI) оксид – це білі шовковисті кристали. Сульфур(VI) оксид активно реагує з водою, утворюючи сульфатну кислоту. $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$.

Промисловий спосіб одержання H_2SO_4 ґрунтується на поглинанні SO_3 концентрованою сірчаною кислотою (а не водою), при цьому утворюється суміш полісірчаних кислот, яку називають олеум. Склад олеуму можна представити формулою $H_2SO_4 \cdot nSO_3$ ($n = 1-6$). Олеум (від лат. *oleum vitrioli* – купоросна 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 ($SO_3 \cdot H_2O$).

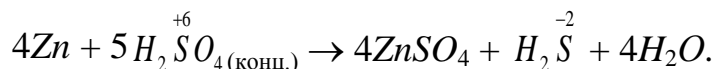
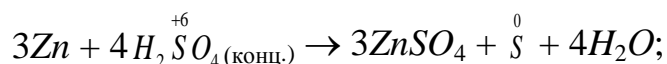
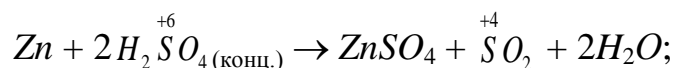
Концентрована сульфатна кислота – в'язка, важка, нелетка рідина ($\rho = 1,86 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} = 10^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 340^\circ\text{C}$). Для приготування розчину H_2SO_4 її треба **обережно лити тонким струменем у воду** (не навпаки!) за інтенсивного перемішування розчину, який розігрівається і закипає, тому розведення необхідно здійснювати лише в термостійкому посуді і одночасно охолоджувати колбу з розчином.

H_2SO_4 – сильна двохосновна кислота, для якої характерні дегідратууючі 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, унаслідок чого вони обвуглюються. Наприклад, цукор під дією концентрованої H_2SO_4 чорніє.

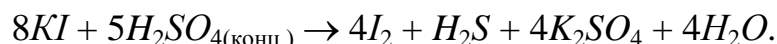
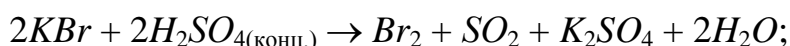
Концентрована сульфатна кислота – сильний окисник. За нормальних умов вона не взаємодіє з платиновими металами та золотом, а також із залізом, алюмінієм, хромом та деякими іншими металами (пасивує їх). Концентрована кислота окиснює метали, що стоять правіше водню в електрохімічному ряді напруг (мідь, срібло, ртуть), а також багато неметалів, відновлюючись при цьому до SO_2 :



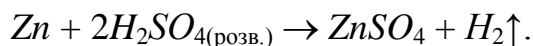
Взаємодією з активними металами Сульфур (+6) відновлюється до SO_2 , S або H_2S . Наприклад, залежно від кількісних співвідношень, H_2SO_4 відновлюється цинком до різноманітних продуктів:



З галогенід-іонами концентрована H_2SO_4 реагує по-різному. Хлорид-іон нею не окиснюється, а бромід- та йодид-іони окиснюються до вільних Br_2 та I_2 , при цьому H_2SO_4 відновлюється відповідно до SO_2 та H_2S :



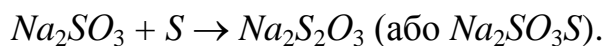
Розведена сульфатна кислота виявляє характерні властивості сильних кислот. Вона реагує з основними та амфотерними оксидами, гідроксидами, основами, деякими солями, розчиняє метали, розміщені в електрохімічному ряді напруг лівіше водню, утворюючи сульфати металів та водень:



Сульфатна кислота утворює два ряди солей: сульфати та гідросульфати, більшість з яких добре розчинні у воді. Малорозчинні барій, стронцій, кальцій та плумбум сульфати.

Тіосульфатна кислота. Тіосульфати

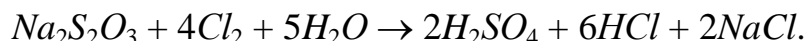
Під час кип'ятіння розчину Na_2SO_3 з подрібненою сіркою утворюється натрій тіосульфат:



$H_2S_2O_3$ сильна нестійка за звичайних умов кислота. При спробі одержати її витісненням із солей вона розкладається:



Натрій тіосульфат – сильний відновник. Надлишок сильних окисників (хлор, бром, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) окиснює його до сульфат-іона:



Взаємодіючи з окисниками середньої сили, Na_2SO_3 окиснюється лише до елементної сірки: $Na_2S_2O_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow S \downarrow + Na_2SO_4 + 2HBr$.

Слабкі окисники, такі як йод, Fe^{3+} та Cu^{2+} , окиснюють тіосульфат-іон до тетратіонат-іона: $2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$.

При цьому розчин йоду знебарвлюється. Ця реакція лежить в основі одного з методів кількісного аналізу – йодометрії.

Запитання для самоконтролю

1. Розкажіть про поширення Карбону у природі, алотропні модифікації Карбону, та про їх фізичні властивості.

2. Які оксигеновмісні сполуки Карбону Ви знаєте? Охарактеризуйте їх фізичні і хімічні властивості.

3. Нітроген, знаходження у природі і одержання азоту. Фізичні і хімічні властивості азоту. Біологічна роль і використання сполук Нітрогену.

4. Аміак, солі амонію, їх фізичні і хімічні властивості.

5. Які оксиди утворює Нітроген? Фізичні і хімічні властивості нітратної і нітритної кислот. Одержання і хімічні властивості нітратів.

6. Поясніть особливості будови атома Фосфору. Де він знаходиться у природі? Які існують способи його одержання? Яка біологічна роль Фосфору і його сполук? Модифікації фосфору. Хімічні властивості.

7. Кисневмісні сполуки Фосфору. Їх властивості.

8. Поширення Оксигену в природі, одержання кисню. Фізичні і хімічні властивості кисню та озону. Використання сполук Оксигену, біологічна роль.

9. Поширення Сульфуру в природі, одержання і властивості сірки, біологічна роль? Де використовуються сполуки Сульфуру?

10. Розкажіть про властивості оксигеновмісних сполук Сульфуру.

Рекомендована література

1. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ, «Пороги». С.201–209, 217–231, 242–270.

2. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонерганічна хімія: навчальний посібник. Дніпропетровськ: Пороги. С. 236–280.

3. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. (2000). Загальна та неорганічна хімія. Х.: Прапор, Видавництво НФАУ. С. 272–459.

4. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003).
Загальна та біонеорганічна хімія. Вінниця: Нова книга. С. 229–398.

5. Графен-інфо <https://www.graphene-info.com/>

6. Graphene gazing gives glimpse of foundations of universe
<https://www.manchester.ac.uk/discover/news/article/?id=3515>

Тестові завдання

1. Вкажіть суму коефіцієнтів лівої частини рівняння $CaO + C \rightarrow CaC_2 + CO$:

- а) 2; б) 4; в) 5; г) 6.

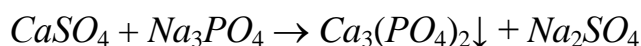
2. Які солі називають «селітрами»?

- а) силікати; б) нітрати; в) карбонати; г) фосфати.

3. Виберіть ряд, в якому містяться лише метали:

- а) N, Cu, Cl, Se, Ne; в) S, Sr, Cr, H, W;
б) Pt, P, F, Br, C; г) B, O, Ar, Se, Br.

4. Вкажіть суму коефіцієнтів лівої частини рівняння:



- а) 2; б) 4; в) 5; г) 6.

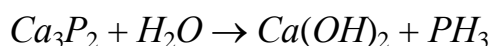
5. Які речовини утворюються внаслідок термічного розкладу сполуки $CaCO_3$?

- а) $O_2 + CaC$; в) $Ca + C + O_2$;
б) $Ca + CO_2$; г) $CaO + CO_2$.

6. Фулерен – це алотропна модифікація...

- а) Фосфору; б) Флуору; в) Карбону; г) Оксигену.

7. Вкажіть суму коефіцієнтів лівої частини рівняння:



- а) 2; б) 4; в) 6; г) 7.

8. Скільки алотропних модифікацій має оксисен?

- а) 2; б) 3; в) 4; г) 5.

9. У яку речовину перетворюється азот при взаємодії з калій перманганатом ($NH_3 + KMnO_4 \rightarrow$)?

- а) N_2 ; б) KNH_2 ; в) KNO_2 ; г) KNO_3 .

10. Зазначте формулу «газу, що веселить»:

- а) NO_2 ; б) NO ; в) N_2O ; г) N_2O_3 .

Лекція 15. ВЛАСТИВОСТІ *d* – МЕТАЛІВ

План лекції. Загальна характеристика *d*-елементів. Хімічні властивості металів-мікроелементів: Купруму, Мангану, Феруму, Нікелю, Цинку. Основні властивості їх сполук.

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–VIIIВ 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 електронів на передостанньому рівні призводить до зменшення атомних радіусів. Це явище, яке має назву *d*-стискання, переважає, тому, хоча *d*-елементи і мають металічні властивості, але 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 обумовлено лантаноїдним стиском і приводить до збільшення енергії іонізації *Au* та *Hg* у порівнянні з *Ag* та *Cd* і відповідно до зменшення їх металічних властивостей.

d-елементи I групи. Купрум

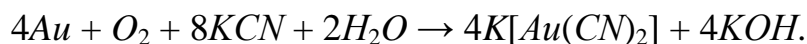
Атоми купруму містять на *d*-підрівні не 9, а 10 електронів; загальна валентна конфігурація $(n-1)d^{10}ns^1$. Подібно до елементів ІА групи Купрум, Аргентум та Аурум мають по одному електрону на *s*-підрівні зовнішнього шару, але вони мало схожі на лужні метали. Невелика хімічна активність цих елементів пояснюється ефектом проникнення зовнішнього *ns*-електрона під екран $(n-1)d^{10}$ -оболонки. Завдяки наявності одного *s*-електрона в 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.

Поширення в природі та одержання. 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 кисневмісних сполук (Cu_2O – куприт, $(CuOH)_2CO_3$ – малахіт). Крім аргентиту Ag_2S , срібло міститься в поліметалічних рудах. Золото також є в домішках поліметалічних руд, але в основному у природі воно знаходиться в самородному стані. З оксигеновмісних руд мідь безпосередньо відновлюють вугіллям (коксом), а сульфідні руди перш за все випалюють на повітрі. До утвореного при цьому рідкого шлаку, який містить Cu_2S , додають флюс та продувають повітрям. Унаслідок цього відбувається вигорання сірки та виділення металічної міді.

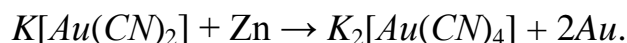
При одержанні міді гідрометалургійним способом руду спочатку обробляють сульфатною кислотою, потім виділяють мідь шляхом електролізу.

Срібло одержують при переробці поліметалічних (які містять Ag , Pb , Zn) сульфідних руд. Після їх випалювання срібло міститься в розплаві цинку. У розплаві срібло та цинк знаходяться над свинцем. Із суміші срібла та цинку останній відганяють при температурі більше $906\text{ }^\circ\text{C}$, 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 в розчині калій ціаніду в присутності кисню. Унаслідок цього утворюється комплексна сіль калій диціаноаурат(І):



З одержаного розчину золото відновлюють цинком:



Фізичні та хімічні властивості простих речовин. Мідь, срібло та золото – м'які блискучі метали (рис. 15.1). Мідь має червоний колір, срібло – сріблясто-білий, золото – жовтий. Усі ці метали дуже пластичні, їх можна прокатати у пластинки до товщини 10^{-4} мм. Срібло має найвищу серед металів теплопровідність та електропровідність. На цьому засновано його використання у приладобудуванні. Хімічна активність міді та її аналогів невелика, і в ряді $Cu - Ag - Au$ швидко зменшується.



мідь



срібло



золото

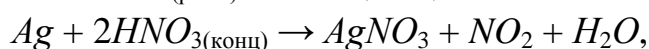
Рис. 15.1. Метали підгрупи купруму

З киснем реагує лише мідь. При нагріванні її до 400–500 °С у присутності кисню утворюється CuO : $2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$.

При нагріванні вище 1100 °С CuO розкладається на Cu_2O та O_2 . Благородні метали Ag та Au не окиснюються киснем навіть при нагріванні.

Хоча мідь малоактивна, але у вологому повітрі вона поступово вкривається зеленою плівкою купрум(II) гідроксокарбонату $(CuOH)_2CO_3$. При нагріванні Cu та Ag реагують з сіркою, утворюючи Cu_2S та Ag_2S . При нагріванні з хлором утворюються вищі хлориди $CuCl_2$, $AgCl_2$, $AuCl_3$.

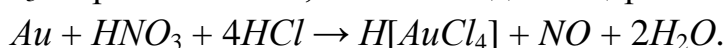
В електрохімічному ряді напруг Cu , Ag та Au розміщені після Гідрогену, тому не витісняють водень з розчинів кислот неокисників. Мідь та срібло легко розчиняються в нітратній кислоті:



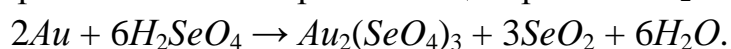
Продуктом відновлення концентрованої H_2SO_4 при реакції з міддю та сріблом є SO_2 , наприклад:



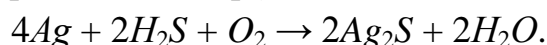
Золото в HNO_3 не розчиняється, але взаємодіє з «царською горілкою»:



Золото легко розчиняється в гарячій концентрованій H_2SeO_4 :



Аргентум має велику спорідненість до Сульфурі та, незважаючи на те, що в ряді напруг воно розміщене після Гідрогену, у присутності кисню повітря реагує з гідроген сульфідом з утворенням аргентум сульфідіду (одна із причин потемніння виробів із срібла на повітрі):

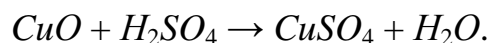
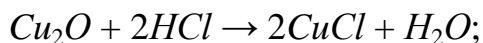


Сполуки Купруму. Купрум належить до життєво необхідних мікроелементів та відіграє важливу біологічну роль в усіх процесах, що відбуваються в організмі людини. Як правило, у жіночому організмі Купруму більше, ніж у чоловічому. У дитячому організмі Купруму міститься у три рази більше, ніж у дорослому, що визначається більшою інтенсивністю процесу метаболізму. Найбільший вміст міді зосереджений у жовчному міхурі та печінці.

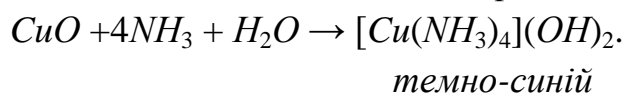
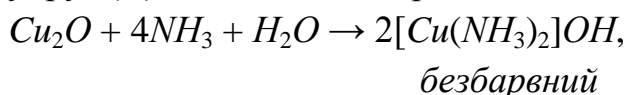
Купрум впливає на синтез гемоглобіну та утворення еритроцитів. Солі Купруму позитивно впливають на ріст та розвиток організму, приймаючи участь у білковому обміні, добова потреба (близько 2 мг) з надлишком перебивається, якщо у раціоні харчування людини є теляча печінка, хліб грубого помолу, насіння 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, хребтоутворення, розумовому та фізичному розвитку. Комплекси Купруму з багатьма лікарськими препаратами підвищують їх фармакологічну активність.

Із Оксигеном Купрум утворює два нерозчинних у воді оксиди: червоний Cu_2O та чорний CuO . Вони реагують з кислотами з утворенням солей $Cu(I)$ та $Cu(II)$:

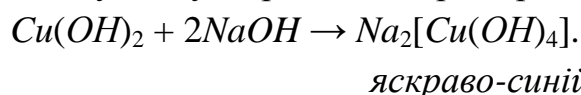


Купрум(I) та купрум(II) оксиди легко розчиняються у водному розчині NH_3 :

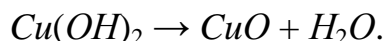


При дії лугів на розчини солей $Cu(II)$ утворюється купрум(II) гідроксид блакитного кольору: $CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$.

Купрум(II) гідроксид $Cu(OH)_2$ – слабка основа, яка невеликою мірою виявляє амфотерні властивості – вона розчиняється у розчинах кислот та в концентрованих розчинах лугів з утворенням тетрагідроксокупрат(II)-іонів:



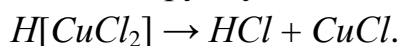
При нагріванні $Cu(OH)_2$ легко розкладається:



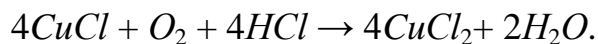
Для одержання білого малорозчинного у воді купрум(I) хлориду $CuCl$ нагрівають суміш $CuCl_2$, концентрованої HCl та порошкоподібної міді (як відновник):



При розведенні водою комплекс руйнується і $CuCl$ випадає в осад:



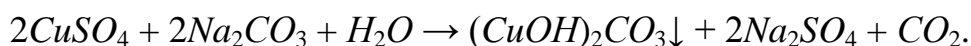
Купрум(I) хлорид малостійкий, виявляє відновні властивості, тому легко окиснюється киснем повітря до купрум(II) хлориду:



У водному розчині катіон купруму(II) утворює катіон гексааквакупруму(II) синьо-зеленого кольору $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Катіон купруму(II) утворює велику кількість солей. Часто застосовують кристалічну сіль синього кольору $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – купрум сульфат (мідний купорос). При нагріванні купрум сульфат втрачає кристалізаційну воду, при цьому його забарвлення змінюється з блакитного на безбарвний.

Гідроліз солей купруму(II) супроводжується утворенням малорозчинних у воді основних солей: $CuCl_2 + H_2O \rightarrow Cu(OH)Cl + HCl$.

Дією на розчини, які містять солі купруму(II), карбонатів лужних металів утворюється зеленувато-блакитний осад основного купрум карбонату:



При взаємодії розчину купрум(II) сульфату з гідратом аміаку (NH_4OH) утворюється блакитний осад купрум(II) гідроксосульфату:



Під дією надлишку аміаку утворюється катіон тетраамін-купрум(II) інтенсивного синього кольору:



Солі купрум(II) мають окиснювальні властивості. Так, при додаванні до розчину CuSO_4 калій йодиду виділяється йод та білий осад купрум(I) йодиду:



***d*-елементи II групи. Цинк**

Цинк Zn , Кадмій Cd і Меркурій Hg належать до ІІВ групи періодичної системи. Усі елементи підгрупи цинку є електронними аналогами та останніми *d*-елементами відповідних періодів. Електронна конфігурація їх валентних електронів $ns^2(n-1)d^{10}$. Елементи ІІВ групи мало схожі на лужноземельні метали. Це зумовлено наявністю в них на передостанньому рівні десяти *d*-електронів, які відсутні в елементів ІІА групи. У Zn , Cd і Hg радіуси атомів менші, а енергія іонізації вища, ніж у металів ІІА групи. У порівнянні з лужноземельними металами ці елементи мають значно меншу відновну активність, яка зменшується при переході від Цинку до Меркурю.

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 пов'язані між собою ковалентним зв'язком $-\text{Hg}-\text{Hg}-$. Як показали дослідження, одновалентної ртуті не існує.

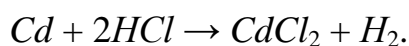
Поширення в природі і одержання. Основні мінерали цих металів: *сфалерит* ZnS (цинкова обманка), *гринокіт* CdS , *кіновар* HgS . Інколи ртуть зустрічається у вільному стані.

Для одержання цинку та кадмію їх сульфідні руди піддають окисному випалюванню: $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$.

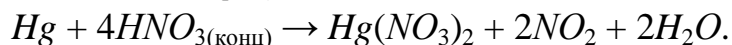
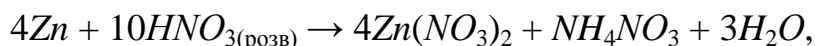
Утворений оксид цинку відновлюють вуглецем: $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$.

Ртуть одержують випалюванням кіноварі: $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$.

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. 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:



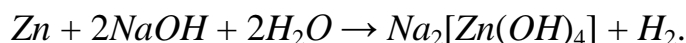
Ртуть більш електронегативна, ніж водень, тому вона розчиняється лише в кислотах-окисниках. Нітратна кислота розчиняє усі три метали:



У присутності аніонів, які утворюють міцні комплекси, ртуть також розчиняється:

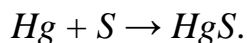


У зв'язку з тим, що цинк має амфотерні властивості, він розчиняється не лише в кислотах, а і в лугах з утворенням тетрагідроксо-цинкат(II)-іону:



Для металів ІВ групи найбільш характерною ознакою є утворення інтерметалічних сполук. Меркурій з лужними, лужноземельними металами та елементами підгрупи міді утворює амальгами. Амальгами срібла, золота та олова використовують у стоматології.

У зв'язку з рідким станом металічна ртуть за звичайних умов реагує з сіркою:

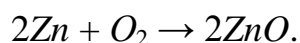


На цій реакції базується знезараження приміщень від ртуті. Її попередньо збирають амальгамованою мідною пластинкою, а рештки ртуті засипають порошком сірки.

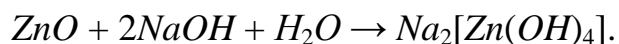
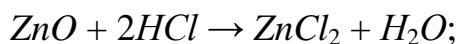
Сполуки Цинку. Цинк належить до незамінних мікроелементів організму людини. Його загальна масова частка складає $10^{-3}\%$. Добова потреба в цинку складає 10–15 мг. В організм людини сполуки цинку потрапляють як з рослинною, так і з тваринною їжею. Біологічна роль цинку пов'язана з діяльністю залоз внутрішньої секреції. Як складова частина деяких ферментів цинк впливає на процеси розмноження, жирового та вуглецевого обмінів. За нестачі цинку в організмі виявляються досить серйозні захворювання – цироз печінки, ураження шкіри та очей.

Цинк оксид ZnO використовують у медичній практиці, а також для виготовлення фарби – цинкових білил. ZnS у кристалічному стані здатний фосфоресцювати, тому його використовують для виробництва екранів, призначених для рентгенівського випромінювання та телевізорів. CdS застосовують як жовту фарбу.

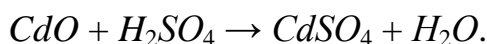
Оксиди Цинку та Кадмію одержують окисненням відповідних елементів:



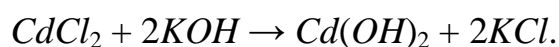
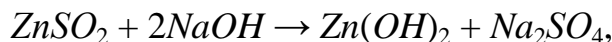
Цинк оксид ZnO – білий порошок. Це амфотерний оксид, який розчиняється в кислотах і лугах:



Кадмій оксид CdO – речовина коричневого кольору, розчинна у кислотах:

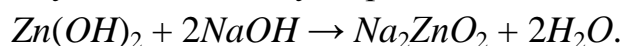


Гідроксиди цинку $Zn(OH)_2$ і кадмію $Cd(OH)_2$ одержують дією лугів на розчини їх солей:



$Zn(OH)_2$ – типова амфотерна сполука, яка при взаємодії з лугами у розчинах утворює гідроксоцинкати: $Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$.

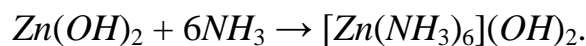
При сплавленні з лугами $Zn(OH)_2$ утворює цинкати:



Амфотерні властивості кадмію гідроксиду $Cd(OH)_2$ виражені досить слабо, він лише частково розчиняється в дуже концентрованих розчинах лугів при кип'ятінні:

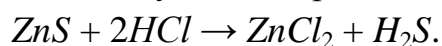


Гідроксиди цинку та кадмію також розчиняються у водному розчині аміаку з утворенням амінокомплексів, наприклад:



Солі сильних кислот цинку та кадмію (нітрати, сульфати) добре розчиняються у воді. Внаслідок гідролізу аквакатіон цинку(II) утворює в розчині слабкокисло середовище: $[Zn(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightarrow [Zn(H_2O)_3OH]^+ + H_3O^+$.

Цинк та кадмій сульфід 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 сульфідні малорозчинні у воді. ZnS розчиняється в розведених, а CdS – у концентрованих кислотах:



Манган

Для Мангану характерні ступені окиснення +2, +4, +7, хоча легко утворюються і похідні, в яких він виявляє ступінь окиснення 0, +3, +5 та +6. 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. Наприклад, Манган утворює основні оксиди MnO та Mn_2O_3 з іонним зв'язком, амфотерний MnO_2 – зі змішаним, оксиди з кислотним характером – MnO_3 , Mn_2O_7 – з ковалентним полярним. Комплексні сполуки Мангану та його аналогів мають координаційні числа 6 і 4.

Поширення в природі і одержання. Манган – один з найбільш поширених елементів на Землі. Його вміст у земній корі складає $9 \cdot 10^{-2}\%$. Однією із важливих природних сполук Мангану є *піролюзит* $MnO_2 \cdot nH_2O$.

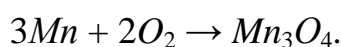
Марганець отримують відновленням з оксидів вуглецем чи кремнієм:



У зв'язку з тим, що *Mn* головним чином використовують як добавку до різних сортів сталі, звичайно одержують не чистий *Mn*, а *фероманган*.

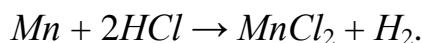
Фізичні і хімічні властивості простих речовин. Марганець, технецій та реній – сріблясто-білі, тверді, стійкі на повітрі, тугоплавкі метали. За хімічними властивостями марганець помітно відрізняється від технецію та ренію. В електрохімічному ряду напруг Манган розташований набагато лівіше Гідрогену (між Магнієм та Цинком), Технецій і Реній – праворуч від Гідрогену, тому це малоактивні метали.

При нагріванні на повітрі марганець стійкий завдяки утворенню на його поверхні захисної плівки Mn_2O_3 . При значному нагріванні він згоряє з утворенням оксиду складу Mn_3O_4 :

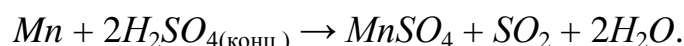
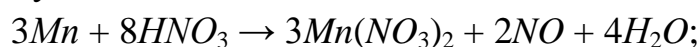


Технецій та реній згоряють з утворенням вищих оксидів складу E_2O_7 .

З кислотами неокисниками марганець взаємодіє повільно. При цьому утворюються тільки похідні *Mn(II)*:



Марганець реагує з кислотами-окисниками (HNO_3 , $H_2SO_{4(\text{конц.})}$), оскільки він нездатний пасивуватися:



При нагріванні *Mn*, *Tc* та *Re* енергійно взаємодіють з галогенами. Так, марганець 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.

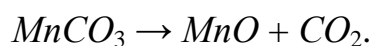
Манган(II) хлорид $MnCl_2$ – тугоплавка сполука з іонним типом зв'язку. Він існує як у вигляді безводної солі, так і у вигляді кристалогідрату $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ рожевого кольору.

Манган(IV) хлорид $MnCl_4$ дуже нестійкий. Він легко розкладається:

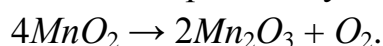


Унаслідок стійкості наполовину заповненого *d*-підрівня, а отже зниження хімічної активності, елементи VIIВ групи з неметалами реагують лише при нагріванні. З азотом марганець утворює стехіометричні та нестехіометричні нітриди: Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N_2 ; з вуглецем – карбіди: Mn_3C , Mn_5C_2 ; з сіркою – сульфід: MnS , MnS_2 ; з кремнієм – силіциди: Mn_3Si , Mn_5Si_3 . Усі ці сполуки використовують у металургійній промисловості.

Оксиди і гідроксиди Мангану. *Манган(II) оксид* MnO отримують відновленням MnO_2 : $MnO_2 + H_2 \rightarrow MnO + H_2O$, або термічним розкладом $MnCO_3$ в інертній атмосфері:



При тривалому нагріванні на повітрі MnO_2 утворюється манган(III) оксид:



Манган(IV) оксид MnO_2 отримують окисненням марганцю киснем повітря або термічним розкладом манган(II) нітрату:



Манган(VII) оксид Mn_2O_7 є зеленувато-бурою маслянистою рідиною. Цей оксид – дуже сильний окисник, він вибухає навіть за слабого удару:



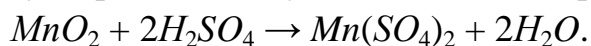
Ефір, етанол та інші органічні рідини при контакті з Mn_2O_7 спалахують.

Mn_2O_7 можна одержати лише непрямим шляхом, взаємодією калій перманганату з концентрованою сульфатною кислотою:



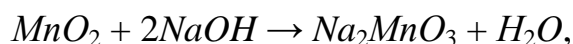
Нижчі оксиди MnO , Mn_2O_3 характеризуються основними властивостями, оксид у проміжному ступені окиснення MnO_2 – амфотерними, вищий оксид Mn_2O_7 – кислотними.

Найбільше значення серед усіх оксидів має MnO_2 – тверда речовина, яка має забарвлення від темно-сірого до чорного і зустрічається у природі у вигляді мінералу піролюзиту. Його амфотерність проявляється слабо. На холоді манган(IV) оксид не реагує з більшістю кислот, але з концентрованою сульфатною кислотою утворює нестійку сіль $Mn(SO_4)_2$ чорного кольору:

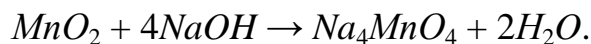


При нагріванні MnO_2 з концентрованою HCl відбувається окиснення хлорид-іонів і виділення хлору: $MnO_{2(тв.)} + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$.

Кислотний характер MnO_2 виявляється лише при його прожарюванні з оксидами металів чи лугами: $MnO_2 + BaO \rightarrow BaMnO_3$,



натрій метаманганіт



натрій ортоманганіт

Манган(IV) оксид має високу каталітичну активність – 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.

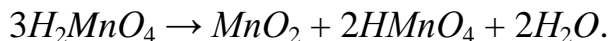
Манган(VII) оксид енергійно взаємодіє з водою:



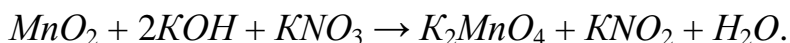
У чистому вигляді $HMnO_4$ не виділений, а його водний розчин – це манганатна кислота. Технецій та реній у аналогічних умовах утворюють

технецію $HTcO_4$ та ренію $HReO_4$ кислоти. Солі цих кислот називають відповідно *перманганатами*, *пертехнатами* та *перренатами*.

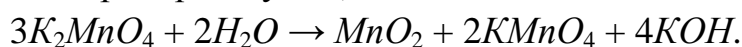
При спробі одержати кислоту H_2MnO_4 дією концентрованої H_2SO_4 на відповідну сіль утворюється суміш MnO_2 та $HMnO_4$, унаслідок диспропорціювання нестійкої H_2MnO_4 :



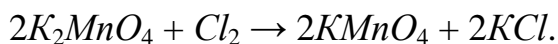
Манганат-іон MnO_4^{2-} стабільний лише в лужному середовищі, тому його солі – *манганати* одержують сплавленням з лугами у присутності кисню або інших окисників: $2MnO_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$;



Манганати – сполуки яскраво-зеленого кольору. У нейтральному та кислому середовищі диспропорціонують, як і відповідна їм кислота:



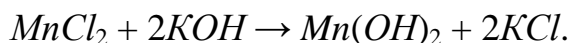
Дією сильних окисників манганати окиснюються в перманганати:



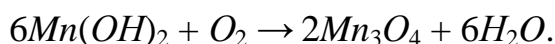
У зв'язку з тим, що MnO_2 нерозчинний у воді, відповідний йому малорозчинний гідроксид $Mn(OH)_4$ можна отримати окисненням гідроксиду $Mn(OH)_2$ киснем повітря: $2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn(OH)_4$.

Як і відповідний йому оксид, $Mn(OH)_4$ є амфотерним гідроксидом. Формула манган(IV) гідроксиду $Mn(OH)_4$ є умовною, гідрат оксиду, який йому відповідає, має вигляд: $MnO_2 \cdot nH_2O$, а кислоти – *метаманганітна* H_2MnO_3 та *ортманганітна* H_4MnO_4 , яким відповідають солі – *манганіти*.

Манган(II) гідроксид $Mn(OH)_2$ утворюється у вигляді білого осаду дією лугів чи розчину аміаку на розчинні солі Mn^{2+} :

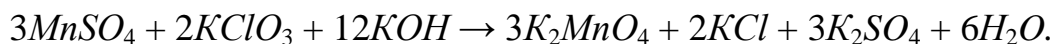


Це основа середньої сили, яка легко окиснюється киснем:

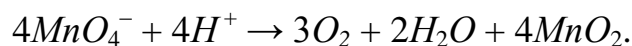


У нижчому ступені окиснення (+2) сполуки Мангану мають відновні властивості. При їх окисненні сильними окисниками, у кислому середовищі утворюються похідні $Mn(VII)$, що забарвлюють розчин у червоно-фіолетовий колір: $2MnSO_4 + 5PbO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2HMnO_4 + 5PbSO_4 + 2H_2O$

У лужному середовищі продуктами окиснення $Mn(II)$ є сполуки $Mn(VI)$:

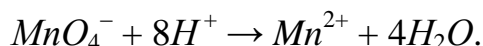


Калій перманганат $KMnO_4$ – сполука Мангану у вищому ступені окиснення (+7). Це темно-фіолетові кристали, обмежено розчинні у воді. Його одержують електролізом концентрованого розчину K_2MnO_4 . Калій перманганат – сильний окисник, залежно від рН середовища утворюються різні продукти його відновлення. Водні розчини калій перманганату нестійкі і повільно розкладаються. У кислому середовищі цей процес прискорюється:

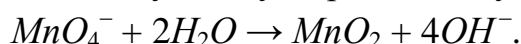


Як сіль, утворена сильною основою і сильною кислотою, $KMnO_4$ у водному розчині не гідролізує. У нейтральних розчинах розклад відбувається досить повільно. Він прискорюється дією світла, тому розчини калій перманганату слід зберігати у склянках з темного скла. Розчин $KMnO_4$ широко використовують в аналітичній хімії для кількісного визначення відновників титруванням (метод перманганатометрії).

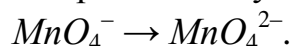
У кислому розчині за надлишку відновника відновлення перманганат-іона відбувається до безбарвного Mn^{2+} :



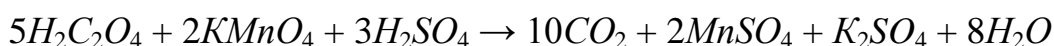
У нейтральному та слабколужному середовищі утворюється бурий осад MnO_2 :



У сильнолужному середовищі розчин набуває зеленого забарвлення:



Калій перманганат, як сильний окисник, здатний окиснювати багато органічних речовин. Зокрема, 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.

Манган є важливим елементом для життєдіяльності усіх живих організмів. Його загальна масова частка в організмі людини складає $10^{-5}\%$. Добова потреба людини в цьому елементі 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 у мигдальних горіхах, молочному шоколаді. Манган впливає на жировий, білковий та вуглеводний обмін. Його нестача призводить до відкладення жиру в організмі, викликаючи патологічне ожиріння. Манган впливає на мінеральний обмін: його солі сприяють засвоєнню Фосфору і Кальцію, беруть участь у засвоєнні Йоду та в синтезі гормонів щитовидної залози. У комбінації зі солями Купруму Манган стимулює процеси кровотворення. Невеликі добавки сполук Мангану до звичайних добрив помітно покращують урожайність деяких сільськогосподарських культур (кукурудза, цукровий буряк, картопля та інші).

Ферум

Fe , Co та Ni мають дуже близькі атомні та іонні радіуси, енергію іонізації та 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 Ферума ступінь окиснення +3 більш стійкий, ніж +2, оскільки у даному випадку атом Феруму набуває стійку енергетично вигідну d^5 -електронну конфігурацію. У Кобальту стійкими є сполуки як у ступені окиснення +2, так і +3. Для Нікелю найбільш характерним ступенем окиснення є +2. Для Феруму відома ступінь окиснення +6, яка не характерна для Кобальту та Нікелю.

Ферум і Нікель представлені у природі сумішшю великої кількості стабільних ізотопів, а Кобальт містить тільки один важкий природний ізотоп ^{59}Co . Тому атомна маса Нікелю виявилася меншою за атомну масу Кобальту.

Поширення в природі та одержання. Ферум – другий за поширенням метал, який поступається лише алюмінію, і четвертий (після O , Si , Al) за наявністю у земній корі елемент. Інколи у природі зустрічається у вільному стані залізо метеоритного походження (рис. 15.2). Основні залізні руди: магнітний залізняк (магнетит) Fe_3O_4 , червоний залізняк (гематит) Fe_2O_3 та бурий залізняк (лімоніт) $\text{FeO}(\text{OH})$. 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.

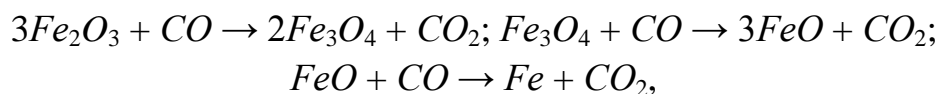
Ферум має велике біологічне значення. Загальна його масова частка в організмі людини складає $10^{-5}\%$, це близько 4–5 г, у тому числі він є у складі гемоглобіну (60–73%), у дихальних ферментах *цитохромах*. Добова потреба організму у Ферумі складає 15–20 мг. Основна його кількість потрапляє в організм людини з рослинною їжею та м'ясом. Головна функція Феруму полягає в тому, що він у складі гемоглобіну бере участь у перенесенні кисню від органів дихання до тканин і вуглекислого газу – від тканин до дихальних органів. Гемоглобін складається із білкової частини (глобіну) та залізопорфірину – гему, в якому Ферум знаходиться у ступені окиснення +2. Процес перенесення кисню не супроводжується окисненням Феруму.



Рис. 15.2. Залізо метеоритного походження

Добова потреба організму в 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 .

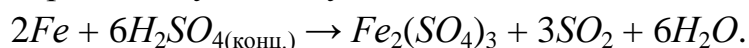
Залізо одержують з руд шляхом карботермічного відновлення оксидів заліза. Якщо залізо в рудах знаходиться у вигляді сульфідів чи арсенідів, то такі руди попередньо зазнають окиснювального випалювання. Головним чином залізо одержують у доменних печах за такими реакціями:



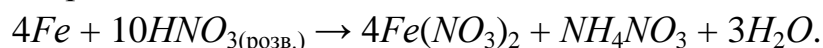
Кобальт і нікель при одержанні переводять із сульфідів та арсенідів у оксиди з наступним їх відновленням. Остаточне одержання та очищення *Co* і *Ni* здійснюється електролізом, щоб одержати ці метали вищої чистоти.

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* та *Ni* значний вплив мають домішки інших елементів.

У електрохімічному ряді напруг Ферум, Кобальт та Нікель розташовані ліворуч від Гідрогену (між *Zn* і *Sn*), тому вони легко взаємодіють з розчинами кислот-неокисників з виділенням водню. Концентровані H_2SO_4 та HNO_3 пасивують поверхню металів, що дає змогу зберігати і перевозити ці кислоти в залізній тарі. При нагріванні в концентрованій сульфатній кислоті залізо розчиняється і утворює сполуки зі ступенем окиснення +3:



Розведена нітратна кислота окиснює залізо до Fe^{2+} :



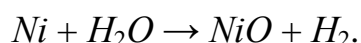
Залізо, кобальт і особливо нікель належать до небагатьох металів, стійких до розчинів і розплавів лугів. Це пов'язано з тим, що їх оксиди майже не виявляють амфотерні властивості.

Чисті метали в компактному стані при кімнатній температурі стійкі по відношенню до води, але у вологому повітрі в нейтральному середовищі відбувається реакція: $2Fe + 4H_2O \rightarrow 2FeO(OH) + 3H_2$.

У кислих розчинах (наприклад, у присутності CO_2 і води) утворюється двовалентний Ферум: $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$.

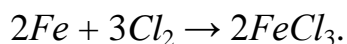
Ці реакції відбуваються на поверхні виробів, виготовлених із заліза, та обумовлюють процес корозії. Унаслідок корозії щорічно втрачається до 20 % добутого заліза.

При значному нагріванні (500–600°C) метали тріади Феруму активно реагують з водою: $3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$;

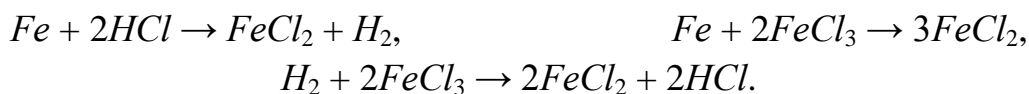


З воднем Fe , Co та Ni не утворюють стехіометричних сполук, але поглинають його в значній кількості. Найбільш активно поглинає водень дрібнодисперсний нікель, який використовують як каталізатор у реакціях гідрування.

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 отриманий $FeCl_3$ при нагріванні леткий і не утворює на поверхні металу захисної плівки:

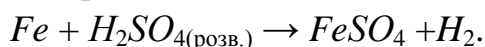


Ферум(II) хлорид $FeCl_2$ одержують унаслідок взаємодії заліза з хлоридною кислотою або відновленням $FeCl_3$:



Фториди даних металів, на відміну від хлоридів, нелеткі, тому Fe , Co і особливо Ni стійкі до дії фтору. Нікель не руйнується фтором навіть при температурі до кольору жару, тому з нього виготовляють хімічну апаратуру, яка стійка в атмосфері фтору.

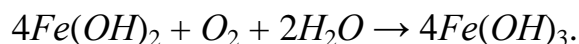
Сполуки феруму(II). Сполуки феруму(II) одержують дією на метал кислот неокисників або розбавлених розчинів кислот окисників, наприклад:



Найважливішими сполуками феруму(II) є його солі. При випарюванні з водних розчинів зазвичай утворюються кристалогідрати зеленого кольору, наприклад: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (залізний купорос), $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (сіль Мора). Серед цих кристалогідратів сіль Мора є найбільш стійкою 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. Солі феруму(II) у водних розчинах гідролізують: $Fe^{2+} + H_2O \rightarrow FeOH^+ + H^+$.

При додаванні лугів до розчинів, що містять Fe^{2+} , випадає безбарвний осад $Fe(OH)_2$, який одразу окиснюється в бурий $Fe(OH)_3$:

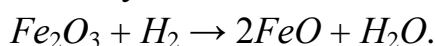


Ферум(II) гідроксид – основа середньої сили, хоча має ознаки амфотерності. Їх можна виявити кип'ятінням $Fe(OH)_2$ з 50%-вим розчином $NaOH$ у присутності подрібненого заліза (як відновник):

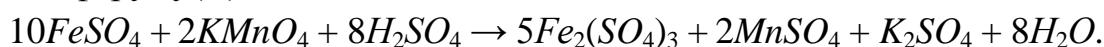


Ферум(II) гідроксиду відповідає оксид FeO чорного кольору, який має пірофорні властивості. Дегідратацією $Fe(OH)_2$ ферум(II) оксид одержати

неможливо, оскільки він є сильним відновником і в умовах прожарювання миттєво окиснюється. FeO синтезують відновленням ферум(III) оксиду:



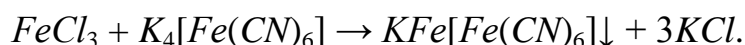
Солі феруму(II) мають відновні властивості:



Аніонні комплекси феруму(II) є малостійкими. Найбільш стійким є калій гексаціаноферат(II) $K_4[Fe(CN)_6]$. Він утворюється за реакцією:



$K_4[Fe(CN)_6]$ (жовта кров'яна сіль) утворює з розчином Fe^{3+} синій осад берлінської лазури:

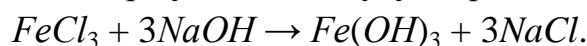


Сполуки феруму(III). Сполуки феруму(III) одержують дією окисників на металічне залізо чи окисненням сполук двовалентного феруму. Найбільш поширеними сполуками феруму(III) є: оксид Fe_2O_3 , гідрат оксиду $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$; солі $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (залізо-амонійні галуни).

Координаційні числа $Fe(III)$ дорівнюють 6 і 4 (рідко), що відповідає октаедричному та тетраедричному комплексу.

Солі феруму(III) гідролізують більше, ніж солі феруму(II). Це пов'язано з тим, що $Fe(OH)_3$ є більш слабкою основою, ніж $Fe(OH)_2$. Крім того, катіон Fe^{3+} більше поляризує молекули води, що його оточують, ніж катіон Fe^{2+} . Внаслідок гідролізу водні розчини солей $Fe(III)$ мають сильноокислу реакцію. Тільки в сильно кислих розчинах ($pH < 1$) гідроліз солей феруму(III) пригнічується. Додаванням луку чи тривалим кип'ятінням водних розчинів гідроліз можна довести до кінця. У результаті полімеризації продуктів гідролізу утворюються багатоядерні комплекси, які виділяються з розчинів у вигляді червоно-коричневої колоїдної маси, якій відповідає формула $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.

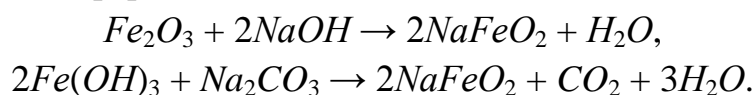
Ферум(III) гідроксид одержують дією луку на розчини солей феруму(III):



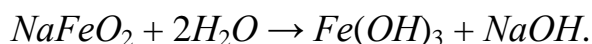
$Fe(OH)_3$ – слабка основа. Але у зв'язку з тим, що аніонні комплекси $Fe(III)$ більш стійкі і легше утворюються, ніж аналогічні комплекси $Fe(II)$, свіжоприготований $Fe(OH)_3$ розчиняється у концентрованих лугах, виявляючи тим самим амфотерні властивості:



При сплавленні Fe_2O_3 чи $Fe(OH)_3$ з лугами або карбонатами лужних металів утворюються *ферити*:



Під дією води ферити повністю гідролізують:



Сполуки феруму(III) під дією сильних відновників проявляють окиснювальні властивості. Внаслідок окиснювальної дії $Fe(III)$ його йодид нестійкий. При спробі одержати FeI_3 у розчині за обмінним механізмом відбувається окисно-відновний процес: $2FeCl_3 + 6KI \rightarrow 2FeI_2 + I_2 + 6KCl$.

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) (червона кров'яна сіль). Його одержують окисненням калій гексаціаноферату(III): $2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 \rightarrow 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KCl$.

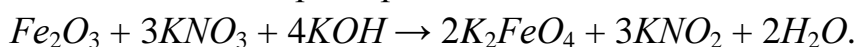
$K_3[Fe(CN)_6]$ (червона кров'яна сіль) утворює з розчином Fe^{2+} синій осад турнбулевої сині: $FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[Fe(CN)_6] \downarrow + 2KCl$.

У кристалічній структурі $KFe[Fe(CN)_6]$ обидва атоми Феруму (у ступені окиснення +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.

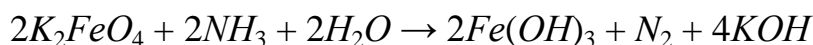
Іони Fe^{3+} утворюють з розчинами калій або амоній роданіду забарвлений у криваво-червоний колір ферум(III) роданід: $Fe^{3+} + 3CNS^- \rightarrow Fe(CNS)_3$.

Хімічні властивості сполук феруму(VI). На відміну від Кобальту та Нікелю, для Феруму відомі сполуки зі ступенем окиснення +6 – ферати складу Me_2FeO_4 . Існує декілька способів їх одержання. Оскільки іон FeO_4^{2-} досить стійкий тільки в лужних розчинах, а в нейтральному та кислому середовищі розкладається, то одержання натрій або калій ферату відбувається в лужному середовищі окисненням сполук феруму(III) хлором (бромом): $2Fe(OH)_3 + 3Cl_2 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2FeO_4 + 6NaCl + 8H_2O$,

або в результаті сплавлення твердих реагентів:



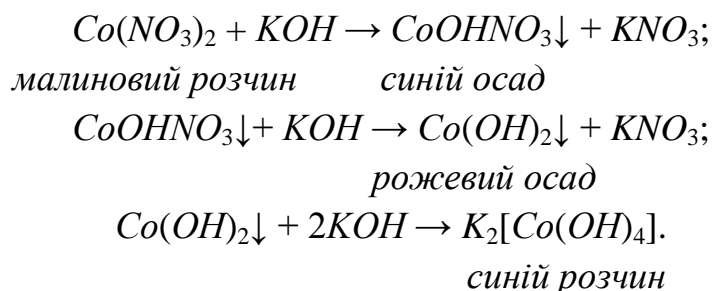
Ферати – це червоно-фіолетові кристалічні речовини. Вони мають більш сильні окисні властивості, ніж у калій перманганату. Калій ферат може окиснювати NH_3 до N_2 , $Cr(III)$ до $Cr_2O_7^{2-}$:



Сполуки 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 $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $CoSO_4$, $NiCl_2$, $NiSO_4$.

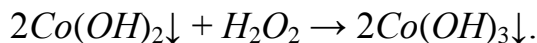
Оксиди кобальту(II) CoO (сіро-зелені кристали) та нікелю(II) NiO (зелені кристали) отримують взаємодією простих речовин або термічним розкладом гідроксидів $Co(OH)_2$ і $Ni(OH)_2$, наприклад: $Co(OH)_2 \rightarrow CoO + H_2O$.

У зв'язку з тим, що кобальт(II) і нікель(II) оксиди 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:



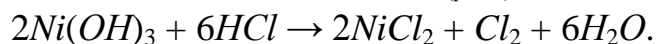
При підкисленні синього розчину калій тетрагідроксо-кобальтату(II) хлоридною кислотою зміна забарвлення відбувається у зворотному напрямку, що є підтвердженням амфотерності $Co(OH)_2$. У лугах $Ni(OH)_2$ розчиняється погано. Це свідчить про відсутність у нього амфотерних властивостей.

Похідні кобальту(III) та нікелю(III) одержують із 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 Br_2 чи $KBrO$: $2Ni(OH)_2\downarrow + Br_2 + 2KOH \rightarrow 2NiO(OH) + 2KBr + 2H_2O$.

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: $4Co(OH)_3 + H_2SO_{4(розв.)} \rightarrow 4CoSO_4 + O_2 + 10H_2O$,



Запитання для самоконтролю

1. Поширення у природі Cu . Основні способи добування міді. Фізичні і хімічні властивості міді.
2. Які сполуки характерні для Купруму? Основні способи їх отримання.
3. Знаходження в природі і основні способи добування Zn . Основні фізичні і хімічні властивості цинку.
4. Які сполуки Цинку Ви знаєте? Їх хімічні властивості.
5. Як змінюються властивості сполук Мангану із зміною ступеня окиснення елемента. Поширення у природі і основні способи його добування.
6. Фізичні і основні хімічні властивості простої речовини Mn . Сполуки Мангану, основні способи їх отримання і хімічні властивості.
7. Поширення у природі Феруму і Нікелю. Основні способи їх добування. Фізичні і хімічні властивості заліза і нікелю.
8. Сполуки феруму, основні способи їх отримання і хімічні властивості.
9. Основні сполуки Нікелю, способи їх отримання і властивості.

ЗМІСТ

Вступ.....	3
Лекція 1. Основні хімічні закони і поняття	5
Лекція 2. Будова атома.....	25
Лекція 3. Періодичний закон і система Д.І. Менделєєва.....	45
Лекція 4. Хімічний зв'язок.....	63
Лекція 5. Хімічна кінетика та хімічна рівновага.....	81
Лекція 6. Координаційні (комплексні) сполуки.....	111
Лекція 7. Розчини.....	125
Лекція 8. Властивості розчинів неелектролітів.....	138
Лекція 9. Розчини електролітів.....	152
Лекція 10. Водневий показник. Буферні розчини.....	162
Лекція 11. Гідроліз солей.....	174
Лекція 12. Окисно-відновні реакції.....	182
Лекція 13. Загальні властивості металів. s- та p-метали.....	196
Лекція 14. Неметали.....	211
Лекція 15. Властивості d-металів.....	241

Навчальне видання

ПЕТРУШИНА Галина Олександрівна

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. КУРС ЛЕКЦІЙ

Редактор С.Г. Пустовгорова
Комп'ютерний набір і верстка Г.О. Петрушина

Підписано до друку 08.06.22р. Формат 60x84 1/16.
Друк цифровий. Ум. друк. арк.16,25.
Тираж 100 пр. Зам. № 13.

ISBN 978-617-518-414-1