

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

Державний вищий навчальний заклад

«Національний гірничий університет»



**П.О. Єгоров, В.Д. Мешко, О.Б. Нетяга,
О.Ю. Свєткіна, Г.В. Тарасова О.І. Темченко,.**

Хімія

Навчальний посібник

Дніпропетровськ
ДВНЗ НГУ
2012

УДК 54 (075.8)
ББК 24.1я73
Х46

Рекомендовано до друку вченою радою НГУ як навчальний посібник (протокол № від 2012 р.).

Рецензенти:

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

Хімія: навч. посібник. / П.О. Єгоров, В.Д. Мешко, О.Б. Нетяга та ін. – Д.: Х46 ДВНЗ «Національний гірничий університет», 2012. – 265 с.

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

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

Для студентів різних форм навчання нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

ББК 24.1я73

© П.О. Єгоров, В.Д. Мешко, О.Б. Нетяга,
О.Ю. Светкіна, О.І. Темченко, Тарасова Г.В., 2012
© ДВНЗ «Національний гірничий університет», 2012

Навчальне видання

Єгоров Павло Олексійович
Мешко Володимир Дмитрович
Нетяга Ольга Борисівна
Світкіна Олена Юріївна
Тарасова Ганна Володимирівна
Темченко Ольга Іванівна

Х І М І Я

Навчальний посібник

Редактор Ю.В. Рачковська

Підписано до друку2012. Формат 30 x 42/4.

Папір офсетний. Ризографія. Ум. друк. арк..

Обл.-вид. арк.. Тираж ... прим. Зам. №

Підготовлено до друку та видруковано

у Національному гірничому університеті

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру ДК №

49005, м. Дніпропетровськ, просп. К.Маркса, 19.

ПЕРЕДМОВА

Хімія – складова цілісного уявлення про процеси та явища, що відбуваються у неживій природі, можливості сучасних наукових методів пізнання природи. Майбутні виробничі функції бакалавра з гірництва та інших спеціальностей пов'язані з однією чи кількома елементами існування об'єкту діяльності – методами теоретичного та експериментального дослідження хімічних властивостей речовин, енергетики хімічних процесів, кінетики й рівноваги, роботи з розчинами, електрохімічними процесами, елементами охорони навколишнього середовища тощо. У разі подальшої підготовки фахівця засвоєні з дисциплін знання мають бути базою для опанування методами найрізноманітніших виробництв та будь-якого профілю технологічних процесів, що пов'язані з впливом на хімічні властивості речовини.

Необхідність знань в області хімії для практичної діяльності людини можна порівняти з необхідністю застосування повітря для дихання. Оволодіння хімічними методами й уміння ними користуватися підвищують кваліфікацію будь-якого спеціаліста, роблять його творчою особистістю, збагачують ідеями. Сучасний фахівець повинен уміти розраховувати технологічний виробничий процес із застосуванням необхідних матеріалів, при цьому передбачення властивостей матеріалів цілком залежить від взаємодії їх, тобто від хімічних якостей.

Проте існує ще більш важлива причина. Як фундаментальна наука, тісно пов'язана майже з будь-яким проявом наших контактів з матеріальним світом, хімія є невід'ємною частиною людської культури. Ми навіть не помічаємо, наскільки важливе місце посідає хімія в нашому житті. В останні роки стає більш очевидним, що наше споживання хімічних речовин, а особливо величезна кількість неконтрольованих викидів, що супроводжує це споживання, призводить до глибоких та небезпечних змін у навколишньому середовищі.

Посібник розраховано для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів III – IV рівнів акредитації. В ньому йде мова про основні поняття та закони хімії, електронну будову атома, природу хімічного зв'язку, термодинамічні та кінетичні закономірності перебігу хімічних процесів, теорію розчинів неелектролітів та електролітів тощо. Посібник також містить спеціальні питання з хімії, які вивчаються відповідно до профілю спеціальності – це властивості металів, хімічні джерела струму, властивості елементів та їх сполук за групами періодичної системи Д.І. Менделєєва.

Структура і методика викладання навчального матеріалу побудовані таким чином, що посібник відповідає умовам денної та заочно-дистанційної формам навчання і спрямований на самостійне вивчення дисципліни студентами.

Теоретичний матеріал поданий у стислому й чіткому вигляді, розглянуті найбільш характерні приклади виконання завдань за кожною темою. Наприкінці розділів наводяться питання та завдання для самоперевірки.

Основний матеріал розбито на 17 тем відповідно до навчальної програми з курсу хімії. Кожна тема починається вступом з метою нагадати основні закони і вихідні формули, необхідні для розрахунків. Також передбачені докладні приклади розв'язування типових задач та задачі для самостійного розв'язування.

Мета навчального посібника – надати допомогу студентам денної та заочно-дистанційної форм навчання в самостійній роботі при вивченні курсу «Хімія», оволодінні науково-теоретичними і практичними знаннями, що сформує у студентів комплекс хімічних знань про речовину, її структуру, перетворення, розвиток навичок хімічного мислення та уміння використовувати досягнення спеціальних дисциплін у майбутній професійній діяльності.

Програма нормативної дисципліни 15Ф «Хімія» – складова системи стандартів вищої освіти. Вона конкретизує фундаментальну програму вищої освіти за професійним напрямом «Гірництво», «Геологія», «Механіка», «Електротехніка», «Електромеханіка», «Транспорт».

Хімія – складова цілісного уявлення про процеси та явища, що відбуваються у неживій природі, можливості сучасних наукових методів пізнання природи. Майбутні виробничі функції бакалавра з гірництва та інших спеціальностей пов'язані з однією чи кількома елементами існування об'єкту діяльності – методами теоретичного та експериментального дослідження хімічних властивостей речовин, енергетики хімічних процесів, кінетики й рівноваги, роботи з розчинами, електрохімічними процесами, елементами охорони навколишнього середовища тощо. У разі подальшої підготовки фахівця (за програмою освітньо-кваліфікаційного рівня спеціаліст чи магістр) засвоєні з дисциплін знання мають бути базою для опанування методами найрізноманітніших виробництв та будь-якого профілю технологічних процесів, що пов'язані з впливом на хімічні властивості речовини.

Необхідність знань в області хімії для практичної діяльності людини можна порівняти з необхідністю застосування повітря для дихання. Оволодіння хімічними методами й уміння ними користуватися підвищують кваліфікацію будь-якого спеціаліста, роблять його творчою особистістю, збагачують ідеями. Інженер повинен уміти розраховувати технологічний виробничий процес із застосуванням необхідних матеріалів, при цьому передбачення властивостей матеріалів цілком залежить від взаємодії їх, тобто від хімічних якостей.

Проте існує ще більш важлива причина. Як фундаментальна наука, тісно пов'язана майже з будь-яким проявом наших контактів з матеріальним світом, хімія є невід'ємною частиною людської культури. Ми навіть не помічаємо, наскільки важливе місце посідає хімія в нашому житті. В останні роки стає більш очевидним, що наше споживання хімічних речовин, а особливо

величезна кількість неконтрольованих викидів, що супроводжує це споживання, призводить до глибоких та небезпечних змін у навколишньому середовищі.

Вивчення хімії у вузі проводиться на базі шкільного курсу математики, фізики та хімії і, як правило, викликає чималі труднощі, особливо при розв'язуванні конкретних задач з використанням різних систем одиниць.

Посібник містить спеціальні питання з хімії, які вивчаються відповідно до профілю спеціальності – це властивості металів, хімічні джерела струму, властивості елементів та їх сполук за групами періодичної системи Д.І. Менделєєва.

Структура і методика викладання навчального матеріалу побудовані таким чином, що посібник відповідає умовам заочно-дистанційного навчання і спрямований на самостійне вивчення дисципліни студентами.

Теоретичний матеріал поданий у стислому й чіткому вигляді, розглянуті найбільш характерні приклади виконання завдань за кожною темою. Наприкінці розділів наводяться питання для самоперевірки.

Основний матеріал розбито на 8 тем відповідно розділам звичайного курсу з хімії. Кожна тема починається вступом з метою нагадати основні закони і вихідні формули, необхідні для розрахунків. Також передбачені докладні приклади розв'язування типових задач та задачі для самостійного розв'язування.

Розмірності взяті в різноманітних системах одиниць для оволодіння технікою їх переводу.

Задачі, включені в цей посібник, складають мінімум для студентів усіх фахів.

Мета навчального посібника – надати допомогу студентам заочно-дистанційної форми навчання в самостійній роботі при оволодінні науково-теоретичними і практичними знаннями з курсу хімії.

Основна задача курсу хімії – формування у студентів комплексу хімічних знань про речовину, її структуру, перетворення, можливі галузі використання; розвиток навичок хімічного мислення та умінь використовувати досягнення спеціальних дисциплін у майбутній професійній діяльності.

Розділ 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНА ТЕОРІЯ

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

1.1. Основні поняття

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

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

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

Маси окремих атомів елементів періодичної системи знаходяться в межах величин 10^{-22} – 10^{-24} г. Вірогідно, масу атома доцільніше виражати у вигляді відносної величини в атомних одиницях маси (а. о. м.). **Атомна одиниця маси** – дуже мала величина, що дорівнює $1/12$ маси атома ізотопу Карбону ^{12}C . В 12 г Карбону ^{12}C міститься точно $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів, відповідно

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

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

Відносна атомна маса елемента A_r – це відношення маси атома даного елемента (m_a) до маси 1 а. о. м.:

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

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

$$m_a = A_r m_{\text{а.о.м.}}$$

У періодичній системі надані відносні атомні маси елементів, наприклад, $A_r(\text{Fe}) = 55,84$ а.о.м.; $A_r(\text{N}) = 14$ а.о.м.

Приклад. Визначити масу 5 атомів Кальцію 1) в атомних одиницях маси; 2) в грамах.

Розв'язок 1). Відносна атомна маса Кальцію ($m_a(\text{Ca})$) дорівнює 40 а.о.м. (див. періодичну систему). Маса Кальцію ($m(\text{Ca})$) в а.о.м. визначається за формулою:

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

де N – кількість атомів кальцію.

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

2). $m_{\text{а.о.м}} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г/а.о.м.}$, тоді маса $m(\text{Ca})$ в грамах визначається так:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Відповідно маса молекули в грамах (m_M) дорівнює:

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

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

У системі СІ за одиницю кількості речовини прийнято моль.

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

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

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

Молярна маса чисельно дорівнює відносній атомній або молекулярній масі.

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

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

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

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

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

Розв'язок Кількість речовини натрій карбонату визначаємо за формулою:

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

Визначаємо молярну масу натрій карбонату ($M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$):

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

Масу натрій карбонату обчислюємо таким чином:

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

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

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

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

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

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

$$M_e = \frac{M_{\text{атома}}}{V}.$$

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

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

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

Молярні маси еквівалентів складних речовин розраховують за наведеними нижче формулами.

Для оксидів:

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

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

Наприклад, $M_e (Cr_2O_3) = \frac{M(Cr_2O_3)}{2 \cdot 3} = \frac{152}{6} = 25,3 \text{ г/моль},$

або $M_e (Cr_2O_3) = M_e (Cr) + M_e (O) = \frac{52}{3} + \frac{16}{2} = 25,3 \text{ г/моль}.$

Для кислот:

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

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

Наприклад, $M_e (H_2SO_4) = \frac{M(H_2SO_4)}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г /моль}.$

Для основ:

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

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

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

Для солей:

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

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

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



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

$$M_e(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}.$$

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

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

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

$$V_e(\text{H}_2) = 1/2 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль}.$$

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

$$V_e(\text{O}_2) = 1/4 \cdot 22,4 = 5,6 \text{ л/моль}.$$

1.2. Основні закони хімії

У кінці XVIII – на початку XIX ст. були відкриті закони збереження маси, сталості складу, кратних відношень, закон еквівалентів, а також газові закони – закон об’ємних відношень Гей-Люссака і закон Авогадро. Внаслідок запровадження цих законів у хімії міцно затвердились кількісні методи дослідження. Розділ хімії, який розглядає кількісний склад речовин і кількісні співвідношення між реагуючими речовинами, називається **стехіометрією**.

Відповідно до цього розрахунки кількісних співвідношень між елементами у сполуках або між речовинами в хімічних реакціях мають назву **стехіометричних розрахунків**. Перелічені закони прийнято вважати основними законами стехіометрії.

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

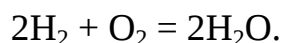
маса речовин, що вступили до реакції, дорівнює масі речовин, отриманих у результаті реакції.

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

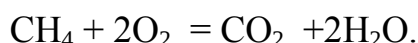
Склад більшості неорганічних речовин (оксидів, гідроксидів, солей) підлягає **закону сталості складу**, який був сформульований французьким вченим Ж-Л. Прустом у 1801 р. на основі даних хімічного аналізу великої кількості хімічних речовин:

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

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



При згорянні метану також отримуємо воду:



Якісний і кількісний склад води однаковий, незалежно від способу її отримання.

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

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

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

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

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

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

Із цього закону витікають наслідки:

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

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

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

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

$$M(O_2) = 32 \text{ г/моль}, n = \frac{m}{M} = \frac{64}{32} = 2 \text{ моль},$$

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

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

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_M}{T_0},$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Приклади розв'язання типових задач

1. Визначити число молів атомів у 60 г вуглецю.

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

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

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

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

Згідно із законом еквівалентів

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

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

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

3. При взаємодії 5,2 г металу з 3,5 г Нітрогену утворюється нітрид металу. Який це метал, якщо його валентність дорівнює 1, а валентність Нітрогену 3?

Розв'язок. Згідно із законом еквівалентів

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

Молярна маса еквівалента Нітрогену:

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

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

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

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

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

4. Для розчинення 5,58 г заліза знадобилось 7,3 г хлоридної кислоти. Яка валентність Феруму і яку формулу має утворювана сіль?

Розв'язок. Згідно із законом еквівалентів

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

отже,

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

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

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

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

звідси

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

Формула утвореної солі – FeCl_2 .

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

Розв'язок. Число молів SO_2 визначаємо за формулою

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

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

Розв'язок. Об'єм O_2 обчислимо згідно закону еквівалентів

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

Питання для самоперевірки

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

Контрольні завдання

- 1.1. 0,56 л кисню взаємодіють з 1,2 г двовалентного металу. Обчисліть еквівалентну і молярну масу його (н.у.).
- 1.2. На нейтралізацію 0,336 г кислоти витрачається 0,292 г натрій гідроксиду. Обчисліть еквівалентну масу кислоти.
- 1.3. Однакова кількість металу взаємодіє з 0,2 г кисню і з 3,2 г галогену. Обчисліть еквівалентну масу галогену.
- 1.4. Хлорид металу містить 36% металу і 64% хлору. Визначте еквівалентну масу металу.
- 1.5. Оксид тривалентного елемента містить 31,58% кисню. Обчисліть значення молярної маси елемента.
- 1.6. Визначте об'єм 5,3 еквівалентів кисню при н.у.
- 1.7. При взаємодії 0,121 г металу з кислотою виділилося 0,112 л водню (н.у.). Визначте еквівалентну масу металу.
- 1.8. Який приблизно об'єм (н.у.) займуть $2,41 \cdot 10^{25}$ молекул хлору і така сама кількість молекул карбон (IV) оксиду?
- 1.9. Сульфід двовалентного металу містить 67,1% металу. Визначте молярну масу металу.
- 1.10. Визначте об'єм водню, витрачений на відновлення 2,5 г цинк оксиду за н. у.
- 1.11. При спалюванні 1,534 г шестивалентного металу витрачено 280 мл кисню (н. у.). Визначте молярну масу металу.
- 1.12. Однакова кількість металу взаємодіє з 0,6 г кисню і з 9,6 г галогену. Обчисліть еквівалентну масу галогену.

1.13. Яка формула поташу, якщо масовий склад цієї речовини становить:
K – 56,6%; C – 8,7%; O – 34,8%.

1.14. Скільки атомів уміщується в 17 г хрому?

*Засвоєння основних понять і законів
хімії допоможе студентам у подальшому
вивченні курсу хімії.*

Розділ 2. БУДОВА АТОМА

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

2.1. Ранні уявлення про будову атома

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

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

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

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

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

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

Е. Резерфорд з метою перевірки гіпотези Дж. Томсона виконав серію дослідів з розсіювання α -частинок тонкими металевими пластинками.

Більшість α -частинок, проходячи крізь пластинки срібла, золота, не змінювали свого напрямку, деякі відхилялись на невеликі кути і тільки одна з 10^4 α -частинок відкидалась назад, ніби наштовхувалась на масивну перешкоду. Виходячи з цього, Е. Резерфорд зробив висновок, що в атомі є важке ядро, яке займає дуже малу частину простору і в якому зосереджена переважна частина всієї маси атома. Крім того, ядро повинно мати позитивний заряд, оскільки відштовхує однойменно заряджені α -частинки.

У 1911 р. Е. Резерфорд запропонував так звану планетарну модель будови атома, згідно з якою атом складається з позитивно зарядженого ядра, в якому зосереджена майже вся маса атома, та електронів, які обертаються навколо ядра. Сумарний негативний заряд електронів чисельно дорівнює позитивному заряду ядра. Діаметр ядра у $10^4 - 10^5$ разів менший діаметра атома в цілому.

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

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

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

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

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

2.2. Будова атома за Бором

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

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

– постійне випромінювання енергії електронами під час їх обертання навколо ядра повинно привести до утворення *суцільного спектра*, а не

лінійчастого, який спостерігається насправді. Отже, електрон, обертаючись навколо ядра, енергію не випромінює.

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

Лінійчасті спектри одержують дифракцією світла, випроміненого розпеченими газами або парою. Кожному хімічному елементу відповідає певний спектр. Так, у видимій ділянці спектра атома Гідрогену, який отримують, пропускаючи світло, випромінене газоподібним воднем, крізь призму або **дифракційні ґратки**, видно п'ять ліній. Кожна з них характеризується певною частотою.

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

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

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

Ця формула чітко відображує дискретність структури спектра атома Гідрогену.

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

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

$$E = h \nu,$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

звідки

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

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

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

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

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

2.3. Сучасна теорія будови атома

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

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

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

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

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

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

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

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

Добуток помилок у визначенні координат та імпульсу руху не може бути меншим певної величини.

Принцип невизначеності не пов'язаний з точністю показань приладів або ретельністю роботи експериментатора. Це – закон природи, який ґрунтується на тому, що всякий нагляд у мікросвіті викликає **збурення** об'єктів, під яким розуміється зміна характеристики руху під впливом вимірювального приладу. Найелементарніше вимірювання відбувається під час дії єдиного фотона на електрон. Після зіткнення з електроном фотон повертається і реєструється приладом. Але при їх зіткненні змінюється характеристика руху електрона, його координати та імпульс руху, тобто об'єкт спостереження збурений. Якщо з високою точністю зафіксувати положення електрона (ΔX – мале), то імпульс стає невизначеним (ΔP – досить велике) і навпаки.

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

Оскільки електрон виявляє властивості хвилі, це дало змогу австрійському фізику Е. Шредінгеру у 1925 р. зробити припущення, що стан електрона в атомі можна описати за допомогою хвильової функції $\Psi(x, y, z)$ як функції трьох координат. Він вивів рівняння, що пов'язує енергію системи з її хвильовим рухом. Для багатоелектронних атомів користуються наближеними розв'язаннями рівняння Шредінгера, які забезпечили обґрунтування **квантових чисел**.

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

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

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

2.4. Квантові числа

Стан електронів у атомі характеризується чотирма квантовими числами:

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

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

Підрівні в атомі позначаються буквами:

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

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



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

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

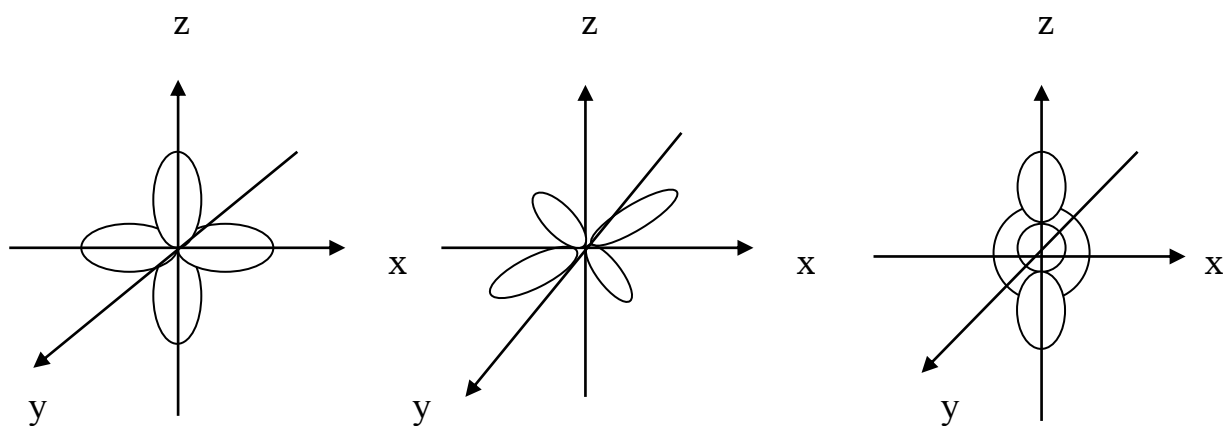


Рис. 2. Просторова орієнтація електронних хмар d-електронів

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

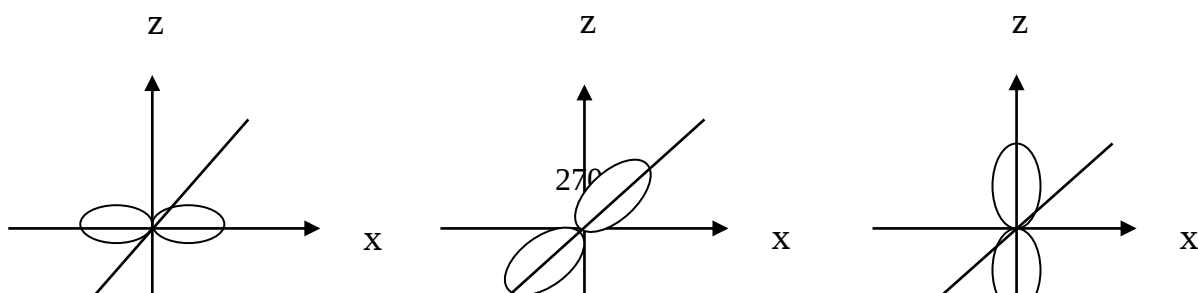


Рис. 3. Орієнтація електромагнітної хмари у зовнішньому магнітному полі

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

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

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

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

Таблиця 1

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

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

2	1	-1	+1/2, -1/2	6	8
		0	+1/2, -1/2		
		+1	+1/2, -1/2		

2.5. Будова електронних оболонок атомів

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

Таблиця 2

Максимальне число електронів на рівнях і підрівнях атомів

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

Будова електронних оболонок атома виражається так званою електронною конфігурацією (формулою). Індекс, поставлений праворуч угорі біля символу підрівня, виражає кількість електронів, що містяться на даному підрівні. Атом Гідрогену складається з ядра та електрона, що знаходиться на підрівні s (поняття рівня та підрівня для головного квантового числа $n = 1$ збігається).

Електронні конфігурації Гідрогену та атомів елементів трьох коротких періодів наведені у табл. 3. Сума індексів у електронній конфігурації дорівнює загальній кількості електронів у атомі, тобто порядковому номеру елемента.

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

Таблиця 3

Електронні конфігурації атомів елементів трьох коротких періодів

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

			$3s^2, 3p^4$			Стійкий октет електронів
3	17	Cl	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$	7	7	
3	18	Ar	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$	—	0	

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

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

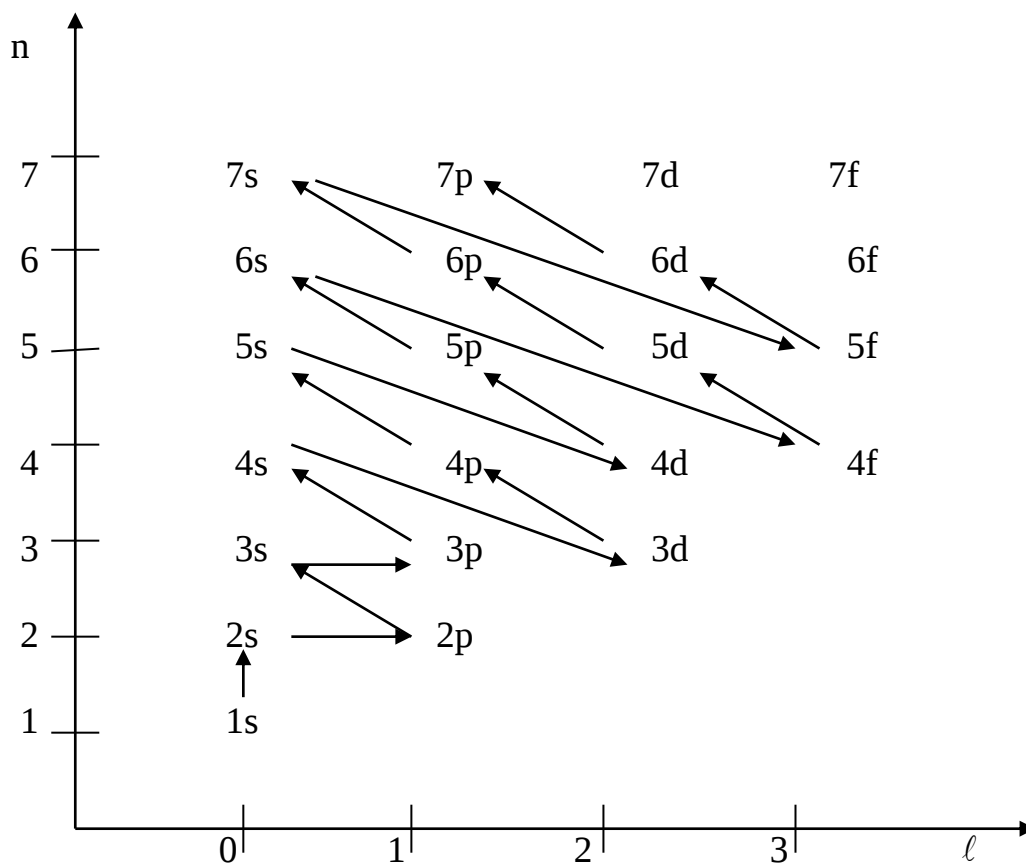
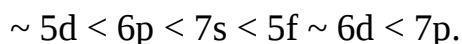
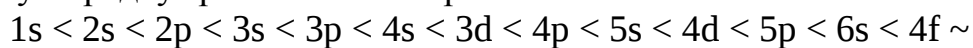


Рис. 4. Послідовність заповнення електронних рівнів та підрівнів

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



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

Таблиця 4

Електронні конфігурації деяких елементів четвертого періоду

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

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

6s. В атомі La починає заповнюватися підрівень 5d: $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $5s^2$, $5p^6$, $5d^1$, $6s^2$ (для простоти частиною початкової незмінної електронної формули нехтують).

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

Питання для самоперевірки

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

Контрольні завдання

- 2.1. Скільки і яких значень набуває магнітне квантове число, якщо $\ell = 1$ чи $\ell = 3$?
- 2.2. Які атомні орбіталі заповнюються електронами раніше: $4s$ чи $3d$; $5p$ чи $4d$; $5d$ чи $4f$?
- 2.3. Які властивості електрона характеризує спінове квантове число? Чому дорівнює сумарний спін для 5 електронів на d -орбіталі?
- 2.4. Складіть електронні й електронно-графічні формули атомів елементів з порядковими номерами 16 і 22.
- 2.5. Напишіть електронні формули атомів фосфору і ванадію. Розподіліть електрони цих атомів по квантових осередках. До якого електронного сімейства належить кожен з цих елементів?
- 2.6. Яке максимальне число електронів може знаходитися на s -, p -, d - і f -орбіталах даного енергетичного рівня? Чому?

2.7. Складіть електронні формули атомів елементів з порядковими номерами 14 і 40. Які електрони цих атомів є валентними?

2.8. Скільки і які значення може приймати магнітне квантове число m_l при орбітальному квантовому числі $l = 0; 1; 2$ і 3 ? Які елементи в періодичній системі називаються s-, p-, d- і f-елементами? Наведіть приклади.

2.9. Які значення можуть приймати квантові числа n , l , m_l і m_s , що характеризують стан електронів у атомі? Які значення вони приймають для зовнішніх електронів атома магнію?

2.10. Чим відрізняється послідовність у заповненні атомних орбіталей в атомах d-елементів від послідовності заповнення їх в атомах s- і p-елементів? Складіть електронну формулу атома елемента з порядковим номером 46 з огляду на те, що, знаходячись у п'ятому періоді, атоми цього елемента на п'ятому енергетичному рівні не містять жодного електрона.

2.11. Складіть електронні формули атомів елементів з порядковими номерами 24 і 33, з огляду на те, що в першому відбувається провал одного 4s-електрона на 3d-підрівень. До якого електронного сімейства належить кожен з цих елементів?

2.12. Значення якого квантового числа визначає кількість s-, p- і d-електронів у атомі кобальту?

2.13. У чому полягає принцип Паулі? Чи може бути на якомусь підрівні атома p^7 - або d^{12} -електронів? Чому? Складіть електронну формулу атома елемента з порядковим номером 22 і визначте його валентні електрони.

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

Розділ 4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

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

Хімічний зв'язок – це взаємодія атомів, що обумовлена перекриванням електронних хмар зв'язаних частинок. Він супроводжується зменшенням повної енергії системи. Природа і властивості хімічного зв'язку знаходяться серед найважливіших питань теоретичної хімії: властивості молекул, їх

реакційна здатність у значній мірі залежать від типу й міцності хімічного зв'язку між атомами у молекулі.

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

4.1. Загальні уявлення про хімічний зв'язок

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

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



Поділені пари електронів

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

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

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

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

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

4.2. Іонний зв'язок

Для більш повного розуміння процесу утворення іонного зв'язку його розгляд треба почати із складання електронних формул атомів, потім електрони зовнішнього рівня позначають крапками. З електронних формул видно, що у Літія один електрон, а у Флуора – сім: три пари й один неспарений.

Таким чином, при зміщенні електрона від Літію до Флуору утворюються іони Li^+ і F^- . Зв'язок здійснюється шляхом електростатичного притягання протилежно заряджених іонів. Німецький вчений Коссель у 1916 р. припустив, що атоми шляхом приєднання або втрати електронів прагнуть придбати електронну конфігурацію найближчого інертного газу. Так, у наведеному вище

прикладі Літій набуває електронну конфігурацію Гелію, а Флуор – Неону. Припущення Косселя в багатьох випадках справедливе.

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

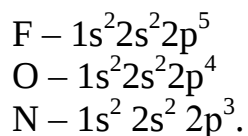
Сучасна теорія кристалічного поля є розвитком теорії іонного зв'язку. Суть її полягає в опису зміни енергії зовнішніх орбіталей даного іона під впливом електричного поля, утвореного зарядами оточуючих іонів.

4.3. Ковалентний зв'язок

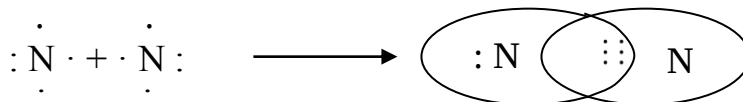
4.3.1. Теорія Льюїса

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

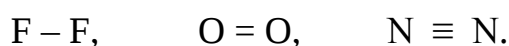
Розглянемо приклади утворення зв'язку в молекулах F_2 , O_2 , N_2 . Попередньо треба встановити кількість електронів на зовнішньому рівні атомів Флуору, Оксигену, Нітрогену. Для цього напишемо їх електронні формули:



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

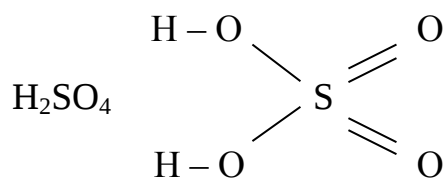


Кожен з атомів Флуору, Оксигену та Нітрогену набуває восьмиелектронної конфігурації атома Неону – газу. Ковалентний зв'язок, утворений однією парою електронів, називається **ординарним**, двома або трьома парами електронів – кратним (**подвійним**, **потрійним**). При складанні структурних формул кожна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



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

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



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

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



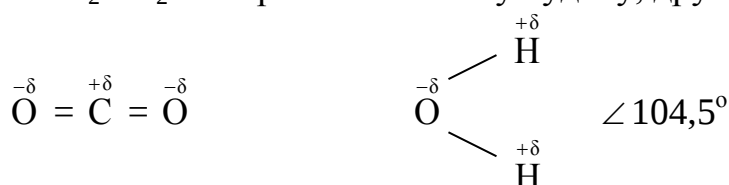
Заряди $+\delta$ і $-\delta$ називають **ефективними зарядами атомів**. Порівняємо поняття **ефективний заряд** і **ступінь окиснення**. Ці величини однакові при іонному типу зв'язку. При ковалентному зв'язку ефективний – це реальний заряд даного атома в молекулі, а ступінь окиснення – умовний заряд,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

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

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

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

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



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

У молекулі H_2O центри негативного і позитивного зарядів не співпадають, ця молекула являє собою диполь  і є полярною.

4.3.2. Метод валентних зв'язків

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

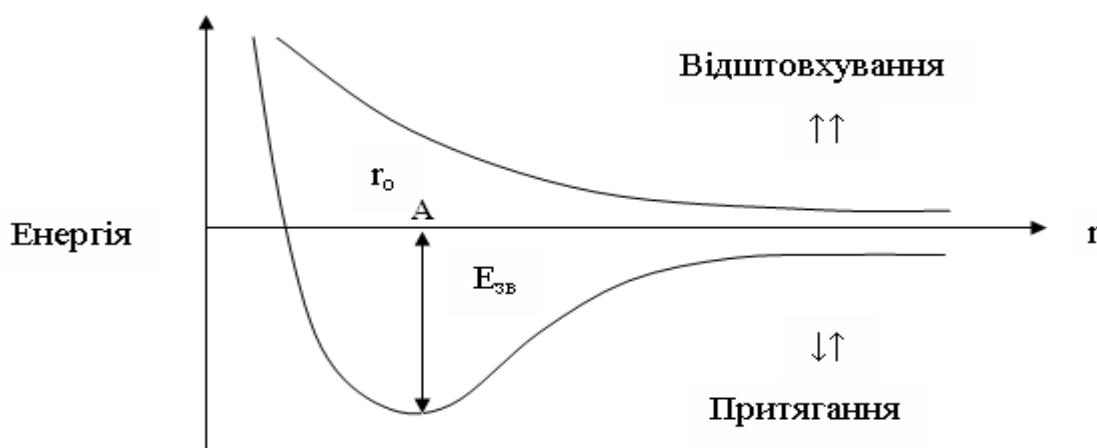


Рис. 7. Крива потенційної енергії системи, яка складається з двох атомів Гідрогену

В області над віссю абсцис енергії більш високі, ніж у двох не взаємодіючих атомах Гідрогену. Отже, ця область відповідає відштовхуванню частинок. Нижче вісі абсцис енергія системи менша, ніж в окремих атомах Гідрогену. Таким чином, ця область відповідає притягання частинок. Стійкий стан молекули буде в точці А, в якій ядра атомів Гідрогену розташовані на відстані r_0 (довжина зв'язку). При переході системи в точку А виділяється енергія $E_{зв}$ (енергія зв'язку $\text{H} - \text{H}$). Крива з мінімумом потенційної енергії утворюється тільки в тих випадках, коли спіни електронів в атомах Гідрогену антипаралельні ($\downarrow\uparrow$). При паралельних спінах ($\uparrow\uparrow$) крива потенційної енергії пролягає в області відштовхування, молекула не утворюється. Довжина зв'язку r_0 в молекулі H_2 дорівнює 0,074 нм. Радіус атому Гідрогену – 0,053 нм. Якщо

припустити, що атоми Гідрогену стикаються по радіусах, то відстань між центрами ядер повинна бути 0,106 нм (рис. 8).

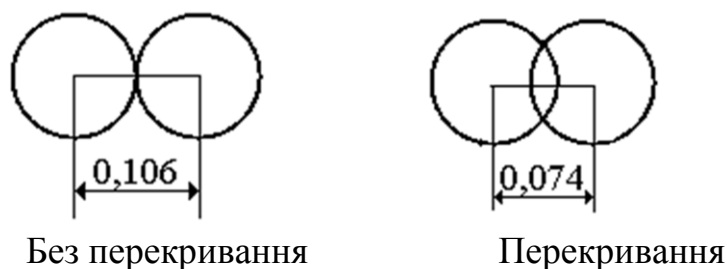


Рис. 8. Перекривання електронних s-хмар у молекулі H_2

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

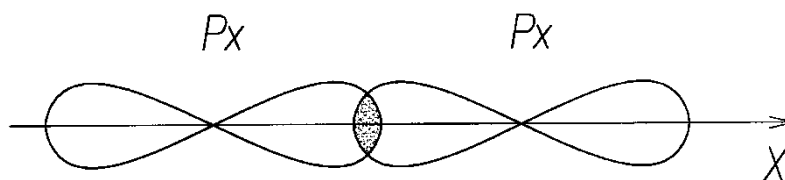


Рис. 9. Перекривання p-хмар

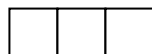
4.3.3. Валентність при ковалентному типу зв'язку

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

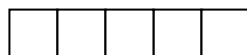
на s-підрівні одна орбіталь



на p-підрівні три орбіталі

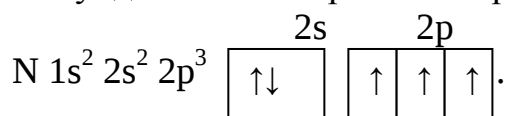


на d-підрівні п'ять орбіталей



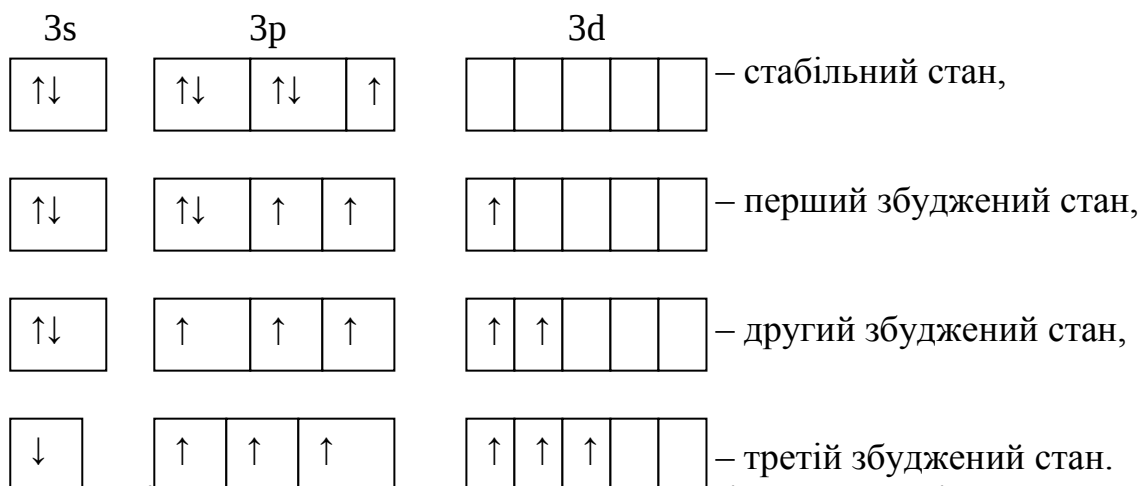
Електрони можуть бути відсутніми на даній орбіталі або знаходитися один чи два електрони з протилежними спінами .

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



Наступне заповнення суперечить правилу Гунда. виключається як таке, що

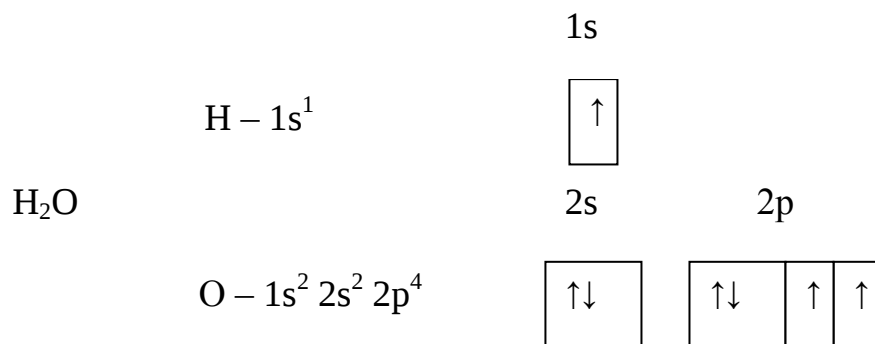
Розглянемо розподілення електронів Хлору в стабільному та збудженому станах: Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$



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

4.3.4. Просторова будова молекул

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



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

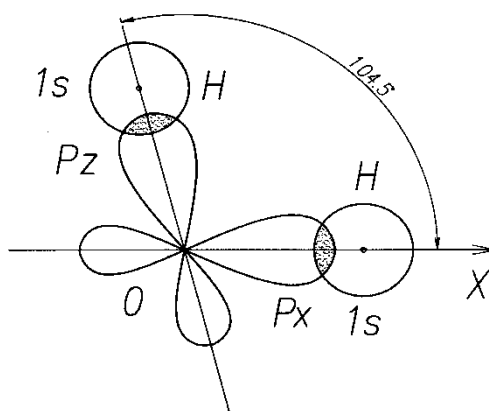


Рис. 10. Перекривання електронних хмар у молекулі води

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

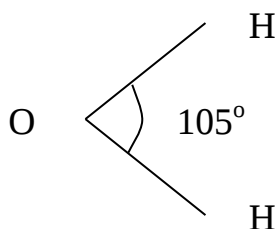
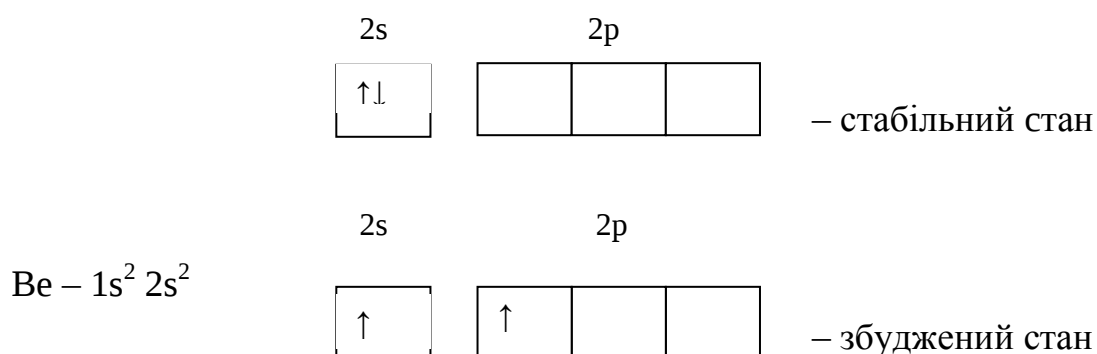


Рис. 11. Кутова форма молекули води

4.3.5. Гібридизація електронних хмар

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



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



Рис. 12. Схема sp-гібридизації

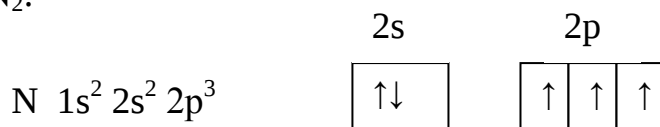
Із сферичної s-хмари й гантелеподібної p-хмари утворюються дві sp-хмари, кожна з яких являє собою неправильну вісімку. Можливі різні типи гібридизації з участю d-електронів. Кожному типу гібридизації відповідає

певна форма молекул: sp -гібридизація приводить до утворення лінійних молекул, sp^3 – тетраедричних і т.п.

4.3.6. Перекривання електронних хмар при кратних зв'язках

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

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



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

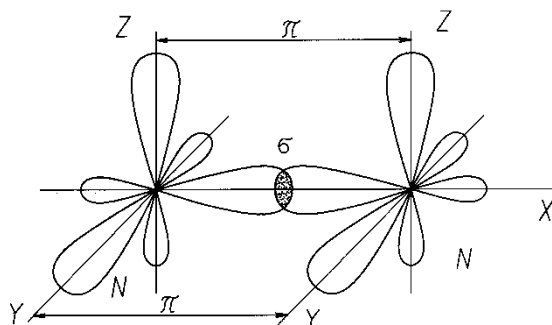


Рис. 13. Перекривання електронних хмар при кратному (потрійному) зв'язку в молекулі N_2

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

4.3.7. Теорія молекулярних орбіталей

Енергетичний стан електрона в атомі має назву **атомної орбіталі** (АО). Енергетичний стан електронів, що беруть участь у зв'язку, називається **молекулярною орбіталлю** (МО). З певного числа атомних орбіталей утворюється таке ж число молекулярних орбіталей. З кожних двох атомних орбіталей утворюються дві молекулярні: зв'язувальна ($MO_{зв}$), у якій енергія

менша від енергії вихідних атомів орбіталей, і розпушувальна ($MO_{роз}$), у якій енергія, навпаки, більша (рис. 14).

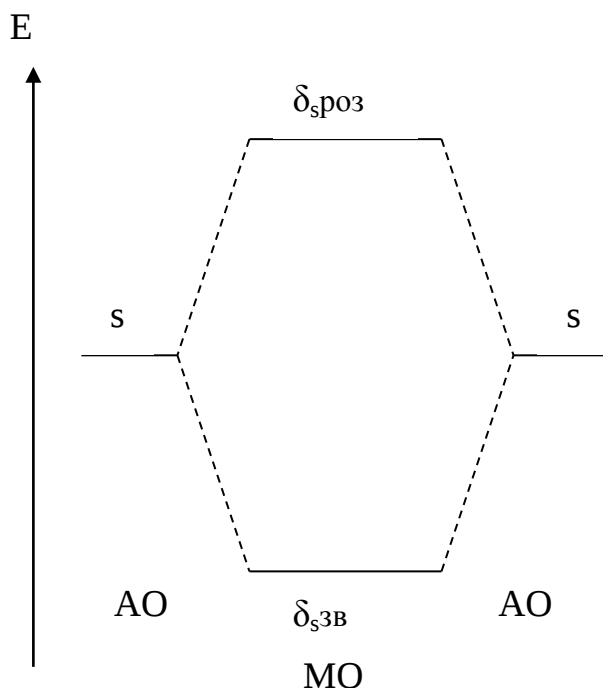


Рис. 14. Енергетична діаграма молекулярних орбіталей

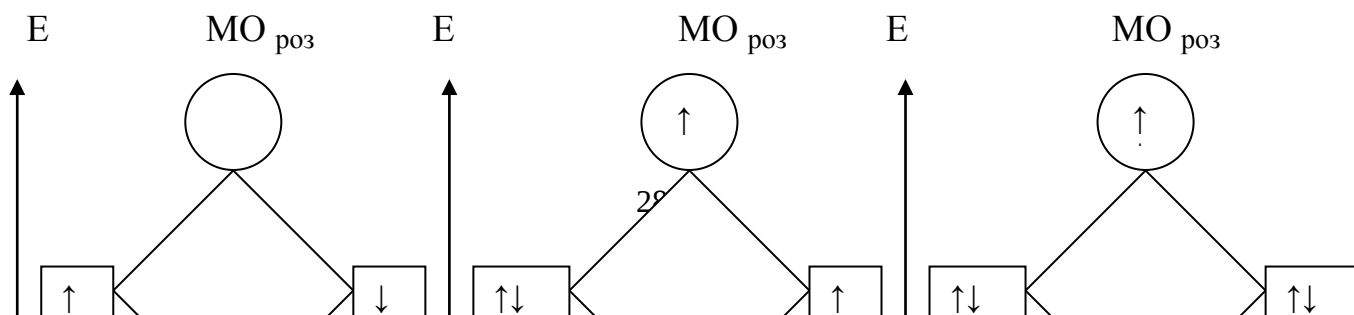
Заповнення молекулярних орбіталей електронами підкоряється всім законам заповнення атомних орбіталей:

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

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

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

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



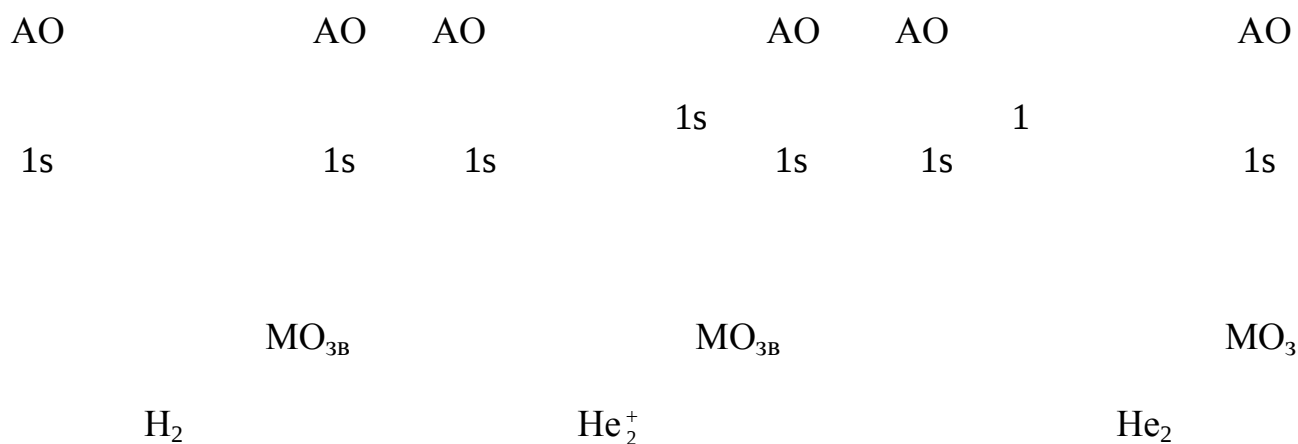


Рис. 15. Енергетична діаграма й заселеність орбіталей в молекулі H_2 , іоні He_2^+ і системі $\text{He} - \text{He}$

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

4.3.8. Сучасна теорія хімічного зв'язку

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

Усі відомості про будову й властивості молекул, радикалів, іонів можуть бути отримані розв'язуванням рівняння Шредингера для систем ядер і електронів. Однак точне розв'язування цього рівняння нашо́вхується на практично непереборні математичні труднощі, тому використовують наближені методи обчислювання.

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

ТКП застосовується для розрахунків у випадках іонних кристалічних ґраток і комплексних сполук. ММО трактує молекулу в цілому, тоді як для

хімії більш важливі характеристики її окремих атомних сполук: валентних зв'язків і фрагментів молекули.

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

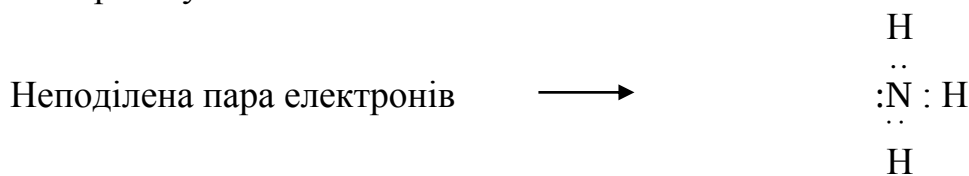
Таким чином, три теорії хімічного зв'язку не виключають одна одну, а взаємно доповнюють.

4.4. Донорно-акцепторний зв'язок

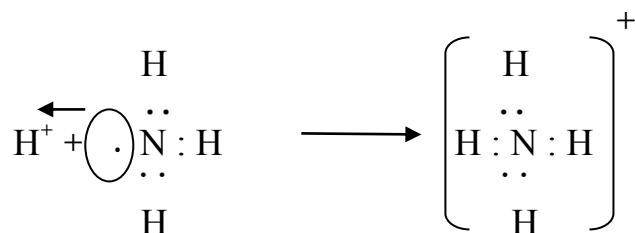
Основні типи хімічного зв'язку – це **ковалентний та іонний зв'язки**, але досить часто зустрічаються в хімічних сполуках й інші типи зв'язку, зокрема донорно-акцепторний.

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

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



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



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

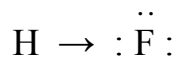
Донорами електронів служать атоми неметалів, у яких на зовнішньому рівні є

· ·· ··

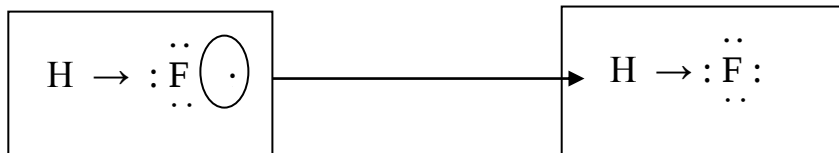
неподілені пари електронів: $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$, $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot$, $\cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot$ та ін. Молекули або іони, до складу яких входять донорні атоми, називаються **лігандами**. Акцептори електронів – це найчастіше позитивні іони металів або водню: Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+}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

4.5. Водневий зв'язок

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



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



Перша молекула

Друга молекула

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

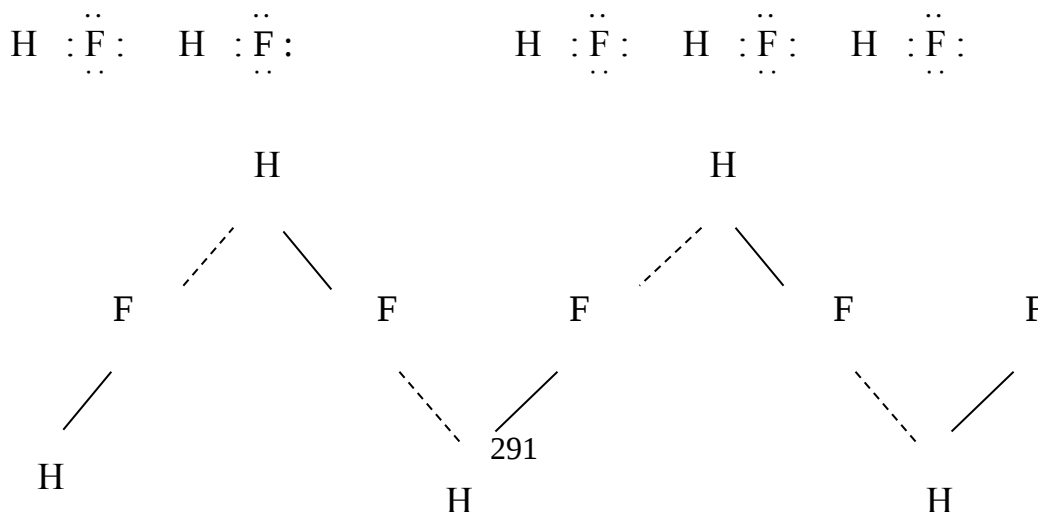
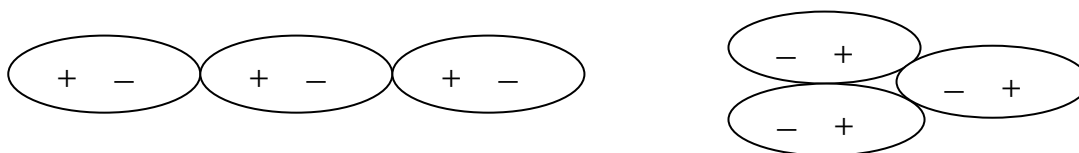


Рис. 16. Водневий зв'язок на прикладі молекул HF

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

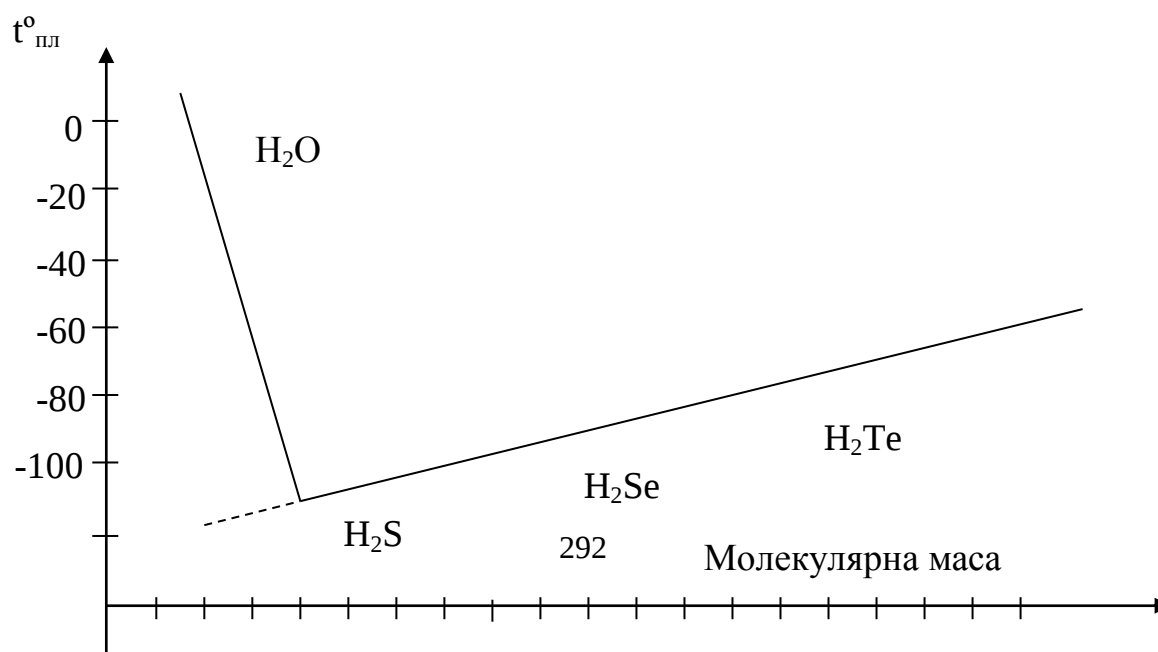


. Диполі орієнтуються один відносно одного протилежно зарядженими кінцями і притягуються завдяки цим зарядам:



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

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



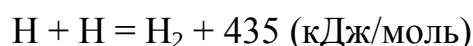
20 40 60 80 100 120 140 160 180

Рис. 17. Температура плавлення водневих сполук

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

4.6. Основні кількісні характеристики хімічного зв'язку

Найважливішою енергетичною характеристикою хімічного зв'язку є енергія зв'язку, яка визначає його міцність. **Енергія зв'язку** дорівнює кількості роботи, яку необхідно витратити на руйнування цього зв'язку, або кількості енергії, яка виділяється при утворенні молекул з окремих атомів. Енергія зв'язку розраховується на 1 моль речовини. Наприклад, енергія зв'язку Н-Н в молекулі Н₂ дорівнює 435 кДж/моль. Це означає, що при утворенні 1 моля газоподібного молекулярного водню з окремих атомів за рівнянням



виділяється 435 кДж. Таку кількість енергії треба затратити, щоб розпався до стану окремих атомів 1 моль Н₂.

Для багатоатомних молекул з однаковими зв'язками розраховують середню енергію зв'язку: вона дорівнює енергії утворення молекул з атомів, поділеної на число зв'язків. Наприклад, енергія утворення амоніаку NH₃ дорівнює 1170 кДж/моль. Відповідно середня енергія зв'язку N – H буде $1170/3 = 390$ кДж/моль.

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

Визначення кутів між зв'язками має велике значення при встановленні просторової будови молекул. Наприклад, у молекулі BCl₃ зв'язок здійснюється трьома гібридизованими хмарами Бору і р-хмарами Хлору. Кути між зв'язками B – Cl дорівнюють 120°. З цього можна зробити висновок, що молекула BCl₃ являє собою трикутник (рис. 18).

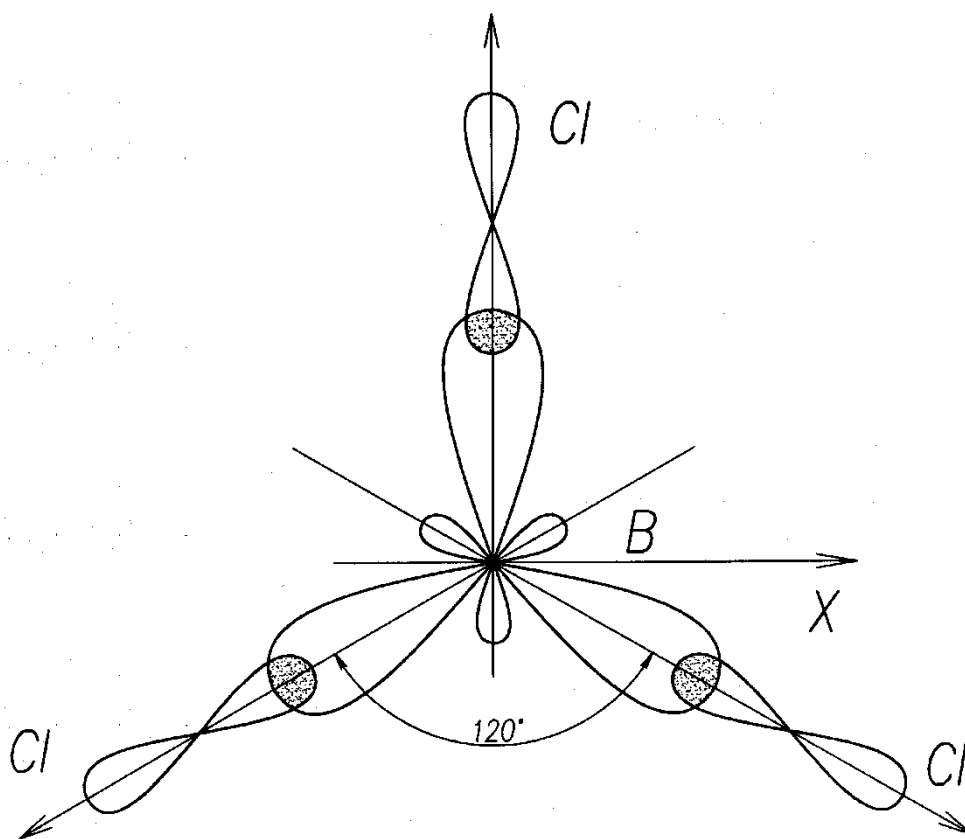


Рис. 18. Просторова будова молекули BCl_3

4.7. Типи взаємодії між молекулами

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

Сили міжмолекулярної взаємодії мають назву **сил Ван-дер-Ваальса** (за ім'ям голландського вченого). Природа їх електростатична. Виділяють три складові сил Ван-дер-Ваальса: **орієнтувальна, індукційна та дисперсійна** взаємодії.

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

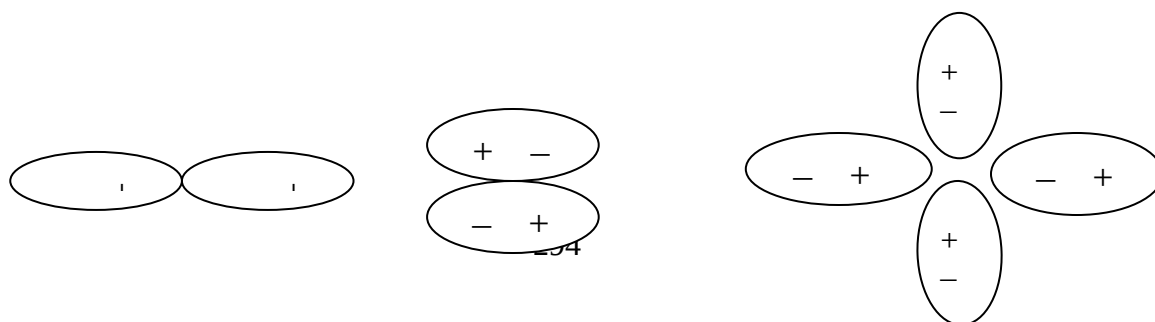


Рис. 19. Приклади орієнтувальної взаємодії

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

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

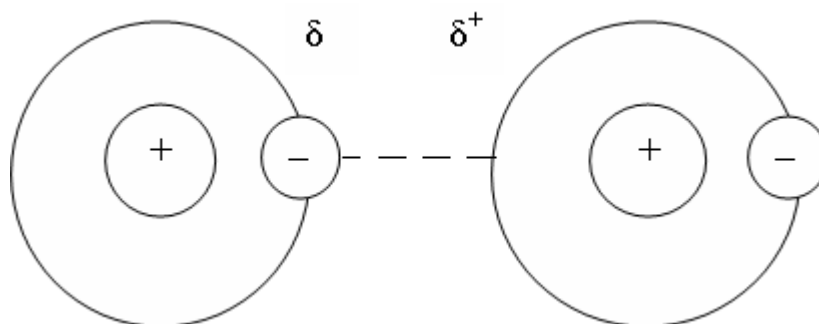


Рис. 20. Схема виникнення миттєвих диполів

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

4.8. Типи хімічного зв'язку між частинками в кристалах

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

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

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

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

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

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

Питання для самоперевірки

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

Контрольні завдання

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

4.2. Скільки неспарених електронів має атом хлору в нормальному та збудженому станах? Розподіліть ці електрони по квантових комірках.

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

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

4.5. Який хімічний зв'язок називається водневим? Поміж молекулами яких речовин він утворюється? Чому H_2O і HF з меншою молекулярною масою плавляться й киплять при більш високих температурах, ніж їх аналоги?

4.6. Складіть структурні формули молекул таких сполук: HNO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaHCO_3 , $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$.

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

Розділ 5. ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

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

5.1. Основні поняття і визначення в термодинаміці

Наука, що встановлює закони взаємних перетворень різних видів енергії, обміну енергією між системою, що вивчається, і зовнішнім середовищем, а також визначає можливість та напрям мимовільного перебігу хімічних і фізико-хімічних процесів за певних умов, називається **хімічною термодинамікою**. Слово «**система**» грецького походження, буквально означає «ціле, складене з частин». У нашому викладенні термін «система» має відношення до тієї частини реального світу, яку ми вивчаємо. Це може бути посудина з газом, склянка з водою, хмара, машина, рослина, планета чи щось інше. Як правило,

система визначається за допомогою її межі – уявної чи дійсної оболонки, якій можна надати будь-яку властивість. Вона має бути абсолютно жорсткою чи пружною, непроникною чи, навпаки, проникною для речовин, цілком теплоізолюючою чи такою, що проводить тепло. Межа не є матеріальною, тобто не додається до маси речовини системи й навколишнього середовища. Мабуть, зручно ототожнювати межу із замкненою геометричною поверхнею, з одного боку якої знаходиться система, а з другого – решта реального світу, тобто середовище.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Теплота — це міра безладного, хаотичного руху частинок, що утворюють дане тіло або систему тіл. **Робота** — це міра упорядкованого руху тіл або частинок у напруженому силовому полі.

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

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

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

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

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

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

В цьому випадку

$$Q_v = U_2 - U_1,$$

де U_1 – вихідний запас енергії; U_2 – кінцевий запас енергії.

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

$$Q_v = -\Delta U.$$

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

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

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

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

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

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

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

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

2. Кожна система має деякий запас внутрішньої енергії U , мірою зміни якої при оборотних процесах служить теплота Q , поглинена системою, і робота A , проведена системою над навколишнім середовищем. Оборотні змінення стану системи – це такі стани, при яких система знаходиться практично у рівновазі.

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

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

якщо $Q_v > 0$, то $\Delta U < 0$ ($U_2 < U_1$);
якщо $Q_p > 0$, то $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$).

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

якщо $Q_v < 0$, то $\Delta U > 0$ ($U_2 > U_1$);
якщо $Q_p < 0$, то $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$).

Виходячи з виразів Q_p і Q_v , отримуємо:

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

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

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

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

5.2. Термохімія. Термохімічні закони

Внутрішня енергія, як і ентальпія, є важливою термодинамічною функцією. Математичний зв'язок між ними

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

відображує зміст основного принципу термодинаміки: **кількість теплоти ΔH , отриманої будь-якою системою, використовується на приріст її внутрішньої енергії ΔU та на виконання механічної роботи.**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

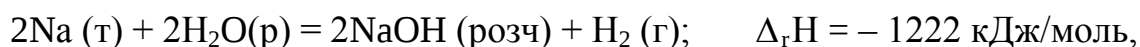


Внутрішня енергія, що виділяється лише під час перебігу хімічних реакцій, називається **хімічною**, а при вивільненні вона перетворюється на інші форми. Так, хімічна енергія сірки та кисню під час утворення сульфуру (IV) оксиду виділяється у вигляді теплоти і світла, тобто хімічна енергія перетворюється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

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

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

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



де (т) означає тверда речовина; (р) – рідка речовина; (г) – газ; (розч) – розчинена речовина.

Обчислення теплових ефектів реакцій, у тому числі й тих, які в реальних умовах не проходять, а також розрахунки термохімічних характеристик речовин проводять на підставі термохімічних законів, що є наслідками закону збереження енергії.

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

Крім теплоти утворення, існують інші термохімічні характеристики речовин, такі, наприклад, як теплота розчинення (тепловий ефект процесу

розчинення 1 моля речовини у достатній кількості розчинника), теплота згоряння (тепловий ефект реакції 1 моля речовини з надлишком кисню).

Важливою характеристикою речовин, що застосовуються як паливо, є їхня **питома теплота згоряння**, яку теж прийнято визначати відносно 1 моля речовини. З термохімічного рівняння



видно, що теплота згоряння одного моля ацетилену дорівнює 1300 кДж.

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

Для визначення теплових ефектів застосовують **калориметри**.

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

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

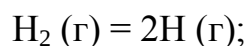
1) стандартний тепловий ефект реакції дорівнює різниці сум стандартних теплот утворення ($\Delta_{\text{г}}\text{H}$) продуктів реакції та стандартних теплот утворення вихідних речовин;

2) стандартний тепловий ефект реакції дорівнює різниці сум стандартних теплот згоряння (ΔH_3) вихідних речовин та стандартних теплот згоряння продуктів реакції.

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

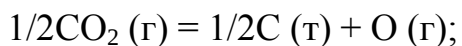
Розпад молекул на атоми супроводжується енергетичним ефектом: відбувається поглинання теплоти. Величина цього ефекту характеризує міцність (енергію) зв'язків між атомами.

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



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

а енергія зв'язку C = O процесу:



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

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

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

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

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

5.3. Ентропія, енергія Гіббса та направленість процесів

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

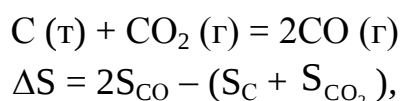
Так, під час плавлення кристалів (частинки розміщені у вузлах кристалічних ґраток) утворюється рідина з близьким порядком розміщення частинок. Це означає, що $W_p > W_k$, тому під час плавлення кристалів ентропія зростає на величину

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

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

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

Наприклад, для процесу



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

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

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

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

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

Зміна ентальпії системи ΔH відображує в основному взаємодію атомів у молекулі, прагнення частинок до сполучення, а зміна ентропії ΔS – протилежну тенденцію: прагнення до неупорядкованості частинок. Перехід системи в стан з

мінімальною енергією можливий лише тоді, коли $\Delta S = 0$; якщо $\Delta H = 0$, то система самовільно переходить у найбільш неупорядкований стан. Кожна з цих протилежних тенденцій, виражених величинами ΔH і ΔS , залежить від природи речовини та умов перебігу процесу.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$G = H - TS.$$

Зміна енергії Гіббса під час перебігу реакції при постійних тиску і температурі запишеться рівнянням $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, тобто зміна енергії Гіббса ΔG відображає сумарний ефект двох протилежних тенденцій у процесах, що відбуваються при постійних температурі й тиску.

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

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

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

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

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

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

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

При достатньо високих температурах справедливе обернене співвідношення

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

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

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

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

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

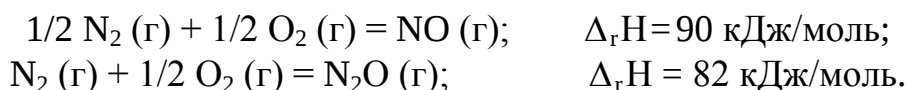
Зміну енергії Гіббса для процесів, у яких кожна з речовин перебуває за стандартних умов, прийнято позначати ΔG^0 (аналогічно ΔS^0), стан таких речовин називається **стандартним станом**. Введення стандартного стану

досить зручне, оскільки при певній температурі величина ΔG відображає тільки специфіку реагентів. Подібно до таблиць теплових ефектів і ентропій складено таблиці стандартних змін енергії Гіббса при утворенні речовин ΔG_f^0 (найчастіше $\Delta G_f^0_{298}$).

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

Приклади розв'язання типових задач

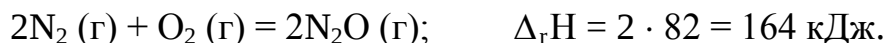
1. Обчислити тепловий ефект реакції $4\text{NO}(\text{г}) = 2\text{N}_2\text{O}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$, використовуючи такі термохімічні дані:



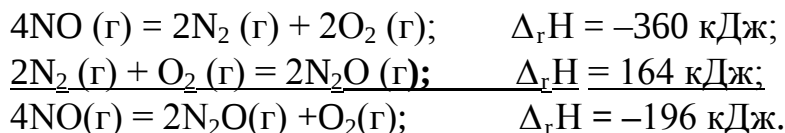
Розв'язок. Припускаємо, що реакцію з невідомим тепловим ефектом можна провести по стадіях. Спочатку розкладемо 4 моля NO на кисень та азот:



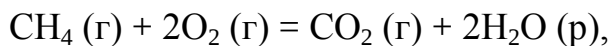
а потім синтезуємо з азоту та кисню 2 моля N_2O :



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



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



використавши дані, вміщені у додатку 2.

Розв'язок. Обчислимо зміну ентропії за формулою:

$$\Delta_r S^0 = 2S^0[\text{H}_2\text{O}(\text{р})] + S^0[\text{CO}_2(\text{г})] - S^0[\text{CH}_4(\text{г})] - 2S^0[\text{O}_2(\text{г})] =$$

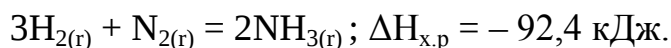
$$2 \cdot 70,1 + 213,7 - 186,3 - 2 \cdot 205,0 = -242,4 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Питання для самоперевірки

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

Контрольні завдання

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



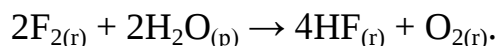
5.2. Обчисліть ΔH_{298}° реакції: $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{SiO}_{2(\text{к})} = \text{CaSiO}_{3(\text{к})}$. Яка це реакція: екзо- чи ендотермічна?

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



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

5.5. В ізольованій системі відбувається реакція:



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

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

Вивчення матеріалу цього розділу дозволить студентам мати чітке уявлення про закони термодинаміки і термохімії та

Розділ 10. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Розглянуто питання електролітичної дисоціації води, поняття іонного добутку води, водневого та гідроксильного показників, процеси гідролізу для різних типів солей, кількісні характеристики гідролізу.

10.1. Електролітична дисоціація води

Якщо до ланцюга для визначення провідності дистильованої води ввімкнути чутливий гальванометр, то він покаже наявність електричного струму. Вода – дуже слабкий електроліт і, подібно основам, солям і кислотам, частково дисоціює на іони:



Утворений іон H^+ одразу ж гідратується і, приєднуючи до себе молекулу H_2O , утворює іон гідроксонію H_3O^+ . Для простоти замість іону гідроксонію використовують водневий іон H^+ . У хімічно чистій воді при температурі 298 К концентрація іонів Гідрогену складає 10^{-7} моль/л. Таким чином, у 10 млн л води у дисоційованому стані знаходиться 1 моль, або 18 г, або з 550 млн молекул води дисоціює на іони лише одна молекула.

Згідно із законом діючих мас константа дисоціації води K виражається рівнянням:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

10.2. Іонний добуток води

Константа дисоціації води дуже мала і при температурі 295 К вона дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16}$. Внаслідок незначної концентрації H^+ і OH^- концентрацію недисоційованих молекул води можна прийняти за сталу величину. Виражаємо її в молях на 1 л:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л}.$$

З рівняння константи дисоціації води отримаємо вираз

$$[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}]K = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14},$$

який називають іонним добутком води $K_{\text{в}}$, тобто:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Отже, добуток концентрацій іонів Гідрогену та гідроксид-іонів є величина стала при постійній температурі і називається іонним добутком води.

Це рівняння використовують як для чистої води, так і для розведених водних розчинів незалежно від їх складу.

Електролітична дисоціація води – процес ендотермічний, і тому при підвищенні температури величина $K_{\text{в}}$ швидко зростає:

T, K	273	283	293	295	303	313	323	333	343	353	373
$K_{\text{в}} \times 10^{-14}$	0,13	0,36	0,86	1	1,89	3,80	5,94	12,6	21	34	74

Оскільки при дисоціації утворюється однакове число іонів H^+ і OH^- , концентрація кожного з цих іонів при $T = 295 \text{ K}$ буде

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Ступінь дисоціації води при $T = 295 \text{ K}$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{55,56} = \frac{10^{-7}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-9}.$$

Величина іонного добутку залишається сталою при незмінній температурі не тільки у воді, але й у будь-якому розбавленому водному розчині кислот, лугів та солей.

Концентрацію іонів Гідрогену у водному розчині електроліту можна визначити через концентрацію гідроксид-іонів і навпаки:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{або} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}.$$

З цих рівнянь видно, що з водного розчину не можуть цілковито зникнути ні іони Гідрогену, ні гідроксид-іони.

10.3. Водневий показник

Розчин називається **нейтральним**, якщо $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_B} = 10^{-7}$ моль/л, **кислим**, якщо $[H^+] > [OH^-] > 10^{-7}$ моль/л, або **лужним**, якщо $[H^+] < [OH^-] < 10^{-7}$ моль/л.

Для характеристики реакцій розчину досить знати концентрацію H^+ , тому що концентрація OH^- може бути розрахована із співвідношення:

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

Концентрація H^+ , з якою доводиться мати справу на практиці, звичайно виражається малими числами. Використовування таких чисел не завжди зручно, тому впроваджена особлива одиниця виміру концентрації H^+ , яка називається **водневим показником** і позначається символом рН. Водневий показник – це негативний десятковий логарифм концентрацій іонів Гідрогену:

$$pH = -\lg[H^+]$$

Для чистої води при 22 °С $pH = -\lg 10^{-7} = 7$. Для кислих розчинів $pH < 7$, для лужних – $pH > 7$. Змінам $[H^+]$ у геометричній прогресії відповідає протилежна зміна рН в арифметичній прогресії, наприклад, зменшення $[H^+]$ від 1 до 0,1 моль/л супроводжується збільшенням рН від 0 до 1, а збільшення $[H^+]$ від 10^{-4} до 10^{-3} моль/л – зменшенням рН від 4 до 3.

Концентрацію іонів OH^- можна охарактеризувати через **гідроксильний показник** рОН:

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

Якщо прологарифмувати іонний добуток води $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ і змінити знаки на протилежні, то отримаємо

$$pH + pOH = 14.$$

Знаючи рН, легко встановити рОН і навпаки.

Характер середовища, який виражено через рН і рОН, можна показати так:

$pH = 7,$	$pOH = 7$ – нейтральне;
$pH < 7,$	$pOH > 7$ – кисле;
$pH > 7,$	$pOH < 7$ – лужне.

10.4. Буферні розчини

У багатьох технологічних процесах, а також при проведенні хімічних аналізів потрібна стала рН розчину.

Буферні суміші підтримують майже незмінним рН середовища навіть при введенні в неї сильної кислоти або сильної основи. Звичайно буферні розчини являють собою системи, які утворюються із суміші слабкої кислоти (або слабкої основи) і солі цієї кислоти (або основи), наприклад, оцтова буферна суміш $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, амонійна буферна суміш $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

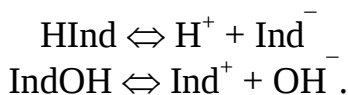
Розглянемо дію ацетатної буферної суміші. Оцтова кислота – слабка кислота, в присутності натрій ацетату її дисоціація пригнічується майже повністю іонами CH_3COO^- . У розчині знаходяться молекули CH_3COOH , аніони CH_3COO^- , катіони Na^+ та лише в дуже малій кількості іони H^+ . При додаванні кислоти H^+ -іони цієї кислоти взаємодіють з аніонами CH_3COO^- , утворюючи молекули слабкодисоційованої оцтової кислоти CH_3COOH , тому концентрація іонів H^+ у розчині практично не змінюється.

При додаванні лугу його OH^- -іони взаємодіють з іонами H^+ , що знаходяться у розчині в незначній кількості, з утворенням слабкодисоційованих молекул води, посилюючи тим самим дисоціацію оцтової кислоти, при цьому концентрація іонів H^+ (рН розчину) майже не змінюється.

10.5. Хімічні індикатори

Для визначення рН розчинів найчастіше використовують індикатори.

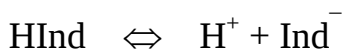
Індикатори – це слабкі органічні кислоти або основи, у яких недисоційовані молекули іншого кольору, ніж у аніонів або катіонів, що утворюються при дисоціації. Умовно формули індикаторів можна записати як HInd і IndOH , а рівняння дисоціації для них:



Для першого індикатора у кислому розчині, тобто при значній концентрації H^+ -іонів, за принципом Ле-Шательє рівновага реакції зміститься у бік недисоційованих молекул і у ньому буде знаходитися лише невелика кількість кольорових аніонів Ind^- . Тому розчин, що вміщує цей індикатор, набуває кольору недисоційованих молекул.

У лужному розчині H^+ -іони індикатора зв'язуються з OH^- -іонами розчину, рівновага реакції зміщується в бік продуктів дисоціації, і розчин буде мати колір аніонів індикатора Ind^- . Таким чином, HInd – кислотна, а Ind^- – лужна форма індикатора.

Розглянемо зміщення рівноваги індикатора фенолфталеїну.

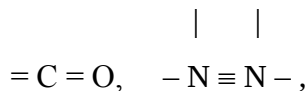


безбарвний

малиновий.

Якщо до розчину фенолфталеїну додати кислоту, то внаслідок збільшення концентрації H^+ рівновага зміщується вліво, в бік утворення безкольорових молекул HInd . Додавання лугу, тобто збільшення OH^- , викликає зв'язування іонів водню, а отже, зміщує рівновагу вправо, в бік утворення кольорових іонів Ind^- .

Наразі встановлено, що механізм зміни кольору індикатора залежить не тільки від зміщення рівноваги дисоціації індикатора, а й від присутності в них хромофорів (носіїв кольоровості), тобто особливих груп атомів із сполученими подвійними зв'язками:



в яких відбуваються внутрішньо-молекулярні перегрупування при зміні реакції середовища.

Сучасна **іонно-хромофорна теорія індикаторів** враховує ці два чинника і формулюється так: *при зміні кислотності розчину одночасно відбувається зміщення рівноваги дисоціації індикатора і перегрупування хромофорних груп.*

Повна зміна кольору індикаторів від HInd до Ind^- проходить приблизно впродовж двох одиниць рН. Значення рН, при якому відбувається найбільш різка зміна забарвлення індикатора, називається **показником титрування**, що розраховується за формулою

$$\text{pT} = -\lg K_{\text{дис. інд}}.$$

Розпізнана оком зміна забарвлення індикаторів називається **інтервалом переходу забарвлення індикатора**, який визначається як $\text{pT} \pm 1$.

Наприклад, інтервал переходу забарвлення фенолфталеїну лежить у межах $\text{pH} = 8,2 \dots 10$, метилоранжу – $\text{pH} = 3,1 \dots 4,4$, лакмусу – $\text{pH} = 6,0 \dots 8,0$.

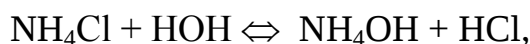
10.6. Гідроліз солей

Гідролізом солі називається хімічна взаємодія іонів розчинної солі з іонами H^+ і OH^- води, яка супроводжується зміною рН розчину. Гідроліз – це приватний випадок загального явища, що називається **сольволізом**.

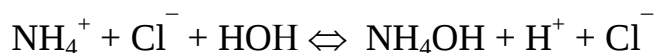
Реакція гідролізу – це реакція, оборотна реакції нейтралізації. Гідроліз збільшується з розбавленням і підвищенням температури.

Розглянемо гідроліз у залежності від природи основ та кислот, які утворюють сіль:

а) сіль, що утворена сильною кислотою і слабкою основою:



в іонній формі:



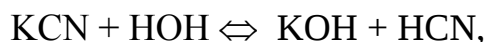
або



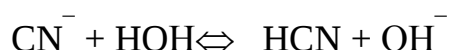
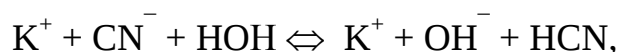
$$\text{pH} < 7.$$

Іони Гідрогену, що утворилися внаслідок гідролізу, створюють кисле середовище;

б) сіль, що утворена сильною основою і слабкою кислотою:



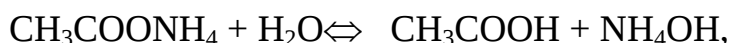
в іонній формі:



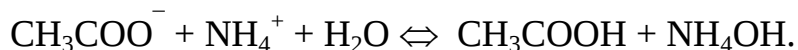
$$\text{pH} > 7.$$

У результаті утворились надлишкові іони OH^- , які створюють лужне середовище;

в) сіль, яка утворена слабкою основою і слабкою кислотою, гідролізується двобічно: з водою реагують і катіони, і аніони солі:



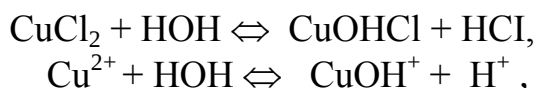
в іонній формі:



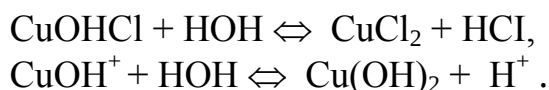
При цьому утворюються малодисоційовані слабкі кислоти і малорозчинні слабкі основи. Залежно від співвідношення констант дисоціації, утворених при гідролізі кислоти та основи, розчини солей цього типу можуть мати слабкокислу, слабколужну або близьку до нейтральної реакції;

г) сіль, яка утворена багатоосновною кислотою (Na_2CO_3) або багатокислотою основою (CuCl_2), гідролізується в декілька ступенів. Гідроліз за кожним наступним ступенем значно менший від попереднього.

Наприклад, CuCl_2 гідролізує сильніше за першим ступенем:



на відміну від гідролізу за другим ступенем:



Кількісно гідроліз солі може бути визначений *ступенем гідролізу*, який дорівнює відношенню концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації, а також *константою гідролізу* K_{Γ} , яка є константою рівноваги реакції гідролізу.

Наприклад, для реакції $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$,

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} .$$

Константа гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою (або основою) і сильною основою (або кислотою), дорівнює частці від ділення іонного добутку води $K_{\text{в}}$ на константу дисоціації кислоти $K_{\text{д.кисл}}$ (або основи $K_{\text{д.осн}}$):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д.кисл. (осн.)}}} .$$

Отже, K_{Γ} тим більша, чим менша $K_{\text{д.кисл.}}$ або $K_{\text{д.осн.}}$, тобто чим слабкіший утворений при гідролізі слабкий електроліт.

Приклади розв'язання типових задач

1. Визначте рН розчину CH_3COOH , якщо концентрація кислоти дорівнює 0,15 моль/л, $\alpha = 1,2\%$.

Розв'язок. Концентрація іонів H^+ у розчинах слабких одноосновних кислот дорівнює її молярній концентрації, помноженій на ступінь дисоціації кислоти в цьому розчині:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{м}} \alpha,$$

отже, $[\text{H}^+] = 0,15 \cdot 0,012 = 0,0018$ моль/л;

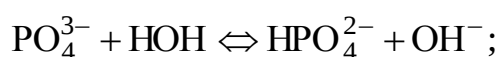
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1,8 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,8 = 3 - 0,255 = 2,745 \approx 2,75.$$

2. Складіть рівняння гідролізу K_3PO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, KCl . Як змінюється рН під час розчинення у воді цих солей?

Розв'язок. 1). Гідроліз K_3PO_4 відбувається ступінчасто (за трьома ступенями), причому в основному за першим ступенем.

Перший ступінь:

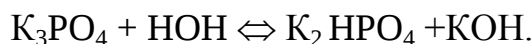
а) рівняння гідролізу в скороченому іонному вигляді:



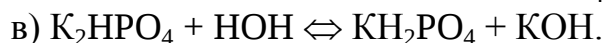
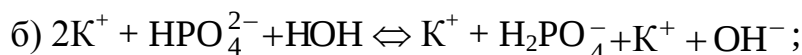
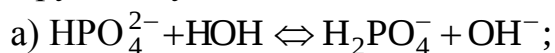
б) рівняння гідролізу в повному іонному вигляді:



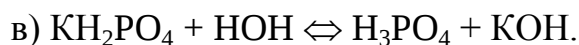
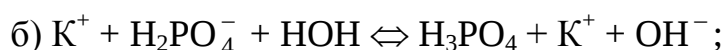
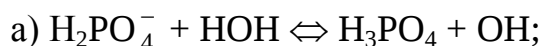
в) рівняння гідролізу у молекулярному вигляді:



Другий ступінь:



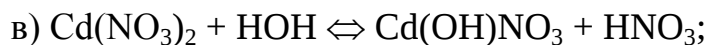
Третій ступінь:



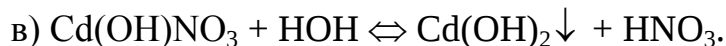
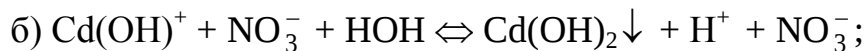
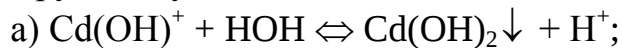
Унаслідок гідролізу K_3PO_4 за першим і другим ступенями утворюються кислі солі, а розчин має $\text{pH} > 7$.

2). Гідроліз $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ відбувається ступінчасто і в основному за першим і другим ступенями, причому утворюється основна сіль.

Перший ступінь:



Другий ступінь:

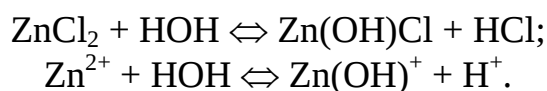


Унаслідок гідролізу концентрація іонів Гідрогену H^+ перевищує концентрацію гідроксид-іонів ОН^- , отже, $\text{pH} < 7$

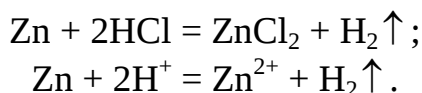
3). Сіль KCl , утворена сильною кислотою і сильною основою, гідролізу не піддається, отже, $\text{pH} = 7$.

3. У нагрітий розчин ZnCl_2 помістили попередньо зачищений шматок цинку. Який газ виділяється при цьому? Напишіть рівняння реакцій.

Розв'язок. Нагрівання зумовлює зміщення рівноваги у розчині в бік продуктів гідролізу:



Утворювані іони Гідрогену взаємодіють із металевим цинком з виділенням H_2 :



4. Маса OH^- -іонів у 1 л розчину становить 0,053 г. Визначити рН розчину.

Розв'язок. Молярна маса OH^- -іонів складає 17 г/моль. Визначаємо молярну концентрацію OH^- -іонів:

$$[\text{OH}^-] = \frac{m(\text{OH}^-)}{M(\text{OH}^-)} = \frac{0,053}{17} = 0,0031 \text{ моль/л.}$$

Округляючи значення логарифму до 0,01, отримаємо:

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 0,0031 = -\lg 3,1 \cdot 10^{-3} = -(\lg 3,1 + \lg 10^{-3}) = \\ &= -(0,49 - 3) = 2,51.\end{aligned}$$

Оскільки $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, то $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,51 = 11,49$.

5. Визначити рН розчину Ba(OH)_2 , молярна концентрація якого дорівнює 0,0256 моль/л, ступінь дисоціації електроліту в ньому складає 79%.

Розв'язок. Концентрацію OH^- -іонів визначаємо за формулою

$$[\text{OH}^-] = C_m \alpha k,$$

де $k = 2$, оскільки 1 моль Ba(OH)_2 при дисоціації утворює 2 моля іонів OH^- .

$$\begin{aligned}[\text{OH}^-] &= 0,0256 \cdot 0,79 \cdot 2 = 0,0404 \text{ моль/л.} \\ \text{pOH} &= -\lg 0,0404 = -\lg 4,04 \cdot 10^{-2} = 2 - 0,606 = 1,39. \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - 1,39 = 12,61.\end{aligned}$$

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення іонного добутку води. Як він змінюється з підвищенням температури?
2. Що таке водневий і гідроксильний показники?

3. Сформулюйте сучасну теорію індикаторів.
4. Що таке показник титрування та інтервал переходу забарвлення індикатору?
5. Для чого потрібні буферні суміші? З чого вони складаються і як діють?
6. Дайте визначення гідролізу? Які солі підлягають гідролізу?

Контрольні завдання

- 10.1. Обчисліть $[H^+]$ та $[OH^-]$ в розчині, рОН якого дорівнює 6,2.
- 10.2. Яких іонів H^+ чи OH^- і у скільки разів більше в розчині з рН = 5?
- 10.3. Визначте $[H^+]$ та $[OH^-]$ в розчині натрій гідроксиду, якщо рОН = 2,25.
- 10.4. рН = 9,98. Визначте масу кальцій гідроксиду 3 л розчину, якщо $\alpha = 43\%$.
- 10.5. Напишіть рівняння ступінчастого гідролізу у молекулярній та іонно-молекулярній формах для солей: $CuSO_4$, $FeCl_3$, Na_3PO_4 .
- 10.6. Складіть іонні та молекулярні рівняння гідролізу таких солей: $Pb(NO_3)_2$, Na_2CO_3 , $CoCl_2$. Яке значення рН (більше або менше 7) мають розчини цих солей?

Вивчення цього матеріалу допоможе студентам мати чітке уявлення про електролітичну дисоціацію води, дію буферних розчинів та індикаторів у кислих та лужних середовищах, засвоїти механізм гідролізу солей та розраховувати водневий і гідроксильний показники.

Розділ 11. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Наведено визначення ступенів окиснення елементів, методика рівняння окисно-відновних реакцій, типи цих реакцій, важливіші окисники та відновники, окисні властивості кислот.

11.1. Ступінь окиснення елементів

У багатьох хімічних реакціях утворення речовин відбувається у результаті переміщення електронів від одних частинок до других. Залежно від ступеня зміщення електронів виникають сполуки з різним типом хімічного зв'язку – від

іонного до ковалентно-неполярного. Для характеристики стану електронів у хімічних сполуках впроваджено поняття ступеня окиснення.

Ступенем окиснення елемента називається формальний заряд, який визначається числом електронів, зміщених від атома або до атома даного елемента у сполуці.

Позитивний ступінь окиснення означає число електронів, яке зміщується від даного атома, а негативний – число електронів, яке зміщується до даного атома.

З цього витікає, що у сполуках з неполярним зв'язком ступінь окиснення елементів дорівнює нулю.

У простих іонних сполуках ступінь окиснення елементів відповідає електричному заряду (заряду іона), оскільки при утворенні цих сполук відбувається практично повний перехід електронів від одного атома до другого. У сполуках з полярними ковалентними зв'язками ступінь окиснення визначається величиною електронегативності. Елементи з більшою електронегативністю мають негативний ступінь окиснення, а з меншою – позитивний.

Необхідно запам'ятати ті випадки, коли елементи мають постійний ступінь окиснення.

Ступінь окиснення елемента у простій сполуці і в елементарному стані дорівнює нулю: $\overset{0}{\text{O}}_2$, $\overset{0}{\text{N}}_2$, $\overset{0}{\text{Al}}$, $\overset{0}{\text{S}}$, $\overset{0}{\text{Ca}}$, $\overset{0}{\text{Na}}$.

У молекулах складних речовин ступінь окиснення Гідрогену (окрім гідридів металів) дорівнює +1, а Оксигену –2: $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{-2}{\text{O}}$, $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{-2}{\text{SO}}_4$. Ступінь окиснення елементів головних підгруп I, II і III груп періодичної системи у сполуках завжди позитивний і дорівнює номеру групи: $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{Cl}}$, $\overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-1}{\text{Cl}}_2$, $\overset{+3}{\text{Al}}\overset{-1}{\text{Cl}}_3$.

У сполуках з металами і Гідрогеном ступінь окиснення галогенів F, Cl, Br, I дорівнює –1, Сульфур –2: $\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{F}}$, $\overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-1}{\text{Cl}}_2$, $\overset{+1}{\text{K}}\overset{-1}{\text{I}}$, $\overset{+2}{\text{H}}_2\overset{-2}{\text{S}}$.

У сполуках з киснем максимальний позитивний ступінь окиснення Сульфуру, Фосфору, Нітрогену, Хлору дорівнює номеру групи: $\overset{+6}{\text{S}}\overset{+5}{\text{O}}_3$, $\overset{+5}{\text{P}}_2\overset{+5}{\text{O}}_5$, $\overset{+5}{\text{N}}_2\overset{+7}{\text{O}}_7$, $\overset{+7}{\text{Cl}}_2\overset{+7}{\text{O}}_7$.

Ступінь окиснення металів у сполуках з сульфуром, галогенами та іншими неметалами відповідає заряду іона металу:



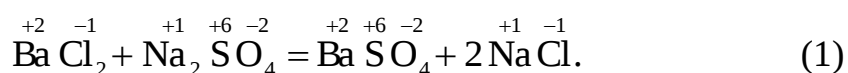
Слід мати на увазі, що, позначаючи ступінь окиснення, спочатку ставлять знак, а після нього – число. Заряд іона записують зворотнім порядком: спочатку ставлять число, а потім – знак. При цьому ступінь окиснення пишуть над символом елемента, а заряд іона – справа від нього.

Більшість елементів може виявляти різний ступінь окиснення у сполуках. При його визначенні користуються правилом, згідно з яким **сума ступенів окиснення в електронейтральних молекулах дорівнює нулю, а у складних іонах – заряду цих іонів.**

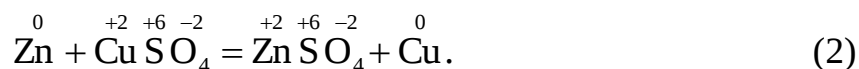
11.2. Поняття про окисно-відновні реакції

Усі хімічні реакції можна розподілити на дві групи. У реакціях першої групи ступінь окиснення всіх елементів, що входять до складу речовин, залишається незмінним, а у реакціях другої групи – змінюється.

Як приклад реакцій першої групи можна навести реакцію у розчинах електролітів



Прикладом реакцій другої групи може служити взаємодія цинку з купрум (II) сульфуром:

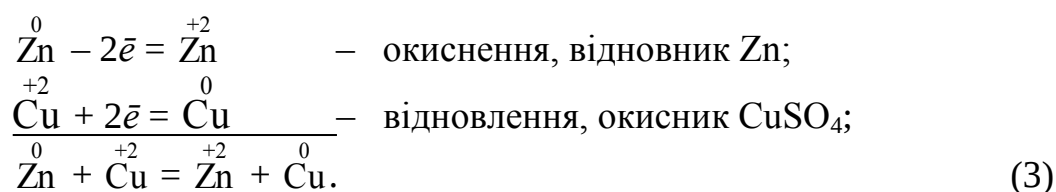


Якщо у реакції (I) жоден елемент не змінює ступеня окиснення, то у прикладі (2) ступінь окиснення Цинку змінюється від 0 до +2, а Купруму – від +2 до 0.

Реакції, у результаті яких змінюються ступені окиснення елементів, називаються **окисно-відновними**.

Слід звернути увагу на те, що окисно-відновні процеси надзвичайно поширені у природі (засвоєння вуглекислого газу рослинами, корозія металів та ін.) і відіграють важливу роль у практичній діяльності людини (вилучення металів і неметалів з руд, використання хімічних джерел струму, боротьба з корозією, виробництво хімічних продуктів і т.п.).

З електронної точки зору окисно-відновний процес пов'язаний з переміщенням електронів від одних частинок (атомів, молекул, іонів) до других. Так, у наведеній реакції (2) електрони від атомів Цинку переходять до іонів Купруму:



Процес втрати частинок електронів називається окисненням, а процес приєднання електронів до частинки – відновленням. Отже, у розглянутій

реакції (2) цинк окиснюється, а іон купруму – відновлюється. У реакції ці обидва процеси протікають одночасно.

Речовина, до складу якої входить елемент, що окиснюється (тобто елемент, який втрачає електрони), називається відновником, а речовина, яка містить елемент, що відновлюється (тобто елемент, який приєднує електрони) – окисником.

У наведеному прикладі CuSO_4 – окисник, а Zn – відновник.

З рівняння (3) видно, що атом цинку втрачає два електрони, а іон купруму приєднує два електрони.

Слід позначити, що в окисно-відновних реакціях загальне число електронів, що віддає відновник, повинно дорівнювати загальному числу електронів, що приєднує окисник. На цій підставі засновано існуючі методи визначення коефіцієнтів у окисно-відновних реакціях: електронного балансу та іонно-електронний.

11.2.1. Метод електронного балансу

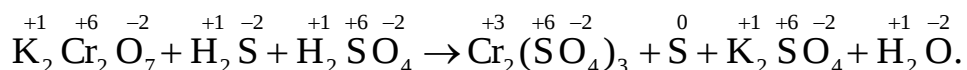
Для запису рівняння окисно-відновної реакції треба знати властивості взаємодіючих речовин. Питання про продукти реакції може бути вирішено експериментально. Наприклад, при взаємодії сірководню з калій дихроматом у кислому середовищі колір розчину змінюється з оранжевого на зелений, характерний для сполук тривалентного Хрому, крім того, розчин мутніє внаслідок випадання сірки в осад.

Запис вихідних речовин і продуктів реакції виглядає так:



У тому разі, коли відомі вихідні і кінцеві продукти реакції, визначення коефіцієнтів у рівнянні цієї реакції відбувається за допомогою **методу електронного балансу**, який виконується у такій послідовності :

1. Визначають ступінь окиснення елементів у речовинах лівої і правої частин рівняння:



Позначають елементи, ступінь окиснення яких у ході реакції змінився. У нашому випадку такими елементами є Хром і Сульфур.

2. Складають рівняння електронного балансу з урахуванням загального числа атомів, які окиснилися і відновилися. У $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (окисник) два атоми хрому приєднують 6 електронів (відновлення), а у H_2S (відновник) атом сульфору втрачає 2 електрони (окиснення):

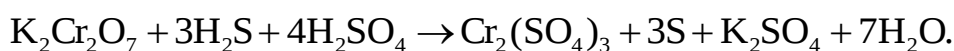


Виходячи з того, що число електронів, яке віддає відновник (6), повинно дорівнювати числу електронів, отриманих окисником (6). За правилом найменшого загального кратного визначають у рівнянні реакції основні коефіцієнти для відновника (3) і окисника (1), які у подальшому залишаються незмінними:



3. Далі визначають основні коефіцієнти і число атомів інших елементів. Далі перевіряють число атомів металів, що не змінюють ступінь окиснення (калій), кислотних залишків (груп SO_4^{2-}) і встановлюють коефіцієнти для K_2SO_4 (1) і H_2SO_4 (4).

4. За числом атомів гідрогену у вихідних речовинах (14) знаходять число молекул води, що утворилися (7), і записують рівняння реакції в остаточному вигляді:



5. Правильність визначення коефіцієнтів у рівнянні реакції перевіряють по числу атомів Оксигену в обох його частинах (23).

Описана вище методика складання рівнянь може бути застосована до більшості окисно-відновних реакцій. Проте існують спеціальні випадки, що потребують додаткових пояснень.

11.2.2. Окремі випадки складання рівнянь окисно-відновних реакцій

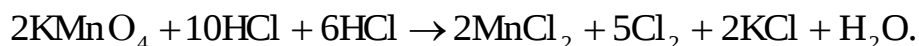
Розглянутий вище приклад належить до типу міжмолекулярних реакцій, у яких окисник, відновник і середовище являють собою різні речовини. Серед подібного типу зустрічаються такі, у яких окисник або відновник одночасно є і середовищем. Наприклад, реакція взаємодії калій перманганату з концентрованою хлоридною кислотою:



Оскільки HCl є одночасно і відновником, і середовищем, у якому протікає процес, то у рівнянні реакції доцільно формулу хлоридної кислоти записати двічі:



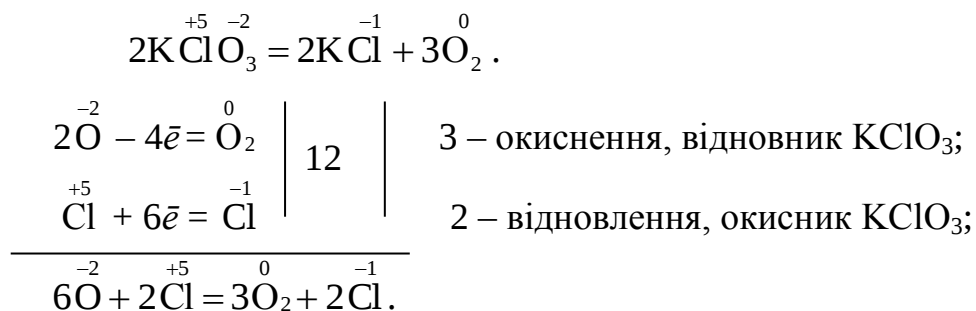
За числом атомів Калію у KMnO_4 знаходять число молекул KCl (2), а за числом атомів Хлору (6) у правій частині, що не змінили ступеня окиснення, – коефіцієнт перед HCl -середовищем (6):



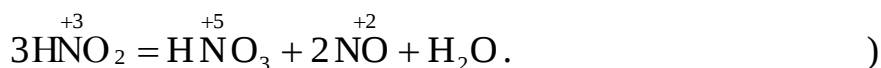
Визначають число молекул води (8) і остаточно записують рівняння:

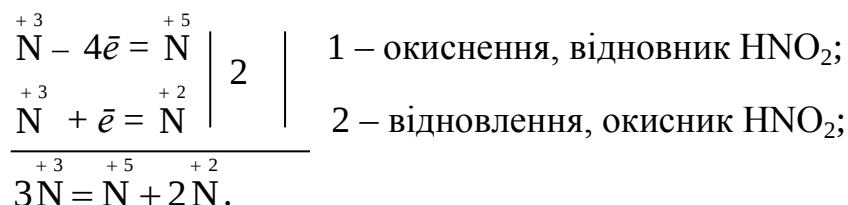


До **внутрішньомолекулярних** реакцій належать такі, у яких змінюються ступені окиснення атомів у одній і тій самій молекулі. Наприклад, це реакції термічного розкладу:



У реакціях **диспропорціювання** (самоокиснення – самовідновлення) відбувається збільшення і зменшення ступеня окиснення одного й того елемента:





11.3. Окисники і відновники

Окисно-відновну здатність елементів якісно можна оцінювати за їх положенням у періодичній системі Д.І.Менделєєва, величинами енергії іонізації й електронегативності. Необхідно знати, що згідно з окисно-відновною функцією елементи розподіляють на три групи:

- тільки відновники;
- тільки окисники;
- окисники або відновники залежно від умов.

11.3.1. Відновники

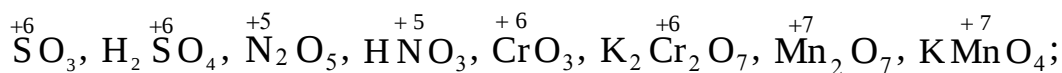
Тільки відновниками можуть бути:

- вільні атоми металів усіх сімейств: **s, p, d, f**;
- хімічні сполуки, що містять неметалеві елементи головних підгруп IV–VII груп у формі існування з найбільш негативним ступенем окиснення:
 HCl^{-1} , Na_2S^{-2} , NH_3^{-3} , CH_4^{-4} та ін.

11.3.2. Окисники

Тільки окисниками є:

- хімічні сполуки, що містять атоми елементів з найвищим позитивним ступенем окиснення:



- атоми і молекули флюору й оксигену (крім сполук з флюором OF_2^{+2}).

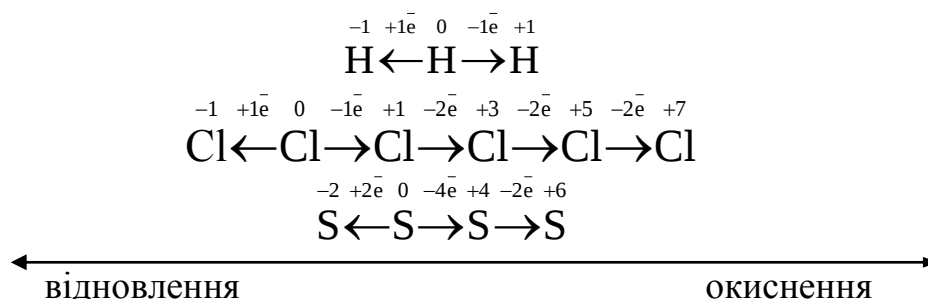
11.3.3. Елементи, що виявляють окисні і відновні властивості

Слід запам'ятати, що в окисно-відновних реакціях деякі елементи можуть виступати залежно від умов і окисниками, і відновниками.

До них відносять:

- ♦ атоми і молекули неметалів головних підгруп IV – VII груп, а також бор і гідроген.

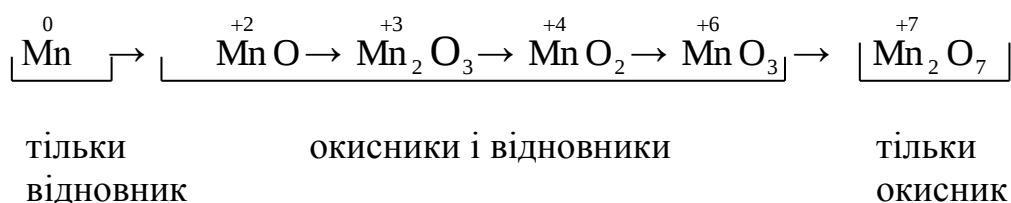
Наприклад:



♦ атоми елементів у сполуках з проміжним (між нижчим і вищим)

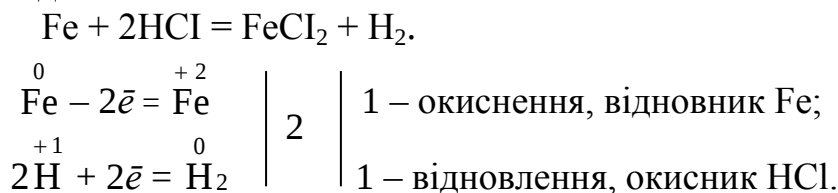
ступенем окиснення: $\text{K} \overset{+3}{\text{N}} \text{O}_2$, $\text{Sn} \overset{+2}{\text{Cl}}_2$, $\text{Mn} \overset{+4}{\text{O}}_2$ та ін.

Окисно-відновні властивості елементів і їх сполук зручно простежити на прикладі сполук Мангана:



11.3.4. Окисні властивості кислот

Усі кислоти (крім HNO_3 і концентрованої H_2SO_4) є окисниками за рахунок водневих іонів H^+ , що утворюються при дисоціації у водних розчинах. Взаємодія цих кислот з відновниками супроводжується виділенням газоподібного водню:



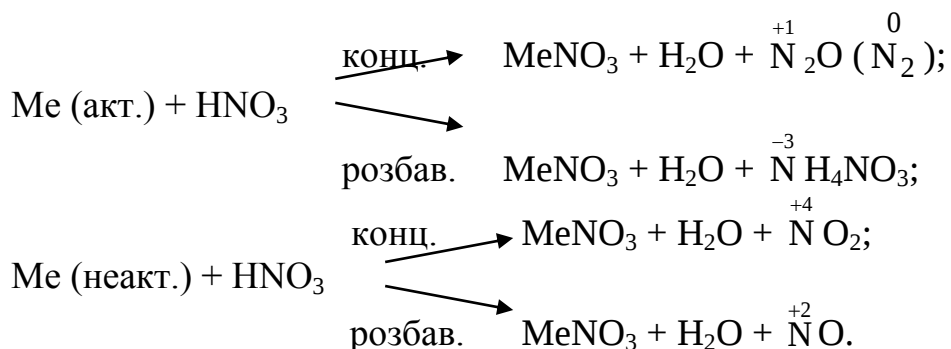
За такою схемою протікають реакції проміж вказаними кислотами і металами, що знаходяться у ряду активності до гідрогену.

В аніонах нітратної і концентрованої сульфатної кислот центральні атоми $\overset{+5}{\text{N}}$ і $\overset{+6}{\text{S}}$ є більш сильними окисниками, ніж іон H^+ . Тому при їх взаємодії з металами або неметалами водень не виділяється, а утворюються речовини з меншим ступенем окиснення: Нітрогену від $\overset{+5}{\text{N}}$ до $\overset{-3}{\text{N}}$ і Сульфуру від $\overset{+6}{\text{S}}$ до $\overset{-2}{\text{S}}$.

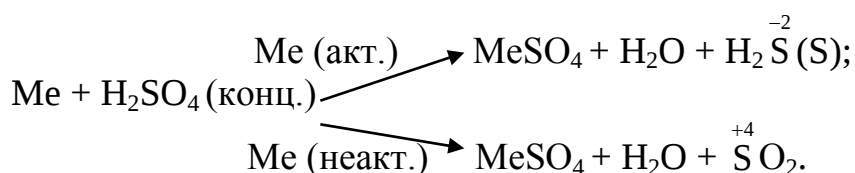
При взаємодії металів з нітратною кислотою утворюється сіль, вода і продукт відновлення Нітрогену $\overset{+5}{\text{N}}$, тип якого визначається активністю металу і концентрацією кислоти по відношенню до H_2SO_4 (конц.) і HNO_3 .

Усі метали, що знаходяться в ряду активності, умовно можна розбити на дві групи: від літію до феруму – активні метали, від феруму (включно) і далі – неактивні.

Активні метали залежно від концентрації кислоти відновлюють Нітроген $\overset{+5}{\text{N}}$ до $\overset{+1}{\text{N}}$, $\overset{-3}{\text{N}}$, а неактивні – до $\overset{+4}{\text{N}}$, $\overset{+2}{\text{N}}$.

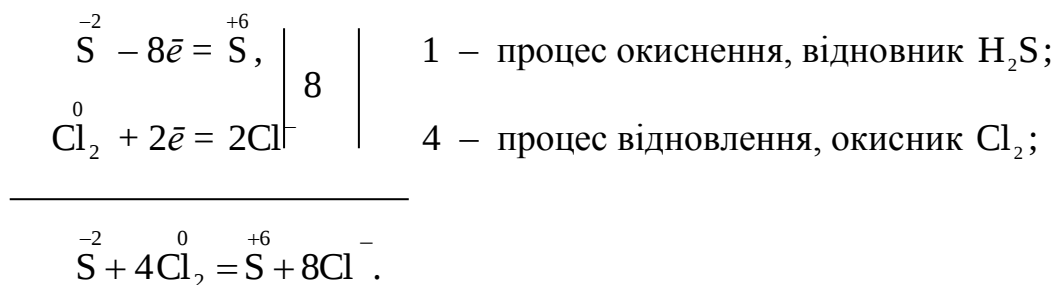
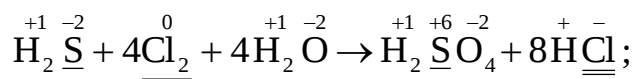


Взаємодія активних металів з концентрованою сульфатною кислотою приводить до утворення H_2S або S , а неактивних – SO_2 .

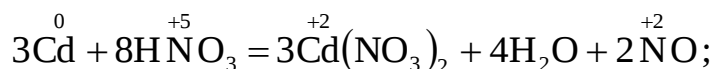


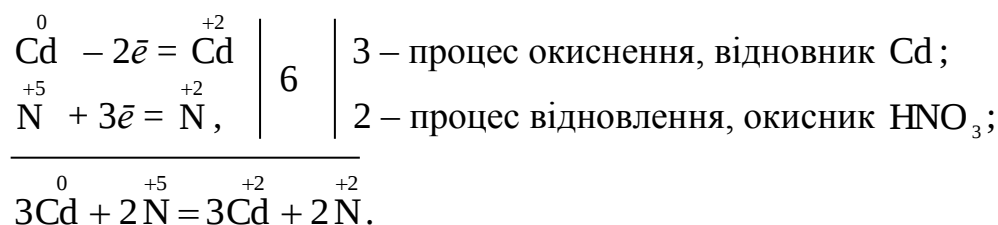
Приклади розв'язання типових задач

1. Визначте коефіцієнти в окисно-відновній реакції, укажіть процеси, а також напишіть, яка речовина є окисником, яка відновником.



2. Закінчіть окисно-відновну реакцію





Питання для самоперевірки

1. Умови і характер перебігу окисно-відновного процесу. Як залежить перебіг окисно-відновного процесу від реакції середовища? Наведіть приклади.
2. Перелічіть типи окисно-відновних реакцій.
3. Що спільного між ступенем окиснення та валентністю і в чому відмінність між ними?
4. Що таке окиснення та відновлення?
5. У чому суть методу електронного балансу?
6. Що означає ступінь окиснення елемента? Чим треба користуватися при обчисленні ступеня окиснення елемента у сполуці?

Контрольні завдання

- 11.1. $\text{Co} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 11.2. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 11.3. $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 11.4. $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Se} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 11.5. $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{HBrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 11.6. $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{PbSe} + \text{N}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 11.7. $\text{TeO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_6\text{TeO}_6 + \text{KNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$
- 11.8. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 11.9. $\text{Br}_2 + \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO} + \text{AgBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 11.10. $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Наведений навчальний матеріал дає можливість студенту вивчити окисно-відновні процеси, навчитись рівняти окисно-відновні реакції методом електронного балансу та складати рівняння реакцій розчинення металів у кислотах-окисниках.

Розділ 12. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

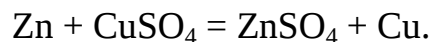
Завданням цього розділу є розгляд питання перетворення енергії хімічних реакцій в електричну в пристроях, які називаються хімічними джерелами струму або гальванічними елементами. У розділі наведена схема роботи гальванічного елемента,

12.1. Основні поняття

Гальванічними елементами називаються пристрої, за допомогою яких хімічна енергія окисно-відновних реакцій, що відбувається в них, перетворюється в електричну. Гальванічний елемент складається з двох електродів та іонного провідника між ними.

Гальванічний елемент служить джерелом електрохімічної енергії. Перш ніж перейти до розгляду гальванічних елементів, що мають практичне застосування, необхідно розібратися в електрохімічних принципах їхньої дії.

Якщо занурити цинкову пластину в розчин купрум (II) сульфату, то поверхня цинку покриється плівкою металевої міді. Це пояснюється окисно-відновною реакцією, що описується рівнянням:



У цій реакції відбувається перенесення електронів від цинка до іонів купруму, інакше кажучи, окиснення цинка і відновлення купруму. Якщо тепер фізично розділити ці дві напівреакції, зануривши цинкову пластину в розчин цинк сульфату, а мідну – в розчин купрум (II) сульфату, потім з'єднати ці два напівелементи «соляним містком» і металевими провідниками, ми одержимо електрохімічний гальванічний елемент, зображений на рис. 30.

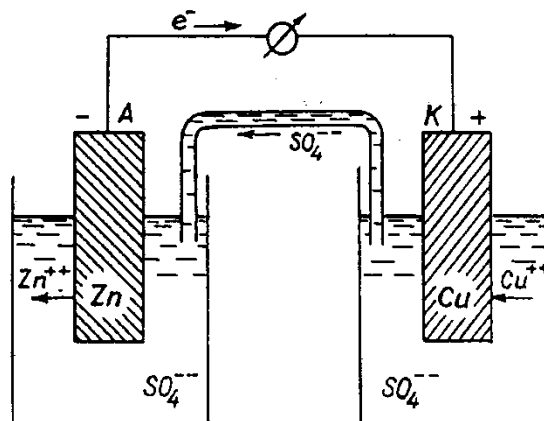
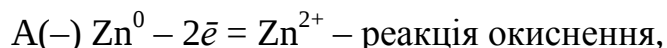


Рис. 30. Схема гальванічного елемента

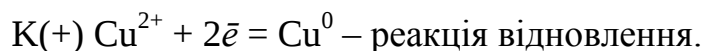
У ньому, як і раніше, відбуваються окиснення і відновлення, однак ці дві напівреакції фізично відділені одна від одної, так що електрони мають рухатися в зовнішньому ланцюзі, і це дозволяє вимірювати енергію перенесення електронів від цинку до купруму. Соляний місток, що з'єднує два напівелементи, являє собою електричний провідник, по якому іони можуть переміщатися з одного напівелемента в другий. Він складається із скляної трубки, заповненої агар-агаром (рослинна желеподібна речовина), змішаним з

KCl. Соляний місток створює контакт між двома розчинами. Металеві провідники, що з'єднують електроди з вольтметром, замикають електричний ланцюг.

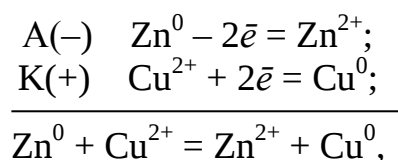
Електрод, на якому відбувається реакція окиснення, називається **анодом**:



а електрод, на якому відбувається реакція відновлення, – **катодом**:

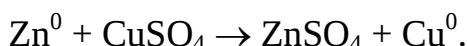


Напруга елемента, вимірювана вольтметром, є мірою енергії, з якою відбуваються ці реакції при реально існуючих у розчині іонних концентраціях. Сумарна реакція, що характеризує роботу купрум-цинкового елемента може бути отримана шляхом алгебраїчного додавання двох реакцій, що протікають на електродах:



де Zn^0 – відновник, а Cu^{2+} – окисник.

Молекулярне хімічне рівняння виглядає так:



Таким чином, у розглянутому гальванічному елементі використовується окисно-відновна реакція між цинком і купрумом.

12.2. Схема роботи гальванічного елемента

Для позначення гальванічних елементів часто використовується символічний запис, що надзвичайно спрощує їх описування. Наприклад, для позначення цинково-мідного елемента, зображеного на рис. 30, використовується запис:



Зміст такого запису, якщо читати його зліва направо, полягає в такому: анод, тобто цинковий електрод, занурений у розчин, що містить іони двовалентного цинка; сольовий місток з'єднує перший напівелемент із розчином, утримуючим іони двовалентного купруму; катод, що являє собою

мідь, завершує цей гальванічний елемент. У зовнішньому ланцюзі електрони переміщуються від анода до катода.

Здатність кожного хімічного елемента піддаватися в гальванічному елементі окисненню чи, навпаки, відновленню може бути встановлена за допомогою електродних потенціалів: катод, потенціал якого має більш високу алгебраїчну величину (більш додатне значення), є позитивним полюсом зовнішнього ланцюга гальванічного елемента, а анод – електрод з меншою величиною цього потенціалу (більш від'ємним значенням) – негативним полюсом.

Перед початком роботи гальванічного елемента в обох розчинах кількість катіонів строго відповідає кількості аніонів. При роботі гальванічного елемента в розчин ZnSO_4 безупинно надходять катіони Zn^{2+} , унаслідок чого аніонів недостатньо для утворення молекулярної речовини, а з розчину CuSO_4 катіони Cu^{2+} постійно відновлюються на мідному катоді і тому утворюється надлишок аніонів, які рухаються по сольовому містку або електрохімічному ключу з розчину CuSO_4 до розчину ZnSO_4 .

При замиканні провідником двох електродів між двома металами виникає потенціал, названий контактним.

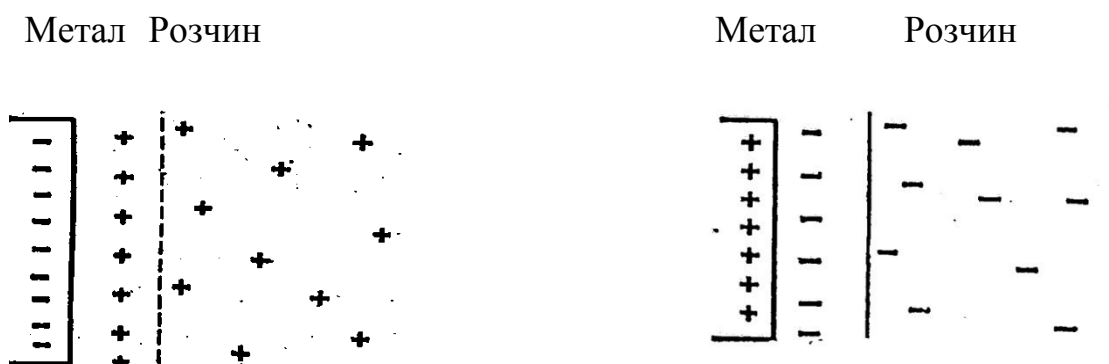
Електрорушійна сила такого елемента (ЕРС) дорівнює різниці потенціалів електродів, причому від більш позитивного потенціалу віднімають більш негативний. Таким чином, **ЕРС елемента – це різниця потенціалів електродів:**

$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} > 0,$$

де $\varphi_{\text{к}}$ – рівноважний електродний потенціал катода, $\varphi_{\text{а}}$ – рівноважний електродний потенціал анода. Одиниця виміру ЕРС – вольт (В).

12.3. Механізм виникнення електродних потенціалів

Якщо пластинку металу, наприклад цинку, занурити в чисту воду чи розведений розчин цинкової солі, то іони цинку, що знаходяться в поверхневому шарі пластинки, під дією полярних молекул води частково переходять у розчин, а вільні електрони, що знаходяться в ґратках металу, залишаються на поверхні пластинки, заряджаючи її негативно. Пластинка при цьому стає негативним електродом.



а

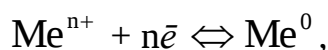
б

Рис. 31. Утворення подвійного електричного шару

Гідратовані іони цинку електростатично притягуються до пластинки й утворюється подвійний електричний шар (рис. 31,а). Між цими двома зарядженими шарами існує різниця потенціалів чи, як часто говорять, скачок потенціалу, чи просто електродний потенціал.

Величина потенціалу залежить від природи металу, концентрації його іонів у розчині і природи розчинника. При великій концентрації іонів металу в розчині вони можуть переходити на металеву пластину, надбудовуючи кристалічну ґратку металу. Для нейтралізації заряду цих іонів вільних електронів не вистачає і металева пластинка одержує позитивний заряд. У цьому випадку аніони електроліту електростатично притягаються до пластинки і утворюється подвійний електричний шар із протилежним розподілом зарядів (рис. 31, б). Процес переходу іонів металу в розчин чи з розчину продовжується до того часу, поки встановиться стан рівноваги між металом і розчином його солі.

Таким чином, у загальному вигляді при зануренні металевого електрода в розчин, що містить однойменні з металом іони, на поверхні розподілу двох фаз встановлюється динамічна рівновага:



де n – число електронів, що беруть участь в електродному процесі. Між металом і розчином утворюється **подвійний електричний шар**, що характеризується певним стрибком потенціалу – **електродним потенціалом** ($\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}$). Величина електродного потенціалу залежить від природи і концентрації іонів, що беруть участь в електродному процесі, і температури. Ця залежність виражається **рівнянням Нернста**:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}],$$

де $[\text{Me}^{n+}]$ – концентрація іонів металу в розчині, моль/л;

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ – стандартний електродний потенціал, В.

Концентрацію іонів металу в розчині можна визначити за формулою:

$$[\text{Me}^{n+}] = C_M \alpha k,$$

де C_M – молярна концентрація розчину електроліту, моль/л; α – ступінь електролітичної дисоціації електроліту, в долях одиниці; k – кількість іонів металу, що утворюються при дисоціації однієї молекули електроліту.

12.4. Стандартний електродний потенціал

Стандартним електродним потенціалом металу називається його електродний потенціал у розчині з концентрацією однойменних іонів, що дорівнює 1 моль/л.

Значення електродного потенціалу металу можна вимірювати за допомогою **водневого електрода**, наведеного на рис. 32.

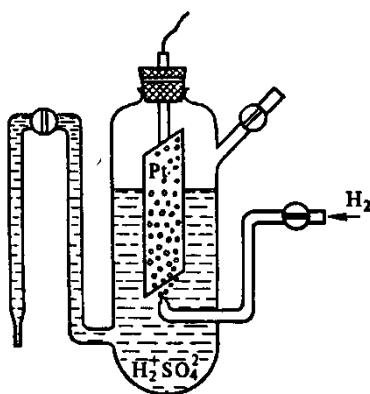


Рис. 32. Схема водневого електрода

Для цього складають гальванічний елемент з електрода порівняння та електрода, потенціал якого вимірюється. За умовний еталон прийнято **стандартний водневий електрод**, який являє собою платинову пластину вкриту платиновою черню і занурену в розчин H_2SO_4 з концентрацією іонів H^+ 1 моль/л. Платинова пластина насичена газоподібним H_2 при тиску 101,3 кПа і температурі 298 К.

На стандартному водневому електроді протікає реакція



Оскільки електрохімічний потенціал цієї оборотної реакції залежить від концентрації катіонів і температури, ясно, що стандартний елемент повинен діяти у строго визначених умовах. Стандартному водневому елементу умовно приписується потенціал 0,00 В.

Стандартні потенціали металів, розташовані в порядку зростання алгебраїчної величини, утворюють **ряд електрохімічних потенціалів металів**. Чим більше від'ємне значення стандартних потенціалів, тим більше відновна здатність металів (здатність віддавати електрони) і тим менша окиснювальна

здатність їхніх іонів (здатність приєднувати електрони) у ході електродної реакції.

Потенціал водневого електрода:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \cdot \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{ pH},$$

де $[\text{H}^+]$ – концентрація іонів водню в розчині.

Окисно-відновний потенціал інертного електрода, на якому протікають різні окисно-відновні процеси, визначається таким виразом:

$$\varphi_{\text{Ox}/\text{Red}} = \varphi_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\text{Ox}}{\text{Red}},$$

де $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ – добуток концентрацій речовин, що беруть участь у процесі в окисній (Ox) і відновній (Red) формах.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Обчисліть електродний потенціал цинку, зануреного у розчин його солі з концентрацією іонів Zn^{2+} 0,01 моль/л.

Розв'язок. Обчислення електродного потенціалу робимо з рівняння Нернста

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}].$$

Стандартний електродний потенціал цинку $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$. Звідси

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,76 - 0,059 = -0,819 \text{ В}.$$

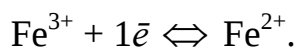
Приклад 2. Визначте електродний потенціал заліза, що знаходиться у 0,1М розчині FeSO_4 , якщо ступінь електролітичної дисоціації солі $\alpha = 60 \%$.

Розв'язок. Визначаємо концентрацію іонів Fe^{2+} у розчині:
 $[\text{Fe}^{2+}] = C_M \alpha k = 0,1 \cdot 0,6 \cdot 1 = 0,06 \text{ моль/л}$.

Електродний потенціал заліза:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 6 \cdot 10^{-2} = -0,44 + \frac{0,059}{2} (-1,2218) = -0,476 \text{ В}.$$

Приклад 3. Потенціал, що визначає процес, який протікає на платиновому електроді, виражається рівнянням:



Визначте окисно-відновний потенціал, якщо $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1$ моль/л, а $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Розв'язок. Визначаємо окисно-відновний потенціал даної системи за рівнянням Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,1}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,847 \text{ В.}$$

Приклад 4. Визначте потенціал водневого електрода, зануреного у розчин з $\text{pH} = 2,4$.

Розв'язок. Потенціал водневого електрода

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 2,4 = -0,142 \text{ В.}$$

Приклад 5. Визначте знаки електродів, анод та катод у гальванічному елементі, утвореному електродами $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}$ і $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$, якщо $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}] = 1$ моль/л.

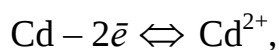
Розв'язок. З ряду електрохімічних потенціалів визначаємо стандартні потенціали нікелевого та мідного електродів:

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,23 \text{ В;} \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В.}$$

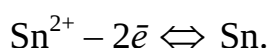
Оскільки потенціал нікелевого електрода більш негативний, ніж мідного, то у даному гальванічному елементі нікелевий електрод є анодом зі знаком (–), а мідний – катодом зі знаком (+).

Приклад 6. Визначте, які електродні процеси протікають у гальванічному елементі, утвореному електродами $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}$ і $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+}$. Складіть схему цього елемента.

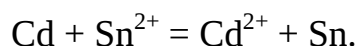
Розв'язок. За величиною стандартного електродного потенціалу визначаємо, що в елементі кадмієвий електрод буде анодом, а олов'яний – катодом. Отже, на кадмієвому електроді протікає процес окиснення металу



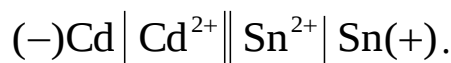
а на олов'яному – процес відновлення іонів до металевого стану



У цілому реакція виражається рівнянням



Даний елемент має таку схему:



Приклад 7. Гальванічний елемент складається з металевого свинцю, зануреного у 0,025М розчин свинцю нітрату, ступінь дисоціації якого $\alpha_1 = 72\%$, і металевого магнію, зануреного у 0,005М розчин магнію нітрату, ступінь дисоціації якого $\alpha_2 = 88\%$. Обчисліть ЕРС елемента, напишіть рівняння електродних процесів, складіть схему елемента.

Розв'язок. Для визначення ЕРС елемента треба обчислити електродні потенціали. Для цього з ряду електрохімічних потенціалів знаходимо значення стандартних електродних потенціалів свинцю $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$ і магнію $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -0,13 \text{ В}$ й визначаємо концентрації іонів Pb^{2+} і Mg^{2+} у розчинах :

$$[\text{Pb}^{2+}] = C_1 \alpha_1 k = 0,025 \cdot 0,72 \cdot 1 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

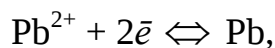
$$[\text{Mg}^{2+}] = C_2 \alpha_2 k = 0,005 \cdot 0,88 \cdot 1 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Потім розраховуємо значення φ з рівняння Нернста

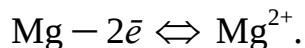
$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} &= \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Pb}^{2+}] = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 1,8 \cdot 10^{-2} = -0,13 + 0,03(-1,74) = \\ &= -0,13 - 0,05 = -0,18 \text{ В}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} &= \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Mg}^{2+}] = -2,36 + \frac{0,059}{2} \lg 4,4 \cdot 10^{-3} = -2,36 + 0,03(-2,36) = \\ &= -2,36 - 0,07 = -2,43 \text{ В}. \end{aligned}$$

Оскільки $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} > \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}$, то в елементі свинцевий електрод є катодом і на ньому протікає процес відновлення:



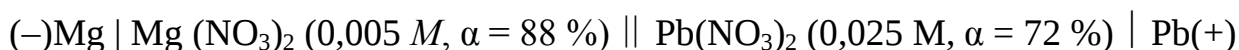
а магнієвий електрод є анодом, на якому протікає процес окиснення:



ЕРС елемента

$$E = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -0,18 - (-2,43) = 2,25 \text{ В}.$$

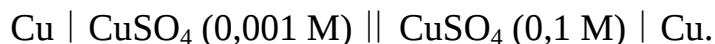
Схема даного елемента виглядає таким чином:



або в іонній формі:



Приклад 8. Визначте ЕРС гальванічного елемента



У якому напрямку будуть переміщуватися електрони у зовнішньому ланцюгу?

Розв'язок. Елемент, складений з однакових електродів, занурених у розчини одного й того ж електроліту з різною концентрацією, називається **концентраційним гальванічним елементом**. ЕРС такого елемента дорівнює різниці потенціалів електродів, що його складають. Стандартний електродний потенціал міді $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = + 0,34 \text{ В}$. За рівнянням Нернста розраховуємо потенціал лівого

$$\varphi_1 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = 0,34 - 0,09 = 0,25 \text{ В}$$

і правого електродів:

$$\varphi_2 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = 0,34 - 0,03 = 0,31 \text{ В}.$$

Оскільки $\varphi_2 > \varphi_1$, то лівий електрод буде слугувати негативним полюсом елемента, електрони у зовнішньому ланцюгу переміщуються від лівого електрода до правого.

Питання для самоперевірки

1. *Що таке стандартний електродний потенціал?*
2. *Від яких факторів залежить електродний потенціал?*
3. *Які властивості металів взяті за основу складання ряду електрохімічних потенціалів металів?*
4. *Що таке концентраційна поляризація гальванічного елемента?*
5. *Що таке подвійний електричний шар? Як він утворюється?*
6. *Що таке електрорушійна сила?*

Контрольні завдання

- 12.1. Визначте електродні потенціали міді у 0,001; 0,01; 0,1 М розчинах сульфату міді. $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ В}$.
- 12.2. Електродний потенціал манганового електрода, вміщеного у розчин солі (Mn^{2+}), дорівнює – 1,1 В. Яка концентрація іонів мангану у розчині, якщо $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\circ}$?
- 12.3. Електродний потенціал мангану у розчині його солі дорівнює – 1,22 В. Обчисліть концентрацію іонів мангану у цьому розчині, якщо стандартний електродний потенціал мангану – 1,19 В.
- 12.4. Збільшиться, зменшиться або залишиться без зміни маса цинкової пластинки при взаємодії її з розчинами солей: AgNO_3 , MgSO_4 , CuSO_4 ? Чому? Складіть електронні і молекулярні рівняння відповідних реакцій.
- 12.5. При якій концентрації іонів цинку потенціал цинкового електрода буде на 0,015 В менший від його стандартного електродного потенціалу?
- 12.6. Потенціал срібного електрода в розчині AgNO_3 складає 95% від значення його стандартного електродного потенціалу. Чому дорівнює концентрація іонів Ag^+ в молях на літр (моль/л)?

Вивчення даного матеріалу допоможе студентам складати схеми гальванічних елементів, визначати напрямки електричного струму та розраховувати електрорушійну силу цих елементів.

Розділ 13. ЕЛЕКТРОЛІЗ

Викладені питання хімічного перетворення за рахунок зовнішньої електричної енергії в електролізерах:

електроліз розплавів і водних розчинів електролітів з розчинним та нерозчинним анодом, закони електролізу, практичне застосування електролізу.

13.1. Загальні поняття про електроліз

Електролізом називається сукупність процесів, що відбуваються на електродах електролізера під дією постійного електричного струму.

Під час електролізу відбувається перетворення електричної енергії зовнішнього джерела в хімічну енергію утворених продуктів.

Електролізер складається з двох електродів, занурених у розплав або розчин електроліту. Електрод, на якому відбувається процес відновлення – **катод**, підключений до (–) полюса зовнішнього джерела постійного струму. Електрод, на якому відбувається процес окиснення – **анод**, підключений до (+) полюса джерела постійного струму.

В умовах відсутності струму в ланцюзі напруга на електролізері буде дорівнювати різниці рівноважних потенціалів анода ($\varphi_{\text{ра}}$) і катода ($\varphi_{\text{рк}}$):

$$E = \varphi_{\text{ра}} - \varphi_{\text{рк}}.$$

При проходженні електричного струму через електролізер потенціал електродів змінюється. Зміна потенціалу електрода під дією електричного струму називається **електродною поляризацією**:

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_p,$$

де $\Delta\varphi$ – поляризація електрода; φ_i – потенціал електрода при проходженні струму; φ_p – рівноважний потенціал електрода. Тоді $\varphi_i - \varphi_p = \Delta\varphi$. Тому різниця потенціалів електродів при проходженні струму $E_i = \varphi_{\text{іа}} - \varphi_{\text{ік}}$ буде більше E .

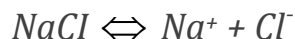
Розрізняють анодну $\Delta\varphi_{\text{а}}$ і катодну $\Delta\varphi_{\text{к}}$ поляризації. Виникнення електродної поляризації пов'язано з утрудненнями протікання процесів у приелектродному просторі або, власне, на електроді.

Електрохімічний процес складається з кількох стадій: дифузія іонів до електрода і розклад іонів на поверхні електрода. Якщо уповільненою стадією буде дифузія іонів, то має місце концентраційна поляризація, якщо уповільнено електрохімічний розряд іонів, то відбувається електрохімічна поляризація або перенапруга.

13.2. Послідовність електродних процесів

Розглянемо електроліз розплаву NaCl з нерозчинним (інертним) анодом. Як наслідок реакції термічної дисоціації

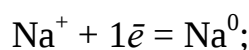
$$t^0$$



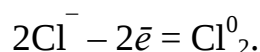
у розплаві присутні тільки іони Na^+ і Cl^- .

При проходженні струму через електролізер з графітовими електродами в електроліті почнеться направлений рух іонів і на електродах будуть протікати такі реакції:

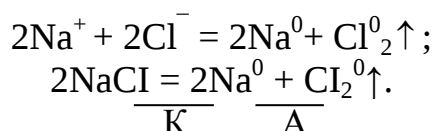
катод (–) – відновлення іонів Na^+ до металевого натрію:



анод (+) – окиснення іонів Cl^- до газоподібного хлору:



Сумарна реакція має такий вигляд:



13.2.2. Електроліз водних розчинів електролітів

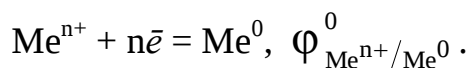
У водних розчинах, окрім катіонів і аніонів електроліту, присутні іони H^+ , OH^- і молекули H_2O . При наявності в розчині різних видів і частинок іонів можливе здійснення декількох електродних реакцій.

Послідовність їх протікання на катоді та аноді буде залежати від значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

Із кількох можливих процесів протікатиме лише той, здійснення якого поєднано з мінімальною втратою енергії.

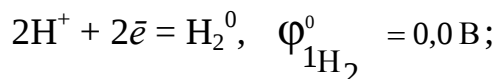
На катоді при електролізі водних розчинів можуть протікати такі реакції:

1. Відновлення катіонів металів:



2. Відновлення (виділення) водню:

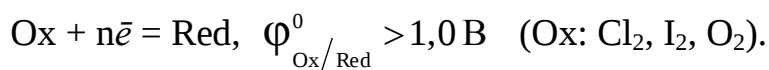
– у кислому середовищі



– у нейтральному та лужному середовищах



3. Відновлення інших речовин (окисників):



Відповідно, на катоді в першу чергу буде відновлюватися більш сильний окисник, тобто та окисна форма, якій відповідає найбільш позитивне значення електродного потенціалу.

За послідовністю відновлення на катоді всі окисники можна розподілити на три групи:

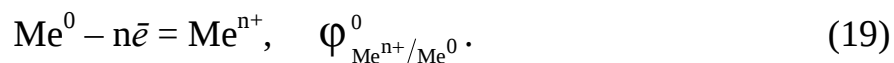
1. Катіони лужних та лужноземельних металів, алюмінію, що стоять вище (лівіше) алюмінію у ряді електрохімічних потенціалів металів і мають потенціали набагато негативніші, ніж $-0,41 \text{ В}$. У водних розчинах розряд цих іонів на катоді не відбувається, а виділяється водень за реакцією (16) або (17).

2. Катіони Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} та інші, що знаходяться у ряді електрохімічних потенціалів між алюмінієм і воднем, потенціали яких близькі до $-0,41 \text{ В}$. Залежно від умов електролізу (щільності струму, температури, складу розчину та його концентрації) можливе як відновлення іонів металу, так і виділення іонів водню. Частіше спостерігається сумісне виділення металу і водню.

3. Катіони Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} , платинових металів, що мають потенціали набагато позитивніші, ніж $-0,41 \text{ В}$, а також окисники O_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , що відновлюються в першу чергу. Виділення H_2 при цьому не відбувається.

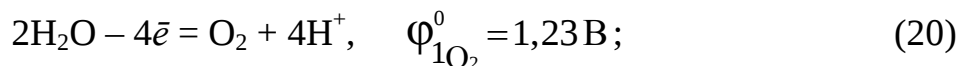
На **аноді** при електролізі водних розчинів можуть протікати такі процеси:

1. Окиснення (розчинення) металу анода (анод розчинний):

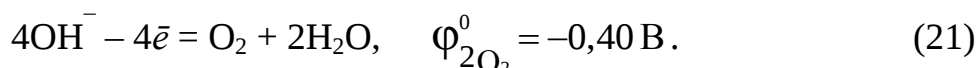


2. Окиснення OH^- і H_2O з виділенням O_2 (анод нерозчинний):

– у кислому та нейтральному середовищах



– у лужному середовищі



3. Окиснення інших відновників (S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), що присутні в розчині (анод нерозчинний):



На аноді протікає реакція окиснення, тобто віддача електронів відновником. Тому на аноді в першу чергу буде окиснюватися найбільш активний з них, тобто та відновлена форма, якій відповідає найбільш негативний потенціал.

Якщо потенціал, що відповідає реакції (19), більш негативний, ніж потенціал $\varphi_{1\text{O}_2}^0 = 1,23 \text{ В}$, то відбувається розчинення металу анода. При цьому протікає електроліз із розчинним анодом.

У випадку, коли $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ має більш позитивне значення, ніж $\varphi_{1\text{O}_2}^0$ або $\varphi_{2\text{O}_2}^0$, електроліз протікає з нерозчинним анодом. Як нерозчинні (інертні) аноди використовують графіт, золото, платинові метали.

У випадку нерозчинного аноду при наявності у розчині сульфід-іона S^{2-} і галогенід-іонів Cl^- , Br^- , I^- відбувається їх окиснення за рівнянням (22).

Іони NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} на аноді не окиснюються, тому в їх присутності у кислому та нейтральному розчинах на інертному аноді протікає лише реакція виділення кисню за рівнянням (20).

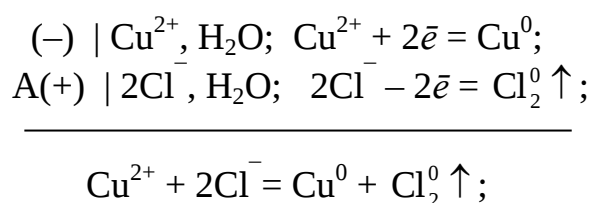
Розглянемо декілька типових випадків електролізу водних розчинів електролітів.

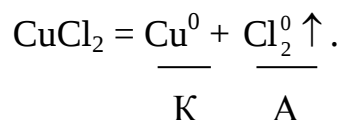
Електроліз розчину CuCl_2 з інертним анодом



Крім того, в розчині є молекули води, що можуть брати участь як в анодному, так і в катодному процесах. Купрум належить до третьої групи катіонів, які, в першу чергу, відновлюються на катоді. Біля анода в даному випадку будуть окиснюватися аніони Cl^- до газоподібного Cl_2 .

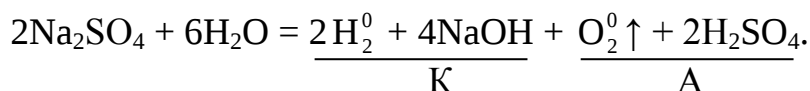
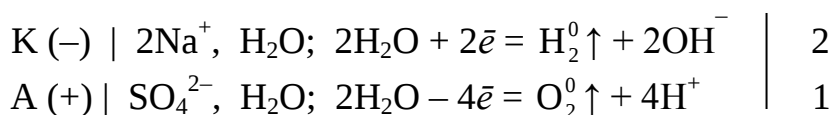
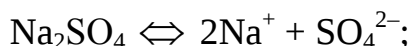
Схема електролізу CuCl_2 :





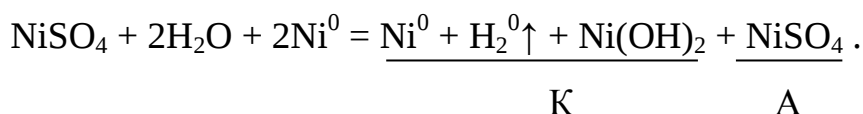
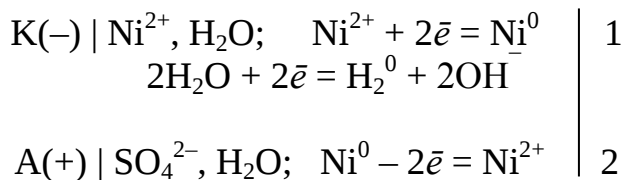
Електроліз розчину Na_2SO_4 з інертним анодом

Натрій належить до катіонів першої групи, тому біля катода буде відбуватися утворення газоподібного водню й накопичення іонів OH^- , а біля анода – утворення газоподібного кисню й накопичення іонів H^+ . При цьому біля катода буде накопичуватися луг, а біля анода – кислота:

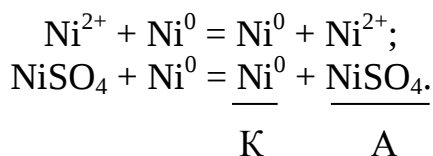
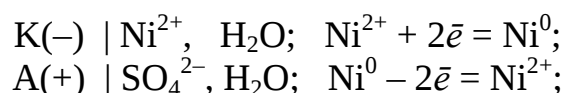


Електроліз розчину NiSO_4 з нікелевим анодом

Нікель належить до групи металів, що відновлюються на катоді разом з воднем. На аноді відбувається процес окиснення металу:



За певних умов на катоді відбувається здебільшого розряд іонів Ni^{2+} . Тоді схема електролізу буде мати такий вигляд:



Таким чином, у цьому випадку електроліз обмежується розчиненням металу анода і виділенням його на катоді. Цей процес використовується для електрохімічної очистки (рафінування) нікелю.

13.3. Закони електролізу

Кількісна характеристика процесів електролізу визначається законами, встановленими М.Фарадеєм.

Перший закон Фарадея. Маса речовини, що підлягає перетворенню на електродах при електролізі, а також маси утворюваних на електродах речовин прямо пропорційні кількості електрики, що використана на електроліз:

$$m = \frac{M_{\text{ek}}}{F} I t,$$

де m – маса речовини, г; M_{ek} – молярна маса еквівалента, г/моль; I – сила струму, А; t – час, с; F – число Фарадея, 96500 Кл/моль, тобто кількість електрики, необхідної для електрохімічного перетворення одного еквівалента речовини.

При умові $Q = I \cdot t$ (де Q – кількість електрики, Кл)

$$m = \frac{M_{\text{ek}}}{F} Q.$$

Другий закон Фарадея. При постійній кількості електрики, що пішла на електроліз ($Q = \text{const}$), маси утворюваних на електродах речовин відносяться одна до одної як їх молярні маси еквівалентів:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{ek1}}}{M_{\text{ek2}}}.$$

Якщо при електролізі на електроді протікає кілька процесів, то частка загальної кількості електрики, що витрачається на утворення одної з речовин, називається **виходом за струмом** цієї речовини:

$$\eta_i = \frac{Q_i}{Q} 100\% ,$$

де η_i – вихід за струмом i -ї речовини; Q_i – кількість електрики, що витрачається на утворення цієї речовини; Q – загальна кількість електрики, що пройшла через електрод.

13.4. Практичне застосування електролізу

Найважливіше застосування електроліз знаходить в металургійній, хімічній промисловості та гальванотехніці.

Електролізом розчинів солей (гідрометалургія) одержують мідь, цинк, кадмій, нікель, кобальт, манган та інші метали.

На катоді відбувається розряд іонів металу із розчинів, що утворюються при фізичній і хімічній обробці руд. Електроліз проводять з нерозчинним анодом.

Метод електролізу використовують для очистки (рафінування) металів: міді, золота, срібла, свинцю, олова й ін. При цьому анодом служить очищувальний метал (електроліз із розчинним анодом). На аноді розчиняються основний метал і домішки, потенціал яких більш негативний. Домішки здебільшого з позитивним потенціалом випадають з анода у вигляді шламу. На катоді в першу чергу буде виділятися метал переважно з позитивним потенціалом (Cu, Au, Pb, Sn), а домішки будуть залишатися в розчині.

Електролізом розплавів сполук одержують метали й сплави, які з водних розчинів отримати неможливо: алюміній, літій, натрій, магній, берилій, кальцій.

Електроліз використовується для нанесення металевих покриттів на метали і пластмаси (гальванічні покриття) з метою надання поверхні твердості, захисту від корозії, а також у декоративних цілях.

У хімічній промисловості методом електролізу одержують різні продукти. До їх числа належать, наприклад, фтор, хлор, їдкий натр, водень високого ступеня чистоти, пероксид водню.

Приклади розв'язання типових задач

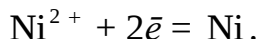
Приклад 1. Через водний розчин нікель сульфату пропустили струм силою 8,0 А протягом 3,0 годин. Обчисліть кількість виділеного на катоді металу ($\eta_{Ni} = 100\%$). Напишіть рівняння електродних реакцій, якщо анод нерозчинний.

Розв'язок. Згідно із першим законом Фарадея

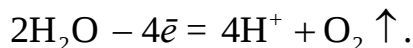
$$m = \frac{M_{ек} I t}{96500}.$$

Молярна маса еквівалента нікелю у NiSO_4 : $58,72 : 2 = 29,36$ г/моль. Підставляючи у формулу $M_{\text{ек}} = 29,36$ г/моль, $I = 8,0$ А, $t = 3 \cdot 3600 = 10800$ с, отримуємо $m(\text{Ni}) = \frac{29,36 \cdot 8 \cdot 10800}{96500} = 26,29$ г.

Якщо $\eta_{\text{Ni}} = 100\%$, то на катоді протікає відновлення лише катіонів нікелю



На аноді протікає електрохімічне окиснення води, що супроводжується виділенням кисню



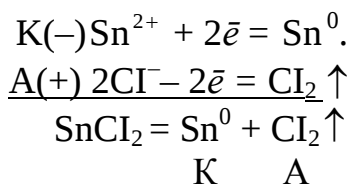
Приклад 2. При проходженні струму силою 2,5 А крізь розчин хлориду двовалентного металу за 30 хв на катоді виділяється 2,77 г металу ($\eta_{\text{Me}} = 100\%$). Визначте, який це метал, напишіть рівняння електродних реакцій.

Розв'язок. Розв'язуємо рівняння згідно із першим законом Фарадея відносно молярної маси еквівалента $M_{\text{ек}} = \frac{m F}{I t}$ і підставляємо у нього дані завдання:

$m = 2,77$ г, $I = 2,5$ А, $t = 30$ хв = 1800 с, $F = 96500$ Кл/моль.

$$M_{\text{ек Me}} = \frac{2,77 \cdot 96500}{2,5 \cdot 1800} = 59,4 \text{ г/моль}.$$

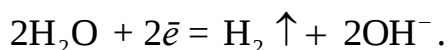
Знаючи, що молярна маса металу $M(\text{Me}) = M_{\text{ек Me}} V$, де V – валентність металу, знаходимо $M(\text{Me}) = 59,4 \cdot 2 = 118,8$ г/моль. Отже, $A = 118,8$ а.о.м., тобто металом, що виділяється на катоді, є олово.



На аноді протікає окиснення іонів Cl^- до газоподібного Cl_2 .

Приклад 3. Крізь водний розчин натрій йодиду пропустили струм силою 2,5 А протягом 4,0 годин. Обчисліть об'єм газу, що виділяється на катоді при нормальних умовах.

Розв'язок. Унаслідок електрохімічного відновлення води при електролізі NaI на катоді виділиться водень



Оскільки потрібно визначити об'єм водню, що виділився при нормальних умовах, то у формулі $\frac{m}{M_{\text{ек}}} = \frac{I t}{F}$ співвідношення $m/M_{\text{ек}}$ замінюємо на $\frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{ек}(\text{H}_2)}}$, де V_{H_2} – об'єм водню, що виділяється, л; $V_{\text{ек}(\text{H}_2)}$ – молярний об'єм еквівалента водню, л.

Тоді $V_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{ек}(\text{H}_2)} I t}{F}$. Підставляючи $V_{\text{ек}(\text{H}_2)} = 11,2$ л/моль; $I = 2,5$ А,

$$t = 4,0 \text{ год} = 14400 \text{ с, знаходимо } V_{\text{H}_2} = \frac{11,2 \cdot 2,5 \cdot 14400}{96500} = 4,18 \text{ л.}$$

Приклад 4. При електролізі цинк сульфату протягом 1 год 40 хв на катоді виділилося 7,8456 г металу. Вихід за струмом $\eta_{\text{Zn}} = 77,2\%$. Чому дорівнювала сила струму?

Розв'язок. При $\eta_{\text{Zn}} = 77,2\%$ маса цинку, яка повинна була б виділитися на катоді,

$$m(\text{Zn}) = \frac{7,8456 \cdot 100\%}{77,2\%} = 10,1627 \text{ г.}$$

Молярна маса еквівалента цинку у ZnSO_4 : $M_{\text{екZn}} 65,4 : 2 = 32,7$ г/моль.

Розв'язуємо рівняння згідно із першим законом Фарадея відносно сили струму і підставляємо у нього дані ($m = 10,1627$ г; $M_{\text{ек}} = 32,7$ г/моль, $t = 1 \text{ год } 40 \text{ хв} = 6000 \text{ с}$):

$$I = \frac{m F}{M_{\text{ек}} t} = \frac{10,1627 \cdot 96500}{32,7 \cdot 6000} = 5,00 \text{ А.}$$

Приклад 5. При електролізі купрум сульфату на аноді виділилося 600 мл кисню при нормальних умовах. Яка кількість міді виділилася на катоді?

Розв'язок. Еквівалент кисню при нормальних умовах займає об'єм 5,6 л.

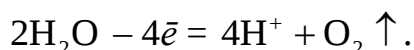
Отже, 600 мл складає $\frac{0,6}{5,6} = 0,107$ екв. Яка кількість еквівалентів міді

виділилася на катоді? Молярна маса еквівалента міді CuSO_4 : $63,54 : 2 = 31,77$ г/моль. Звідси маса міді, що виділяється на катоді:

$$m = 31,77 \cdot 0,107 = 3,40 \text{ г.}$$

Приклад 6. Яка маса калій гідроксиду утворилася біля катода при електролізі розчину K_2SO_4 , якщо на аноді виділилося 44,8 л газу (н.у.)?

Розв'язок. На аноді внаслідок окиснення молекул води утворюється кисень



Молярний об'єм еквівалента кисню (н.у.): $22,4 : 4 = 5,6$ л/моль. Отже, 44,8 л містить $44,8 : 5,6 = 8$ молярних мас еквівалента кисню. Стільки ж молярних мас еквівалента КОН утворилося біля катоду, або $m(\text{KOH}) = 56,11 \cdot 8 = 448,88$ г ($56,11$ г/моль – молярна маса еквівалента КОН).

Питання для самоперевірки

1. *Що таке електроліз?*
2. *Чим відрізняється електроліз розчинів електролітів від електролізу розплавів?*
3. *Які знаки мають катод та анод у гальванічних елементах та при електролізі?*
4. *Які метали неможливо отримати шляхом катодного відновлення з водних розчинів і чому?*
5. *Які процеси відбуваються на катоді при електролізі розчинів?*
6. *Що таке розчинний анод? Які процеси відбуваються на розчинному аноді?*

Контрольні завдання

13.1. Які процеси відбуваються на катоді та аноді під час електролізу водного розчину нікель (II) хлориду, якщо а) анод нікелевий, б) анод графітовий?

13.2. Яка кількість міді виділиться на катоді під час електролізу водного розчину CuSO_4 протягом 16 хвилин 40 с при силі струму $1,5$ А?

13.3. Які речовини і в яких кількостях утворюються на електродах і в приелектродному просторі при електролізі $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, якщо пропустити струм силою 8 А протягом 3 год?

13.4. Скільки грамів води розклалося під час електролізу розчину калій сульфату при силі струму 7 А протягом 5 годин?

13.5. Електроліз розчину цинк сульфату проводили протягом 4 годин внаслідок чого виділилося $5,5$ л кисню (н.у.). Обчислити силу струму.

13.6. Під час електролізу розчину AgNO_3 маса срібного анода зменшилася на $5,1$ г. Скільки кулонів електрики витрачено на цей процес?

Вивчення цього матеріалу допоможе студенту засвоїти механізм процесу електролізу та розв'язувати задачі за цією темою.

Розділ 14. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Наведені найбільш перспективні способи одержання електричної енергії за рахунок перетворення хімічної енергії в електричну в хімічних джерелах струму.

14.1. Гальванічні первинні елементи

Одним з найбільш перспективних способів одержання електричної енергії у сучасній енергетиці є електрохімічне перетворення хімічної енергії в електричну в **хімічних джерелах струму**. До переваг останніх слід віднести високий ККД, безшумність, нешкідливість, можливість використання у космосі, під водою, в переносних пристроях, на транспорті та ін.

До хімічних джерел струму (ХДС) відносять гальванічні елементи, акумулятори і паливні елементи.

Гальванічними первинними елементами називають пристрої для прямого перетворення хімічної енергії вміщених реагентів у електричну енергію. Реагенти (окисник і відновник) витрачаються повністю й необоротно в процесі роботи елемента. Тому такі елементи є джерелами струму одноразової дії.

Гальванічний елемент характеризується ЕРС, напругою, ємністю та енергією, яку він може віддати у зовнішній ланцюг. ЕРС елемента визначається термодинамічними функціями процесів, що протікають у ньому. Напруга елемента U менше ЕРС внаслідок поляризації електродів і омичних втрат:

$$U = E - IR_{\text{вн}} - \Delta E,$$

де E – ЕРС елемента; I – сила струму; $R_{\text{вн}}$ – внутрішній опір елемента; ΔE – поляризація елемента.

Ємність елемента – це кількість електрики, що джерело струму віддає при розряді.

Вона визначається кількістю запасених в елементі реагентів, їх еквівалентом і ступенем їх перетворення.

Питома енергія – енергія, віднесена до одиниці маси або об'єму елемента.

Високу питому енергію можна одержувати в елементі з великим значенням ЕРС, малою поляризацією, незначним електрохімічним еквівалентом і високим ступенем перетворення реагентів. З цією метою в елементах як аноди застосовуються електроди з оксидів металів (мангану, міді, ртуті, срібла) і хлоридів (міді і свинцю).

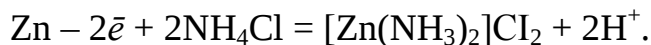
Розглянемо роботу сухого **мангано-цинкового елемента**, який застосовують для живлення радіоапаратури, апаратури зв'язку, кишенькових ліхтариків та ін.

Анодом служить цинковий електрод (стакан), а катодом – електрод із суміші манган оксиду MnO_2 з графітом C . Струмовідводом катода є графітовий

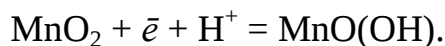
стрижень. Як електроліт використовується паста, що складається з розчину амоній хлориду NH_4Cl з домішкою загусника (мука або крохмаль). Схема елемента



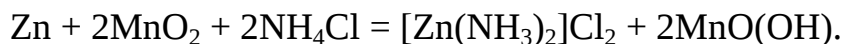
На аноді відбувається окиснення цинку з утворенням діамінцинк дихлориду:



На катоді Mn^{+4} відновлюється до Mn^{+3} з утворенням манган гідрооксиду:



Сумарне рівняння струмоутворюючої реакції:



Напруга елемента 1,4 – 1,6 В, питома енергія 10 – 15 Вт·год/кг. В елементах з такими ж електродами, але з лугом як електролітом (KOH) одержують більш високу питому енергію – 20 – 80 Вт·год/кг.

Ртутно-цинкові елементи мають високу питому енергію та довго зберігаються в робочому стані. Напруга елемента 1,0 – 1,3 В, питома енергія 50 – 130 Вт·год/кг.

Елементи використовуються в портативних радіопристроях, слухових апаратах, кардіостимуляторах тощо. Підвищити ЕРС елемента можна, використовуючи металеві аноди з більш негативним потенціалом, наприклад магній у мідно-магнієвому елементі.

З метою усунення корозії магнію у водному розчині елемент зберігають у сухому стані, а водою заливають перед введенням у дію. Використовуючи як аноди літій та інші активні метали, їх корозію запобігають застосуванням неводних розчинів електролітів. Елементи з такими анодами мають високу розрядну напругу (2,0 – 3,0 В) і високу питому енергію (200 – 500 Вт·год/кг).

14.2. Акумулятори

Акумулятором називається пристрій для накопичення електричної енергії з метою його наступного використання.

Процеси накопичення хімічної енергії під дією зовнішнього джерела струму називаються **зарядом** акумулятора, а процеси перетворення хімічної енергії в електричну – **розрядом** акумулятора. При заряді акумулятор працює як електролізер, при розряді – як гальванічний елемент.

Процеси заряду і розряду здійснюються багато разів, тому акумулятори є вторинними джерелами струму багаторазової дії.

Найбільше поширення одержали кислотні (свинцеві) і лужні (залізонікелеві, кадмієво-нікелеві, цинково-срібні та ін.) акумулятори.

14.2.1. Свинцевий акумулятор

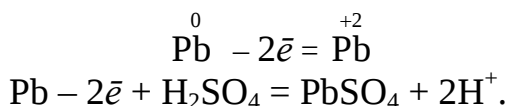
У практиці як електроди використовуються ґратчасті свинцеві пластини, що заповнені активною масою і занурені у 32–39%-ний розчин H_2SO_4 ($\rho = 1,24 - 1,30 \text{ г/см}^3$). У зарядженому стані активною масою позитивних пластин є плюмбум оксид (IV) PbO_2 , а негативних – губчастий свинець.

Схематичне зображення акумулятора:

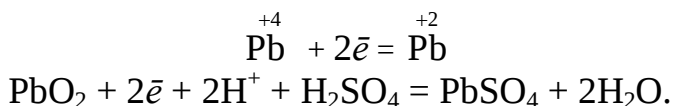


Розряд акумулятора. При розряді акумулятор діє як гальванічний елемент, тому на негативній пластинці відбувається процес анодного окиснення, а на позитивній – катодного відновлення відповідних активних мас:

Анод (–) – окиснення



Катод (+) – відновлення



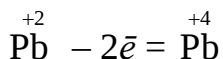
Підсумовуючи рівняння (23) і (24), одержимо повне рівняння реакції, що протікає при розряді акумулятора (25):

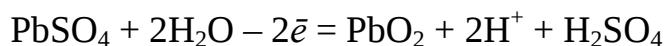


При розряді акумулятора зменшується густина електроліту (H_2SO_4) та його напруга. Початкова напруга змінюється відносно небагато. Проте при напрузі нижче 1,7 В ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) відбувається швидке необоротне її падіння. При цьому на електродах утворюється неактивна плівка PbSO_4 особливої кристалічної структури (сульфатування), яка ізолює активну масу електрода від електроліту. Тому не рекомендується проводити розряд акумулятора до напруги нижче 1,7 В.

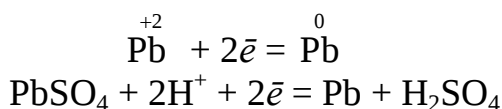
Заряд акумулятора. При заряді на негативній пластині відбувається відновлення, а на позитивній – окиснення PbSO_4 до вихідних речовин .

Анод (+) – окиснення





Катод (–) – відновлення



Підсумкове рівняння процесу заряду:



Протягом заряду густина електроліту і напруга акумулятора зростають. У кінці заряду напруга досягає значення, достатнього для електролізу води з виділенням водню. Тому виділення бульбашок газу (“кипіння” електроліту) служить ознакою закінчення процесу заряду акумулятора.

Свинцевий акумулятор має ряд переваг: високий ККД (близько 80 %), високу ЕРС (~ 2,1 В), доступність і низьку вартість.

Недоліки: невисока питома енергія (20 – 30 Вт·год/кг), саморозряд акумулятора при зберіганні і незначний термін служби (2 – 5 років). Свинцеві акумулятори широко використовуються на автомобільному й залізничному транспорті, підводних човнах, літаках та ін.

14.2.2. Залізонікелевий лужний акумулятор

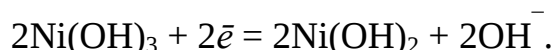
Електродами служать залізні ґратчасті пластини, заповнені активною масою і занурені у 21–28%-ний розчин КОН. Активною масою позитивних пластин є $\text{Ni}(\text{OH})_3$, а негативних – губчасте залізо. Схематичне позначення акумулятора:



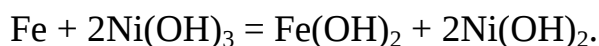
Розряд акумулятора. На аноді (–) відбувається окиснення Fe^0 до Fe^{+2} :



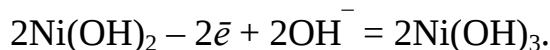
На катоді (+) – відновлення Ni^{+3} до Ni^{+2} :



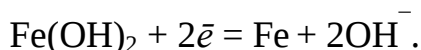
Сумарне рівняння процесу розряду:



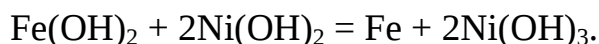
Заряд акумулятора. При заряді спостерігається регенерація вихідних речовин на позитивних і негативних пластинах. На аноді (+) відбувається окиснення $\overset{+2}{\text{Ni}}$ до $\overset{+3}{\text{Ni}}$:



На катоді (–) $\overset{+2}{\text{Fe}}$ відновлюється до $\overset{0}{\text{Fe}}$:



Сумарне рівняння процесу заряду:



До переваг залізонікелевого акумулятора слід віднести великий термін служби (до 10 років), високу механічну міцність, до недоліків – невисокі ККД (60 – 65 %) і ЕРС (~ 1,3 В).

Акумулятори застосовуються для живлення апаратури зв'язку, радіоприймачів, магнітофонів і різної електронної апаратури.

У лужних цинково-срібних акумуляторів відновником є цинк, а окисником – оксид срібла (I). Питома енергія цього акумулятора відносно велика (60 – 100 Вт·год/кг). Проте через високу вартість він має обмежене застосування.

14.3. Паливні елементи та електрохімічні генератори

Паливними елементами називаються пристрої, у яких хімічна енергія відновлювача (палива) та окиснювача, безперервно та роздільно, направлених до електродів, безпосередньо перетворюється в електричну енергію.

Відновниками служать рідкі і газоподібні речовини: водень, вуглець, гідразин N_2H_4 , метанол CH_3OH , а окисниками – кисень, пероксид водню H_2O_2 та ін.

14.3.1. Киснево-водневий паливний елемент

Електроди елемента пористі, виготовлені з порошків металів. Для зниження поляризації електродів вони містять каталізатори – метали групи Pt, а також Ni, Co, Ag та ін. Електролітом служить розчин КОН.

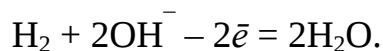
До анода підводиться відновник – водень, до катода – окисник, чистий кисень.

Схема киснево-водневого елемента може бути така:

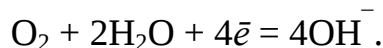


де Me – метал, що відіграє роль каталізатора електродного процесу й струмовідвода.

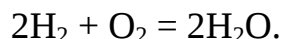
На аноді елемента протікає реакція окиснення водню:



На катоді відбувається відновлення кисню:



Рівняння струмоутворюючої реакції буде мати такий вигляд:



ЕРС киснево-водневого паливного елемента дорівнює 1,23 В. Паливні елементи, що працюють при низьких температурах, називаються **низькотемпературними**.

У них неможливо використовувати природні види палива: нафту та нафтопродукти, природний газ. Проблема використання цих видів палива вирішується застосуванням **високотемпературних** елементів і попередньої хімічної обробки палива для одержання електрохімічно активних речовин.

14.3.2. Електрохімічні генератори

Система, що складається з батареї паливних елементів, пристроїв для підведення палива й окисника, виводу продуктів реакції, підтримання і регулювання температури, називається **електрохімічним генератором**.

Потужність сучасних електрохімічних генераторів досягає 1000 кВт, питома енергія, що залежить від виду і кількості палива в ємності для зберігання – 400 – 800 Вт·год/кг, а ККД – 60 – 70 %.

Найсучасніші киснево-водневі генератори застосовуються на космічних кораблях. Вони забезпечують космічний корабель і космонавтів не тільки електроенергією, а й водою, яка є продуктом реакції в паливному елементі.

Питання для самоперевірки

1. Які хімічні джерела струму існують?
2. Що таке паливний елемент? Яка його особливість?
3. Які процеси відбуваються в акумуляторі при заряді та при розряді?
4. Наведіть приклад лужного акумулятора.
5. Які недоліки має свинцевий акумулятор?

Вивчення матеріалу сформує у студента уявлення про сучасні джерела електричного струму.

Розділ 15. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

Розглядаються питання хімічної та електрохімічної корозії: види корозій; фактори, що впливають на швидкість корозії; методи захисту металів від корозії.

Руйнування металів під впливом хімічної та електрохімічної дії навколишнього середовища називається **корозією** (від лат. corrosio – роз’їдання).

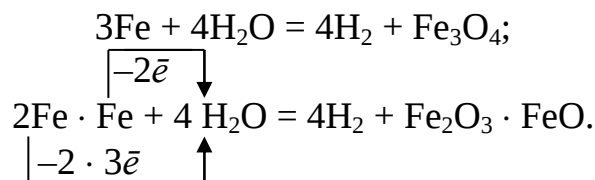
Унаслідок корозії метал переходить в окиснений стан і витрачає характерні для нього механічні властивості. Корозія – це хімічний окисно-відновний процес.

Залежно від механізму процесу корозію поділяють на хімічну та електрохімічну.

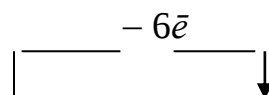
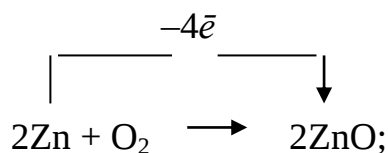
15.1. Хімічна корозія

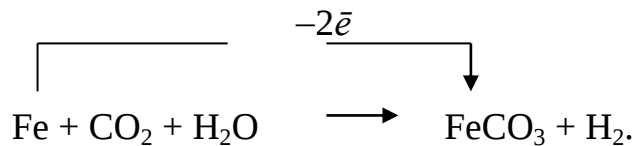
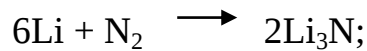
Хімічна корозія – це процес руйнування металів у агресивних середовищах, за рахунок хімічної взаємодії з навколишнім середовищем.

Наприклад, унаслідок дії водяної пари на залізо при високих температурах відбувається його хімічна корозія:

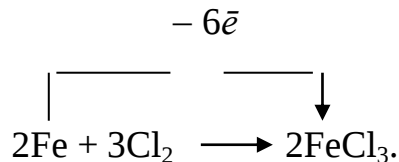


Хімічну корозію поділяють на *газову* і *рідинну*. Газова корозія – процес окиснення металів сухими газами (SO_2 , Cl_2 , N_xO_y , O_2 , N_2 , CO_2 та ін.):





Особливо швидко розвивається корозія під дією таких газів, як флюор та хлор:



Плівки деяких оксидів та інших сполук, що утворюються при корозії, захищають метал (Al, Ti, Be) від подальшого руйнування.

Рідинна корозія – руйнування металу в розчинах неелектролітів, наприклад, корозія свинцю в бензині, цинку в хлороформі та ін.

15.2. Електрохімічна корозія

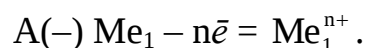
Електрохімічна корозія виникає в середовищах, що мають іонну провідність: вологі гази, вологе повітря, вологий ґрунт, розчини електролітів.

Усі метали, що застосовуються в техніці, мають домішки інших металів. Це означає, що на поверхні металу є ділянки, де стикаються кристали двох різних металів, при цьому утворюються мікрогальванічні елементи, які називаються корозійними:

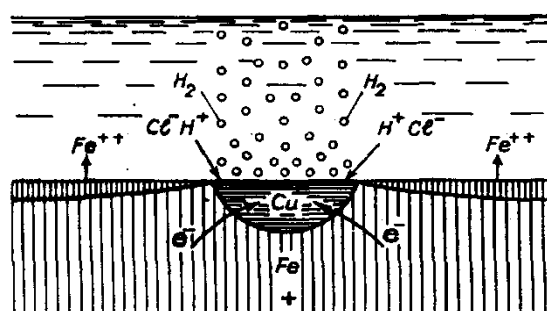


$$\varphi_{\text{Me}_1^{n+}/\text{Me}_1^0} < \varphi_{\text{Me}_2^{n+}/\text{Me}_2^0}.$$

На аноді корозійного елемента завжди відбувається процес розчинення Me_1 більш активного, ніж Me_2 :

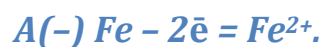


На катоді корозійного елемента завжди відбувається процес відновлення



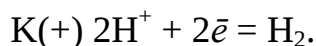
окисника, який називається *деполяризацією* (рис. 33).

Рис. 33 Схеми корозійного елемента:

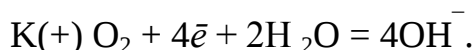


Залізо посилає електрони міді. Анод (Fe) заряджається позитивно, катод (Cu) – негативно, відбувається поляризація корозійного елемента. Якщо не буде ніяких частинок, що поглинають електрони, то негативний заряд, який накопичується на міді, заважатиме подальшому переходу електронів і корозійний елемент перестане діяти. Але, якщо в середовищі є частинки, здатні поглинати електрони, корозійний елемент продовжує працювати, відбувається його деполяризація.

Катіони H^+ підходять до негативно зарядженого катода і відновлюються, відбувається процес *водневої деполяризації* за схемою:



У реальних умовах деполяризація буває водневою, кисневою або окисною. *Киснева деполяризація* відбувається за схемою:



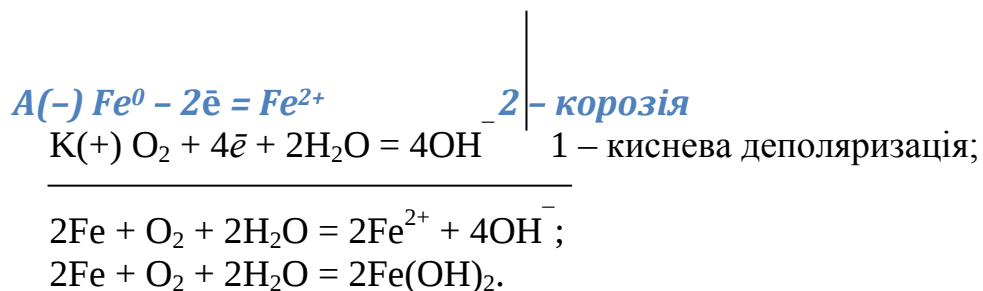
Воднева деполяризація, як правило, проходить в кислому середовищі, а киснева – в нейтральному та лужному.

Таким чином, при електрохімічній корозії анодний процес – корозія більш активного металу, а катодний – деполяризація.

15.3. Корозія сталі у вологому повітрі

У сталі вуглець знаходиться або в елементарному вигляді, або у вигляді карбіду Fe_3C (цементит).

На поверхні сталі спостерігається велика кількість точок (місцин), у яких залізо знаходиться в контакті з кристалами цементиту. У кожній такій точці виникає мікрогальванічний елемент


$$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3.$$
$$m\text{FeO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O} - \text{формула іржі,}$$

m, n, p – вар’їують у широких межах залежно від умов корозії.

Згідно з характером навколишнього середовища розрізняють три види корозії: атмосферну, ґрунтову і корозію в розчинах електrolітів.

Атмосферна корозія – це корозія у вологому повітрі або вологих газах. На поверхні металу за рахунок адсорбції водяної пари утворюється плівка вологи. Інтенсивність корозії залежить від товщини цієї плівки і наявності у повітрі таких речовин, як CO_2 , SO_2 , H_2S та ін.

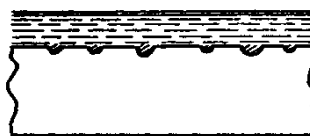
Грунтова корозія – це корозія металевих конструкцій, що знаходяться в ґрунті. Ця корозія залежить від структури ґрунту, яка обумовлює інтенсивність надходження O_2 до металу. Крім того, при ґрунтовій корозії потрібно враховувати вплив мікроорганізмів (деякі з них спричиняють корозію дуже інтенсивно).

До *корозії в розчинах електrolітів* належить корозія в прісній та морській воді. Поряд із загальними факторами впливу на корозію велике значення має повнота і періодичність занурення металевих конструкцій в розчини електrolітів.

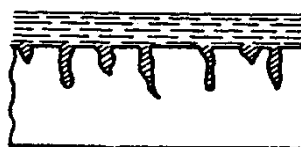
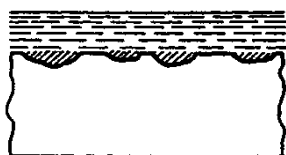
За характером руйнування розрізняють такі форми корозійного ушкодження металів, рис. 34: а – рівномірна, б – точкова, в – плямиста, г – пітінг, д – міжкристалічна, з – розтріскуюча; ж – селективна.



a



6



В
Д

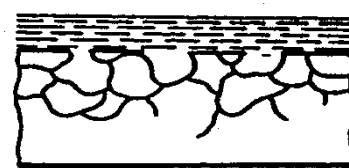
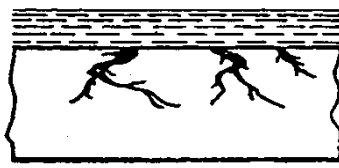
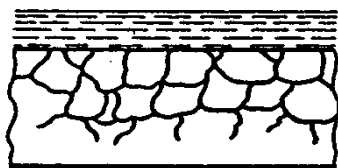
З

Г

Ж

Рис. 34. Види корозії.

При рівномірній корозії та корозії точками і плямами (рис. 5.2, а, б, в) руйнування металу йде на поверхні, при цьому механічні властивості металевих



конструкцій значно не порушуються.

Чотири останні види корозії (рис. 5.2, г, д, ж, з) небезпечні порушенням механічних характеристик (міцності, гнучкості і т.п.), оскільки корозія йде в усьому об'ємі металу.

15.5. Фактори, що впливають на швидкість корозії

Швидкість корозії може характеризуватися одним з таких способів:

- втратою маси металу за одиницю часу з одиниці площі;
- зменшенням товщини металу за одиницю часу;
- силою корозійного струму, яка віднесена до одиниці поверхні металу.

На швидкість корозії впливають такі фактори:

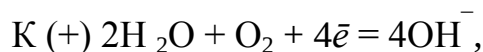
1. **Чистота металу.** Чим чистіший метал, тим менше на його поверхні мікрогальванічних елементів і тим повільніше йде корозія.

2. **Взаємне розташування металів,** які складають корозійний елемент, в ряду електрохімічних потенціалів. Чим далі в ряду електрохімічних потенціалів знаходяться один від одного метали, з яких утворюється корозійний елемент, тим швидкість корозії більша.

3. **Стан поверхні металу.** Гладкі поверхні корозують повільніше, ніж шорсткі, оскільки іони металу, що знаходяться на виступаючих частинах шорсткої поверхні, не так міцно з'єднані з основною масою металу і корозія починається на цих виступах.

4. **pH середовища.** По відношенню до pH середовища спостерігаються два випадки:

а) при корозії металів, гідроксиди яких – основи, інтенсивність корозії зменшується із збільшенням pH середовища. Це пов'язано з тим, що на катоді відбувається процес кисневої деполяризації:



при якому утворюються іони OH^- і відповідно принципу Ле-Шательє процес корозії зменшується в лужній області ($\text{pH} > 7$);

б) при корозії металів, гідроксиди яких мають амфотерні властивості, інтенсивність корозії найповільніша в нейтральній області, особливо збільшується в лужній ($\text{pH} = 8 - 10$) та кислій ($\text{pH} < 2$).

5. **Концентрація кисню.** Залежність швидкості корозії від концентрації O_2 складна. Кисень в корозійних процесах виконує дві найважливіші функції:

- деполяризатор;
- пасиватор.

Пасиватори – це речовини, які окиснюють метал на поверхні, при цьому утворюється міцна плівка оксиду металу, яка захищає його від подальшої корозії.

При зростанні концентрації кисню збільшується швидкість корозії. При подальшому збільшенні концентрації кисню поверхня металу насичується киснем і відбувається процес пасивації, при цьому швидкість корозії стає повільнішою.

6. **Вологість.** При атмосферній корозії зі збільшенням вологості збільшується швидкість корозії (процес деполяризації йде більш інтенсивно).

При ґрунтовій корозії збільшення вологості спричинює спочатку збільшення швидкості корозії, а потім зниження її. Зниження швидкості корозії починається в той момент, коли пори в ґрунті заповнюються водою, це перешкоджає доступу кисню до поверхні металу.

7. **Гази в повітрі й домішки у воді.** Гази, що викидаються промисловими підприємствами (N_xO_y , сполуки S, Cl_2 , CO_2 та ін.), прискорюють корозію металу. В непромисловій місцевості корозія проходить повільніше.

Багато домішок у природній воді прискорюють корозію металевих споруд, що знаходяться під водою, особливо шкідливі речовини, що сприяють розчиненню оксидної плівки. Ці речовини називаються **активаторами** або **стимуляторами**. Прикладом таких речовин є іони хлору Cl^- .

15.6. Методи захисту металу від корозії

Для захисту металу від корозії застосовується багато різних методів, але немає єдиної класифікації, тому використовуємо одну з найбільш зручних, у якій всі методи поділені на чотири групи:

- захисні покриття;
- зміна складу металу;
- зміна складу середовища;
- електрохімічний захист.

15.6.1. Захисні покриття

Усі захисні покриття поділяють на три типи: неметалеві, металеві та хімічні.

Неметалеві покриття – це покриття, які наносяться лаком, полімерними плівками, асфальтом, гумою та ін.

Металеві покриття – це шар стійкого до корозії металу, який знаходиться на поверхні основного металу і захищає його від корозії. Способи нанесення захисного металу на поверхню основного:

- гальванопокриття (за допомогою електролізу);
- розпилення розплавленого захисного металу по поверхні основного;
- занурювання основного металу в розплавлений захисний метал;
- сукупний прокат двох металів.

Усі металеві покриття поділяють на два типи:

1) анодні (метал захисту більш негативний, рис. 35):

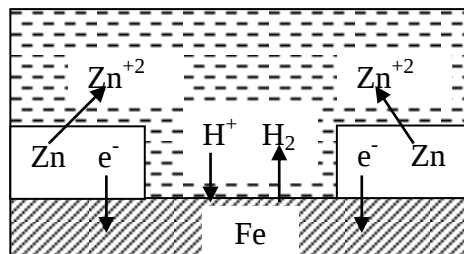
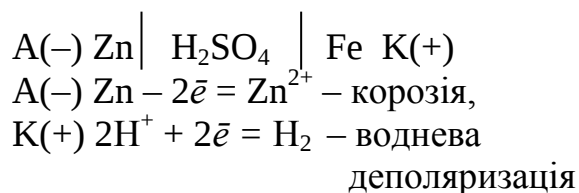


Рис. 35. Анодне покриття

2) катодні (метал захисту більш позитивний, рис. 36):

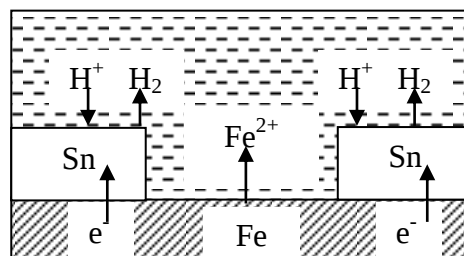
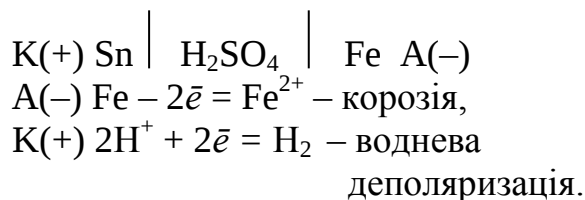


Рис.36.Катодне покриття

Анодні покриття на відміну від катодних після появи тріщин продовжують захищати метал від корозії.

Хімічними є покриття, що утворюються на поверхні металу при обробці її різними хімічними реагентами. Це процеси: фосфатування, оксидування, борування, азотування та інш.

Наприклад, при фосфатуванні поверхню металу обробляють сумішшю **мажеф** $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. При взаємодії цієї суміші з поверхнею утворюється густа міцна плівка сполуки фосфору, яка надійно захищає метал від корозії.

При оксидуванні на поверхні металу також утворюється міцна плівка оксиду, яка виконує захисну функцію.

15.6.2. Зміна складу металу

Зміну складу металу з метою запобігання від корозії можна здійснювати в трьох напрямках:

- очищення металу;

- антикорозійні добавки, наприклад, індій додають у невеликій кількості в сплави кольорових металів. При цьому підвищується корозійна стійкість металу; талій у сплавах оберігає метал від корозії в кислому середовищі;
- створення сплавів, стійких до корозії (нержавіюча сталь – 12 % Cr, 8 % Ni).

15.6.3. Зміна складу середовища

До змін середовища відносять:

- видалення з розчинів шкідливих домішок;
- регулювання рН;
- використання інгібіторів корозії.

Інгібітори – це речовини, що уповільнюють швидкість корозії.

Анодні інгібітори – це речовини, що пасивують анод (створюють оксидні плівки на аноді).

Катодні інгібітори – це сполуки, що адсорбуються на поверхні катода і уповільнюють процес деполяризації.

Екрануючі інгібітори – це такі, що збираються навколо поверхні металу і уповільнюють процеси на електродах.

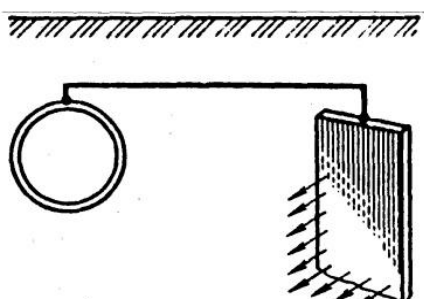
Леткі інгібітори використовуються для перевезення металевих конструкцій, ними заповнюється простір контейнера, і корозія металу йде повільніше.

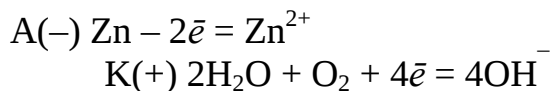
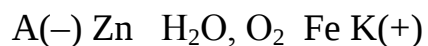
15.6.4. Електрохімічний захист

Існують **протекторний і катодний** електрохімічні захисти, які застосовуються тільки в середовищах, що добре проводять електричний струм.

Протекторний захист

До металоконструкції на певній відстані приєднують в те ж саме середовище пластину більш активного металу (Zn, Mg) (рис. 37).

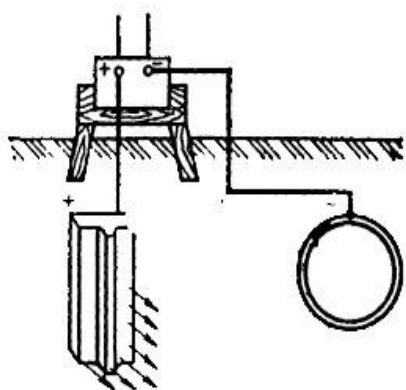




Zn

Рис. 37. Схема протекторного захисту.

Розчиняється більш активний метал – протектор, на поверхні основного металу відбувається процес деполяризації. Термін роботи протектора в ґрунті до 10 років. Радіус дії протекторного захисту до 50 метрів.



Катодний захист

Для нього використовуються джерела постійного струму. Постійний струм підводять до металевої конструкції (труби) так, щоб вона була катодом, до анода приєднується рейка (рис. 38). Відбувається

процес електролізу з розчинним анодом. Руйнується металобрухт, але конструкція не страждає від корозії. Радіус катодного захисту до 2 км.

Рейка

Труба

Рис. 38. Схема катодного захисту.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Як протікає корозія мангану, що знаходиться у контакті з міддю у кислім середовищі (HCl)? Складіть рівняння анодного та катодного процесів. Дайте схему утвореного при цьому гальванічного елемента.

Розв'язок. За величиною стандартного електродного потенціалу

$\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$ знаходимо, що в утвореній гальванічній парі манган буде анодом, а мідь – катодом.

Анодний процес: $\text{Mn} - 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+}$.

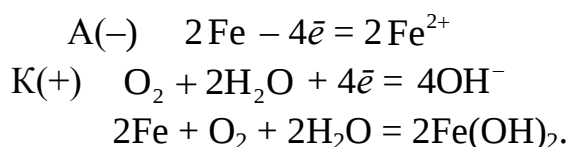
Катодний процес: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$.

Схема гальванічного елемента:

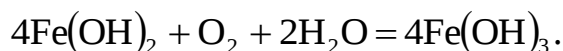


Приклад 2. Визначте, які корозійні процеси протікають у нейтральному середовищі при ушкодженні срібного покриття, нанесеного на залізо.

Розв'язок. У місці ушкодження срібного покриття у нейтральному середовищі утворюється гальванічна пара срібло – залізо, у якій анодом буде залізо ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), а катодом – срібло ($\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$). При цьому на аноді розчиняється залізо, а на катоді відновлюється кисень:



Утворений нерозчинений гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ згодом окислюється до $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Приклад 3. При порушенні поверхневого шару мідного покриття на цинку протікає корозія внаслідок роботи гальванопари



За 35 с роботи гальванопари на катоді виділилося 0,07 л водню (н. у.). Скільки грамів цинку розчинилося за цей час і яку силу струму дає ця гальванопара?

Розв'язок. Максимальна сила струму, яку може дати гальванічний елемент, визначається співвідношенням:

$$I = m F / M_{\text{ек}},$$

де I – сила струму; m – маса розчиненого за секунду металу більш активного електрода або речовини, що виділилась на катоді за секунду, г; F – стала Фарадея, Кл/моль; $M_{\text{ек}}$ – молярна маса еквівалента металу, з якого виготовлено анод, або молярна маса еквівалента елемента, що виділився на катоді, г/моль.

За секунду на катоді виділяється $0,07 : 35 = 0,002$ л водню.

$$\text{Відомо, що} \quad \frac{m}{M_{\text{ек}}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{ек}(\text{H}_2)}},$$

де V_{H_2} – об'єм водню, що виділився за секунду на катоді, л; $V_{\text{ек}(\text{H}_2)}$ – молярний об'єм еквівалента водню, л/моль.

Гальванічний елемент дає струм силою $I = 0,002 \cdot 96500 / 11,2 = 17,2 \text{ А}$.

Молярна маса еквівалента цинку дорівнює 32,7 г/моль. За 35 с роботи гальванопари цинку розчинилося

$$m_{\text{zn}} = \frac{32,7 \cdot 17,2 \cdot 35}{96500} = 0,204 \text{ г.}$$

Питання для самоперевірки

1. У чому суть хімічної та електрохімічної корозії металів?
2. Що таке воднева і киснева деполяризації?
3. Які фактори впливають на швидкість корозії?
4. Для яких металів може становити небезпеку лужне середовище?
5. Як здійснюється захист металів від корозії? Наведіть приклади електрохімічного захисту від корозії металів у промисловості.
6. Чим відрізняються анодні та катодні металеві покриття? Які процеси відбуваються при порушенні цих покриттів у кислому середовищі?

Контрольні завдання

15.1. Як відбувається атмосферна корозія лудженого й оцинкованого заліза при порушенні покриття? Складіть рівняння катодного та анодного процесів.

15.2. Мідь не витискує водень із розведених кислот. Чому? Однак, якщо до мідної платівки, зануреної у розчин кислоти, доторкнутись цинковою, на міді починається бурхливе виділення водню. Поясніть це явище, склавши рівняння анодного й катодного процесів. Напишіть рівняння хімічної реакції, що протікає при цьому.

15.3. Залізний виріб покрили нікелем. Яке це покриття – анодне чи катодне? Чому? Складіть електродні рівняння анодного та катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі й у хлоридній кислоті. Які продукти корозії утворюються у першому і другому випадках?

15.4 Складіть електронні рівняння анодного й катодного процесів із кисневою й водневою деполяризацією при корозії пари металів магній-нікель. Які продукти корозії утворюються у першому та другому випадках?

15.5. Чому хімічно чисте залізо більш стійке до корозії, ніж технічне? Складіть електронні рівняння анодного й катодного процесів, які проходять при корозії технічного – заліза у вологому повітрі й у кислому середовищі.

15.6. Залізний виріб покрили кадмієм. Яке це покриття – анодне чи катодне? Чому? Складіть електронні рівняння анодного й катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі й хлоридній кислоті. Які продукти корозії утворюються в кожному випадку?

Вивчення матеріалу дозволить студентам мати чітке уявлення про процеси хімічної і електрохімічної корозії та використовувати ці знання для підбору методів захисту металів від корозії.

Розділ 16. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Розглянуті фізичні та хімічні властивості металів; форми знаходження металів у природі; способи отримання; хімічні властивості оксидів і гідроксидів металів.

16.1. Метали

Характерною ознакою металів є здатність їх атомів утворювати позитивні іони, і тому з елементами, що мають високу електронегативність, вони утворюють солі.

Метали складають 75 % від усіх відомих хімічних елементів. Метали утворюють різноманітні хімічні сполуки. Більшість неорганічних сполук – це сполуки металів.

З металів починаються усі періоди (окрім першого). Чим вищий номер періоду, тим більше у ньому металів. Класифікація відбувається за групами періодичної системи: лужні метали, лужноземельні і т. п.

У промисловості зберігся розподіл на чорні і кольорові метали. До **чорних** металів належать залізо та його сплави і метали, які застосовуються, головним чином, у цих сплавах (Mn, Cr). До **кольорових** – мідь і її сплави, платина, золото, титанові метали та інш.

Рідкісні – це ті, які мало поширені у природі (побічна підгрупа III групи, лантаніди та інш.).

16.2. Фізичні властивості металів

У вузлах кристалічної ґратки металів розташовані позитивні іони, а між ними знаходяться вільні електрони, які переміщуються по всьому об'єму металу. Металевий зв'язок, що виявляється при усупільненні зовнішніх електронів, є одним з видів хімічного зв'язку. Він відрізняється від ковалентного, у якому усупільнюються електрони лише двох сусідніх атомів, тим, що усупільнюються електрони всіх атомів металу. Характерні властивості металів (електро- і теплопровідність, термоелектронна емісія, пластичність та ін.) обумовлені присутністю у їх ґратках вільних рухливих електронів.

Вільні електрони при накладанні електричного поля отримують направлений рух. Тому метали володіють високою електропровідністю. З підвищенням температури електропровідність металів зменшується, тому що коливальний рух іонів у вузлах кристалічної ґратки посилюється і заважає направленому руху електронів. При температурах, близьких до абсолютного нуля, у багатьох металів спостерігається надпровідність. Найбільшу електропровідність мають срібло, мідь.

У металів спостерігається фотоелектричний ефект. Гладка поверхня металів відзеркалює падаючі промені світла, тому метали мають металевий блиск. Для металів характерна висока теплопровідність, яка, подібно до електропровідності, зумовлена присутністю вільних електронів.

Густина металів коливається в дуже широких межах (від $0,53 \text{ г/см}^3$ у літію до $22,5 \text{ г/см}^3$ в осмію).

До легких належать лужні і лужноземельні метали, крім того, берилій, алюміній, магній, скандій, ітрій та ін. До важких – усі останні. Легкі метали мають густину $< 5 \text{ г/см}^3$, важкі – $> 5 \text{ г/см}^3$.

Характерною властивістю металів є їх **пластичність**. Під пластичністю розуміють здатність тіл під впливом зовнішніх сил підпадати під деформацію, яка залишається після припинення дії. Пластичність металів зумовлена тим, що під впливом зовнішніх сил шари іонів, які утворюють кристалічні ґратки, зсовуються відносно один одного без розриву зв'язку.

Найбільш твердими є метали групи хрому, найменш твердими – калій, рубідій, цезій.

Тугоплавкі метали: $t_{\text{пл}} \geq 1500^\circ\text{C}$; легкоплавкі метали: $t_{\text{пл}} \leq 1000^\circ\text{C}$:

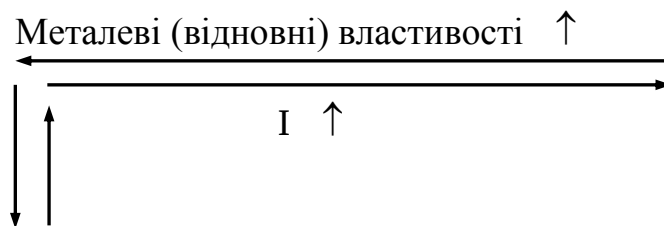
$t_{\text{пл}}(\text{Hg}) = -38,9^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}}(\text{W}) = 3360^\circ\text{C}$.

16.3. Хімічні властивості металів

16.3.1. Відновна здатність

Характерною особливістю металів є їх відновні властивості, здатність віддавати валентні електрони і перетворюватися у позитивно заряджені іони.

Відновну здатність металів кількісно характеризують **енергією іонізації** їх атомів (I).

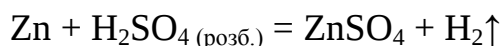


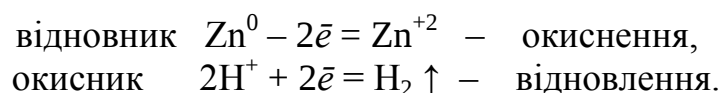
Відновна здатність у водних розчинах кількісно характеризується значенням стандартних електродних потенціалів металів.

16.3.2. Взаємодія металів з кислотами

У кислотах, аніони яких не мають окисних властивостей, у ролі окисника виступають іони H^+ . З такими кислотами реагують лише ті метали, які мають негативні значення стандартних електродних потенціалів (до водню).

Реакція протікає з виділенням водню:

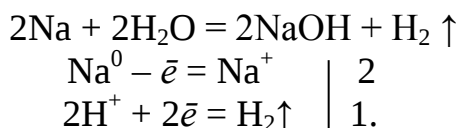




Метали, що знаходяться у ряду електрохімічних потенціалів після водню, не витісняють водень з кислот і розчиняються лише у кислотах, аніони яких виявляють окисні властивості (наприклад, у HNO_3 або у концентрованій H_2SO_4).

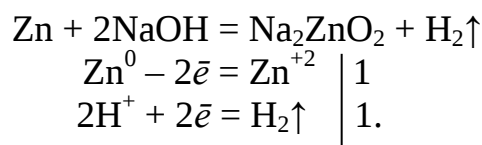
16.3.3. Взаємодія металів з водою

Вода діє на метали подібно кислотам, з яких метали витісняють водень. Але з водою реагують тільки найактивніші метали – лужні та лужноземельні:



16.3.4. Взаємодія металів з лугами

З лугами реагують метали, гідроксиди яких виявляють амфотерні властивості. З лугів ці метали витісняють водень:



16.3.5. Оксиди і гідроксиди металів

Оксиди металів виявляють основні, амфотерні або кислотні властивості залежно від активності металу і його ступеня окиснення.

Ступінь окиснення: +1; (+2) – основні оксиди;

ступінь окиснення: (+2); +3; +4 – амфотерні оксиди;

ступінь окиснення: > +5 – кислотні оксиди.

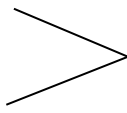
Оксиди лужних та лужноземельних металів і деякі з кислотних оксидів (CrO_3 , Mn_2O_7 та ін.) розчинні у воді.

В одного й того ж металу із збільшенням ступеня окиснення зростають кислотні властивості оксидів і зменшуються основні:

MnO – основний;

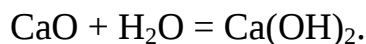
Mn_2O_3 – амфотерний з перевагою основних властивостей;

MnO_2 – амфотерний з перевагою кислотних властивостей;

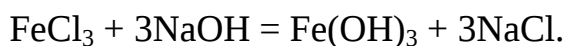
MnO_3  – кислотні оксиди.

Mn_2O_7

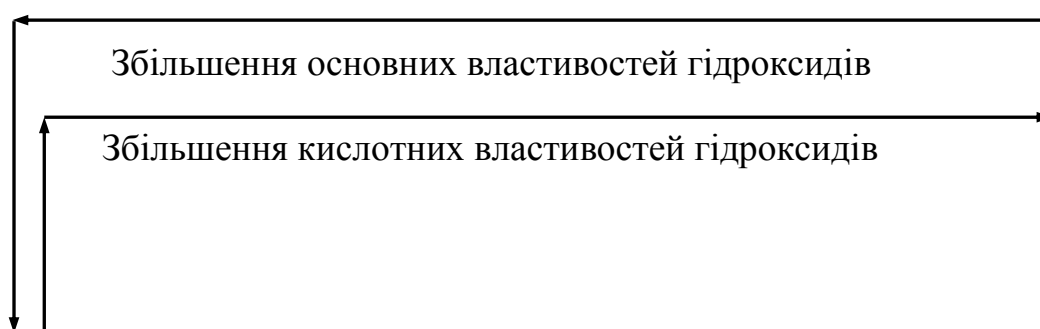
Гідроксиди лужних та лужноземельних металів можна отримати безпосередньо взаємодією оксидів з водою:



Основні гідроксиди інших металів і амфотерні гідроксиди можуть бути отримані тільки побічним (непрямим) шляхом (дією лугу на розчини солей):



Основні властивості гідроксидів залежно від положення металу в періодичній системі змінюються таким чином:



Кислотні властивості гідроксидів змінюються у зворотному порядку. Добре розчинними у воді є тільки основні гідроксиди лужних і лужноземельних металів і деякі кислоти ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HMnO_4 та ін.).

16.4. Форми знаходження металів у природі

З металів найбільш поширений у природі алюміній. Далі йдуть Fe, Ca, Na, K.

Здебільшого метали знаходяться у вигляді всіляких сполук і тільки найменш активні, такі як Au, Hg, Ag, Pt, зустрічаються у самородному стані.

Найчастіше в природі зустрічаються оксиди металів:

гематит Fe_2O_3

магнетит Fe_3O_4

куприт Cu_2O

корунд Al_2O_3

рутил TiO_2

піролюзит MnO_2

каситерит SnO_2

Часто зустрічаються сульфіди ZnS , PbS , FeS_2 та ін. (ZnS – цинкова обманка, PbS – галеніт, FeS_2 – пірит).

Також часто зустрічаються у природі галіти, хлориди: HCl , NaCl , MgCl_2 ; флюорити CaF_2 – кальцій флюорит, KCl – сильвін, NaCl – кам'яна сіль, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова сіль, CaCO_3 – кальцит, вапняк, мармур.

Поширені також солі кисневмісних кислот: карбонати (CaCO_3), сульфати (Na_2SO_4), силікати ($[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6]$), фосфати $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$.

Розчинні солі металів частково знаходяться у розчиненому стані у воді океанів, морів, озер, підземних джерел.

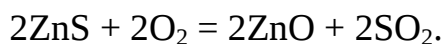
16.5. Отримання металів

Руди майже завжди бувають забруднені так званою пустою породою. Тому металеві руди часто підлягають очищенню від пустої породи або збагаченню. Для збагачення металевих руд застосовують різні методи: механічні, електромагнітні, фізико-хімічні.

До кінця XIX ст. металургія розвивалася майже виключно на основі пірометалургійних переробок, тобто процесів відновлення, що протікають при високих температурах.

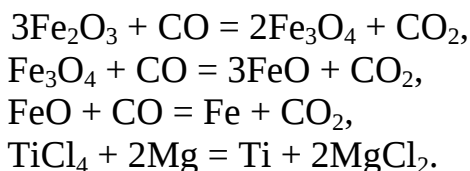
Пірометалургійні процеси підрозділяються на випал, плавку, дистиляцію (сублімацію).

Випал проводиться при температурах, недостатніх для плавлення рудної сировини. Найчастіше проводять окисний випал – взаємодія сировини з киснем повітря. Прикладом є випал мідних, цинкових і свинцевих концентратів для виведення сірки у вигляді SO_2 і перетворення сульфідних мінералів у оксиди:



Плавка здійснюється при температурі, достатній для розплавлення всієї сировини або її частини.

Основними відновними плавками є доменний процес, а також свинцева, олов'яна та інші плавки, у яких відбуваються процеси відновлення металів з їх оксидів та інших сполук. Відновниками служать вуглець (карботермія) або активні метали (металотермія) Al , Mg й ін.:



Дистиляція – випал або плавка, при яких метали або їх сполуки випаровуються, а потім концентруються з газів у вигляді рідини або кристалів. Цей спосіб застосовують для витягання Hg , Cd , As та деяких інших корисних елементів.

Гідрометалургія – видобування металів з руд, концентратів і відходів різних виробництв у вигляді їх сполук з водними розчинами хімічних реагентів

з наступним виділенням металів з розчинів. Ця галузь металургії отримала розвиток на межі XIX–XX ст. Відновлення металів у водних розчинах проводять або більш активними металами, або шляхом виділення їх на катод при електролізі.

Процеси катодного відновлення металів з розчинів або розплавів називаються **електрометалургією**. Електролізом водних розчинів можуть бути отримані лише порівняно малоактивні метали. Активними ж є лужні, лужноземельні; алюміній отримують виключно електролізом розплавлених солей.

Питання для самоперевірки

1. Як змінюються металеві властивості елементів у періодах, групах і підгрупах? Як залежить активність металу від його положення в періодичній системі та значень потенціалів іонізації?

2. Основні методи отримання металів.

3. Які метали взаємодіють з водою, а які з лугами? Наведіть приклади реакцій.

4. Які продукти відновлення HNO_3 утворюються при взаємодії концентрованої кислоти з активними металами?

5. У яких формах частіше зустрічаються метали у природі?

6. Як змінюються основні та кислотні властивості гідроксидів у періодах і групах періодичної системи?

Контрольні завдання

16.1. Складіть електронні та молекулярні рівняння реакцій взаємодії: а) кальцію з водою; б) магнію з нітратною кислотою, враховуючи максимальне відновлення останньої.

16.2. Який ступінь окиснення виявляють мідь, срібло та золото у сполуках? Який ступінь окиснення більш характерний для кожного з них? Іодид калію відновлює іони міді (+2) у сполуках міді зі ступенем окиснення +1. Складіть електронні та молекулярні рівняння реакцій взаємодії KI з сульфатом міді.

16.3. Складіть рівняння реакцій, які треба провести для здійснення таких перетворень: $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{CrCl}_3$. Рівняння окисно-відновних реакцій напишіть на основі електронних рівнянь.

16.4. Як змінюється ступінь окиснення мангану при відновленні KMnO_4 у кислім, нейтральному і лужному середовищі? Складіть електронні та молекулярні рівняння реакцій взаємодії KMnO_4 з KNO_2 у нейтральному середовищі.

16.5. Які з перелічених нижче металів можуть бути використані для отримання водню з хлоридної кислоти: Cu, Al, Fe, Mg, Hg? Який з них при однаковій масі витісняє найбільшу кількість водню?

16.6. Назвіть важливіші способи отримання металів з руд.

Вивчення матеріалу допоможе студенту зрозуміти закономірність фізичних і хімічних властивостей металів, залежність відносно їх розташування у періодичній системі Д.І. Менделєєва, розчинність металів у кислотах, воді, властивості оксидів і гідроксидів металів.

Розділ 17. ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

Стисло розглянуті фізичні і хімічні властивості основних елементів головних та побічних підгруп усіх груп періодичної системи Д.І. Менделєєва; форми знаходження їх у природі; способи отримання; фізичні та хімічні властивості їх оксидів, гідроксидів та солей.

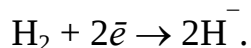
17.1. Елементи першої групи

Головну підгрупу першої групи періодичної системи складають s-елементи: Гідроген і лужні метали. Побічну – метали підгрупи міді (d-елементи).

17.1.1. Гідроген

Положення Гідрогену у періодичній системі

Гідроген відносять як до першої, так і до сьомої групи періодичної системи. Електронна формула Гідрогену – $1s^1$, тобто на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться 1s-електрон. Гідроген схильний віддавати цей електрон, як і лужні метали, тому він виявляє відновні властивості і його можна віднести до першої групи. Але до повністю заповненого зовнішнього рівня Гідрогену не вистачає одного електрона, тому він може приймати цей електрон і перетворюватися в однозарядний негативний іон:



Це зближує Гідроген з галогенами. Крім того, при відновленні водню утворюються солетворні речовини – гідриди, схожі за властивостями на галогеніди. Тому Гідроген вміщують також у сьому групу.

Атоми Гідрогену існують у вигляді трьох нуклідів: Протію ^1H , Дейтерію ^2H (Д) і Тритію ^3H (Т).

Протій і Дейтерій – стабільні нукліди. Нормальний ізотопний склад природних сполук Гідрогену відповідає співвідношенню $\text{D} : \text{H} = 1 : 6800$ (за числом атомів). Тритій – бета-радіоактивний елемент з періодом напіврозпаду 12,26 року.

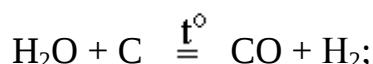
Гідроґен широко розповсюджений у природі, входить до складу води, нафти, різних органічних речовин. У вільному стані Гідроґен у вигляді водню (H_2) знаходиться у природних і вулканічних газах, високих шарах атмосфери. У космосі Гідроґен являє собою найрозповсюдженіший елемент.

Водень – безкольоровий газ без запаху і смаку, найлегший з усіх газів, має низькі температури кипіння ($-252,6^\circ\text{C}$) і плавлення ($-259,1^\circ\text{C}$). Слабо розчиняється у воді і органічних розчинниках. При дуже високому тиску H_2 переходить у металічний стан.

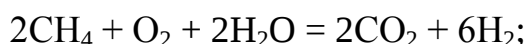
Отримання водню

У промисловості водень отримують:

– з коксового газу дією розжареного вугілля на водяну пару:

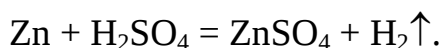


– з природного газу:



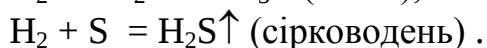
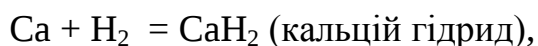
– розкладанням води електричним струмом.

У лабораторії його отримують дією розбавлених кислот на цинк:

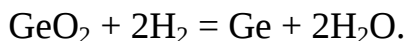


Хімічні властивості водню

При звичайних умовах водень малоактивний. При високих температурах взаємодіє з лужними металами і неметалами:



Водень виявляє відновні властивості, при високих температурах відновлює багато оксидів, наприклад:

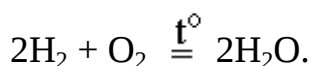


Особливо активний водень у момент виділення, оскільки у цей момент він складається з окремих атомів – **атомарний** водень (атомарно-воднева сварка приблизно при 4000°C).

Водень застосовують для синтезу аміаку, хлоридної кислоти, моторного палива, для гідроґенізації жирів, при отриманні деяких металів тощо.

Кисневі сполуки Гідроґену

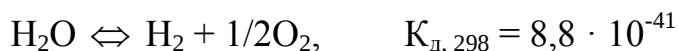
Суміш двох об'ємів водню з одним об'ємом кисню називається **зримучим** газом, тому що ця суміш вибухає при попаданні іскри або вогню:



За участю каталізатора (подрібненої платини) гримучий газ перетворюється у воду без вибуху.

Основною сполукою Гідрогену є вода. Вода відноситься до числа найбільш поширених у природі речовин. Вона вкриває близько 4/5 площі земної поверхні і відіграє важливу роль в природі, в життєдіяльності рослин, тварин і людини. Виключна роль води в природі та техніці обумовлена її властивостями.

Вода – термодинамічно стійка сполука. Константа дисоціації водяної пари на водень та кисень дуже мала:



Константа дисоціації наближається до одиниці лише при температурі вище 4000 К. Температура плавлення води 0°C, а кипіння – 100°C, густина при 20°C – 0,998 г/см³. Властивості води досить відмінні від властивостей її аналогів (H₂S, H₂Se, H₂Te). Вода за звичайних умов – це рідина, тоді як її аналоги – гази. Температури кристалізації та випаровування води значно вище ніж у водневих сполук елементів VI групи (рис.). Максимальну густину вода має при t = 4°C, що також незвичайно. На відміну від інших речовин густина води при кристалізації не зростає, а зменшується. При T = 298 К діелектрична стала води дорівнює 78,5 (порівняйте, для H₂S < 10).

Вода – добрий розчинник полярних рідин та сполук із іонними зв'язками. Незвичайні властивості води обумовлені полярним характером її молекули, наявністю неподілених пар електронів у атома Оксигену та утворенням водневого зв'язку.

Молекула води має кутову будову (рис.). Довжина зв'язку О – Н складає 0,096 нм, кут між зв'язками 104,5°. Зв'язок О – Н має полярний характер, молекула води також полярна, тому вона добре розчиняє полярну рідину і сполуки з іонними зв'язками. Наявність неподілених пар електронів у Оксигену і зміщення поділених електронних пар від атомів Гідрогену до атому Оксигену обумовлює утворення водневих зв'язків між ними.

Водневі зв'язки сприяють асоціації молекул води в рідкому стані і деяким аномальним властивостям її, тобто високій температурі плавлення і пароутворення, великій діелектричній сталій, максимальній густині при t = 4 °C, а також особливій структурі льоду.

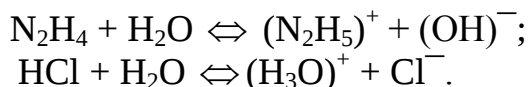
У кристалах льоду молекула води утворює чотири водневі зв'язки з іншими молекулами води, що вибудовує тетраедричну кристалічну структуру льоду і тому він має відносно невелику густину. При плавленні льоду структура його частково порушується, молекули води зближуються і густина зростає. Максимального значення (1г/см³) вона досягає при температурі 4°C. При подальшому нагріванні посилюється рух молекул води і густина її знижується.

В рідкому стані молекули води асоційовані, тобто з'єднані в надмолекулярні комплекси, які містять багато молекул – **асоціативів**. Наявність їх підвищує температуру кристалізації та випаровування, а також

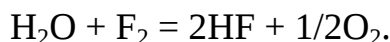
діелектричну сталу. При підвищенні температури зростає доля вільних молекул води. При випаровуванні асоціативи руйнуються і водяна пара при невеликому тиску складається з вільних молекул H_2O .

Хімічні властивості води

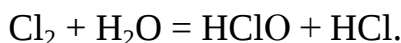
Вода – амфотерна сполука, вона може виявляти як властивості кислоти так і основи, наприклад:



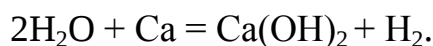
Вода може бути як окисником, так і відновником. Сильні окисники окиснюють її з виділенням кисню:



При взаємодії води з хлором утворюються кислоти HCl і HClO :



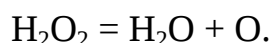
Сильні відновники відновлюють воду з виділенням водню, наприклад:



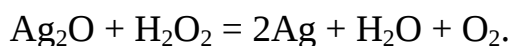
При підвищеній температурі водяна пара взаємодіє з карбон (II) оксидом, метаном тощо. Вода взаємодіє з аніонами слабких кислот і катіонами слабких основ (гідроліз). Вона може бути каталізатором багатьох реакцій. У воді добре розчиняються полярні і дисоціюючі на іони сполуки, які утворюють з водою водневі зв'язки (SO_2 , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та інш.). Розчинність у воді малополярних речовин низька.

Важливе значення має також пероксид H_2O_2 (H-O-O-H), який являє собою безкольорову в'язку рідину, що змішується з водою у будь-яких співвідношеннях, має властивості слабкої кислоти.

Водень пероксид – сполука нестійка і розкладається навіть на холоді; в розбавлених водних розчинах вона більш стійка, але під впливом каталізаторів (MnO_2 , лугів та інш.) швидко розкладається на воду й атомарний кисень:



Завдяки цьому пероксид є сильним окисником і застосовується для відбілювання шовку і хутра, реставрації картин, дезінфекції ран. У деяких реакціях водень пероксид може відігравати роль відновника:



Водень пероксид отримують електролізом сульфатної кислоти і випускають у продаж у вигляді 3 %-ного водного розчину (останній називається *пергідроль*).

17.1.2. Лужні метали

Електронні формули і ступені окиснення

Li	[He] 2s ¹	Rb	[Kr] 5s ¹ ;
Na	[Ne] 3s ¹	Cs	[Xe] 6s ¹ ;
K	[Ar] 4s ¹	Fr	[Rn] 7s ¹ .

На зовнішньому енергетичному рівні всіх металів цієї підгрупи знаходиться один електрон, який вони легко віддають (ступінь окиснення + 1), тобто мають низьку енергію іонізації, яка зменшується в підгрупі зверху донизу. Послаблення зв'язку електрона з ядром зумовлено зростанням радіусів атомів і екрануванням позитивно заряджених ядер електронами внутрішніх шарів. Тому лужні метали легко утворюють катіони, електронна оболонка яких відповідає оболонці інертних газів.

Усі ці елементи – активні метали, вони дуже сильні відновники, їх стандартні електродні потенціали мають великі негативні значення. У ряду Li – Fr металеві властивості посилюються. Отже, найактивнішим з лужних металів є францій. Зв'язок у більшості сполук лужних металів близький до іонного. У розплавленому стані вони іонізовані й здатні проводити електричний струм.

Розповсюдження та природні сполуки

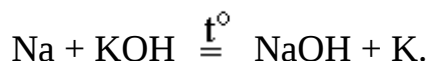
Лужні метали Na та K належать до поширених елементів (їх вміст у земній корі становить по 2,5 %), решта лужних металів менш поширені. Li, Rb і Cs вважаються рідкісними елементами. Fr відноситься до штучно отриманих елементів.

Лужні метали фарбують безкольорове полум'я пальника у певний колір (літій – у кармінно-червоний, натрій – у жовтий, калій – у фіолетовий).

У природі лужні метали знаходяться тільки у вигляді сполук в мінералах: NaCl – кам'яна сіль; Na₂SO₄·10H₂O – глауберова сіль; KCl·NaCl – сильвініт; KCl·MgCl₂·6H₂O – карналіт; KCl – сильвін; LiAlSi₂O₆ – сподумен; Cs₂Al₂Si₄O₁₂·H₂O – полуцит. Rb – супутник калію і натрію.

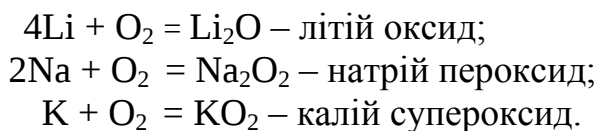
Отримання металів

Li і Na отримують електролізом розплавлених солей, K – дією металевого натрію на розплав KOH:

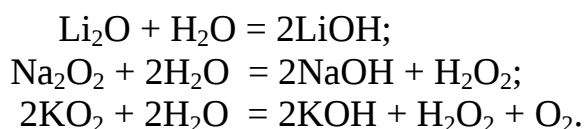


Хімічні властивості металів та їх сполук

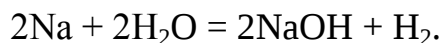
Лужні метали з'єднуються з киснем повітря з утворенням оксидів, пероксидів або супероксидів:



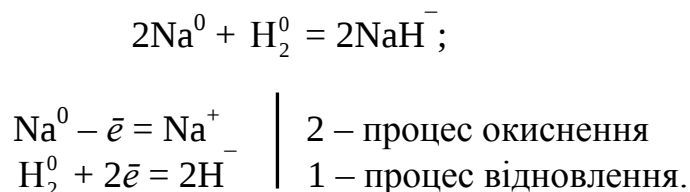
При взаємодії цих кисневих сполук з водою утворюються луги:



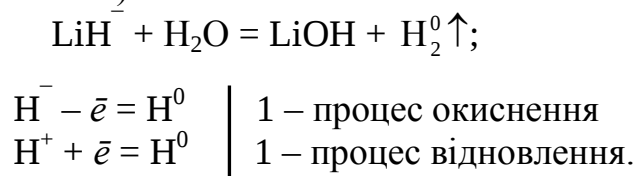
Луги утворюються також при взаємодії лужних металів з водою, так реакція рубідію та цезію з водою протікає з вибухом, калію – зі спалахом водню, який утворюється, а натрію й літію – без спалаху, наприклад:



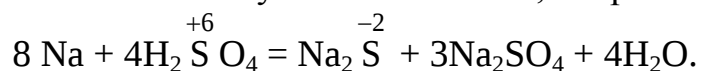
Лужні метали з'єднуються з воднем, утворюючи гідриди:



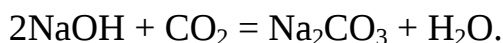
При взаємодії гідридів з водою утворюється водень. Ця властивість гідридів використовується для отримання водню (наприклад, у рятувальних поясах, де застосовується LiH):



З кислотами лужні метали взаємодіють дуже активно, відновлюючи їх центральний атом до найнижчого ступеню окиснення, наприклад:



Луги як у твердому стані, так і у водних розчинах взаємодіють з оксидами кислотного характеру (CO_2 , SO_2), утворюючи відповідні солі:



Водні розчини лугів взаємодіють з галогенами, при цьому утворюються солі двох кислот, наприклад:

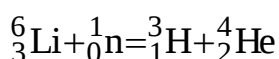


NaOCl – натрій гіпохлорит; NaCl – натрій хлорид.

Майже усі солі лужних металів добре розчинні у воді. Меншою розчинністю, порівняно з іншими металами цієї групи, відрізняється літій у вигляді карбонатів і фосфатів.

Застосування металів та їх сполук

Літій входить до складу деяких сплавів з Mg і Al для поліпшення міцності та корозійної стійкості. Він використовується в хімічних джерелах струму, в термоядерних реакціях для отримання тритію:



Натрій використовують при синтезах органічних сполук, а сплав Na з K – як теплоносій у ядерних реакторах. Рубідій і цезій застосовують у фотоелементах.

Широке використання знаходять солі лужних металів: сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 , їдкий натр NaOH, хлористий натрій NaCl, питна сода NaHCO_3 . Більше 90 % добутих сполук калію йдуть на виробництво мінеральних добрив. Як калійні добрива використовують природні мінерали Калію, наприклад, сильвініт $\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$, а також солі, які отримують при переробці мінеральної сировини.

17.1.3. Метали підгрупи Купруму

У цю підгрупу входять елементи Купрум (Cu), Аргентум (Ag) і Аурум (Au). Електронні формули цих елементів:

Характерні ступені окиснення:

Cu [Ar] $3d^{10}4s^1$ +2, +1, (+3);

Ag [Kr] $4d^{10}5s^1$ +1, (+2, +3);

Au [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$ +1, +3.

У скобках наведені нестійкі ступені окиснення Купруму та Аргентуму.

На зовнішньому енергетичному рівні ці метали мають по одному s-електрону. Але у хімічному зв'язку можуть брати участь і d-електрони перед зовнішнього рівня. Тому усі ці елементи виявляють у сполуках не одну, а декілька ступенів окиснення.

Знаходження у природі

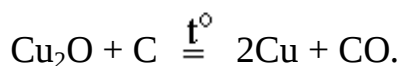
Найважливіші мінерали Купруму: CuFeS_2 – мідний колчедан, Cu_2S – мідний блиск, Cu_2O – куприт, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – малахіт.

Найважливіша сполука Аргентуму Ag_2S знаходиться у вигляді домішок у мідних, свинцевих та інших рудах.

Мідь і срібло у самородному стані зустрічаються іноді, а золото – майже завжди.

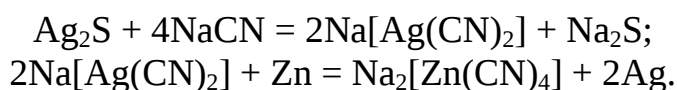
Отримання металів

Мідь з окисних руд отримують шляхом відновлення оксидів вугіллям:

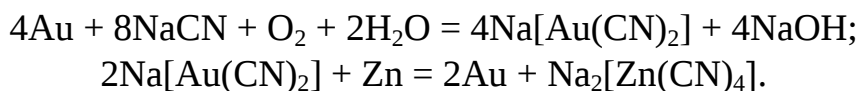


Сульфідні руди міді піддають спочатку окисному випалу для виділення сірки у вигляді SO_2 , а потім відновлюють оксиди Купруму. Очищають чорнувату мідь шляхом електролізу з розчинним анодом.

Одним з методів отримання срібла є обробка подрібненої руди розчином натрій ціаніду з подальшим осадженням срібла цинком:



На аналогічних реакціях засновано також видобування золота з руд:



Активність металів, стійкість на повітрі

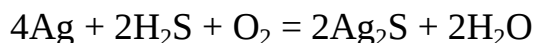
Метали побічної підгрупи за хімічними властивостями різко відрізняються від лужних металів.

Так, Cu, Ag, Au – це малоактивні метали, які не витісняють Гідроген з кислот, а розчиняються тільки у кислотах-окисниках та їх сумішах.

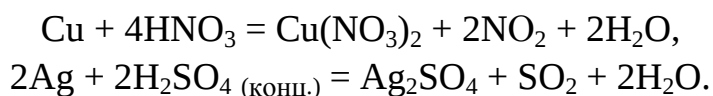
У сухому повітрі мідь практично стійка, а у вологому – вкривається зеленим нальотом купрум (II) гідроксокарбонату:



Срібло стійке до корозії. Під дією H_2S , що знаходиться у повітрі, срібло чорніє – утворюється плівка Ag_2S за реакцією:



Мідь та срібло розчиняються у нітратній і концентрованій сульфатній кислотах:

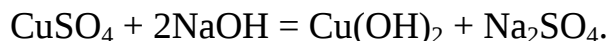


Золото цілком стійке до корозії. В окремих кислотах воно не розчиняється (виняток становить селенова кислота H_2SeO_4), а розчиняється у «царській водці» за реакцією:

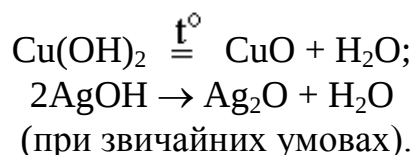


Оксиди, гідроксиди, солі

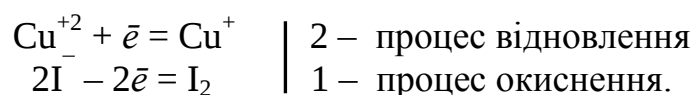
Оксиди металів підгрупи Купруму не взаємодіють з водою. Тому відповідні основи можна отримати лише дією лугів на солі металів:



Основи цих металів важкорозчинні у воді. У той час як гідроксиди лужних металів не розкладаються на воду і метал навіть при температурах кипіння (вище 1300°C), гідроксиди Cu, Ag, Au – нестійкі до нагрівання і розпадаються на оксид і воду навіть у водному розчині:

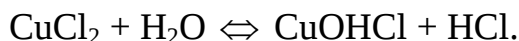


Іони Купруму і Ауруму можуть мати змінну ступінь окиснення, тому Cu^{+1} і Au^{+1} можуть виявляти відновні властивості, а Cu^{+2} і Au^{+3} – окисні:



Розчинність солей

При гідролізі солей лужних металів середовище стає лужним (сіль сильної основи). При гідролізі солей металів підгрупи Купруму утворюються основні солі і середовище стає кислим (солі слабкої основи):



Взагалі, всі сполуки Au важкорозчинні у воді і лише його комплексні сполуки можуть існувати у водних розчинах. З усіх цих металів із звичайних солей важкорозчинні у воді карбонати, фосфати, сульфіді. Для Cu добре розчинні нітрати, сульфати, хлориди; для Ag – лише нітрати.

Елементи підгрупи Cu схильні до утворення комплексних сполук з речовинами, які вміщують Нітроген, Сульфур, Оксиген.

Застосування металів

Велика кількість міді йде на виготовлення електричного проводу, кабелю, а також на виробництво сплавів: бронзи (CuSn), латуні (CuZn), мельхіору (CuNi) та інш. Срібло використовується як гальванічне покриття, золото – як еквівалент вартості в ювелірній справі, у радіотехніці і т. п.

Із сполук металів використовуються аргентум галогеніди, як світло чуттєві матеріали, оксиди й хлориди Ag та Cu – в джерелах струму, купрум оксид – для фарбування скла та емалі, мідний купорос – для боротьби зі шкідниками.

Питання для самоперевірки

1. Які сполуки Натрію і Калію найбільш розповсюджені в природі?
2. Чому елементи I групи головної підгрупи носять назву лужних металів?
3. У вигляді яких іонів може входити Гідроген у склад хімічних сполук?
4. За допомогою яких способів можна одержати водень?
5. Як можна одержати натрій та калій оксиди?
6. Чому срібло за тривалого зберігання на повітрі тьмяніє?

Контрольні завдання

17.1.1. Скільки літрів водню необхідно для повного відновлення 1 г купрум (II) оксиду?

17.1.2. Як можна отримати із натрій гідроксиду натрій сульфат трьома способами? Складіть рівняння реакцій.

17.1.3. Як можна одержати гідриди лужних металів? Наведіть рівняння.

17.1.4. Зробіть розрахунок маси 100 см³ металевого літію.

17.1.5. Який метал з елементів першої групи вміщує найбільше атомів у 1 см³ об'єму?

17.1.6. Як можна перетворить питну соду у натрій карбонат, не вдаючись до нагрівання?

17.2. Елементи другої групи

17.2.1. Загальна характеристика елементів

Елементи цієї групи діляться на дві підгрупи – головну та побічну. До **головної** підгрупи належать s-елементи: Берилій (Be), Магній (Mg), Кальцій (Ca), Стронцій (Sr), Барій (Ba) та Радій (Ra). Кальцій і його аналоги (підгрупа Кальцію) називають ще **лужноземельними металами**, оскільки їх оксиди (землі) утворюють з водою луги. Всі ці елементи, окрім Берилію, мають яскраво виражені металеві властивості, причому активність металів зростає від Be до Ra, про що свідчить зменшення енергії іонізації по групі. У вільному стані це сріблясто-білі речовини, більш тверді ніж лужні метали з досить високими температурами плавлення. За густиною вони, окрім Ra, відносяться до легких металів.

На зовнішньому електронному рівні елементи цієї підгрупи мають по два s-електрони, а на передзовнішньому – у Берилію знаходяться два електрони, а у решти елементів – по вісім. Обидва електрони зовнішнього рівня досить легко відщеплюються від атома і тому характерний ступінь окиснення для елементів другої групи +2. За хімічною активністю вони дещо поступаються лужним

металам (за виключенням Be та Mg). Берилій досить помітно відрізняється за властивостями від інших елементів цієї підгрупи за рахунок того, що має лише два енергетичних рівні, і в наслідок цього слабо екрановане ядро. Він утворює сполуки переважно з ковалентними зв'язками, а Магній – ще і з іонними.

Берилій за властивостями наближається до Алюмінію, а Магній виявляє подібність з елементами побічної підгрупи, особливо з Цинком.

До побічної підгрупи належать d-елементи підгрупи Цинку: Цинк (Zn), Кадмій (Cd) і Меркурій (Hg). Це метали, які мають по два електрони на зовнішньому рівні і вісімнадцять – на передзовнішньому. Відновні властивості елементів цієї підгрупи слабкіші, ніж елементів головної. Це обумовлюється меншими радіусами атомів і відповідно більш високими енергіями іонізації. У атомів Zn, Cd, Hg d-підрівень перед зовнішнього рівня повністю заповнений і стабільний, тому ці елементи в сполуках виявляють ступінь окиснення лише +2, Меркурій також утворює сполуки зі ступенем окиснення +1.

Характерною особливістю елементів підгрупи Цинку є їх схильність до комплексоутворення.

17.2.2. Елементи головної підгрупи

Природні сполуки

Найважливіший мінерал, який містить Берилій, – берил $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$. Магній зустрічається у природі, головним чином, у вигляді мінералів: доломіту $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, магнезиту MgCO_3 і карналіту $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Сполуки Магнію містяться також у морській воді.

Кальцій зустрічається у природі у вигляді CaCO_3 – вапно, крейда, мармур; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гіпс; CaSO_4 – ангідрит; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ входить до складу фосфоритів і апатитів.

Барій у вигляді BaSO_4 – важкого шпату. Стронцій – SrCO_3 , SrSO_4 . Радій дуже розсіяний у природі, усі його ізотопи радіоактивні.

Отримання металів

Берилій отримують електролізом суміші розплавлених хлоридів берилію та натрію. Магній – електролізом зневодненого і розплавленого карналіту, кальцій – електролізом розплавленого CaCl_2 , а барій – відновленням його оксиду за допомогою алюмінію (алюмінотермічний метод):

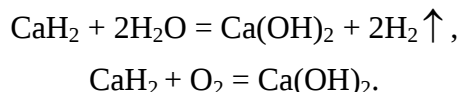


Активність металів, стійкість на повітрі

Усі метали цієї підгрупи активні метали. Вони знаходяться у *ряду електрохімічних потенціалів* металів до водню.

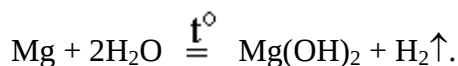
Берилій і магній на повітрі хімічно стійкі, тому що покриваються плівкою оксиду. Магній при нагріванні на повітрі легко запалюється. Горіння супроводжується випромінюванням світла і виділенням тепла.

Кальцій, стронцій і барій окиснюються киснем повітря і покриваються плівкою оксиду і карбонату, легко реагують з Гідроеном, утворюючи гідриди MeH_2 . Це кристалічні речовини, які взаємодіють з водою та окиснюються киснем:

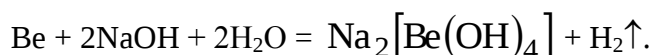


Взаємодія металів з водою, кислотами, лугами

Лужноземельні метали енергійно взаємодіють з водою. Магній взаємодіє з водою повільно, а при нагріванні – досить інтенсивно:



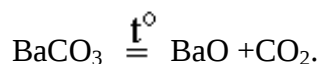
У кислотах усі ці метали легко розчиняються, у лугах – лише берилій:



Оксиди і гідроксиди

При окисненні s-елементи другої групи утворюють оксиди складу MeO . BeO має амфотерні властивості, решта оксидів – основні.

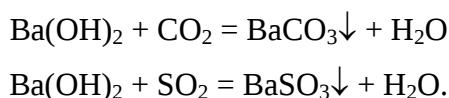
Оксиди цих металів утворюються також при термічному розкладанні солей кисневмісних кислот:



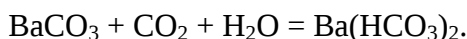
Оксиди лужноземельних металів раніше називали “землями”. При розчиненні “земель” у воді утворюються луги. Звідси й виникла назва “лужноземельні метали”. MgO , CaO , SrO , BaO розчиняються у воді з утворенням гідроксидів Me(OH)_2 . BeO у воді практично не розчиняється.

Be(OH)_2 – амфотерний гідроксид, решта гідроксидів – основи. Основні властивості зростають від Mg до Ba : Mg(OH)_2 – слабка основа; Ca(OH)_2 і Sr(OH)_2 – основи середньої сили; Ba(OH)_2 – основа, близька до лугу.

Водні розчини гідроксидів лужноземельних металів енергійно взаємодіють з оксидами кислотного характеру, утворюючи відповідні солі:



При надлишку кислотного оксиду утворюються кислі солі, наприклад, барій гідрокарбонат:



Розчинність солей

Добре розчинними солями розглянутих металів є нітрати, хлориди, ацетати та гідрокарбонати. Сульфати лужноземельних металів, середні карбонати й фосфати – важкорозчинні у воді.

Солі слабких кислот легко гідролізуються. Гідроліз приводить до того, що сульфіді розглянутих металів не можуть існувати при контакті з водою, і навіть з вологим повітрям. Вони повністю гідролізуються за реакцією:



Застосування металів та їх сполук

Берилій найбільше застосування знаходить у сплавах – берилієвих бронзах, з яких виготовляють деталі інструментів для роботи з речовинами, які легко займаються, у вибухонебезпечних приміщеннях (не дає іскри), зокрема шахтарські молотки, прес-форми для вулканізації каучуку. Чистий берилій застосовується для виготовлення віконць у рентгенівських трубках.

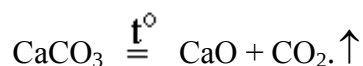
BeO – вогнетривкий матеріал.

Магній використовують у виготовленні легких сплавів для авіації, автомобільній промисловості і в машинобудуванні, його застосовують у освітлювальних ракетах, запалювальних снарядах (приладах). При взаємодії концентрованого розчину MgCl_2 з оксидом MgO утворюється тверда маса – «магнезіальний цемент». Ця реакція використовується для отримання звуконепроникного матеріалу ксилоліту (тирса + MgO + MgCl_2 конц.).

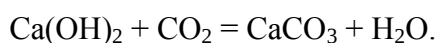
CaCO_3 , MgCO_3 – доломіт, використовується як будівельний матеріал і як флюс у доменному процесі.

Велике практичне значення мають природні сполуки магнію – азбест $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

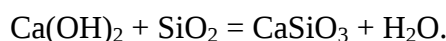
CaO – негашене вапно, отримується при випалі вапняку:



При взаємодії CaO з водою утворюється гашене вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Суміш $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з піском і водою називається вапняковим розчином. Застосовується у будівництві як в'язучий матеріал. На повітрі цей розчин твердіє внаслідок реакції з атмосферним вуглекислим газом:



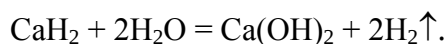
Пісок також взаємодіє з вапном:



Ця реакція протікає значно повільніше.

Будівельний гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ застосовується як в'язуча речовина.

Кальцій гідрид CaH_2 (гідроліт) використовують для отримання водню у польових умовах:



Твердість води

Твердість води обумовлена присутністю у воді багатьох катіонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} та ін. Усі катіони, окрім Ca^{2+} і Mg^{2+} , звичайно знаходяться у воді у незначних концентраціях. Тому твердість води визначають за вмістом Ca^{2+} і Mg^{2+} . Ці катіони можуть утворювати сполуки з аніонами $(\text{HCO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{Cl})^-$ і $(\text{HSiO}_3)^-$.

Тверда вода мало придатна для застосування у побуті та ряді технологічних процесів, тому що катіони, які містяться у цій воді, утворюють важкорозчинні осади з багатьма аніонами.

Прийнято розрізняти: твердість, що зумовлена присутністю розчинних гідрокарбонатів, – **карбонатна** (тимчасова $T_{\text{тимч}}$), а твердість, що зумовлена присутністю сульфатів та хлоридів, – **некарбонатна** (постійна $T_{\text{пост}}$). Сума тимчасової і постійної твердості називається **загальною** твердістю води ($T_{\text{заг}}$):

$$T_{\text{заг.}} = T_{\text{тимч.}} + T_{\text{пост.}}$$

Твердість води вимірюється кількістю **міліеквівалентів (мекв)** іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , що знаходяться у літрі води.

Приклад. У 200 л води міститься 81 г $\text{Ca(HCO}_3)_2$. Обчислити $T_{\text{тимч}}$.

$$m_e(\text{Ca(HCO}_3)_2) = M/2 = 162/2 = 81 \text{ г/моль.}$$

Таким чином, 1 мекв $\text{Ca(HCO}_3)_2$ має масу 81 мг. Розрахуємо масу $\text{Ca(HCO}_3)_2$ в 1 л води:

$$200 \text{ л } \text{H}_2\text{O} - 81 \text{ г } \text{Ca(HCO}_3)_2$$

$$1 \text{ л } \text{H}_2\text{O} - m \text{ г } \text{Ca(HCO}_3)_2,$$

$$\text{тоді } m(\text{Ca(HCO}_3)_2) = 81/200 = 0,405 \text{ г} = 405 \text{ мг.}$$

$$\text{Далі знаходимо } T_{\text{тимч}}: \begin{array}{l} 1 \text{ мекв} - 81 \text{ мг} \\ x \text{ мекв} - 405 \text{ мг;} \end{array}$$

$$x = 405 / 81 = 5 \text{ мекв / л, тобто } T_{\text{тимч.}} = 5 \text{ мекв/л.}$$

Твердість природних вод коливається в широких межах, тому відрізняють воду: м'яку, середньої твердості, тверду та дуже тверду (табл. 5).

Таблиця 5

Характеристика твердості природних вод

Твердість загальна, мекв/л	Характеристика води	Твердість зразків природних вод, мекв/л
До 4	М'яка	Нева, Печора – 0,5 Лена, Єнісей – 1,5

4 – 8	Середньої твердості	Волга, Дніпро, Дон – 4 – 6
8 – 12	Тверда	Сіверський Донець – 8 – 9
Більше 12	Дуже тверда	Чорне море – 65,5 Каспійське море – 66,4 океан – 130

При підготовці природної води для технічних цілей практикується так зване водозм'якшення, тобто видалення солей, що зумовлюють твердість води. Досягти цього можна осадженням та іонним обміном.

Методи усунення твердості води

Процеси, які знижують твердість води, називаються пом'якшенням. Тимчасову твердість води можна усунути:

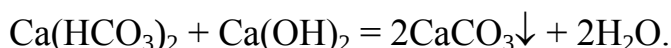
1) шляхом кип'ятіння.

У воді, що містить гідрокарбонати Ca і Mg, існує рівновага:



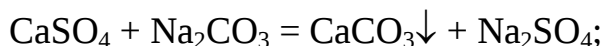
Для зміщення рівноваги вправо необхідно виділити із системи CO_2 , що і відбувається при кип'ятінні води, а CaCO_3 і MgCO_3 випадають в осад.

2) додаванням гашеного вапна:

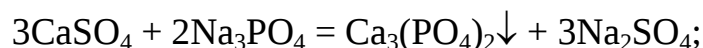


Постійну твердість води усувають дією:

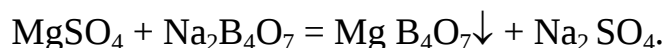
1) соди



2) розчинних фосфатів



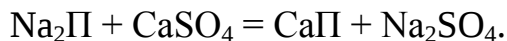
3) тетраборату натрію



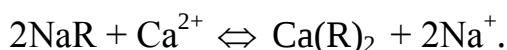
Зараз широко застосовують для усунення твердості **метод іонообмінної сорбції**. Сорбент поглинає з води катіон Ca^{2+} або Mg^{2+} і обмінює їх на іони, які містяться у ньому.

Із неорганічних сорбентів використовується пермутит – штучно виготовлений зернистий алюмосилікат $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, у якого обмінними є катіони натрію (схематична формула $\text{Na}_2\Pi$).

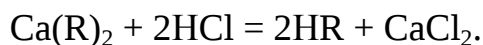
Наприклад:



Таким чином, вода стає пом'якшеною. Однак неорганічні сорбенти мають невелику сорбційну ємність, тому в промисловості широко застосовуються іонообмінні смоли (іоніти). Це високомолекулярні органічні речовини з великою сорбційною ємністю. Вони поділяються на катіоніти та аніоніти. Наприклад, тверду воду пропускають крізь шар катіоніту, який здатен обмінювати іони Na^+ або H^+ на Ca^{2+} і Mg^{2+} :



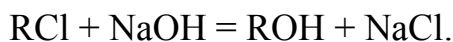
Ця реакція оборотна, тому катіоніти легко піддаються регенерації концентрованим розчином HCl :



Для видалення аніонів воду пропускають через шар аніонітів (іоніт в ОН-формі):



Таким чином, проводиться не тільки пом'якшення води, а і її знесолення. Для регенерації відпрацьований аніоніт обробляють концентрованим розчином лугу:



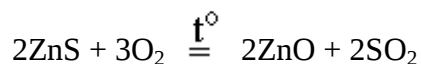
17.2.3. Метали підгрупи Цинку

Форми знаходження у природі

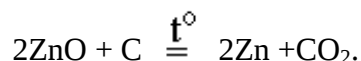
Цинк знаходиться у земній корі, головним чином, у вигляді сульфідів ZnS (цинкова обманка) і карбонату ZnCO_3 . Окремо кадмієвих руд у природі майже немає. Частіше всього Кадмій зустрічається у вигляді сполук у цинкових рудах, Меркурій – у вигляді кіноварі HgS .

Отримання металів з руд

Цинк отримують випалом цинкової обманки ZnS :



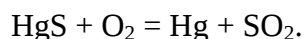
з наступним відновленням оксиду вугіллям:



Другий спосіб – розчинення цинку у сульфатній кислоті з наступним електролізом водного розчину ZnSO_4 . Цинк очищують перегонкою.

Металевий кадмій отримують звичайно з відходів цинкового виробництва. Його також можна одержати із солей шляхом електролізу.

Ртуть отримують окиснювальним обміном кіноварі HgS

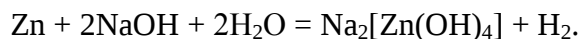


Стійкість на повітрі

Цинк і кадмій цілком сталі по відношенню до атмосферної корозії. Цинк покривається тонкою білою плівкою основних карбонатів та іншими сполуками, а кадмій – плівкою оксиду, яка захищає цей метал від корозії. Тому обидва метали використовують як металеві антикорозійні покриття. Ртуть також стала у повітрі.

Відношення до води, лугів, кислот

З водою Zn , Cd , Hg не взаємодіють. У концентрованих розчинах лугів розчиняється лише цинк:



При нагріванні сполука $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ втрачає воду, переходить у сіль цинкової кислоти – Na_2ZnO_2 . Реакція протікає з достатньою швидкістю при підвищеній температурі.

Активність металів зменшується від Цинку до Меркурію (у ряду електрохімічних потенціалів металів).

Цинк і кадмій витісняють водень з кислот-неокисників. Hg розчиняється лише у нітратній кислоті та в концентрованій сульфатній при нагріванні.

Оксиди і гідроксиди

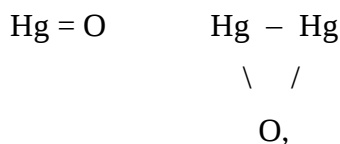
ZnO – амфотерний оксид білого кольору;

CdO – основний оксид коричневого кольору;

HgO – основний оксид жовто-червоного кольору;

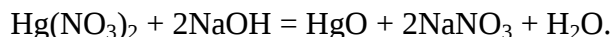
Hg_2O – основний оксид чорного кольору.

Меркурій в обох оксидах двовалентний:

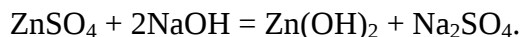


але у HgO ступінь окиснення Меркурію +2, а у Hg_2O – +1.

Усі ці оксиди нерозчинні у воді. Обидва оксиди Меркурію не утворюють гідроксидів. При дії лугу на розчин $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ одразу ж утворюється оксид Hg:

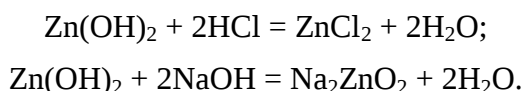


Гідроксиди Цинку і Кадмію отримують непрямим шляхом:

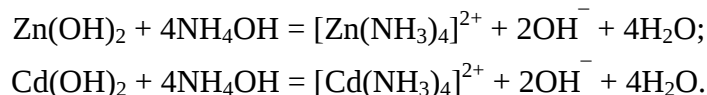


$\text{Cd}(\text{OH})_2$ – основний гідроксид білого кольору;

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ – амфотерний гідроксид білого кольору, який взаємодіє як з кислотами так і з лугами:



Взаємодіючи з розчинами лугів $\text{Zn}(\text{OH})_2$ утворює гідроксоцинкати $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, під час сплавлення з лугами – **цинкати** (Me_2ZnO_2). Гідроксиди Zn і Cd розчинні також у водному розчині аміаку (амоній гідроксиду) з утворенням комплексних сполук:



Таким чином, Кадмій, Цинк і Меркурій схильні до утворення комплексних сполук з координаційними числами 4 або 6.

Солі

Добре розчинними солями цих металів є хлориди, нітрати, сульфати. Меншу, порівняно з іншими солями, розчинність мають солі катіона Hg^{2+} , а добру розчинність – Меркурій (II) нітрат. Важко розчинні карбонати, фосфати, сульфіді. Сульфіді мають характерний колір: ZnS – білий; CdS – від жовтого до червоного; HgS – чорний.

Водні розчини деяких солей Hg слабо проводять електричний струм, тобто є слабкими електролітами, наприклад, HgCl_2 (сулема), $\text{Hg}(\text{CN})_2$ – меркурій (II) ціанід. Ці солі, як і пара ртуті, надзвичайно отруйні. Отруйними є також і розчинні солі кадмію.

Застосування металів та їх сполук

Цинк. Більша частина цинку йде на покриття (цинкування) виробів зі сталей з метою захисту їх від корозії. З цинку виготовляють протектори для захисту менш активних металів від корозії у морській воді, ґрунті тощо, а також електроди гальванічних елементів. Він входить до складу багатьох сплавів. Найбільш відомий сплав з міддю – латунь.

Цинк використовується як відновник при виділенні Ag і Au з розчинів ціанідних комплексів при їх збагаченні.

ZnO застосовують як білу фарбу (цинкові білила), як наповнювач для гуми і пластмас, ZnS – у люмінофорах. ZnS у суміші з BaSO₄ – біла фарба "літопон". ZnCl₂ використовують для очищення поверхні металів від оксидів, для насичення деревини (захист від гниття). ZnSO₄ · 7H₂O – цинковий купорос – при фарбуванні тканини і в електротехніці.

Кадмій. Кадмієві електроди входять до складу багатьох гальванічних елементів і акумуляторів. Його застосовують в якості гальванічних покриттів (найчастіше для сталі); у легкоплавких сплавах; у вигляді стержня в атомних реакторах (регулює потік нейтронів); CdS як пігмент в олійних фарбах і лаках, у люмінофорах і напівпровідниках.

Ртуть широко застосовується у барометрах, термометрах, вакуумних насосах, випрямлячах (як рідкий провідник електричного струму); сплави з ртуттю – амальгами утворюють багато металів (окрім Fe і Pt). Амальгаму із золотом використовують для витяжки золота з породи. Амальгама натрію – сильний відновник.

Питання для самоперевірки

1. Чим пояснюється відмінність хімічних властивостей Берилію від властивостей інших елементів головної підгрупи II групи?
2. У чому відмінність гідридів лужноземельних металів від водневих сполук галогенів?
3. Які катодні та анодні процеси відбуваються при електролізі водного розчину та розплаву CaCl₂?
4. Поясніть, чому магній, що горить, не можна гасити водою?
5. Наявність яких іонів зумовлена твердість води? Назвіть способи її усунення.
6. Напишіть структурну формулу меркурій (I) нітрату.

Контрольні завдання

- 17.2.1. Напишіть рівняння реакції розчинення берилію:
а) у хлоридній кислоті; б) у концентрованій нітратній кислоті.
- 17.2.2. Напишіть у молекулярній та іонній формах рівняння реакції гідролізу кальцій цинкату.
- 17.2.3. Закінчіть рівняння реакцій, розставте коефіцієнти:
а) $\text{SrCl}_2 + \text{CaSO}_4 \rightarrow$; в) $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CaO} \rightarrow$;
б) $\text{SrCO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$; г) $\text{SrO} + \text{CO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$.
- 17.2.4. Яку масу гашеного вапна необхідно додати до 25 м³ води, щоб усунути її тимчасову твердість, що дорівнює 8 мекв/л?
- 17.2.5. Вода, що містить тільки гідрокарбонат магнію, має твердість 3,5 мекв/л. Скільки грамів солі міститься в 0,6 м³ води?
- 17.2.6. Чому дорівнюватиме твердість води, якщо для її усунення до 100 м³ води додали 42,4 г соди?

17.3. Елементи третьої групи

17.3.1. Загальна характеристика елементів

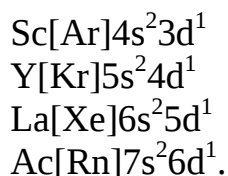
Третя група періодичної системи охоплює дуже велику кількість хімічних елементів, тому що в її склад крім елементів головної і побічної підгруп, входять елементи з порядковими номерами 58 – 71 (лантаніди) і з номерами 90 – 103 (актиніди).

Елементи **головної** підгрупи – Бор (B), Алюміній (Al), Галій (Ga), Індій (In) і Талій (Tl) – це р-елементи, які характеризуються наявністю трьох електронів на зовнішньому електронному рівні (ns^2np^1).

У сполуках всі елементи головної підгрупи виявляють ступінь окиснення +3, але вони можуть виявляти і нижчий ступінь окиснення +1, так для Талію більш стійкими є сполуки зі ступенем окиснення +1.

Металічні властивості елементів підгрупи Бору помітно посилюються від В до Тl, про що свідчить зменшення енергії іонізації зі зростанням протонних чисел їх атомів, так Бор – неметал, оксид його має кислотний характер і є ангідридом боратної кислоти. Оксиди і гідроксиди Алюмінію, Галію та Індію – амфотерні сполуки; оксид і гідроксид Талію – основні сполуки.

До **побічної** підгрупи третьої групи належать 32 елементи, всі вони є металами. Це найчисельніша підгрупа періодичної системи. Її складають Скандій Sc, Ітрій Y, Лантан La з 14-ма лантанідами і Актиній Ac з 14-ма актинідами:



Усі чотири елементи мають на зовнішньому енергетичному рівні 2s-електрони і на передзовнішньому рівні – один d-електрон. Це зумовлює той факт, що ступінь окиснення цих елементів у сполуках +3. У лантанідів і актинідів відбувається заповнення f-підрівня. Оскільки атоми лантанідів відрізняються будовою лише третього зовнішнього електронного рівня, то всі вони виявляють дуже схожі з Лантаном властивості. Це дозволило об'єднати їх в одну родину. Те саме справедливо і відносно актинідів з тією лише різницею, що розбіжність у хімічних властивостях окремих актинідів значно більша.

Деякі лантаніди виявляють також ступінь окиснення +2 (наприклад Eu) і +4 (наприклад Ce).

Актиніди виявляють різноманітні ступені окиснення, наприклад, Уран, Нептуній і Плутоній +3, +5, +4, +6. Торій (Th) дуже схожий за хімічними властивостями на d-елементи четвертої групи; Протактиній (Pa) – на d-елементи п'ятої, а Уран (U) – на d-елементи шостої.

Усі елементи побічної підгрупи третьої групи є розсіяними. Лантаніди разом з Лантаном і супутнім Ітрієм названі рідкоземельними металами.

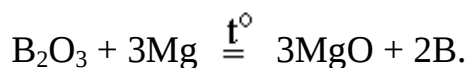
17.3.2. Бор

Масова частка Бору в земній корі становить $1,3 \cdot 10^{-3} \%$. Бор зустрічається у природі у вигляді сосоліну H_3BO_3 і бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ тощо.

Бор має декілька модифікацій. Його атоми поєднані у групування B_{12} . Кристалічний бор чорного кольору, тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 2075^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 3700^\circ\text{C}$). У кристалі атоми Бору поєднані між собою ковалентним зв'язком, тому всі його модифікації діамагнітні. За твердістю кристалічний бор займає друге місце серед простих речовин після алмазу.

У Бора на зовнішньому електронному рівні знаходяться два s- і один p-електрони. У збудженому стані один s-електрон переходить на p-орбіталь, тому Бор здатен утворювати три рівноцінні sp^2 - гібридизовані зв'язки. Тому для нього найхарактернішими є сполуки зі ступенем окиснення +3. Валентна p-орбіталь зовнішнього рівня дозволяє Бору бути акцептором при утворенні зв'язків за донорно-акцепторним механізмом.

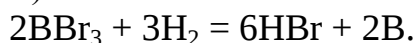
Бор отримують відновленням борного ангідриду магнієм:



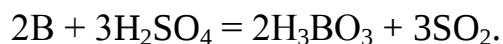
Більш чистий бор отримують крекінгом його водневих сполук:



або відновленням галогенідів бору воднем при температурі 1300°C в присутності каталізатору (Ta):



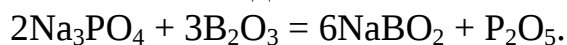
При звичайних умовах бор досить інертний і безпосередньо взаємодіє тільки з флуором, при високих температурах з сіркою, хлором, азотом, вуглецем і металами, з концентрованими розчинами HNO_3 і H_2SO_4 , та «царською водкою» з утворенням боратної кислоти за реакцією:



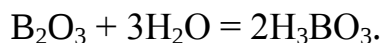
Аморфний бор реагує з концентрованими розчинами лугів:



Киснем повітря бор окиснюється при 700°C з утворенням бор (III) оксиду B_2O_3 . Це малолетка речовина, тому при сплавленні її з солями кисневмісних кислот вона витісняє інші кислотні оксиди:



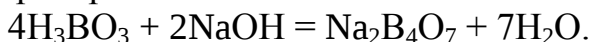
Оксид B_2O_3 гігроскопічний, у воді розчиняється з утворенням боратної (ортоборатної) кислоти:



За звичайних умов H_3BO_3 – біла кристалічна м'яка речовина, малорозчинна у воді. Це слабка кислота. При нагріванні вона втрачає воду і переходить спочатку у полімерну метаборатну кислоту HBO_2 , а потім у оксид:



Крім орто- і метаборатної кислот бор може утворювати ізополікислоти загального складу $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Однією із важливих солей ізокислоти $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ є бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. При дії лугу на ортоборатну кислоту внаслідок гідролізу викристалізуються тетраборати:



При дії сульфатної кислоти на натрій тетраборат утворюється ортоборатна кислота:

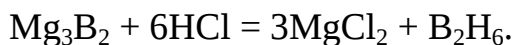


Бінарні сполуки Бору. При взаємодії бору з металами при високих температурах утворюються **бориди** різного складу, наприклад: Mg_3B_2 , Mn_4B , Cr_3B_4 тощо. Більшість боридів не відповідає валентним формам вихідних елементів.

З азотом бор утворює нітрид BN , який існує в двох модифікаціях. При взаємодії простих речовин утворюється модифікація з гексагональною структурою типу графіту, з якої при тиску 6-8 ГПа і нагріванні до 1800 °C утворюється модифікація, яка має кристалічну ґратку типу алмазу і називається **боразоном**.

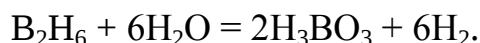
Боразон за твердістю майже не поступається алмазу. При взаємодії з вуглецем бор утворює карбід B_4C (або B_{12}C_3), що за твердістю є другою речовиною після алмазу.

Бороводні (**борани**) утворюються при дії хлоридною кислоти на бориди, наприклад:



З виділених у вільному стані боранів найпростішими представниками є B_2H_6 , B_4H_{10} – газ, B_6H_{10} – рідина, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ – тверда речовина. На повітрі борани самозаймаються і згоряють, виділяючи велику кількість теплоти.

Борани розкладаються водою, спиртами і лугами з виділенням водню:



Більшість боранів дуже отруйні.

Застосування

Карбід бору використовується в ядерній енергетиці у якості регулюючих стрижнів в реакторах. Борани – це ракетне паливо та вихідна речовина при виробництві полімерів.

Чистий бор використовується для борування сталей (насичення поверхні сталевого виробу бором для підвищення твердості та корозійної стійкості).

Нітрид та карбід бору – абразивні матеріали, ортоборатна кислота та бура – дезінфікуючі засоби. Бура використовується також для виготовлення спеціальних марок скла, а боратна кислота – для виготовлення емалей, при обробці шкіри тварин.

17.3.3. Алюміній

За поширенням у земній корі *Алюміній* посідає четверте місце серед елементів (після O, H, Si) і перше серед металів; масова частка його становить 8,05%. Важливішими мінералами алюмінію служать корунд Al_2O_3 , боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і кріоліт Na_3AlF_6 . Багато алюмінію міститься також в алюмосилікатах (ортоклаз, слюда, нефелін, каолін), які складають основну масу земної кори.

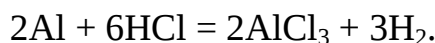
Алюміній отримують з глинозему Al_2O_3 , який спочатку розчиняють у розплавленому кріоліті, а потім цей розплав піддають електролізу з вугільними електродами (при $t = 950^\circ\text{C}$).

Алюміній – сріблясто-білий метал густиною $2,7 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2500^\circ\text{C}$; кристалізується у гранецентрованій кубічній гратці, радіус його атома дорівнює 0,143 нм.

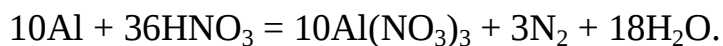
Це один з найважливіших технічних металів, якому притаманні такі якості як легкість, міцність, корозійна стійкість, здатність утворювати сплави з цінними властивостями. Al характеризується високою пластичністю, добре кується, прокатується на тонкі листи товщиною $< 0,01 \text{ мм}$. Фольгу алюмінію використовують у харчовій промисловості, для виготовлення конденсаторів. Завдяки високій електропровідності (60 % від Cu) алюміній використовують для виготовлення електричних проводів, які вдвічі легші за мідні.

Алюміній в сполуках виявляє ступінь окиснення +3. Утворює координаційні сполуки з координаційним числом 4 або 6, завдяки sp^3 - та sp^3d^2 -гібридизації його валентних орбіталей.

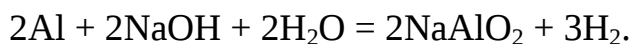
Al – активний метал, в ряду напруг знаходиться між Mg і Zn. За звичайних умов у хімічних реакціях він пасивується з утворенням тонкої (10^{-5} мм) та міцної плівки. При взаємодії алюмінію з кислотами-неокисниками виділяється водень:



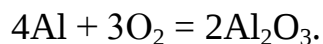
Концентровані H_2SO_4 та HNO_3 алюміній пасивують, а розчини цих кислот середньої концентрації його розчиняють:



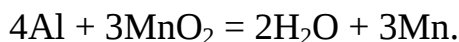
Алюміній взаємодіє також з лугами, наприклад:



При нагріванні алюміній згоряє яскравим білим полум'ям з утворенням *алюміній оксиду* Al_2O_3 :

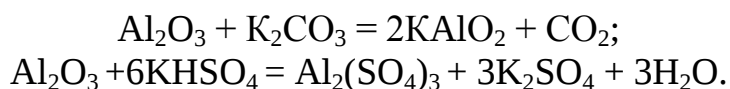


Реакція протікає з виділенням великої кількості тепла. На цій властивості заснований спосіб отримання менш активних металів з їх оксидів. Для цього суміш порошку або стружки Al з потрібним оксидом підігрівують, доки не почнеться реакція. Кількості тепла, що виділяється при згорянні Al , вистачає для подальшого протікання реакції відновлення Me , наприклад:



Такі реакції називаються *алюмінотермією*. Суміш порошку алюмінію з оксидами іншого металу називають *термітом*.

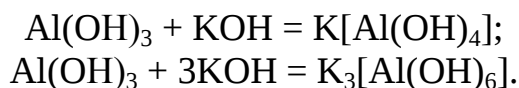
Алюміній оксид виявляє амфотерні властивості, нерозчинний у концентрованих розчинах лугів та сильних кислот. При сплавленні Al_2O_3 з карбонатами або гідроксидами активних металів, із солями ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, KHSO_4) утворюються розчинні у воді солі алюмінію:



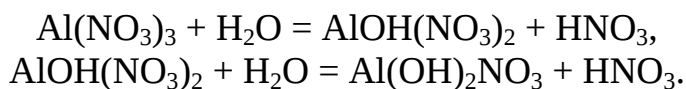
Основне застосування Al_2O_3 – це електролітичне отримання алюмінію. Деякі алюмінати (KAlO_2) застосовують на практиці як будівельний матеріал.

Алюміній гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ – полімерна сполука. Його можна отримати при дії на розчини солей алюмінію лугом. $\text{Al}(\text{OH})_3$ – це біла драглиста маса, яка розчиняється в сильних кислотах і лугах. При відстоюванні осад згодом перетворюється на кристалічний $\text{Al}(\text{OH})_3$ і втрачає свою активність – «старіє». При прожарюванні $\text{Al}(\text{OH})_3$ втрачає воду і утворюється одна з форм дегідратованого гідроксиду – *алюмогель*. Його використовують як адсорбент.

При взаємодії $\text{Al}(\text{OH})_3$ з розчинами сильних лугів утворюються *гідроксоалюмінати*:

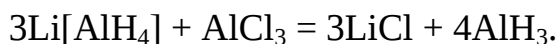


Основні та кислотні властивості $\text{Al}(\text{OH})_3$ виражені досить слабо, тому всі його солі у водному розчині гідролізують:

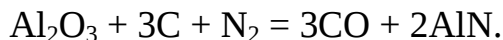


Гідратовані солі алюмінію застосовують на практиці, наприклад, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – для очищення води.

Бінарні сполуки алюмінію. Алюміній гідрид утворюється лише в етерному розчині за реакцією:



При сильному нагріванні порошку алюмінію з азотом, сіркою та вуглецем утворюються сполуки AlN , Al_2S_3 , Al_4C_3 . У промисловості **алюміній нітрид** отримують при нагріванні суміші Al_2O_3 з вугіллям до $t = 1700^\circ\text{C}$ (в атмосфері азоту):



Алюміній нітрид – білий порошок, стійкий при нагріванні до $t = 1800^\circ\text{C}$. Кристалічний AlN не взаємодіє із сильними кислотами; кристали його дуже тверді, термостійкі, електропровідні. Їх використовують для виготовлення абразивних матеріалів. У вигляді пухкого порошку алюміній нітрид досить активний і взаємодіє з водою:



Алюміній сульфід Al_2S_3 – це білі голчасті кристали з $t_{\text{пл}} = 1120^\circ\text{C}$, повністю розкладається водою на $\text{Al}(\text{OH})_3$ і H_2S .

Жовтий **алюміній карбід** Al_4C_3 отримують нагріванням до $t = 2000^\circ\text{C}$ оксиду алюмінію з вугіллям. Він розкладається водою на $\text{Al}(\text{OH})_3$ та CH_4 .

Застосування

Алюміній використовують при виготовленні труб для нафтової промисловості, збірних башт для зберігання зерна і побутових речей. З алюмінієвого порошку виготовляють сріблясті фарби. Алюмінієм насичують поверхні сталевих виробів (**алітування**) для захисту від корозії. Al відновлює оксиди металів (**алюмотермія**) з отриманням металів (Cr , Mn , V і т.п.).

Основне застосування алюмінію – виробництво сплавів, які характеризуються легкістю, твердістю, міцністю. Важливим серед сплавів Al є **дюраль** (94 % Al , 4 % Cu , по 0,5 % Mg , Mn , Fe та Si), який використовують в авіа- і суднобудуванні та для виготовлення металевих конструкцій.

Питання для самоперевірки

1. Скільки елементів третьої групи періодичної системи відомо?
2. Чому для Бору найбільш характерний ступінь окиснення +3?
3. Які речовини і методи використовують для одержання бору?
4. Яку реакцію на лакмус мають у розчині солі алюмінію?
5. Як протікає гідроліз солей алюмінію, яке середовище мають розчини?
6. Яка основність боратної кислоти? Напишіть математичний вираз її константи дисоціації.

Контрольні завдання

17.3.1. Напишіть рівняння реакції взаємодії алюмінію:

а) з хлоридною кислотою; б) з нітратною кислотою (розбавленою); в) з розчином натрій гідроксиду.

17.3.2. Напишіть рівняння взаємодії алюміній оксиду з кислотами та лугами.

17.3.3. Напишіть у молекулярній та іонній формі рівняння реакцій розчинення алюміній гідроксиду: а) у хлоридній кислоті; б) у сульфатній кислоті; в) у розчині їдкого калію.

17.3.4. Напишіть рівняння реакції взаємодії бору з сульфатною кислотою.

17.3.5. Закінчіть рівняння реакцій:



17.3.6. Напишіть рівняння реакції гідролізу алюміній нітрату.

17.4. Елементи четвертої групи

17.4.1. Загальна характеристика елементів

До **головної підгрупи** четвертої групи періодичної системи відносяться Карбон (C), Силіцій (Si), Германій (Ge), Станум (Sn) і Плюмбум (Pb). На зовнішньому енергетичному рівні вони мають 2s- і 2p- електрони. Ці електрони можуть брати участь в утворенні хімічного зв'язку, як правило, спочатку p-, потім s-електрони. Тому елементи цієї підгрупи виявляють ступінь окиснення від – 4 до +4.

Щоправда, C і Si майже завжди чотиривалентні, за винятком їх оксидів CO і SiO. Германій частіше чотиривалентний. Sn приблизно однаково часто зустрічається як у чотири-, так і у двовалентному стані. Для свинцю більш характерний ступінь окиснення +2.

На зовнішнім енергетичнім рівні у цих елементів розташовано чотири електрони – це половина від стійкого октету. Тому тенденції віддачі та приєднання електронів для них майже однакові. Через малу електронну спорідненість і велику енергію іонізації C і Si утворюють здебільшого сполуки з ковалентним зв'язком. Здатність до утворення позитивних іонів з'являється у Ge і підвищується у Sn і Pb.

Іони Sn^{2+} і Pb^{2+} існують у водних розчинах. Від C до Pb спостерігається зростання металевих властивостей. Це пов'язано із зростанням радіусів атомів та зменшенням енергії іонізації. C і Si – типічні неметали. Ge за деякими властивостями можна віднести до металів. Sn і Pb – типічні метали. Оксиди і гідроксиди, у яких ці елементи мають ступінь окиснення +4, проявляють кислотні властивості. Наприклад, H_2CO_3 та H_2SiO_3 – кислоти. Гідроксид германію $\text{Ge}(\text{OH})_4$ має амфотерні властивості з перевагою кислотних, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ – теж амфотерний гідроксид, але кислотні та основні властивості виражені приблизно однаково.

Елементи **побічної підгрупи** – Титан (Ti), Цирконій (Zr), Гафній (Hf) та Резерфордій (Rf). На зовнішнім енергетичнім рівні вони мають 2s-електрони і добудовують на передостаннім енергетичнім рівні d-підрівень, на якому знаходяться 2 електрони. У цих елементів ступінь окиснення дорівнює +4. Але

іноді може проявлятися і +2 (найбільш характерний для Ti). Двовалентні сполуки Цирконію та Гафнію – нестійкі. Металеві властивості цих елементів зверху донизу по групі зменшуються. Гідроксиди їх амфотерні з підвищенням кислотних властивостей.

17.4.2. Карбон

Карбон C – [He] $2s^2p^2$ – неметал, ступені окиснення від –4 до +4.

Вміст Карбону у земній корі становить 0,14%. Карбон утворює декілька алотропних модифікацій: алмаз, графіт, карбін та фулерен.

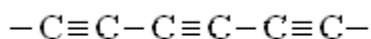
Алмаз – тверда кристалічна речовина з атомною координаційною кубічною граткою. sp^3 -гібридизація створює сильний ковалентний δ -зв'язок з чотирма сусідніми атомами Карбону, які знаходяться на однаковій відстані (0,154 нм) один від одного. Це обумовлює міцність алмазу, яка в 10 разів більша за графіт.

Алмаз – безбарвна прозора речовина, яка здатна сильно заломлювати світлові промені. Огранені прозорі алмази називають діамантами, маси яких виражають у каратах (1 карат = 0,2 г). Алмази завдяки високій твердості використовують для різки скла, як алмазні коронки для бурів, для витягання дроту. Алмаз дуже стійкий до дії хімічних реагентів.

Графіт – м'яка пошарова кристалічна речовина з гексагональною структурою. Атоми Карбону розташовані шарами у верхівках правильних шестикутників на відстані 0,142 нм. Відстань між шарами 0,34 нм.

Графіт добре проводить тепло та електрику. В чистому кисні запалюється при температурі вище 690 °С. Під дією високого тиску і температури з графіту отримують синтетичні алмази.

Карбін – це лінійний полімер Карбону, який являє собою чорний дрібнокристалічний порошок, що має напівпровідникові властивості, хімічно інертний. Це найбільш стабільна форма Карбону. У карбіні атоми Карбону в стані sp -гібридизації пов'язані між собою одинарними та потрійними зв'язками



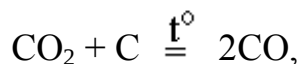
Фулерен (бакибол) – кристалічна речовина чорного кольору, стійка на повітрі. Його кристали мають сферичну (фулеренову) структуру, C_{60} , форма яких нагадує футбольний м'яч.

Звичайне **чорне вугілля** складається з найдрібніших кристалів графіту, які мають велику питому поверхню, тому він більш спроможний до реакцій з іншими елементами, ніж алмаз і графіт. При нагріванні вугілля інтенсивно поєднується з киснем, на цьому засноване його застосування в пірометалургії у ролі відновника.

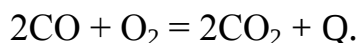
Карбон є складовою всіх органічних речовин, входить у склад мінералів у вигляді солей карбонатної кислоти ($CaCO_3$, $MgCO_3$ і т.п.).

Карбон утворює два оксиди: CO – несолетворний і CO_2 – кислотний.

CO утворюється при пропусканні CO_2 над розжареним вугіллям:



CO – безкольоровий газ, отруйний, горить з великим виділенням тепла:



Застосовується як газоподібне паливо (генераторний та водяний газ).

CO₂ – безкольоровий газ, без запаху. Під тиском 6078 кПа переходить у рідкий стан. При сильному охолодженні замерзає й утворює “сухий лід”, що сублимується при температурі –78,5 °C.

При розчиненні у воді встановлюється рівновага:

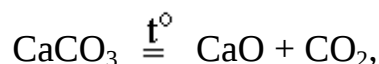


CO₂ застосовують для виробництва соди, при цукроварінні, для газування води, “сухий лід” – для охолодження.

Карбонатна кислота H₂CO₃ – слабка двохосновна кислота, утворює два типи солей – карбонати (CO₃²⁻) і гідрокарбонати (HCO₃⁻).

З середніх солей утворюються добре розчинні карбонати натрію, калію, амонію. Карбонати інших металів важкорозчинні у воді. Усі гідрокарбонати легкорозчинні у воді.

При нагріванні карбонати всіх металів, окрім лужних, розкладаються на оксид металу і двооксид карбону:

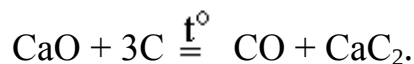


це промисловий спосіб отримання CO₂.

З сіркою Карбон утворює дисульфід CS₂. Ця токсична рідина застосовується для екстракції жирів та масел, для боротьби із шкідниками сільського господарства.

HCN – ціановодень, водні розчини якого називають ціанідною або синильною кислотою. Вона належить до слабких кислот. Солі – ціаніди. Застосовуються для вилучення з руд золота і срібла, у гальванотехніці.

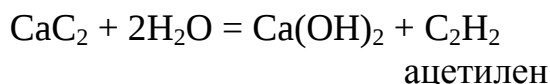
Сполуки Карбону з металами та іншими елементами називаються карбідами. Більшість карбідів утворюється взаємодією металів або їх оксидів з вуглецем. Наприклад, при нагріванні кальцій оксиду з вугіллям отримують кальцій карбід (CaC₂):



При прожарюванні суміші піску з вугіллям отримують силіцій карбід SiC



Карбіди поділяються на ті, що розкладаються водою і кислотами (CaC₂, BeC₂ та інш.):



і ті, що не розкладаються кислотами (Cr_3C , WC та інш.).

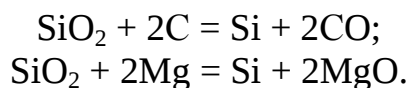
Карбіди широко використовують в промисловості. Наприклад, CaC_2 – для отримання ацетилену. Карбіди Бору і Силіцію – як абразивні матеріали. Карбіди деяких d-металів характеризуються антикорозійною здатністю і високою температурою плавлення.

17.4.3. Силіцій

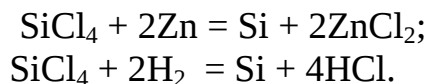
$\text{Si} - [\text{Ne}] 3s^2 3p^2$, ступені окиснення $-4, +4$.

Силіцій – дуже розповсюджений елемент земної кори у вигляді $(\text{SiO}_2)_n$ – кварц, пісок, пісковик і у вигляді силікатів. Вміст Силіцію у земній корі становить $> 27\%$. Силіцій має одну стійку модифікацію, тому що для нього характерна лише повна sp^3 -гібридизація електронних орбіталей. Алмазоподібна модифікація силіцію тугоплавка і має високу твердість. Це речовина темно-сірого кольору зі сталевим блиском. Чистий без домішок силіцій є напівпровідником.

У вільному стані Силіцій отримують шляхом відновлення SiO_2 коксом або магнієм:

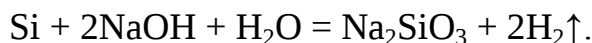


Чистий Si отримують шляхом відновлення газоподібного SiCl_4 цинком або воднем:



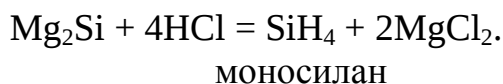
Отриманий таким чином Si додатково очищують зонною плавкою. З F_2 силіцій взаємодіє при звичайній температурі, утворюючи газоподібний SiF_4 .

Силіцій взаємодіє з лугами з виділенням водню:

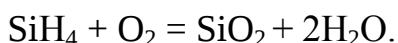


Si не реагує з водою і кислотами. При нагріванні взаємодіє з багатьма металами та неметалами, причому з металами утворюються бінарні сполуки силіциди, наприклад Mg_2Si – магній силіцид.

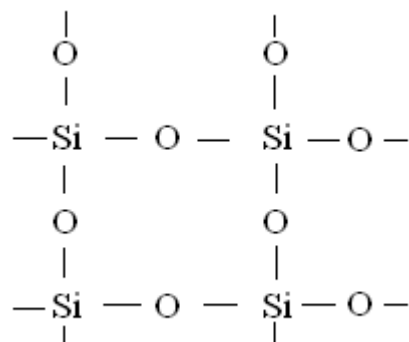
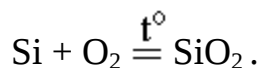
При дії розбавленої HCl на силіциди виділяються сполуки Силіцію – силани: SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 і т. п., наприклад:



Силани мають характерний запах, вони отруйні, самозаймаються на повітрі за реакцією:

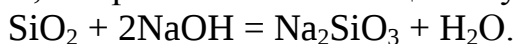


Силіцій на повітрі згоряє за реакцією:



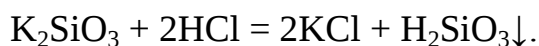
Атоми силіцію в оксиді утворюють кристалічну ґратку, у якій кожен атом силіцію оточений чотирма атомами Оксигену по осям тетраедра. Таким чином, силіцій (IV) оксид являє собою полімер $(\text{SiO}_2)_n$, у якому нема окремих молекул SiO_2 .

Унаслідок такої будови SiO_2 є тверда тугоплавка речовина, не розчиняється у воді і кислоті, але розчиняється в міцних лугах:



Природний SiO_2 – кварц, пісок. Чистий пісок білого кольору (дрібні зерна кварцу), а домішки сполук заліза фарбують його у жовтий колір. З кварцу виготовляють посуд, який має низький коефіцієнт теплового розширення і тому не розтріскується при різкій зміні температур. Кварцове скло пропускає ультрафіолетові промені.

З силікатів розчинні лише Na_2SiO_3 і K_2SiO_3 , їх називають розчинним склом, а розчини цих солей – рідким склом. При дії кислот на рідке скло в осад випадає слабка силікатна кислота:



Вона має змінний склад – $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

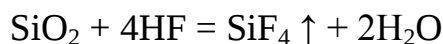
Солі силікатної кислоти, що зустрічаються у природі, це найчастіше солі алюмінію – алюмосилікати. Їх склад зручно зображати у вигляді основних і кислотних оксидів:

ортотлаз (польовий шпат) – $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$;

слюда – $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

каолін – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

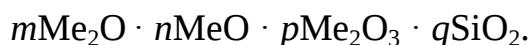
При дії на SiO_2 плавикової кислоти відбувається роз'їдання скла за реакцією:



Сполуки Силіцію знаходять надзвичайно широке застосування: кераміка, скло, цемент, рідке скло, карборунд, силікони.

Кераміка – це вироби з глини ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Груба кераміка – це вогнетривкі матеріали, цегла, черепиця тощо; тонка – фарфор, фаянс.

Скло. Наближена формула звичайного скла $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Основною сировиною для отримання скла є пісок, вапняк і сода. В залежності від різноманітності домішок оксидів металів виробляють спеціальні марки скла: кришталеве – з додаванням PbO ; тугоплавке – з K_2O ; ізумрудно-зелене – з Cr_2O_3 тощо. Загальна формула різноманітних марок скла має вигляд:



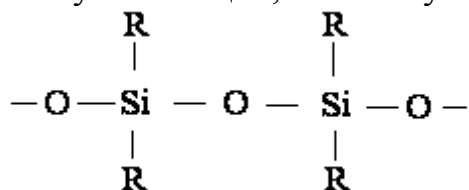
Цемент отримують випалом суміші глини з вапняком з утворенням клінкера, який потім розмелюють у порошок. Змішування його з водою дає тістоподібну масу, яка згодом перетворюється на цементний камінь. Суміш цементу з піском і водою – це будівельний в'язучий матеріал.

Штучний камінь, що утворюється при твердінні суміші цементу, води та наповнювача (піску, гравію, щебеню), називається **бетоном**.

Рідке скло використовується для виготовлення вогнетривких матеріалів, кислотостійких цементу і бетону, для просочення деревини та тканини з метою надання їм вогнестійкості, для закріплення ґрунтів.

Карборунд (SiC) – це речовина, що за твердістю наближається до алмазу, використовується для виготовлення абразивів, електродів для електропечей.

Силікони – полімерні сполуки Силіцію, Оксигену та органічних радикалів:



Силікони термічно стійкі, не окислюються при високих температурах, інертні до дії сонячного світла й озону. Їх застосовують у хлібопекарній промисловості замість жирових мастил. Широко використовують в авіації, автомобільній та інших галузях виробництва, у медицині – як покриття для медичної техніки. На основі силіцій диоксиду виготовляють ентеросорбенти для лікування отруєнь та інш.

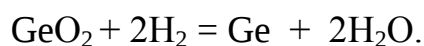
17.4.4. Метали підгрупи Германію

До головної підгрупи належать: Германій (Ge), Станум (Sn) та Плюмбум (Pb) – це мало розповсюдженні у природі елементи.

Форми знаходження в природі та отримання

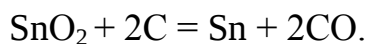
Мінерали Германію: германіт $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS} \cdot \text{GeS}_2$ і аргіродит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$. Джерелом сполучень Германію є також зола деяких сортів кам'яного вугілля. Важливіші мінерали Стануму та Плюмбуму: каситерит SnO_2 (олов'яний камінь) та галеніт PbS (свинцевий блиск).

Германій – це розсіяний елемент. Для отримання Германію з мінералів, спочатку одержують оксид GeO_2 , який потім відновлюють воднем за реакцією:

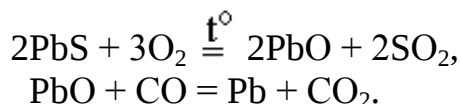


Виділення Германія високої чистоти для напівпровідникової техніки провадять зонною плавкою.

Станум отримують з каситериту за реакцією:

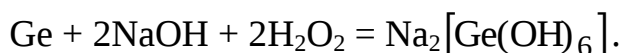


Плюмбум одержують шляхом випалу галеніту до PbO з подальшим відновленням його до Pb:

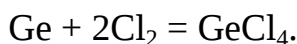


Хімічні властивості та використання

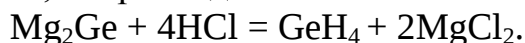
Германій – метал сріблясто-білого кольору з металевим блиском, твердий та крихкий. На повітрі не змінюється, енергійно взаємодіє з киснем при температурі 800 °С. Розчинюється в кислотах-окисниках та «царській водці». Взаємодіє з розчином лугу тільки в присутності окисника за реакцією:



При взаємодії Германію з галогенами утворюються галогеніди:



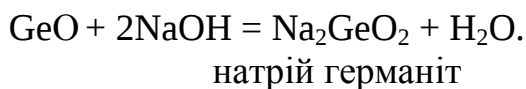
Сполуки Ge з металами називаються германідами. З них отримують германи аналогічно силанам, наприклад:



GeH₄ – герман (газ), Ge₂H₆, Ge₃H₈ (рідини). Всі германи нестійкі речовини.

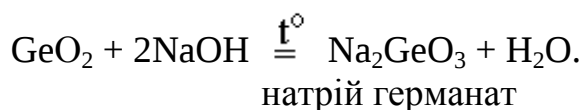
Германій утворює два оксиди – GeO та GeO₂, які є амфотерними, при чому GeO виявляє більш основний характер, а GeO₂ – більш кислотний.

З водою вони не реагують, взаємодіють тільки з кислотами та лугами. GeO реагує з лугами при нагріванні до утворення германітів:



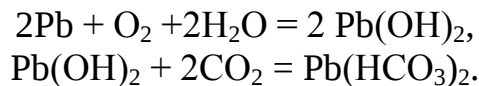
Германіти – солі германітної кислоти (H₂GeO₂) є сильними відновниками.

GeO₂ при сплавленні з лугами утворює германати (солі германатної кислоти H₂GeO₃):



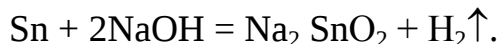
Германатна кислота – слабка, їй відповідає загальна формула GeO₂·nH₂O. Германій використовується як напівпровідник та в медицині; GeO₂ – для виробництва оптичного скла.

Станум та Плюмбум – це м'які легкоплавкі метали. Sn на повітрі стійкий, Pb вкривається оксидною плівкою. Плюмбум у вологому повітрі в присутності CO₂ кородує за схемою:

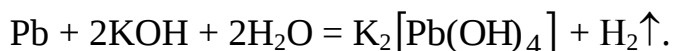


З водою Sn і Pb не взаємодіють, розчиняються в кислотах та лугах.

Олово розчиняється в концентрованому лузі з утворенням станітів за реакцією:



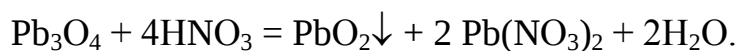
Свинець розчиняється в розбавлених розчинах лугів при підвищеній температурі з утворенням гідроксоплюмбітів:



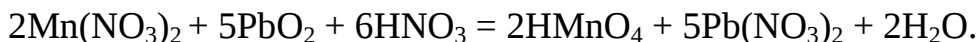
В присутності окисників розчинення Sn і Pb в лузі йде з утворенням K₂[Sn(OH)₆] та K₂[Pb(OH)₆].

Станан і **плюмбан** (SnH₄ і PbH₄) – нестійкі сполуки, які неможливо виділити у вигляді окремих речовин.

При нагріванні в присутності кисню Sn (IV) утворює оксид SnO₂. Плюмбум (IV) оксид таким способом отримати неможливо. При нагріванні свинцю на повітрі утворюється PbO (жовтого кольору) та Pb₃O₄ (сурик яскраво червоного кольору). Pb₃O₄ можна розглядати як сіль ортоплюмбатної кислоти (Pb₂⁺²(PbO₄)). При дії нітратної кислоти на Pb₃O₄ утворюється PbO₂:



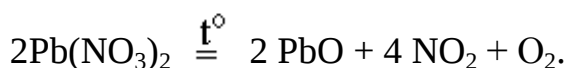
PbO₂ – темно-коричневий порошок, він сильний окисник, може окиснювати Mn⁺² до Mn⁺⁷:



PbO₂ та SnO₂ – амфотерні оксиди з перевагою кислотних властивостей.

Гідратований оксид SnO₂·n H₂O існує у вигляді α- і β-форм. α-станатна кислота розчиняється в кислотах і лугах на відміну від β-форми. З часом α-станатна кислота перетворюється в β-станатну.

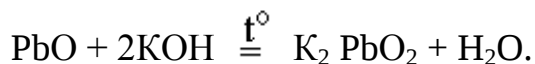
SnO отримують нагріванням Sn(OH)₂ в струмені азоту, а PbO – за реакцією:



PbO та SnO у воді практично нерозчинні, з кислотами утворюють солі, наприклад:



В лугах вони розчиняються лише при нагріванні:



Солі кислот H_2SnO_2 та H_2PbO_2 називаються відповідно **станітами** та **плюмбітами**. Станіти – сильні відновники.

Олово використовується для виготовлення олов'яної фольги, луженого заліза, сусального золота SnS_2 .

SnCl_4 застосовують при фарбуванні тканин, SnO_2 – як домішок до скла та емалі для надання їм білого кольору.

Свинець широко використовують для ізоляції кабелів, для виготовлення акумуляторів. PbO входить до складу оптичного скла та кристалю. Деякі сполуки свинцю – це пігменти (наповнювачі олійних фарб): Pb_3O_4 – яскраво-червоний сурик, PbCrO_4 – хромовий жовтий та інш. Тетраетілсвинець $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ – антидетонатор, підвищувач октанового числа бензинів.

Питання для самоперевірки

1. Як пояснити відмінності фізичних властивостей CO_2 та SiO_2 ?
2. Як можна отримати CCl_4 ?
3. Які молекули та іони знаходяться у водному розчині вуглекислого газу?
4. Чому для Германію переважають сполуки Германію (IV), тоді як для Плюмбуму(IV) вони нестійкі? Як це пояснити відносно розташування цих елементів у періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва?
5. Наведіть приклади окисно-відновних процесів за участю сполук підгрупи Германію із сильнішими окисниками та відновниками.
6. Поясніть, чому метали підгрупи Титану стійкі проти корозії.

Контрольні завдання

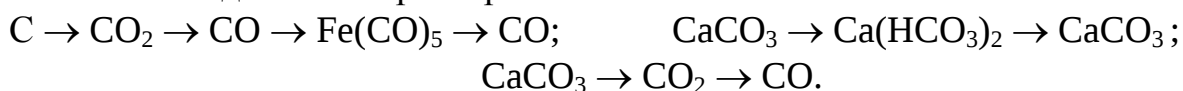
17.4.1. Що утвориться при кип'ятінні сірковуглецю з розчином натрій гідроксиду?

17.4.2. Як взаємодіє Силіцій з розчином лугів?

17.4.3. Як взаємодіє Германій з кислотами: а) хлоридною; б) сульфатною; в) нітратною?

17.4.4. Як отримати натрій станат з металевого олова?

17.4.5. Здійсніть перетворення за такими схемами:



17.4.6. Допишіть рівняння реакцій: а) $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \text{ розб} \rightarrow$; б) $\text{PbO} + \text{O}_2 \rightarrow$.

17.5. Елементи п'ятої групи

17.5.1. Загальна характеристика елементів

Головна підгрупа містить Нітроген (N), Фосфор (P), Арсен (As), Стилбій (Sb), Бісмут (Bi). Це р-елементи, у яких всі валентні електрони знаходяться на зовнішнім рівні, на s-підрівні 2 електрони і на p-підрівні – 3.

Перші два елементи Нітроген і Фосфор – типові неметали. Арсен, Стилбій, Бісмут відрізняються від N та P тим, що їх передзовнішній енергетичний рівень складається з 18 електронів, їх атоми мають більші радіуси і менші значення енергії іонізації та електронегативності. В зв'язку з цим у них спостерігається послаблення ознак неметалевих елементів і посилення ознак металевих. Арсен та Стилбій проявляють в рівній мірі, як металеві так і неметалеві властивості, у Бісмута металеві властивості значно переважають над неметалевими.

Елементи **побічної підгрупи** – Ванадій (V), Ніобій (Nb), Тантал (Ta) належать до підгрупи Ванадію. Це d-елементи, у яких 5 валентних електронів розподілені на s-підрівні зовнішнього рівня та на d-підрівні передзовнішнього енергетичного рівня. При збільшенні порядкового номеру ущільнюються електронні оболонки атомів, про це свідчить зростання в ряду V – Nb – Ta енергії іонізації та характер зміни атомних та іонних радіусів. Внаслідок лантанидного стиснення атомні та іонні радіуси Nb та Ta практично однакові, тому Ніобій і Тантал за властивостями ближче один до одного, ніж до Ванадію.

Ванадій у сполуках має ступінь окиснення +2, +3, +4 і +5. Для Ніобію і Танталу, як і для інших 4d- і 5d-елементів, найбільш стійкий вищий ступінь окиснення +5.

Хімічна активність металів у ряду V – Nb – Ta послаблюється, знижується здатність утворювати сполуки з низькими ступенями окиснення.

Вищі оксиди металів підгрупи Ванадію (V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) виявляють кислотні властивості, які зменшуються від Ванадію до Танталу.

V_2O_5 з водою утворює декаванадатну кислоту ($H_6V_{10}O_{28}$), у кристалічному стані існують гідрати $H_2V_4O_{11}$ (тетраванадатна кислота) та HVO_3 (метаванадатна кислота).

Гідроксиди п'ятивалентних Ніобію і Танталу отримують тільки непрямим шляхом. Це амфотерні сполуки, основні властивості яких дуже слабкі.

V, Nb і Ta та їх сплави – одні з важливіших матеріалів сучасної техніки. Ванадій – один з легуючих металів спеціальних сталей для придання ковкості і високого опору удару. Ніобій і Тантал – це добавки для виготовлення швидкоріжучих та корозійностійких сталей. Сплави Nb і Ta використовують в реактивній і космічній техніці. Зі сплавів Nb виготовляють обмотки надпровідних магнітів.

Сполуки Ванадію використовують як каталізатори у виробництві H_2SO_4 , при окисненні спирту тощо.

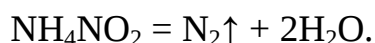
17.5.2. Нітроген. Властивості азоту

Нітроген є найпоширенішим серед елементів V групи. У природі він знаходиться здебільшого у вигляді простої речовини азоту N_2 .

Масова частина Нітрогену у земній корі – 0,04%. Основна його маса зосереджена в атмосфері: об'ємна частка азоту в повітрі становить 78,03%.

Найпоширенішим мінералом, що містить Нітроген, є чилійська селітра $NaNO_3$, рідше трапляється калійна селітра KNO_3 . Значна кількість Нітрогену входить до складу органічних сполук.

У промисловості азот добувається фракційною перегонкою рідкого повітря. У лабораторних умовах – термічним розкладанням нітриту амонію:

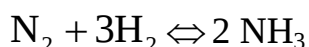


В молекулі N_2 потрійний зв'язок (σ - і 2π -зв'язки), завдяки чому молекула азоту виключно стійка. Навіть при температурі 3000 °C ступінь дисоціації молекулярного азоту на атоми досягає лише 0,1%.

N_2 – безбарвний, без запаху газ, з температурою кипіння (- 195,8 °C), він важко розчиняється у воді та інших розчинниках. При звичайних умовах безпосередньо взаємодіє лише з літієм, утворюючи нітрид (Li_3N), при високих температурах виявляє окисні властивості, взаємодіє з металами та неметалами з утворенням нітридів (BN , AlN , Si_3N_4 , Ge_3N_4 тощо), які являють собою тверді полімерні сполуки з високою температурою плавлення (2000-3000 °C) з властивостями діелектриків або напівпровідників.

Відновні властивості N_2 виявляє лише при взаємодії з фтором і киснем.

Важливою сполукою азоту є **аміак** NH_3 , де Нітроген має ступінь окиснення (-3):



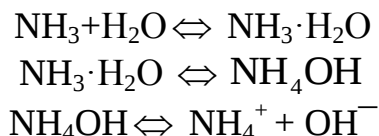
Реакція ця оборотна, тому, згідно з принципом Ле-Шательє, утворенню аміаку будуть сприяти високий тиск та низька температура, але у відсутності каталізатора реакція буде йти дуже повільно. Тому в промисловості синтез аміаку ведуть при температурі 380 – 450 °C та тиску 20 МПа на залізному каталізаторі з активуючими домішками (Al_2O_3 , K_2O тощо), які називаються промоторами. Промотори – це речовини, які підвищують активність каталізаторів.

NH_3 – безбарвний газ з різким запахом, досить легкий з температурою плавлення – 78 і температурою кипіння – 33 °C.

Атом Нітрогену в молекулі аміаку знаходиться в стані sp^3 – гібридизації. З чотирьох sp^3 – гібридизованих орбіталей три приймають участь в утворенні трьох σ - зв'язків N – H, а четверту орбіталь займає розпушуюча двохелектронна хмара, чітко орієнтована в просторі, тому молекула NH_3 – донор електронної пари.

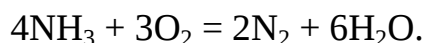
Полярність зв'язку N – H обумовлює між молекулами NH₃ наявність водневого зв'язку, тому аміак легко зріджується і має велику теплоту випаровування.

NH₃ добре розчиняється у воді. Наприклад, в одному об'ємі води можна розчинити 700 об'ємів NH₃. При цьому в розчині має місце рівновага:

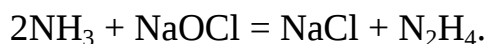


Друга реакція йде в невеликому ступені, основна частина NH₃ в розчині знаходиться у вигляді гідрату аміаку NH₃·H₂O. Тому, хоча NH₄OH дисоціює майже повністю, його умовно вважають слабкою основою, константа дисоціації якої дорівнює $1,79 \cdot 10^{-5}$.

NH₃ використовують для отримання HNO₃, солей амонію. Аміак в окисно-відновних реакціях виступає як відновник, може окиснюватися різними окисниками: KMnO₄, O₂, нітратами, нітритами тощо, наприклад:



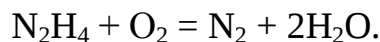
При обережному окисненні аміаку гіпохлоритом утворюється *гідразин* N₂H₄ за реакцією:



Гідразин – безбарвна рідина, яка має відновні властивості:

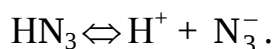


На повітрі N₂H₄ горить з виділенням великої кількості тепла за реакцією:



Використовується гідразин як відновник для виділення кисню із води на електростанціях та як ракетне паливо.

З гідрогеновмістних сполук Нітрогену важливе значення має також азидна кислота (HN₃) та її похідні. HN₃ – це слабка кислота ($K_d = 3 \cdot 10^{-5}$), водний розчин якої дисоціює:

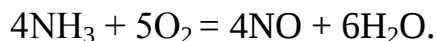


Азидна кислота – нестійка речовина, яка розкладається з вибухом. Плюмбум азид (Pb(N₃)₂) використовується у виробництві вибухівок і боєприпасів.

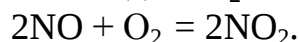
Нітроген з Оксигеном утворює шість оксидів N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 . Вони досить стійкі, за виключенням N_2O_3 , який розкладається на NO та NO_2 . Всі оксиди Нітрогену окрім N_2O , токсичні.

Несолетворний оксид N_2O – це безбарвний газ з досить приємним запахом, який використовувався в медицині для загального наркозу.

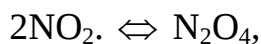
Несолетворний оксид NO – це безбарвний газ, який отримують в промисловості окисненням аміаку на платиново-родієвому каталізаторі:



Цей оксид виявляє як окисні так і відновні властивості, але переважають відновні. Він легко окиснюється киснем до NO_2 :

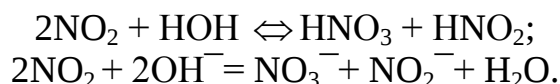


Кислотний оксид NO_2 – це бурий газ, який досить легко зріджується у рідину, температура кипіння якої дорівнює ($-21,3^\circ C$). В газоподібному та рідкому NO_2 відбувається димерізація:



це процес екзотермічний, тому при охолодженні рідкого NO_2 утворюються безбарвні кристали N_2O_4 з температурою плавлення $-11^\circ C$.

При взаємодії з водою та розчинами лугів NO_2 диспропорціонує за реакціями:



NO_2 – хімічно активна речовина, в її атмосфері горить вугілля, сірка, фосфор.

В лабораторії NO_2 отримують взаємодією міді з концентрованою нітратною кислотою за реакцією:

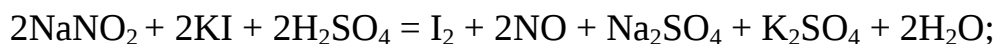


Його використовують для отримання безводних нітратів.

Кислотний оксид N_2O_3 – рідина синього кольору, з якої при замерзанні ($-100^\circ C$) отримують блакитні кристали. При розчиненні N_2O_3 у воді утворюється **нітритна кислота HNO_2** , яка являє собою слабкий електроліт ($K_d = 4 \cdot 10^{-4}$). Вона нестійка і розкладається за реакцією:



Її солі, нітрити (дуже токсичні) використовуються як окисники і як відновники:

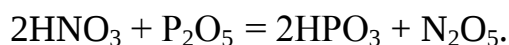


окисник



відновник

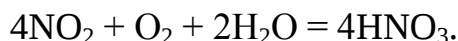
Кислотний оксид N_2O_5 – біла кристалічна речовина, яку отримують обережним зневодненням HNO_3 фосфор (V) оксидом за реакцією:



Це нестійка речовина, яка при звичайних умовах розкладається на NO_2 і O_2 . N_2O_5 – дуже сильний окисник. Органічні речовини в його середовищі навіть займаються.

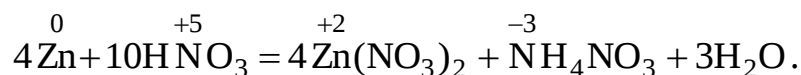
При розчиненні N_2O_5 у воді утворюється **нітратна кислота** HNO_3 . Це – безбарвна рідина, що «димить» на повітрі і кипить при температурі 86°C . Водневий розчин її – сильний електроліт.

Нітратну кислоту в промисловості отримують окисненням аміаку на платиново - родієвому каталізаторі з утворенням NO , з подальшим окисненням до NO_2 і розчиненням його у воді за реакцією:



HNO_3 виявляє сильні окисні властивості. Вона руйнує тваринні й рослинні тканини, окиснює майже всі метали і неметали. Концентрована нітратна кислота «пасивує» метали Al , Fe , Co , Ni , Cr з утворенням малорозчинної оксидної плівки і не розчиняє лише Au , Pt , Rh , Ir , Ti , Ta .

При взаємодії HNO_3 з металами чи неметалами можливе утворення різноманітних продуктів відновлення кислоти. Це залежить від концентрації кислоти, природи відновника, температури тощо. Частіше серед продуктів відновлення переважають NO та NO_2 . Наприклад, активні метали (Mg , Zn , Na та інш.) відновлюють розбавлену кислоту до утворення NH_4NO_3 за реакцією:



Солі нітратної кислоти (нітрати) отримують дією HNO_3 на метали, оксиди, гідроксиди або карбонати.

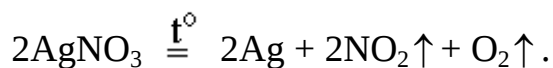
При нагріванні нітрати розкладаються. Солі лужних металів перетворюються на нітрити:



Солі інших металів – на оксиди:



При розкладанні нітратів металів, що мають нестабільні оксиди, утворюється вільний метал:



Використання:

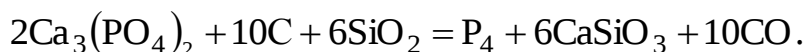
Азот – найдешевший хімічно інертний газ, його використовують при проведенні органічних та неорганічних синтезів, які потребують відсутності кисню. Рідкий азот використовують для підтримки низьких температур. Найбільша кількість азоту йде на синтез аміаку, з якого отримують HNO_3 та інші нітрогеновмісні хімічні сполуки.

Велике значення мають нітрати калію, натрію, амонію тощо, які використовуються як мінеральні добрива. Майже всі вибухові речовини – це нітрогеновмісні сполуки або суміші.

17.5.3. Фосфор

Фосфор у чистому вигляді не зустрічається у природі, тому що він хімічно активний елемент. З природних сполук найбільше значення має кальцій фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, який є складовою частиною мінералів фосфориту та апатиту. Відомі одинадцять алотропних форм фосфору; найбільш вивчені білий (жовтий), червоний та чорний фосфор. Атоми фосфору об'єднуються в двохатомні (P_2), чотирьохатомні (P_4) та полімерні молекули.

Білий фосфор отримують шляхом нагрівання в електропечах суміші фосфориту, піску та вугілля при 1500°C за реакцією:



Фосфор виділяється у вигляді пари, яка конденсується під водою.

Білий фосфор – це кристалічна легкоплавка ($t_{\text{пл}}=44,1^\circ\text{C}$), летка речовина, яка розчиняється в органічних розчинниках, дуже токсична. Він легко окиснюється, тому зберігається під водою в темряві. Температура займання приблизно 40°C . На світлі білий фосфор перетворюється на червоний.

Червоний фосфор – темно-червона дрібнокристалічна малолетка речовина, нерозчинна в органічних розчинниках. Його отримують із білого фосфору при тривалому нагріванні ($280\text{--}340^\circ\text{C}$) без доступу повітря.

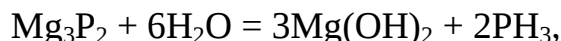
Червоний фосфор майже неотруйний і менш вогнебезпечний ніж білий. Температура займання $\sim 240^\circ\text{C}$. З окисниками утворює вибухові суміші.

Найбільш стійка форма Фосфору – це **чорний фосфор**, який утворюється з білого при 200°C і тиску $\sim 1,2$ ГПа. За виглядом і властивостями він нагадує графіт – легко розділяється на лусочки. Чорний фосфор є напівпровідником, хімічно малоактивний, неотруйний, температура займання 490°C .

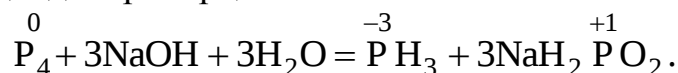
У сполуках Фосфор виявляє ступені окиснення від -3 до $+5$. Він легко реагує з галогенами, сіркою, багатьма металами з утворенням фосфідів, розчиняється у концентрований HNO_3 :



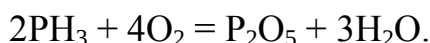
З воднем Фосфор безпосередньо не реагує, тому фосфін (PH_3) отримують гідролізом фосфідів металів, наприклад:



або нагріванням білого фосфору з концентрованим розчином лугу, при цьому здійснюється реакція диспропорціювання:



Фосфін – газ з неприємним запахом, малорозчинний у воді, дуже отруйний і окиснюється, утворюючи P_2O_5 :



Подібно до аміаку PH_3 утворює солі, які називаються солями фосфонію:



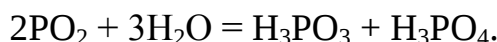
Ці солі утворюються при взаємодії PH_3 тільки з сильними кислотами.

З Оксигеном Фосфор утворює сполуки: P_2O_5 , P_2O_3 , PO_2 . Тверді кисневі сполуки Фосфору мають молекулярну ґратку, у вузлах якої містяться молекули P_4O_{10} , P_4O_6 та P_2O_4 .

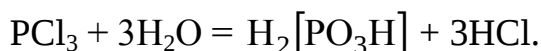
P_2O_5 та P_2O_3 – **кислотні оксиди**, які утворюють відповідно **фосфатну** (H_3PO_4) та **фосфітну** (H_3PO_3) кислоти:



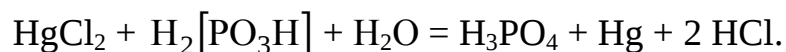
При розчиненні PO_2 у воді утворюється суміш фосфітної та фосфатної кислот за реакцією:



H_3PO_3 – безбарвна, гігроскопічна, легкорозчинна у воді тверда речовина. У водному розчині це двохосновна фосфітна кислота $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$. Це кислота середньої сили, яку отримують гідролізом PCl_3 за реакцією:

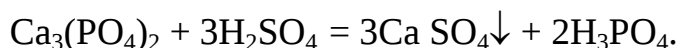


Вона має досить сильні відновні властивості, наприклад, відновлює малоактивні метали із розчинів їх сполук:



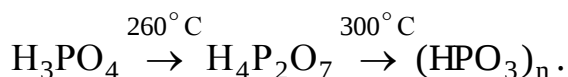
H_3PO_4 – тверда речовина з температурою плавлення 42 °С. Зазвичай використовують її 80% -ний в'язкий розчин.

Фосфатну кислоту отримують взаємодією P_2O_5 з водою або з фосфоритів за реакцією:



Це кислота середньої сили, утворює одно-, двох- і тризамісні солі.

При зневодненні H_3PO_4 утворюються поліфосфатні кислоти – **дифосфатна** (пірофосфатна) кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та **поліметафосфатні** кислоти $(\text{HPO}_3)_n$. Це відбувається таким чином:



Використання.

Фосфор використовується для отримання P_2O_5 , H_3PO_4 , в органічному синтезі, в сірниковому виробництві. Фосфор міститься в деяких сплавах (фосфористий чавун, бронза тощо).

Найбільша кількість сполук Фосфору йде на виробництво добрив.

Фосфати та поліфосфати лужних металів входять до складу миючих засобів. Поліфосфати використовують як зм'якшувачі води та інгібітори корозії металів.

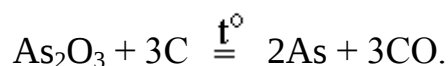
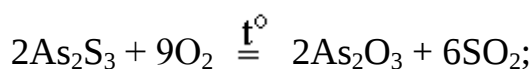
Хлориди фосфору використовуються для синтезу різних фосфорорганічних сполук, які володіють біологічною активністю і тому застосовуються як лікарські препарати і для боротьби із шкідниками у сільському господарстві.

17.5.4. Підгрупа Арсена

Арсен As, Стибій Sb і Бісмут Bi – повні електронні аналоги з конфігурацією s^2p^3 . Вони мають ступені окиснення – 3, + 3, + 5. Внаслідок значної стійкості електронної конфігурації $6s^2$ для Бісмута найбільш характерна ступінь окиснення + 3.

Ці елементи зазвичай зустрічаються у вигляді сульфідних мінералів: As_2S_3 – аурипігмент, As_4S_4 – реальгар, Sb_2S_3 – антимоніт, Bi_2S_3 – бісмути́н, FeAsS – арсенопірит.

Добувають ці елементи методом пірометалургії, наприклад Арсен отримують за реакціями:



Арсен і Стибій мають декілька алотропних модифікацій. Стійкі в звичайних умовах модифікації – сірий Арсен, сірий Стибій та Бісмут мають

металевий вигляд, проводять електричний струм. Вони ізоморфні, мають шарувату структуру, схожу на структуру чорного фосфору.

У звичайних умовах металічні модифікації цих елементів стійкі до повітря та води. При взаємодії з концентрованою HNO_3 Арсен утворює **арсенатну кислоту**:



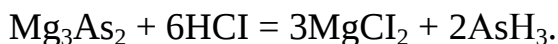
Стибій у цих умовах переходить в HSbO_3 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Вісмут в концентрованій HNO_3 пасивується, а в розбавленій – утворює нітрати, тобто поводить себе як метал:



З Гідрогеном Арсен, Стибій та Вісмут утворюють **гідриди**: арсин AsH_3 , стибін SbH_3 , бісмутин BiH_3 . Це токсичні газоподібні речовини з різким запахом, при нагріванні легко розпадаються з утворенням простих речовин (As , Sb , Bi). Всі вони сильні відновники.

Отримують гідриди дією розбавленої HCl на арсеніди, стибіди та бісмутіди, наприклад, арсин утворюється за реакцією:

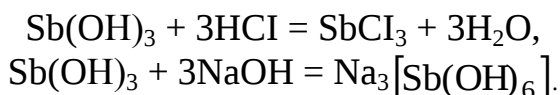


При взаємодії As , Sb , Bi з Оксигеном утворюються оксиди типу E_2O_3 . Це кристалічні речовини.

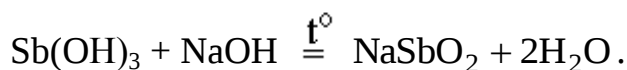
As_2O_3 розчиняється у воді з утворенням слабкої метаарсенітної кислоти HAsO_2 . Ця кислота та її солі – сильні відновники, наприклад:



Оксиди Sb_2O_3 і Bi_2O_3 у воді нерозчинні. Гідроксиди $\text{Sb}(\text{OH})_3$ та $\text{Bi}(\text{OH})_3$ отримують дією лугів на розчини солей. $\text{Sb}(\text{OH})_3$ – амфотерна сполука, яка взаємодіє з кислотою та лугом:



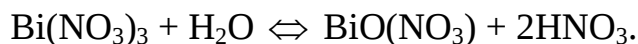
При сплавленні $\text{Sb}(\text{OH})_3$ з лугом утворюються **стибіти**:



Солі Sb^{3+} легко гідролізуються з утворенням **оксосолей**:



Для $\text{Bi}(\text{OH})_3$ характерні основні властивості. Солі Bi^{3+} менш гідролізовані в розчинах, при гідролізі також утворюються оксосолі:



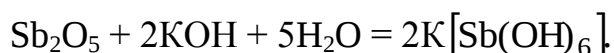
Стійкість оксидів E_2O_5 зменшується від Арсену до Бісмуту. Bi_2O_5 легко розкладається на Bi_2O_3 та O_2 . Ці оксиди не утворюються при безпосередньому окисненні елементів.

As_2O_5 отримують зневодненням при 120°C *арсенатної кислоти* H_3AsO_4 , яка утворюється дією сильних окисників на As_2O_3 , наприклад, HNO_3 :



H_3AsO_4 – кислота середньої сили, її солі – *арсенати* – подібні до фосфатів.

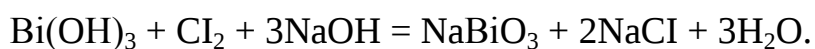
При дії концентрованої HNO_3 на Стибій утворюється білий осад гідратованого оксиду $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, який є слабкою кислотою. При його розчиненні у лугах під час нагрівання отримують солі *гексагідроксостибатної кислоти*:



У кислому середовищі Sb_2O_5 виявляється сильним окисником, наприклад:



Похідні Bi^{5+} отримують за допомогою сильних окисників, так натрій бісмутат утворюється при дії хлору на $\text{Bi}(\text{OH})_3$ у лужному середовищі за реакцією:



Застосування.

Арсен та Стибій використовуються головним чином в якості домішок до свинцю для надання йому підвищеної твердості. Скловидний сплав арсену із сіркою – це матеріал для виготовлення інфрачервоної оптики. Багато сполук Арсену та Стибію використовують у напівпровідниковій техніці.

Бісмут входить до складу легкоплавких сплавів, наприклад сплав Вуда ($t_{\text{пл}} = 75^\circ\text{C}$). Сульфід арсену використовують у виробництві шкіри, мінеральних фарб, у піротехніці; сульфід стибію – у виробництві гуми, сірників тощо.

Арсенати та арсеніти, наприклад, Na_3AsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ та інші використовуються як інсектициди.

As_2O_3 , KAsO_2 та інші входять до складу медичних препаратів для лікування недокрів'я, виснаження, у стоматологічній практиці тощо.

Питання для самоперевірки

1. Назвіть найбільш поширені у природі сполуки Нітрогену та Фосфору.
2. Чому молекулярний азот є пасивною речовиною? Відповідь обґрунтуйте.
3. Як можна одержати оксиди нітрогену з найнижчим та найвищим ступенем окиснення?
4. Що являє собою «царська водка»?
5. У яких сполуках фосфор має максимальну ступінь окиснення?
6. Опишіть найголовніші хімічні властивості нітратної кислоти

Контрольні завдання

- 17.5.1. Скільки літрів аміаку можна отримати з 10 л азоту при н.у.?
- 17.5.2. Які оксиди азоту реагують з розчином лугу? Напишіть рівняння реакцій.
- 17.5.3. Складіть рівняння реакції гідролізу алюміній нітрату.
- 17.5.4. Складіть хімічні реакції перетворення:
$$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3.$$
- 17.5.5. Яким чином можна отримати фосфін? Складіть рівняння реакцій.
- 17.5.6. Як взаємодіє Арсен з концентрованою нітратною кислотою?

17.6. Елементи шостої групи

17.6.1. Загальна характеристика елементів

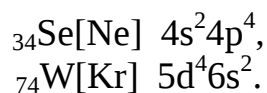
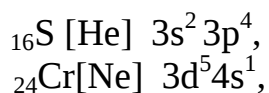
Елементи цієї групи підрозділяються на дві підгрупи за будовою електронних оболонок атомів:

– р-елементи головної підгрупи: Оксиген (O), Сульфур (S), Селен (Se), Телур (Te), Полоній (Po);

– d-елементи побічної підгрупи : Хром (Cr), Молібден (Mo), Вольфрам (W), Сіборгій (Sg).

Елементи Оксиген, Сульфур, Селен і Телур називають **халькогенами** (творцями земної кори) тому, що вони входять у склад багатьох мінералів.

Атоми елементів шостої групи мають різну будову зовнішнього і передостаннього енергетичного рівнів, наприклад:



Елементи **головної підгрупи** – неметали. На зовнішнім енергетичним рівні вміщують шість електронів. Усі ці елементи у реакціях з воднем і металами виявляють ступінь окиснення –2. З воднем утворюють сполуки: H_2O , H_2S , H_2Se ,

H_2Te ; в сполуках з киснем можуть виявляти ступені окиснення +4, +6. Загальна формула їх оксидів EO_2 і EO_3 . Це кислотні оксиди, яким відповідають кислоти H_2SeO_3 – селеніста; H_2SeO_4 – селенова; H_2TeO_3 – телуриста; H_2TeO_4 – телурова. Солі селеніти і селенати, телурити і телурати.

У міру збільшення порядкового номера за підгрупою зверху донизу нарастають металеві властивості. Так, Телур має деякі металеві властивості: проводить струм, має металевий блиск. З галогенами утворює солеподібні сполуки.

Полоній (Po) – радіоактивний елемент, метал, був відкритий в 1898 р. П.Кюрі та М.Склодовською-Кюрі. Він названий на честь батьківщини Марії Склодовської-Кюрі Польщі. Масова частка Полонію у земній корі - $2 \cdot 10^{-14} \%$. Відомі природні та штучні ізотопи, з яких найчастіше зустрічається $^{210}_{84}\text{Po}$.

Полоній – м'який сріблясто-білий метал густиною $9,4 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 254 \text{ }^\circ\text{C}$. За фізичними властивостями полоній близький до металів бісмуту і свинцю. Полоній окиснюється на повітрі, утворюючи сполуки, в яких виявляє різні ступені окиснення: -2,+2,+4,+6. Найстійкішими є сполуки Po(IV). Полоній розчиняється в концентрованій нітратній та хлоридній кислотах; утворює солі: $\text{Po}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, PoCl_4 , PoBr_4 тощо.

Елементи **побічної підгрупи** – метали. На зовнішнім енергетичнім рівні ці елементи вміщують 2 s-електрони і на передостаннім – 4 d-електрони. Максимальний ступінь окиснення цих елементів +6.

Сіборгій – штучно отриманий радіоактивний метал.

17.6.2. Оксиген

Оксиген (O) – $[\text{He}]2s^22p^4$ – неметал, ступінь окиснення -2. Відомі також сполуки Оксигену зі ступенями окиснення +2 (OF_2), +1 (O_2F_2), -1 (H_2O_2). Оксиген найпоширеніший у природі хімічний елемент. Вміст його у земній корі становить приблизно 50%. Більша частина Оксигену перебуває у зв'язаному стані в неорганічних сполуках (з Si, Al тощо), а у вільному – у повітрі (масова частка 23,1%).

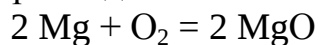
Оксиген відіграє дуже важливу роль у природі. Хімічна активність Оксигену зумовила певні форми існування всіх інших сполук на Землі. Особлива біологічна роль Оксигену пов'язана зі здатністю підтримувати дихання живих істот і брати участь в розкладанні продуктів їх життєдіяльності (процеси тління та окиснення).

Кисень (O_2) – безбарвний газ, без запаху й смаку. В рідкому стані це біло-блакитна рідина з низькою температурою кипіння ($-183 \text{ }^\circ\text{C}$). Кисень мало розчиняється у воді (1 : 20), але цього достатньо для підтримання життєдіяльності всіх організмів.

У промисловості кисень отримують зрідженням повітря з подальшою багатостадійною перегонкою. В лабораторії кисень виділяють при термічному розкладанні солей, оксидів і пероксидів, наприклад, калій перманганату:



Кисень – це один з найсильніших окисників. Він безпосередньо реагує з багатьма елементами. За звичайних умов кисень не взаємодіє з благородними газами, азотом, йодом, хлором і флуором. Активні метали (Mg, Na, K) у кисні горять з утворенням оксидів, наприклад:

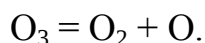


З благородними металами (Au, Pt, Ir) кисень безпосередньо не взаємодіє, хоча відомі їх оксиди. Як окисник кисень реагує з багатьма неорганічними і органічними сполуками. Здебільшого, це реакції горіння з виділенням значної кількості теплоти (горіння нафти, природного газу та інш.).

Друга алотропна модифікація Оксигену – це **озон (O_3)**, молекула якого трьохатомна. Озон – газ блакитного кольору; у малих концентраціях має приємний запах (свіжого повітря). В рідкому стані – синя рідина, а в твердому – темно-фіолетові кристали. Температура кипіння озону ($-111,9^\circ\text{C}$). Озон добре розчиняється у воді (1:2). У природі він утворюється під час грози, а також в атмосфері на висоті 10 – 30 км.

У лабораторіях озон отримують в озонаторах дією електричного розряду на повітря або кисень. Утворене озонове повітря містить до 10% озону.

Озон – екзотермічна речовина, легко розкладається за реакцією:



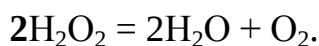
Він хімічно активний, є більш сильним окисником ніж кисень. Наприклад, з KI кисень не реагує, а озон окиснює I^- до I_2^0 . Озон окиснює срібло, ртуть, а також різні органічні сполуки (гуму, каучук). O_3 – дуже отруйний газ (вміст 10^{-8} об'ємних відсотків озону викликає сильне подразнення дихальних шляхів). Дія озону на живі організми подібна дії радіоактивного випромінювання.

Важливішими сполуками кисню з воднем є вода та пероксид водню.

Вода (H_2O) – найбільш поширена в природі рідина, добрий розчинник. У воднім середовищі зародилося життя. Вода входить у склад усіх живих істот. Це аномальна рідина. Головними особливостями води є малий розмір і маса її молекул, а також сильний водневий зв'язок.

Пероксид водню (H_2O_2) отримують кількома способами. В промисловості – це електрохімічне окиснення сульфатної кислоти.

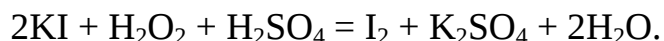
Безводний H_2O_2 – в'язка рідина; температура плавлення ($-0,43^\circ\text{C}$), температура кипіння 150°C , легко розкладається за реакцією:



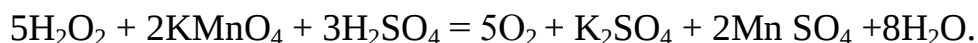
30%-ний водний розчин H_2O_2 називають пергідроль.

H_2O_2 – це дуже слабка кислота. При дії концентрованого розчину H_2O_2 на гідроксиди металів отримують їх пероксиди (Li_2O_2 , MgO_2).

Пероксид водню – сильний окисник, при відновленні утворюється H_2O або OH^- , наприклад:



При дії сильних окисників H_2O_2 виявляє відновні властивості з утворенням вільного кисню:



Застосування.

Більша половина отриманого кисню витрачається у чорній металургії для інтенсифікації виплавки чавуну та сталі. O_2 використовують для зварювання й різки металів (3200°C), плавлення кварцу, складувних робіт. Кисень застосовують у хімічній промисловості при добуванні HNO_3 , SO_3 .

Оксиліквіти отримують при змішуванні рідкого кисню з твердими горючими речовинами. Їм притаманні сильні вибухові властивості. Оксиліквіти застосовуються для підричних робіт.

Рідкий кисень разом з рідким воднем, аміаком, гідрaziном є основою ракетного палива.

Озон використовують для знезаражування питної води і в деяких органічних синтезах.

Пероксид водню використовують для вибілювання тканин, дезінфекції, як антисептик, а також у реактивній техніці.

17.6.3. Сульфур

Сульфур (S) – $[\text{Ne}]\text{3s}^2\text{3p}^4$ – неметал, ступені окиснення -2, +4, +6.

Вміст Сульфуру в земній корі становить $4,7 \cdot 10^{-2}\%$, у світовому океані – $9 \cdot 10^{-2}\%$. У природі Сульфур зустрічається у вигляді простої речовини – сірки (у самородному стані) та багатьох мінералів, важливішими з яких є сульфіди і сульфати. Практичне значення мають: пірит (FeS_2), сфалерит (ZnS), галеніт (PbS), ангідрит (CaSO_4), гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), мірабіліт ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) та інш. Сполуки сульфуру містяться також у вулканічних газах і водах мінеральних джерел.

За звичайних умов **сірка** – жовта, крихка, легкоплавка речовина, формула її молекули S_8 . Сірка утворює кілька модифікацій – ромбічні (жовті) та моноклінні (блідо-жовті) кристали. Якщо сірку нагріти до температури кипіння ($444,6^\circ\text{C}$) і вилити її у холодну воду, то вона перетвориться на м'яку гумоподібну коричнювату речовину, яку можна витягувати в нитки. Цю модифікацію сірки називають **пластичною**, оскільки вона складається із зигзагоподібних ланцюжків S_∞ (де ∞ досягає кількох тисяч).

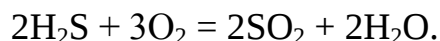
Сірка погано проводить тепло та електричний струм. Вона не розчиняється у воді, а найкращим розчинником її є карбон дисульфід.

При нагріванні хімічна активність сірки досить висока. Вона безпосередньо взаємодіє майже з усіма простими речовинами, окрім азоту, йоду, платини та благородних газів.

З воднем сірка утворює ряд сполук, важливішим з них є **сірководень** H_2S . Він утворюється при взаємодії сірки з воднем при підвищеній температурі.

H_2S – газ з неприємним запахом, отруйний, $t_{пл} = -86\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Сірководень – сильний відновник, горить на повітрі:



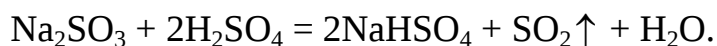
У воді H_2S добре розчиняється (3:1), утворюючи слабку кислоту.

Солі сірководневої кислоти – це **сульфіди**, більшість яких яскраві. Розчинні у воді тільки сульфіді лугових металів та амонію.

Відомі сполуки сірки з киснем. Практичне застосування знаходять оксиди сірки SO_2 та SO_3 .

Диоксид (SO_2) отримують спалюванням елементарної сірки або випаленням піриту. Більша частина SO_2 використовується для виробництва H_2SO_4 (сульфатної кислоти).

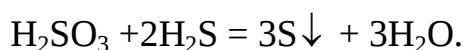
У лабораторії SO_2 одержують за реакцією:



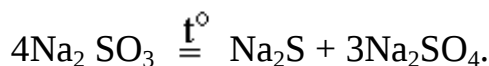
SO_2 – безбарвний газ із задушливим запахом, отруйний, легко перетворюється у рідину, $t_{пл} = -75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Диоксид сірки добре розчиняється у воді (36:1) з утворенням **сульфітної кислоти** H_2SO_3 , яка існує тільки у розчині. Ця кислота середньої сили.

Солі сульфїтної кислоти – це **сульфіти**. Добре розчинні лише сульфїти лугових металів. Сірка у H_2SO_3 має ступінь окиснення +4 і тому можливі процеси відновлення цієї кислоти та її солей, наприклад:

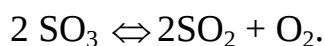


При нагріванні сульфїти диспропорціонують:



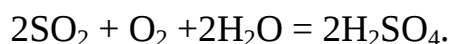
Триоксид (SO_3) – летка рідина, $t_{кип} = 44,8^{\circ}\text{C}$. Відомо декілька кристалічних форм SO_3 (β -, γ -, δ -). Це пов'язано із здатністю цієї сполуки до полімеризації в різних умовах.

При нагріванні вище $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ SO_3 розкладається:



Триоксид сірки бурхливо реагує з водою і є основною складовою при виробництві H_2SO_4 **контактним** методом. В промисловості газ SO_3 спрямовують для поглинання не в воду, а в концентровану сульфатну кислоту. Розчин SO_3 у H_2SO_4 має технічну назву **олеум** (вміст SO_3 20 – 65%), який дуже в'язкий. Потім до олеуму додають сульфатну кислоту, яка містить воду, і отримують концентровану H_2SO_4 (92,5 – 95%).

Сульфатну кислоту з концентрацією 75% виробляють окисненням SO_2 у сірчаноокислотному розчині (каталізатор – суміш NO і NO_2) **нітрозним** методом:



Сульфатна кислота – в'язка рідина, $t_{\text{пл}} = 10\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 340\text{ }^\circ\text{C}$, дуже реакційно здатна речовина. У концентрованому стані вона сильний окисник. Холодна H_2SO_4 конц пасивує залізо, тому її перевозять у залізній тарі.

Солі H_2SO_4 – **сульфати**, більшість їх добре розчинна у воді; малорозчинні – CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 . При нагріванні сульфати розкладаються на оксид металу і SO_3 .

Застосування.

Сірка служить сировиною для виробництва сульфатної кислоти, добавкою для вулканізації каучуку в органічному синтезі.

Сульфатна кислота – один із найважливіших продуктів хімічної галузі. Використовується у виробництві фосфатних добрив, для очищення нафтопродуктів, у гідрометалургії тощо.

Солі сірки знаходять широке застосування у целюлозній промисловості, при виробництві тканин, для отримання скла та в органічному синтезі.

17.6.4. Підгрупа Хрому

Підгрупу Хрому складають: Хром, Молібден, Вольфрам, Сіборгій. За вмістом у земній корі це досить поширені хімічні елементи (крім Сіборгію, який є штучним радіоактивним елементом): масова частка Хрому – $8,3 \cdot 10^{-3}\%$ Молібдену – $1,1 \cdot 10^{-4}\%$, Вольфраму – $1,3 \cdot 10^{-4}\%$.

Електронні формули цих елементів:

Хром (Cr) – $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$,

Молібден (Mo) – $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$,

Вольфрам (W) – $[\text{Xe}] 5d^4 6s^2$.

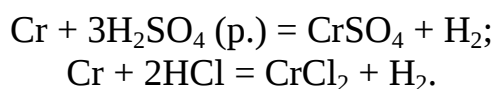
Всі ці метали мають максимальний ступінь окиснення +6, але відомі їх сполуки зі ступенями окиснення: 0, +2, +3, +5. Для Хрому важливішими є ступені окиснення +6, +3 (більш стійкі сполуки хрому (III)). Для Молібдену і Вольфраму стійкий ступінь окиснення +6.

Найважливішими мінералами металів підгрупи Хрому є: хроміт $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, магнохроміт (Mg, Fe) $(\text{CrO}_2)_2$, алюмохроміт $\text{Fe}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$, молібденіт MoS_2 , повеліт CaMoO_4 , шеєліт CaWO_4 , вольфраміт $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$.

Отримують металічний хром із хроміту, молібден – із молібденіту, вольфрам – із вольфраміту. При цьому використовують розроблені спеціальні технології для отримання кожного металу. Часто добувають не чисті метали, а їх сплави із залізом – ферохром, феромолібден і феровольфрам, які використовують у металургії.

Хром, молібден і вольфрам – це сіро-білі метали, тугоплавкі й важкі. Вольфрам – найтугоплавкіший ($t_{пл} = 3395\text{ }^{\circ}\text{C}$) з усіх металів і неметалів (окрім вуглецю). Технічний хром дуже твердий, а чистий хром – пластичний.

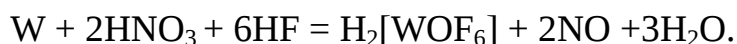
Метали підгрупи Хрому виявляють різну хімічну активність, яка знижується із збільшенням порядкового номера елемента. Металічний хром взаємодіє з кислотами-неокисниками, утворюючи солі хрому (II):



Хром пасивується у розчинах концентрованих кислот HNO_3 і H_2SO_4 та «царській водці». Молібден розчиняється лише в кислотах-окисниках, наприклад, у H_2SO_4 (гарячій):



Вольфрам розчиняється тільки у гарячій суміші концентрованих нітратної і флуоридної кислот:



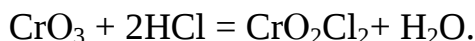
У присутності окисників Мо і W взаємодіють з розплавленими лугами. Всі метали підгрупи Хрому за звичайних умов взаємодіють з флуором, а при нагріванні – з іншими неметалами. Cr, Мо і W при високих температурах можуть взаємодіяти з азотом (нітриди), вуглецем (карбіди), бором (бориди), сіркою (сульфіди). Більшість з цих сполук – тугоплавкі, тверді, індиферентні до хімічних реагентів речовини. Загальним для всіх металів є те, що вони не взаємодіють з воднем.

При нагріванні (на повітрі або у струмені кисню) Мо і W згоряють з утворенням MoO_3 і WO_3 , хром окиснюється до CrO_3 .

Хром (VI) оксид отримують дією H_2SO_4 на розчин калій (натрій) дихромату:



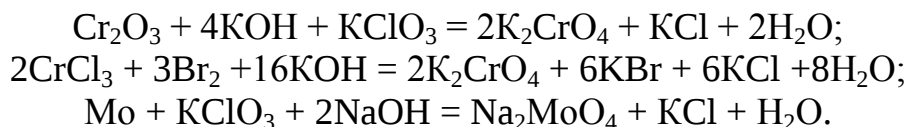
Оксиди CrO_3 (темно-червоний), MoO_3 (білий) і WO_3 (жовтий) – кристалічні речовини. При нагріванні хром (VI) оксид легко розкладається з виділенням кисню, а сполуки MoO_3 і WO_3 переходять у газоподібний стан. Хром (VI) оксид – сильний окисник, взаємодіє з хлороводнем, утворюючи **хроміл хлорид**:



За звичайних умов CrO_2Cl_2 – червоно-бура рідина з $t_{кип} = 117\text{ }^{\circ}\text{C}$, реагує з водою, утворюючи дві кислоти – $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і HCl .

Оксиди EO_3 мають кислотний характер, їм відповідають кислоти: **хроматна** H_2CrO_4 , **молібденатна** H_2MoO_4 , **вольфраматна** H_2WO_4 . Хроматну кислоту отримують розчиненням CrO_3 у воді, а H_2MoO_4 та H_2WO_4 – непрямым шляхом, з їх солей. У ряду $\text{Cr} - \text{Mo} - \text{W}$ сила кислот зменшується: H_2CrO_4 – середньої сили, а решта – слабкі. Кислотам H_2EO_4 відповідають солі: жовті хромати і безбарвні молібдати та вольфрамати.

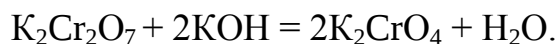
Хромати добувають при окисненні сполук хрому (III) сильними окисниками в лужному середовищі; **молібдати** і **вольфрамати** – при взаємодії їх оксидів E(VI) або кислот з лугами, а також сплавленням Mo і W з содою, поташем, за наявності окисників:



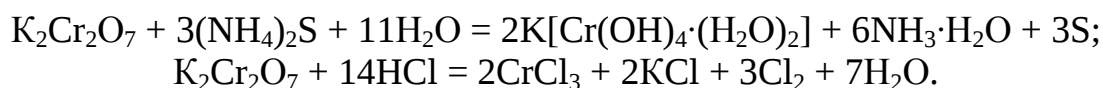
Більшість хроматів, молібдатів і вольфраматів важкорозчинні у воді (окрім солей K, Na, Mg, Ca). При підкисленні розчинів хроматів розведеною H_2SO_4 утворюються червоно-оранжеві **дихромати**:



Якщо додати у розчин дихроматів луг, то знову утворяться жовті хромати:



Практичне значення мають солі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ («хромпик») і $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, які є вихідними речовинами для отримання інших сполук хрому. Усі сполуки хрому (VI) – сильні окисники. У присутності відновників вони утворюють похідні хрому (III), наприклад:

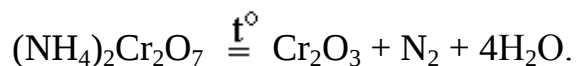


Суміш однакових об'ємів розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і H_2SO_4 конц. називають **хромовою сумішшю**, яка має сильні окисні властивості. Її використовують для миття хімічного посуду у лабораторіях. Сіль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окиснює метали і сірку, тому її використовують для виробництва сірників та для виготовлення спеціальних запалів.

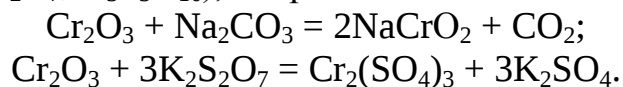
Окисна здатність сполук Mo(VI) і W(VI) виявляється лише при взаємодії з дуже сильними відновниками. Так відновлення металів може відбуватися до ступеня окиснення +5, наприклад:



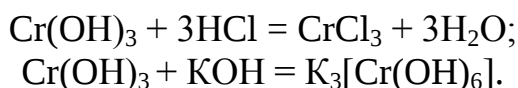
Хром (III) оксид утворюється при нагріванні на повітрі порошку металічного хрому. В лабораторних умовах Cr_2O_3 отримують при термічному розкладанні амоній дихромату:



Cr_2O_3 – темно-зелений порошок, нерозчинний у воді, кислотах і лугах. Амфотерні властивості Cr_2O_3 виявляються при сплавленні його з содою, поташем або солями (NaHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3\text{S}_3\text{O}_{10}$), наприклад:



Хром (III) гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерний гідроксид, реагує з кислотами і сильними основами:



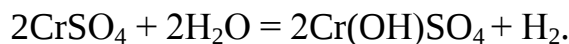
Практичне значення має оксид Cr_2O_3 , який є вихідною речовиною для отримання хрому і його карбідів.

Хром (III) оксид використовують як компонент для футеровки металургійних печей, для виготовлення шліфувальних паст, як каталізатор і пігмент для виробництва скла і кераміки; CrCl_3 – як протрава у процесі фарбування тканин, для електролітичного та електротермічного отримання хрому. Галуни Me ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) – у процесі дублення шкіри, як протрава для фарбування вовняних тканин.

Хром (II) оксид CrO і **гідроксид** $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – це основні сполуки, які при взаємодії з кислотами-неокисниками утворюють солі хрому (II), розчини яких мають синій колір. Солі хрому (II) нестійкі, при розчиненні легко окиснюються киснем повітря:



та відновлюють воду з отриманням водню:



Усі солі хрому (II) – сильні відновники; при їх окисненні утворюються сполуки Cr (III).

Для молібдену (II) і вольфраму (II) відомі галогеніди, що належать до кластерних сполук (рій, гроно). При дії фосгену на порошок молібдену (при нагріванні) утворюється MoCl_2 . Це жовта кристалічна речовина, нерозчинна у воді, але розчинна в спиртах та етерах.

Нульовий ступінь окиснення виявляють атоми хрому, молібдену і вольфраму у сполуках з карбон (II) оксидом – **карбонілах**. Для Cr , Mo і W відомі гексакарбоніли $\text{E}(\text{CO})_6$. За звичайних умов $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ і $\text{W}(\text{CO})_6$ – безбарвні тверді речовини, що легко сублімуються (30-50 °C) з температурами плавлення (148, 151 і 169 °C), нерозчинні у воді. При нагріванні карбоніли розкладаються на CO та метали високої чистоти. Карбоніли металів підгрупи Хрому використовують як каталізатори у органічних реакціях та для покриття поверхні металів і кераміки.

Застосування

Метали підгрупи Хрому широко застосовуються у металургійній промисловості для отримання спеціальних легованих сталей і сплавів. Хром використовують для електролітичного покриття металевих виробів. Молібден застосовують в електровакуумній техніці як конструкційний матеріал в енергетичних ядерних реакторах. З вольфраму виготовляють нитки для електроламп, нагрівники для електропечей, електроди для атомно-водневого зварювання, випрямлячі високої напруги, антикатоди та катоди рентгенівських трубок і т.п.

Питання для самоперевірки

- 1. Чому озон більш активний окисник ніж кисень? Як отримують озон?*
- 2. Назвіть такі сполуки: PbS , H_2Se , H_2SeO_4 , $KHSO_4$.*
- 3. Які ступені окиснення виявляє Сульфур у сполуках.*
- 4. Як змінюється сила кислот у ряду: сульфїтна – селениста – телуриста кислота.*
- 5. Охарактеризуйте відношення до розбавлених і концентрованих кислот:
а) молібдену; б) вольфраму.*
- 6. Чи взаємодіють хром і молібден із концентрованою нітратною кислотою?*

Контрольні завдання

- 17.6.1. Скільки літрів SO_2 виділяється при згорянні 1 кг сірки (при н.у.)?
- 17.6.2. Як отримати з натрій сульфату: а) сульфатну кислоту; б) сірку; в) сірководень?
- 17.6.3. Напишіть рівняння реакції електровідновлення пероксиду водню до води і окиснення його до O_2 у кислому середовищі.
- 17.6.4. Складіть реакцію окиснення H_2S за допомогою кисню до елементарної сірки.
- 17.6.5. Як діють на хром розбавлені і концентровані розчини мінеральних кислот? Напишіть рівняння реакцій.
- 17.6.6. Напишіть структурні формули калій хроміту та калій хромату.

17.7. Елементи сьомої групи

17.7.1. Загальна характеристика елементів

За будовою електронних оболонок сьома група підрозділяється на головну підгрупу – р-елементи і побічну – d-елементи.

Елементи головної підгрупи на зовнішнім енергетичнім рівні мають 7 електронів, тому у них яскраво виражена електронна спорідненість. Їм бракує одного електрона на р-підрівні для утворення стійкого октету. Елементи цієї

підгрупи утворюють водневі сполуки. У d-елементів сьомої групи на зовнішнім енергетичнім рівні є два електрони. Ці елементи водневих сполук не утворюють. Елементи підгрупи Хлору – типічні неметали. Елементи підгрупи Мангану – метали.

Усі кисневі сполуки елементів підгрупи Хлору виявляють кислотні властивості і з водою утворюють кислоти. Усі кисневовмісні кислоти підгрупи Хлору володіють окисними властивостями.

Кисневі сполуки елементів підгрупи Мангану за властивостями дещо відрізняються від кисневих сполук підгрупи хлору. Наприклад, для Mn кислотними властивостями володіють тільки вищі оксиди.

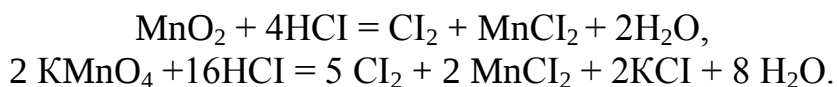
Таким чином, схожість у властивостях цих двох підгруп спостерігається у тих сполуках, у яких вони виявляють вищу ступінь окиснення. Коли метал виявляє максимальну ступінь окиснення, характерну для даної групи, то його сполуки стають аналогами сполук неметалів. Наприклад, Cl_2O_7 і Mn_2O_7 ; HClO_4 і HMnO_4 .

17.7.2. Хлор

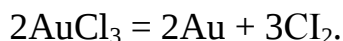
Хлор (Cl) – $[\text{Ne}]3s^23p^5$ – неметал, виявляє ступені окиснення -1, +1, +3, +5, +7. Вміст Хлору у земній корі складає $4,5 \cdot 10^{-2} \%$.

Найпоширенішими мінералами Хлору є кам'яна сіль NaCl (галіт), сильвін KCl , сильвініт $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Велика кількість хлоридів міститься у морській воді, входить до складу живих організмів.

У промисловості хлор як просту речовину отримують електролізом водного розчину натрій хлориду. У лабораторії Cl_2 виділяють дією концентрованої хлоридної кислоти на MnO_2 або KMnO_4 :



Нагріванням Аурум (III) хлориду отримують особливо чистий Cl_2 :

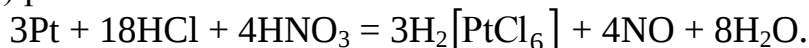


Cl_2 – зелено-жовтий отруйний газ з різким запахом, $t_{\text{пл}} = -101^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -34^\circ\text{C}$.

Хлор легко реагує з багатьма речовинами, окрім C, N_2 , O_2 та благородних газів, добре розчиняється в органічних розчинниках.

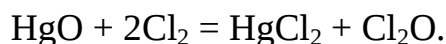
Хлор безпосередньо взаємодіє з воднем, утворюючи галогеноводень (HCl). У звичайних умовах це газ, розчинний у воді. Утворений розчин HCl є сильною **хлоридною кислотою**; солі її – хлориди, добре розчинні у воді.

Суміш концентрованих хлоридної та нітратної кислот у співвідношенні 3:1 («царська водка») розчиняє навіть такі мало активні метали як золото і платина:



При звичайних умовах хлор не взаємодіє з киснем, тому його кисневі сполуки отримують непрямим шляхом. Cl_2 з Оксисеном утворює оксиди: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 та Cl_2O_7 .

Хлор (I) оксид Cl_2O утворюється при взаємодії сухого меркурій (II) оксиду з хлором:



Cl_2O – жовто-бурий газ, який легко зріджується у червоно-буру рідину ($t_{\text{кип}} = 2^\circ\text{C}$). Це нестійка речовина, яка розкладається з вибухом у рідкому та твердому станах на хлор і кисень. При взаємодії з водою Cl_2O утворює хлоратну (I) кислоту.

Хлоратна (I), або гіпохлоритна кислота HClO одноосновна, відома лише в розчині :



HClO – слабка кислота, активний окисник, у водному розчині розкладається:

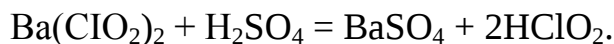


Солі хлоратної (I) кислоти – **хлорати або гіпохлорити**, у розчині нестійки і гідролізуються. Отримують їх при пропусканні Cl_2 крізь холодний розчин лугу:



Розчин, у якому міститься суміш хлоридів і хлоратів (I) лужних металів (KCl і KClO), називають **жаселевою водою**, яку використовують для вибілювання тканин, паперу тощо.

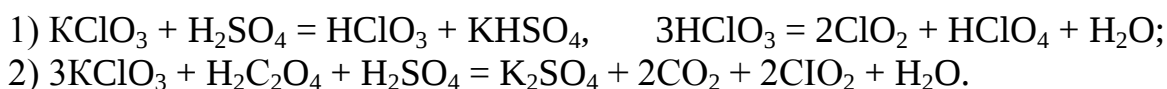
Хлоратна (III) або хлоритна кислота HClO_2 – одноосновна, існує лише в розведених розчинах, утворюється при взаємодії барієвої солі з розбавленою сульфатною кислотою:



У водному розчині хлоратна (III) кислота розкладається на хлоридну та хлоратну (V) HClO_3 кислоти.

Солі хлоратної (III) кислоти – **хлорити** отримують при взаємодії хлор (IV) оксиду з гідроксидами лужних, лужноземельних металів та їх пероксидами. Хлорити добре розчинні в воді, в кислому середовищі виявляють сильні окисні властивості. Більш сильні окисники (Cl_2 , KMnO_4) окиснюють хлоритну (I) кислоту та її солі до хлоратної (V) кислоти і хлоратів.

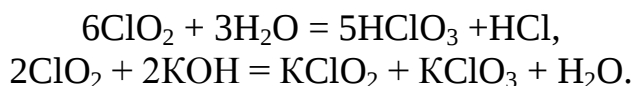
Хлор (IV) оксид ClO_2 можна отримувати за реакціями:



Перша реакція заснована на нестійкості HClO_3 , а друга обумовлена дією м'якого відновника щавлевої кислоти ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). У промисловості для отримання ClO_2 використовують реакцію:



ClO_2 – бурий газ з різким запахом, $t_{\text{кип}} = 11^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -59^\circ\text{C}$, отруйний, здатний до вибуху. Реагує з водою та лугами:



Хлоратна (V) кислота HClO_3 утворюється при взаємодії H_2SO_4 із гарячим розчином $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$.

HClO_3 – сильна одноосновна кислота, відома тільки в розчині. Солі хлоратної (V) кислоти – **хлорати (V)**. Одна з найважливіших – це калій хлорату (V), яку отримують за реакцією:

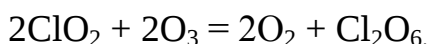


У промисловості калій хлорат (V) отримують електролізом гарячого розчину KCl або хлоруванням гашеного вапна (при $t = 70 - 80^\circ\text{C}$) та наявності калій хлориду. KClO_3 (бертолетова сіль) погано розчиняється у воді, а при нагріванні до 200°C у присутності MnO_2 розкладається на O_2 і KCl . З різними горючими речовинами (сіркою, вугіллям, фосфором та органічними речовинами) калій хлорат(V) утворює суміші, що вибухають від удару. На цьому ґрунтується застосування бертолетової солі для виготовлення запалів, займистих і вибухових речовин. У хімічних лабораторіях KClO_3 використовують для добування кисню. При обережному нагріванні KClO_3 відбувається реакція (без каталізатора):



При взаємодії солі KClO_4 із сульфатною кислотою утворюється хлоратна (перхлоратна) кислота.

Хлор(VI) оксид Cl_2O_6 отримують за реакцією:



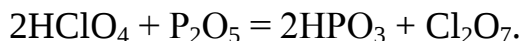
На відміну від Cl_2O і ClO_2 ця речовина при кімнатній температурі являє собою в'язку темно-червону рідину. Cl_2O_6 плавиться при $t = 3,5^\circ\text{C}$ та розкладається на ClO_2 і O_2 . У газовій фазі відбувається розпад:



Cl_2O_6 реагує з водою та лугами:



Хлорний ангідрид Cl_2O_7 отримують шляхом обезводнення хлоратної кислоти :



За звичайних умов Cl_2O_7 – нестійка оліїста рідина, $t_{\text{кип}} = 83^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -90^\circ\text{C}$, після удару вибухає. З водою хлор (VII) оксид не змішується.

Хлоратна кислота HClO_4 – найстійкіша з оксигеновмісних кислот хлору. Безводна кислота – це рухлива гігроскопічна речовина, малостійка, під час зберігання може вибухати. Концентровані водні розчини її мають оліїсту консистенцію, на повітрі димлять. Хлоратна кислота утворює солі – **перхлорати** майже з усіма металами. Більшість перхлоратів добре розчинні у воді, за виключенням KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 тощо. Безводна хлоратна кислота та її солі – сильні окисники.

Кислотні властивості оксигеновмісних кислот хлору посилюються в ряду при переході від гіпохлоритної кислоти до хлоратної (VII), а окисна активність, навпаки, збільшується від хлоратної (VII) кислоти до гіпохлоритної.

Застосування.

Хлор застосовують для вибілювання тканин та паперової маси, знезараження питної води. Його використовують у виробництві хлорорганічних сполук – розчинників, полімерів, пестицидів та інш.

Хлоридну кислоту HCl застосовують для добування хлоридів металів (Zn, Mn, Fe), водню, хлору, у шкіряній та харчовій промисловості, лудильній та паяльній справі. Хлориди широко використовують у металургійній, фармацевтичній, миловарній та інших галузях промисловості. Натрій хлорид застосовують для отримання хлору, водню, натрій гідроксиду та хлоридної кислоти. Хлоратну кислоту використовують для окиснення органічних речовин, розкладання руд і мінералів при їх аналізі, розчиненні сталей, визначенні кількості калію і рубідію та в якості осушувача. Вона є складовою твердого ракетного палива.

17.7.3. Метали підгрупи Мангану

До підгрупи Мангану належать Манган (Mn), Технецій (Tc), Реній (Re) і Борій (Bh).

Електронна будова атомів металів Mn, Tc, Re:

Манган (Mn) $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$

Технецій (Tc) $[\text{Kr}] 4d^5 5s^2$

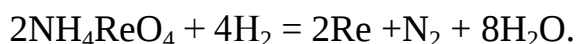
Реній (Re) $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^5 6s^2$

Манган виявляє найхарактерніші ступені окиснення (+2, +4, +7); Технецій – (+4, +7); Реній – (+7). У сполуках Манган може виявляти ступені окиснення: 0, +3, +5, +6, а Реній і Технецій – 0, +3, +4, +5, +6.

Манган – досить поширений елемент у природі (0,1%), Реній – мало поширений ($7 \cdot 10^{-8}$ %) і розсіяний. Технецій – радіоактивний елемент, у природних мінералах трапляється дуже рідко. Борій – штучний елемент. Важливими мінералами мангану є піролюзит MnO_2 , гаусманіт Mn_3O_4 , брауніт Mn_2O_3 , манганіт MnOOH . Значна кількість технецію утворюється при розпаді ядер урану. Реній особистих родовищ не має, він існує як домішка в манганових і молібденових рудах (найбагатші на реній молібденіти). Велику кількість мангану отримують у вигляді його сплаву з залізом – **феромангану** (60-90% Mn). Фероманган отримують відновленням суміші оксидів металів з коксом у доменних печах. Відносно чистий манган отримують електролізом водних розчинів MnSO_4 .

Металічний технецій отримують електролізом розчинів його сульфатів, відновленням за допомогою водню сульфідів Tc_2S_7 (1100 °C) і солі NH_4TcO_4 (500-600 °C).

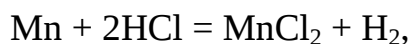
Отримання ренію проводять за такою схемою: із пилу газоочисних камер молібденових заводів перетворюють Re_2O_7 на KReO_4 , або на NH_4ReO_4 , які у подальшому відновлюють воднем (1000 °C):



Елементи підгрупи Мангану (у вигляді порошків) – це метали сірого кольору. У компактному стані манган досить крихкий метал сріблясто-білого кольору, технецій – сріблясто-коричневий, реній – світло-сірий метал, пластичний, стійкий проти дії різних реагентів при високій температурі. Всі метали підгрупи Мангану тугоплавкі.

Похідні ренію (VIII) і технецію (VII) стійкіші порівняно із сполуками мангану (VII). Тому похідні мангану (VII) є сильними окисниками, а в сполуках Tc(VII) і Re(VII) ця здатність слабша. Манган (II) утворює багато сполук, а технецій і реній важко утворюють сполуки з їх нижчими ступенями окиснення. Тому такі сполуки є сильнішими відновниками, ніж сполуки мангану (II). Для мангану найтипівіші координаційні числа 6 і 4, для технецію і ренію – 4, 6, 7, 8, 9.

Хімічна активність елементів від Mn до Re зменшується. Манган в електрохімічному ряду напруг стоїть між Mg і Zn, а технецій і реній – після гідрогену. Тому манган витісняє водень із кислот-неокисників:



а також взаємодіє з нітратною і концентрованою сульфатною кислотами:



Технецій і реній взаємодіють лише з кислотами-окисниками, утворюючи сполуки з вищим ступенем окиснення елементів:

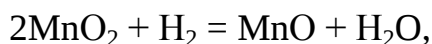


За звичайних умов компактний манган окиснюється з утворенням міцної оксидної плівки, яка служить захистом від подальшого окиснення навіть при нагріванні. У тонко дисперсному стані він окиснюється досить швидко. Компактний реній у звичайних умовах не окиснюється; при нагріванні на повітрі до 300 °C утворює оксиди ReO_3 , Re_2O_7 . Технецій окиснюється при звичайних умовах досить швидко і при нагріванні у струмені кисню утворює оксид Tc_2O_7 .

Активніше, ніж з киснем, елементи підгрупи Мангану взаємодіють з галогенами з утворенням *галогенідів* ($MnHal_2$, TcF_4 , TcF_6 , $TcCl_6$, $ReCl_5$, $ReCl_6$). Із сіркою манган утворює *сульфіди* MnS і MnS_2 , а технецій і реній ES_2 і E_2S_7 . Сполуки Tc_2S_7 і Re_2S_7 належать до *тіоангідридів*, добре розчиняються у розчинах лугів і сульфідах лужних металів з утворенням *тіосолей* $MeES_4$. Манган при нагріванні взаємодіє з B, C, P, N₂, Si. Реній не взаємодіє з N₂, C, Br₂, I₂, але утворює сполуки з Si, B. Він у великій кількості поглинає водень.

За хімічними властивостями технецій більше подібний до ренію ніж до мангану. Це явище пояснюється близькістю їх атомних та іонних радіусів. З киснем манган утворює *оксиди: основні* – MnO , Mn_2O_3 ; *кислотні* – (MnO_3) , Mn_2O_7 та *амфотерний* – MnO_2 .

Манган (II) оксид утворюється при нагріванні піролюзиту в атмосфері водню або карбон (II) оксиду (при 700-900 °C):



або при розкладанні MnC_2O_4 , $MnCO_3$ без доступу кисню, а $Mn(NO_3)_2$ – у струмені водню (при 300 °C).

Манган (II) оксид – тверда речовина зеленого кольору слабо розчинна у воді, добре – у кислотах.

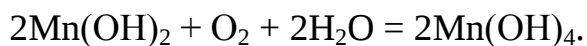
Солі мангану (II) отримують при взаємодії MnO_2 з кислотами:



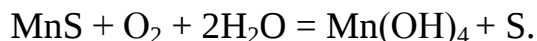
Більшість солей мангану (II) – це кристалічні речовини (наприклад, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$), які забарвлені в рожевий колір, добре розчинні у воді. Розчини солей мангану (II) безбарвні. Сполуки $Mn(II)$ найстійкіші в кислому середовищі, в лужному – легко окиснюються.

Для мангану (II) відомі амоніакати (легко розкладаються водою), ціаніди тощо.

Якщо на розчини солей мангану (II) подіяти лугом, то утвориться основа $Mn(OH)_2$ слабо розчинна у воді, яка на повітрі окиснюється до $Mn(OH)_4$:



Манган гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ з кислотами утворює *солі* слабо розчинні у воді карбонати, фосфати, флуориди і сульфіді. Останні після утворення у водному розчині дуже легко окиснюються киснем повітря:



При дії сильних окисників на сполуки мангану (II) вони окиснюються до похідних $\text{Mn}(\text{VII})$ або $\text{Mn}(\text{VI})$, наприклад:



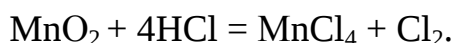
Манган (III) оксид Mn_2O_3 отримують нагріванням піролюзиту до 800°C :



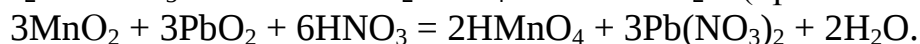
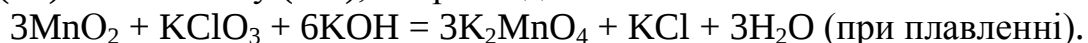
Основний оксид Mn_2O_3 – тверда речовина чорного кольору, слабо розчинна у воді та кислотах. При взаємодії Mn_2O_3 з концентрованою сульфатною кислотою утворюється зелена сіль $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ або коричневатата $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_3$ – це слабка основа малорозчинна у воді. *Солі Мангану (III)* зазвичай нестійкі.

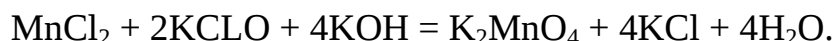
Манган (IV) оксид MnO_2 – тверда речовина чорного кольору, нерозчинна у воді, досить інертна, у звичайних умовах стійка проти дії більшості кислот. Основні й кислотні властивості MnO_2 слабо виражені, тому солі мангану (IV) гідролізують у водному розчині. Солі, які відповідають кислотної функції MnO_2 , називають *манганітами*. Наприклад, мінерал гаусманіт Mn_3O_4 можна розглядати як ортоманганіт мангану (II) Mn_2MnO_4 . Із солей, що відповідають основній функції MnO_2 , найбільш вивчена $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$. При взаємодії MnO_2 з хлоридною кислотою утворюється манган тетрахлорид, який є проміжним продуктом:



Амфотерний гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_4$ – речовина темно-бурого кольору, у воді не розчиняється, при нагріванні легко перетворюється на MnO_2 . Практичне значення зі сполук мангану (IV) має MnO_2 , який використовують для отримання мангану, а в техніці та лабораторній практиці як сильний окисник. У реакції сполук мангану (IV) з більш сильними окисниками утворюються похідні мангану (VI) або мангану (VII), наприклад:



Манган (VI) оксид MnO_3 та його **гідрат** H_2MnO_4 у вільному стані не добуто через їх нестабільність. Солі мангану (VI) – **манганати** отримують при нагріванні сполук Mn(II) і Mn(IV) в лужному середовищі у присутності окисників:

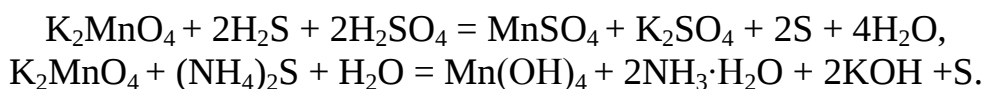


Манганати (VI) – речовини, забарвлені в темно-зелений колір, зумовлений присутністю іонів $(\text{MnO}_4)^{2-}$. Манганати (VI) стійкі лише в лужному середовищі, а в нейтральному – малостійкі і перетворюються на сполуки Mn(IV) і Mn(VII) :



Манганати калію і натрію добре розчинні у воді, а манганати лужноземельних металів – погано.

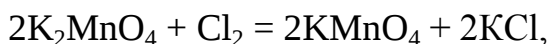
Манганати – сильні окисники і легко відновлюються у кислому середовищі до сполук мангану (III), а в нейтральному до Mn(OH)_4 :



Під дією сильних окисників сполуки мангану (VI) окиснюються до сполук мангану (VII).

Манган (VII) оксид Mn_2O_7 кислотний, йому відповідає кислота HMnO_4 . У звичайних умовах – це оліїста зелено-чорна рідина, яку отримують при дії холодною 90% сульфатною кислотою на манганати (VII) (перманганати). Це нестійка речовина, розкладається з вибухом на MnO_2 і кисень.

Манганатна кислота HMnO_4 відома лише в розчині, її солі – **перманганати** – отримують окисненням манганатів (VI) в лужному середовищі, наприклад Cl_2 :

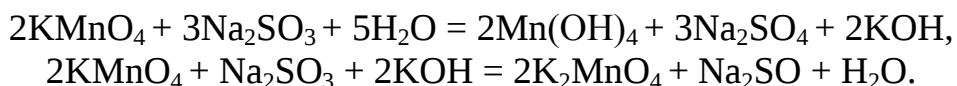


або іншими окисниками сполук мангану (II):

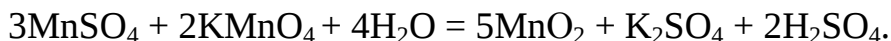


Перманганати – речовини фіалко-червоного кольору, стійкі у водних розчинах, сильні окисники. Залежно від pH розчину може відбуватися відновлення перманганатів з отриманням таких кінцевих продуктів: у кислому середовищі – утворення сполук Mn(II) , в нейтральному – Mn(OH)_4 , а в сильнолужному – нестійких манганатів (VI):





Для хімії мангану цікаві реакції, що відбуваються у нейтральному середовищі між сполуками мангану з різними ступенями окиснення, наприклад:



Практичне значення має калій перманганат, який використовують як сильний окисник і як вихідну речовину для отримання кисню в лабораторії:



Водний розчин KMnO_4 концентрацією 4 % застосовують для дезінфекції ран, полоскання горла, при опіках.

Застосування

Манган (фероманган) використовують у металургійній промисловості при виплавленні сталей для танкової броні, стрілок для залізниць та інш. Додавання мангану в сталь сприяє її десульфуризації.

Технецій застосовують для пасивування чорних металів, як конструкційний матеріал у ракетобудуванні, як компонент каталізаторів, нуклід $^{99}_{43}\text{Tc}$ входить до складу більш ніж 30 радіофармацевтичних препаратів для зображення та функціональних досліджень мозку, серця, щитоподібної залози, легень та інших органів людини, а також вживається для діагностики пухлин головного мозку.

Реній використовують у виробництві лічильних машин, телевізійних осцилоекранів, радарних приладів; у вигляді сплаву з вольфрамом – для виготовлення електроконтактів, термопар, електричних ламп; у вигляді сплаву з танталом або молібденом – для отримання жаростійких сплавів. Водні розчини солей ренію використовують для електролітичного покриття деяких металів і сплавів, що мають високі антикорозійні властивості. Деякі сполуки ренію (III) мають протипухлинну активність, їх застосовують для лікування онкологічних захворювань.

Питання для самоперевірки

1. Поясніть зміну сили і відновних властивостей розчинів кислот у ряді HF , HCl , HBr , HI .
2. Які оксиди хлору ви знаєте?
3. Назвіть кисневмісні кислоти хлору.
4. Поясніть, чому Манган утворює декілька оксидів, які мають різний хімічний характер.
5. Опишіть коротко хімічні властивості оксидів мангану.

6. Які сполуки мають яскраво виражені окисні властивості: KMnO_4 , MnO_2 , Re_2O_7 , Mn_2O_7 , MnCl_2 , K_2MnO_4 , KReO_4 ?

Контрольні завдання

17.7.1. Скільки літрів газоподібного хлору виділяється при взаємодії 1 кг манган діоксиду з концентрованою хлоридною кислотою?

17.7.2. Перелічіть важливіші практично нерозчинені хлориди.

17.7.3. Назвіть наведені нижче сполуки і вкажіть ступінь окиснення хлору в них:

- а) BaCl_2 ; в) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$; д) $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$.
б) KClO_2 ; г) $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$;

17.7.4. Напишіть структурну формулу кальцій бромату.

17.7.5. Яке значення рН водного розчину MnSO_4 ?

17.7.6. Як можна отримати, виходячи з калій перманганату:

- а) манган діоксид;
б) манган сульфат;
в) калій манганат.

17.8. Елементи восьмої групи

17.8.1. Загальна характеристика елементів

Елементи восьмої групи поділяють на дві підгрупи. Головна – р-елементи: He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn . Це колишні інертні гази. Але їх правильніше називати благородні, тому що для деяких з них вже отримані сполуки.

Побічна підгрупа – d-елементи поділяються на родини.

Родина Феруму: Fe , Co , Ni .

Родина платинових: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ru, Rh, Pd} \\ \text{Os, Ir, Pt} \end{array} \right.$

Відомо, що р-елементи на зовнішнім енергетичнім рівні вміщують два s-електрони і шість р-електронів, утворюючи стійку електронну оболонку – октет. Досить довго вважали, що ці гази не взаємодіють з іншими елементами, останнім часом отримані деякі їх сполуки. Властивості р-елементів восьмої групи підкоряються тим же закономірностям, що і властивості р-елементів інших груп. Від He до Rn зростають металеві властивості, збільшується піддатливість цих елементів, тобто збільшується їх здатність віддавати електрони. Отримані сполуки Kr , Xe , Ar . Здебільшого максимальна ступінь окиснення складає +6 і +4: H_2KrO_4 ; $\text{Xe}[\text{PtCl}_6]$. Водневих сполук ці елементи не утворюють.

d-елементи восьмої групи на відміну від d-елементів інших груп розташовуються не по одному у кожному періоді, а тріадами. Наприклад, у сьомій групі Манган один елемент, а у восьмій одразу три елементи: Fe , Co , Ni .

Валентність, що дорівнює номеру групи, виявляється тільки у Ru (RuO₄) і Os (OsO₄).

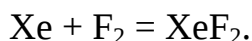
17.8.2. Благородні гази

До елементів головної підгрупи належать Гелій (He), Неон (Ne), Аргон (Ar), Криптон (Kr), Ксенон (Xe) і Радон (Rn). Це – неметали, тобто благородні (інертні) гази; всі вони мають на зовнішнім енергетичнім рівні два s-електрони і шість p-електронів (за винятком Гелію, у якого тільки 2 s-електрони). Вміст їх у земній атмосфері (у об'ємних %): Ar – 93·10⁻²; Ne – 1,8·10⁻⁴; He – 5·10⁻⁴; Kr – 10⁻⁴; Xe – 8·10⁻⁶; Rn – 6·10⁻¹⁸.

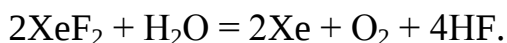
Благородні гази мають стійку електронну конфігурацію ns^2 і $ns^2(n-1)p^6$, що зумовлює їх низьку хімічну активність та одноатомність їх молекул. Нині вже відомо багато сполук благородних газів, у яких ступені окиснення становлять +2, +4, +6, +8.

Благородні гази – безбарвні речовини з низькими температурами плавлення і кипіння. Найнижча $t_{\text{кип}}$ у He (-269 °C), $t_{\text{пл}}$ його наближається до абсолютного нуля, а найвищі $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{пл}}$ у Rn (-62 °C і -71 °C відповідно). Від гелію до радону розчинність благородних газів у воді та інших розчинниках зростає, а також зростає здатність до утворення молекулярних сполук. Так, наприклад, аргон, криптон і ксенон утворюють гідрати: Ar · 6H₂O, Kr · 6H₂O, Xe · 6H₂O. Це кристалічні речовини, що розкладаються відповідно при температурах -43 °C, -28 °C, та 4 °C.

Уперше здатність благородних газів до утворення сполук було встановлено в 1962 р., коли Н.Бартлет отримав кристалічну речовину XePtF₆ при взаємодії Хе з PtF₆. Пізніше було встановлено, що ксенон, криптон і радон здатні утворювати флуориди. **Ксенон дифлуорид** отримують при нагріванні ксенону і флуору:



Це безбарвна кристалічна речовина з $t_{\text{пл}} = 140$ °C, розчиняється у воді:



XeF₂ – сильний окисник, окиснює срібло, кобальт та манган в їх сполуках, наприклад:



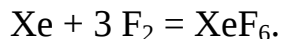
При нагріванні ксенон дифлуорид диспропорціонує:



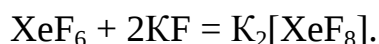
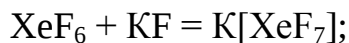
Ксенон тетрафлуорид XeF₄ отримується з простих речовин при 400 °C, це безбарвна кристалічна речовина з $t_{\text{пл}} = 114$ °C, взаємодіє з водою, утворюючи

гідроксид $\text{Xe}(\text{OH})_2$. Відома сполука Хе – ксенон (IV) оксофлуорид XeOF_2 . Усі похідні Хе(IV) – сильні окисники.

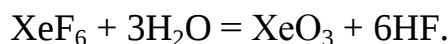
Якщо нагріти суміш ксенону і флуору до $250\text{ }^\circ\text{C}$ під тиском 50 атмосфер, то утвориться ксенон гексафлуорид:



Ксенон гексафлуорид XeF_6 – безбарвна кристалічна речовина, $t_{\text{пл}} = 48\text{ }^\circ\text{C}$, має кислотні властивості, утворює координаційні солі з флуоридами лужних металів, наприклад:

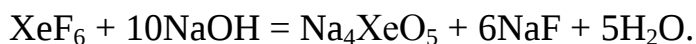


У вологому повітрі XeF_6 здатен гідролізувати до утворення XeOF_4 (ксенон оксотетрафлуорида), який є безбарвною рідиною, $t_{\text{пл}} = -28\text{ }^\circ\text{C}$. При гідролізі XeF_6 отримують ксенон (VI) оксид XeO_3 :



Ксенон (VI) оксид XeO_3 – дуже нестійка біла тверда речовина, розкладається з вибухом, має кислотні властивості. XeO_3 розчиняється у воді з утворенням **ксенонатних (VI) кислот**: H_4XeO_5 , H_2XeO_4 і H_6XeO_6 .

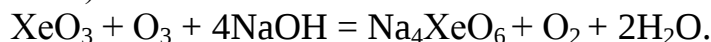
Солі кислоти H_4XeO_5 – **ксенонати** (VI) отримують дією лугів на XeF_6 :



Натрій ксенонату (VI) утворює кристалогідрат $\text{Na}_4\text{XeO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Відомі також ксенонати Ag і Ba. Похідні ксенону (VI) – сильні окисники, наприклад:

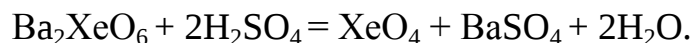


При взаємодії озону із сполуками Хе(VI) отримуються похідні Хе(VIII) – ксенонати (перксенонати):



Солі ксенонової кислоти $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ – стійкі сполуки, не розчиняються у воді.

Ксенон (VIII) оксид можна отримати із барій ксенонату:



XeO_4 – дуже нестійка сполука, вибухає при $t = 0\text{ }^\circ\text{C}$, за звичайних умов – газ з кислотними властивостями.

Криптон (II) дифлуорид KrF_2 отримують дією електричного розряду на суміш газів (Kr , F_2). Отже, деякі благородні гази можуть утворювати з киснем і флуором хімічні сполуки, але вони вивчені недостатньо.

Застосування.

Благородні гази широко застосовують у різних галузях. Гелій, як найлегший газ, використовують для наповнення аеростатів, неон і аргон – для наповнення ламп розжарювання, криптон – для наповнення ламп спеціального призначення. Аргоном і неоном також наповнюють електричні трубки, які світяться синім (аргон) або червоним (неон) світлом. У великих кількостях аргон використовують для створення інертної атмосфери при отриманні деяких металів (Ti , Cr); надчистої сталі, різних сплавів та під час зварювання.

Радон, як добре розчинний у воді газ, використовують у вигляді радонових вод у медицині.

Флуориди ксенону використовують як флуоруючі агенти та енергійні окисники, наприклад, у ракетному паливі. Тверді флуориди ксенону і радону – для зберігання і використання благородних газів.

17.8.3. Родина Феруму

Родину Феруму складають елементи: Ферум (Fe), Кобальт (Co) і Нікель (Ni). За вмістом у земній корі залізо посідає друге місце серед металів (після алюмінію) 4,65 % по масі, на кобальт і нікель припадає відповідно $1,8 \cdot 10^{-3}$ та $5,8 \cdot 10^{-3}$ %.

Ферум входить до складу таких мінералів: лимоніту $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гематиту Fe_2O_3 , магнетиту Fe_3O_4 , сидериту FeCO_3 , піриту FeS_2 тощо. Залізні руди містять домішки різних металів (Mn , Cr , Ni , Ti , V , Co) та неметалів (S , P).

Кобальт не має своїх руд. Він міститься у мідних, нікелевих, залізних і поліметалічних рудах.

Нікель зустрічається у вигляді сульфідів та арсенідів найбільше його у сульфідних Cu-Ni рудах, часто Co і Ni залягають разом у вигляді мінералів ES , EAs_2 , EAsS .

Основним промисловим способом отримання заліза є виробництво сплавів з вуглецем (чавуну, сталі) та з металами (феросплавів). Нині набуває великого значення прямий метод відновлення заліза з його оксидів вуглецем, карбон (II) оксидом та іншими, а також електролізом розчинів солей Fe (гідрометалургія).

Кобальт виділяється як побічний продукт при переробці сульфідних та арсенідних руд інших металів. Після збагачення, складного очищення вихідних руд отримують сполуку Co_3O_4 , яку далі відновлюють (H_2 , CO , Al) до металу.

Нікель отримують із мідно-нікелевих сульфідних руд за схемою: руду випалюють із отриманням NiO , відновлюють у електропечах і потім піддають електролітичному рафінуванню. Для отримання високочистого нікелю проводять розкладання $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

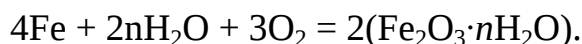
Виділеним із сполук дисперсним порошкам дрібнозернистих заліза, кобальту та нікелю притаманні пірофорні властивості.

Компактні речовини залізо, кобальт і нікель – сріблясто-білі метали. Со і Ні стійкі на повітрі метали, Fe – окиснюється. Метали родини заліза близькі за значеннями густини, $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{пл}}$. Вони пластичні, ковкі, а також феромагнітні.

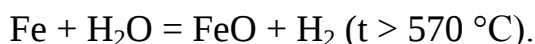
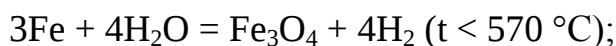
Атоми елементів родини Феруму мають на зовнішньому енергетичному рівні по два електрони, а на передостанньому по чотирнадцять (Fe), п'ятнадцять (Co), шістнадцять (Ni), наприклад, ${}_{26}\text{Fe } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

Утворення хімічних зв'язків цих елементів здійснюється 3d- і 4s-елекtrонами з виявленням у сполуках різних ступенів окиснення. Найстійкішими є солі Феруму зі ступенем окиснення його +3. Для сполук Со і Ні характерний ступінь окиснення +2.

Залізо, кобальт і нікель – метали середньої активності. У компактному стані (хімічно чисті) вони досить стійкі на повітрі. Звичайне залізо містить домішки і тому під дією атмосферних вологи та кисню ржавіє:

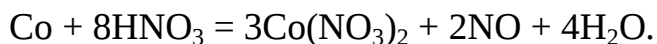


Залізо є найактивнішим серед металів родини Феруму, реагує з водяною парою при нагріванні:



Метали родини Феруму при взаємодії з розведеними кислотами-неокисниками виявляють ступінь окиснення +2.

Концентровані HNO_3 і H_2SO_4 пасивують Fe, Со і Ні, утворюючи на поверхні оксидну плівку. Кислоти середньої концентрації розчиняють метали з утворенням сполук Fe(III), Со(II) і Ні(II), наприклад:



Залізо, кобальт і нікель не взаємодіють з лугами. За звичайних умов вони не реагують з галогенами, сіркою, киснем тощо. При нагріванні хімічна активність їх збільшується (у подрібненому стані).

Для елементів родини Феруму відомі сполуки із галогенами – галогеніди, із сіркою – чорні сульфіді, які у воді майже нерозчинні, із азотом – нітриди (тверді розчини).

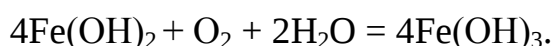
Залізо, кобальт і нікель утворюють з вуглецем карбіди E_2C . Сплави заліза з вуглецем (0,3 – 1,9 %) називають *сталлями*, (1,9 – 4,0 % С) – *чавунами*, (< 0,3 % С) – *м'якою сталлю*. Фізико – хімічні властивості сплавів заліза з вуглецем залежать від легуючих добавок (Cr, Ni, Mn, Со, Ti, W та інш.). Відомі сполуки

металів родини Феруму з карбон (II) оксидом – **карбоніли**, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, в яких метали мають нульовий ступень окиснення. При нагріванні карбоніли легко розпадаються на метал і CO. Їх використовують для отримання металів високої чистоти.

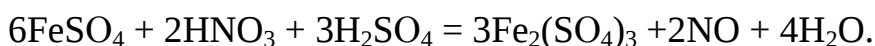
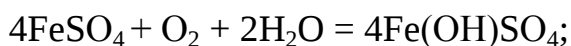
Існують киснево-вмісні сполуки металів родини Феруму.

Оксиди – чорний FeO, сіро-зелений CoO та зелений NiO. Всі вони отримуються розкладанням оксалатів металів. FeO також утворюється при нагріванні Fe_2O_3 (в атмосфері H_2 або CO); оксиди CoO та NiO – при розкладанні карбонатів в інертній атмосфері.

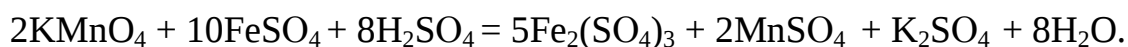
Гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_2$ утворюються при дії лугів на розчини солей. Це осадки різного кольору. У воді вони майже нерозчинні, взаємодіють з кислотами. Гідроксиди Co і Ni на повітрі майже не змінюються, а $\text{Fe}(\text{OH})_2$ швидко перетворюється з блідо-зеленого осаду у буро-червоний $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Солі Феруму (II) легко окиснюються до сполук Феруму (III) киснем повітря та різними окисниками як у розчині, так і в кристалічному стані. Окиснення протікає у нейтральному, лужному та кислому середовищах, наприклад:



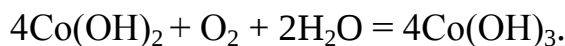
Здатність солей феруму (II) легко окиснюватися дозволяє застосовувати їх в аналітичній хімії як відновників, наприклад:



У ряду Fe – Co – Ni зменшується здатність металів до створення сполук зі ступенем окиснення +3. Тому солі нікелю (II) стійкі до дії різних окисників. Солі металів родини Феруму можуть утворювати координаційні сполуки – катіонні, аніонні і т.п.

Ферум (III) оксид Fe_2O_3 буро-червоного кольору, утворюється при нагріванні ферум (III) гідроксиду, нерозчинний у воді, взаємодіє з кислотами та лугами (амфотерний оксид). Використовують як мінеральну фарбу (сурик, мумія).

Гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_3$ отримують для всіх елементів родини Феруму окисненням $\text{E}(\text{OH})_2$. Кобальт (II) гідроксид повільно окиснюється киснем повітря до $\text{Co}(\text{OH})_3$:

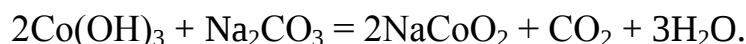
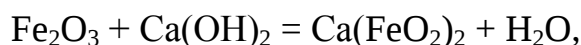


Чорний гідроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ одержують при взаємодії $\text{Ni}(\text{OH})_2$ із сильними окисниками в лужному середовищі:

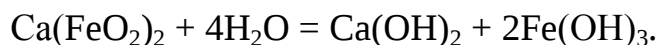
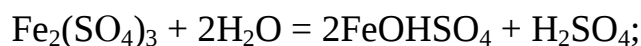


При дії лугів на розчини солей феруму (III) утворюється бурий осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_3$ у воді нерозчинні, взаємодіють з кислотами, лугами.

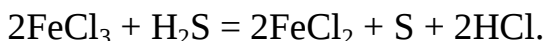
Амфотерні сполуки Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ при сплавленні з лугами або карбонатами лужних металів утворюють **ферати (III)** й **кобальтати (III)**:



Усі солі Феруму (III) у водному розчині гідролізуються, утворюючи основні солі або ферум (III) гідроксид, наприклад:

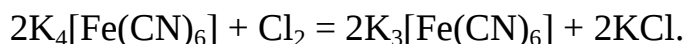


За наявності відновників солі феруму (III) виявляють властивості окисників, відновлюючись до солей феруму (II), наприклад:

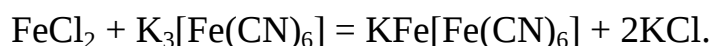


Ферум (III), кобальт (III) і нікель (III) утворюють координаційні сполуки, серед яких найбільше похідних кобальту і мало нікелю. Fe утворює катіонні та аніонні комплекси, Co – катіонні, аніонні та електронеутральні, Ni – лише аніонні.

Усі метали родини Феруму утворюють координаційні **флуориди**, а ферум і **хлориди**. Також відомі **амоніакати**, **тіоціанати**, **ціаніди**. Серед ціанидів феруму практичне значення має калій гесаціаноферат (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (червона кров'яна сіль), який утворюється за реакцією:

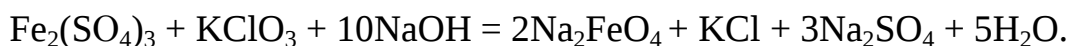
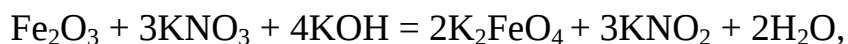


Червона кров'яна сіль за присутності іонів Fe^{+2} утворює нерозчинну у воді темно-синю сіль $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (**турнбулева синь**):



В аналітичній хімії ця реакція використовується для якісного виявлення іонів Fe^{+2} у розчині.

Оксид FeO_3 та його **гідрат H_2FeO_4** не отримано, але солі **ферати** утворюються при сплавленні похідних ферум (II) і ферум (III) з окисниками в сильнолужному середовищі, наприклад:



Ферати – кристалічні речовини червоного кольору, при нагріванні більшість їх розкладається у розчині:



Усі ферати – сильні окисники, в кислих розчинах вони відновлюються до солей феруму (III):



Застосування

Залізо – головний метал чорної металургії. Найбільш залізо використовують у вигляді вуглецевих і легованих сплавів і сталей. На основі заліза отримують корозієстійкі, неіржавіючі, жаростійкі, електротехнічні та конструкційні сплави.

Переважаюча кількість отриманого кобальту витрачається для спеціальних сплавів і сталей. Це жаростійкі, жароміцні та стійкі до агресивних середовищ матеріали. Радіоактивний нуклід $^{60}_{27}\text{Co}$ застосовують у медицині для боротьби із злоякісними пухлинами («кобальтова гармата»).

Нікель використовують для сплавів із Fe, Cr, Cu, Zn та іншими металами, для нікелювання (захисне покриття на сталі). Також нікель витрачається на виготовлення лужних акумуляторів.

Феромагнітні ферити використовують у радіолокації, електроакустиці, у комп'ютерах, в електротехніці (для виробництва магнітних плівок). Із феритів виготовляють постійні магніти та елементи пам'яті для ЕОМ.

17.8.4. Родина платинових металів

До платинових металів належать рутеній (Ru), родій (Rh), паладій (Pd), осмій (Os), іридій (Ir), платина (Pt). У земній корі вони мало поширені й розсіяні, їх масова частка становить, % : $5 \cdot 10^{-7}$ (Ru); 10^{-7} (Rh); $1,3 \cdot 10^{-6}$ (Pd); $5 \cdot 10^{-6}$ (Os); 10^{-7} (Ir); 10^{-6} (Pt).

У природі платинові метали зустрічаються у вільному (самородному) стані та у вигляді сполук (з As, S, Sb). Сульфідні платиновмісні поліметалічні мідно-нікелеві руди є головним джерелом сполук платинових металів.

Складна комплексна переробка руд родовищ та відходів мідно-нікелевого сульфідного виробництва дозволяє виділити і розділити платинові метали.

Платинові метали у компактному стані – сріблясто-білі, блискучі, за зовнішнім виглядом нагадують срібло, але відрізняються від нього відтінками.

Ці метали у високодисперсному стані є чорними порошками («чернь»), які отримують електролітичним відновленням їх сполук.

За густиною платинові метали поділяють на легкі (рутений, родій, паладій) та важкі (осмій, іридій, платина). Вони характеризуються високими температурами плавлення і значною електропровідністю. Майже всі платинові метали пластичні, добре витягуються і куються.

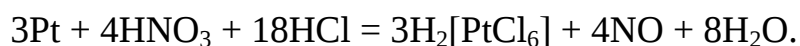
Атоми платинових металів на останньому й передостанньому енергетичних рівнях містять різну кількість електронів. Валентними електронами є: для рутенію – $4d^7 5s^2$, родію – $4d^8 5s^1$, паладію – $4d^{10} 5s^0$, осмію – $5d^6 6s^2$, іридію – $5d^7 6s^2$, платини – $5d^9 6s^1$.

При утворенні хімічних сполук платинові метали можуть виявляти змінні ступені окиснення, але найстабільнішими для деяких елементів є такі: +2 (Паладій, Платина); +3 (Родій, Іридій); +4 (Платина, Іридій); +6 (Рутений, Осмій); +8 (Осмій, Рутений).

Платинові метали утворюють велику кількість комплексних сполук, в яких координаційні числа складають 4 і 6.

Платинові метали малоактивні. В ряду стандартних електродних потенціалів вони розміщені після Гідрогену. Всі ці метали в компактному стані, крім Pd, Pt і Os стійкі до кислот-окисників. Паладій легко розчиняється в концентрованих нітратній і гарячій сульфатній кислотах з утворенням солей $Pd(NO_3)_2$ і $PdSO_4$.

Гексахлоридоплатинатна кислота $H_2[PtCl_6]$ утворюється при розчиненні платини у «царській водці»:



Паладій та осмій також розчиняються у «царській водці», до того ж осмій окиснюється концентрованою HNO_3 до OsO_4 .

Під час сплавлення з лугами рутений та осмій можна перевести в розчинні сполуки, а родій та іридій – при хлоруванні у присутності NaCl:



При цьому утворюються похідні рутенію та осмію зі ступенем окиснення +6, а родію та іридію +4. Компактні платинові метали за звичайних умов стійкі на повітрі, не взаємодіють з типовими неметалами. Лише у вигляді порошків при підвищеній температурі вони виявляють вищу реакційну здатність.

З галогенами, зокрема з флуором, платинові метали утворюють **галогеніди**: PdF_2 , PtF_2 , RhF_3 , IrF_3 , RuF_6 , OsF_8 ; дещо слабше взаємодіють з іншими галогенами – $PtCl_2$, $RhCl_3$, RhB_3 , $RuCl_3$, $OsCl_4$ тощо.

З сіркою платинові метали утворюють сульфіді: ES (Pd, Pt), E_2S_3 (Rh, Ir), ES_2 (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), ES_4 (Os). Вони мало розчинні у воді та кислотах. Платинові метали взаємодіють з P, As, Sb, Si, B, Se, Te; із азотом не взаємодіють, а вуглець розчиняється в них без утворення стійких сполук.

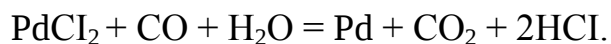
Деякі платинові метали вбирають кисень та водень. З киснем найлегше взаємодіє осмій, порошок якого на повітрі поступово окиснюється до OsO_4 .

Рутеній з киснем утворює оксид RuO_2 ($t = 500\text{ }^\circ\text{C}$), інші платинові метали утворюють ($t = 600 - 700\text{ }^\circ\text{C}$) в струмені кисню такі оксиди: PdO , Ru_2O_3 , IrO_2 , PtO_2 . Вони володіють амфотерними властивостями або (з вищими ступенями окиснення) – кислотними. Безпосередньо з водою оксиди платинових металів не взаємодіють. При дії лугів на солі металів можна отримати відповідні оксидам гідроксиди.

Для паладію і платини характерні сполуки зі ступенем окиснення +2. Так, чорні **оксиди** EO та відповідні їм **гідроксиди** – $\text{Pd}(\text{OH})_2$ і $\text{Pt}(\text{OH})_2$ – виявляють амфотерні властивості переважно основних у $\text{Pd}(\text{OH})_2$ і кислотних у $\text{Pt}(\text{OH})_2$. Платина (II) гідроксид легко окиснюється киснем повітря до платини (IV) гідроксиду. Паладій утворює середні (нормальні) прості солі – $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (жовті або з коричневим відтінком), а також катіонні, аніонні та електронейтральні координаційні сполуки – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Платина більш схильна до утворювання аніонних координаційних сполук: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ тощо.

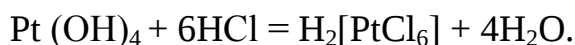
Солі паладію за звичайних умов досить легко відновлюються до металу різними відновниками, наприклад:



В аналітичній практиці ця реакція використовується для виявлення карбон (II) оксиду у газових сумішах.

Для родію та іридію характерними є сполуки зі ступенем окиснення +3. **Оксиди** E_2O_3 (чорні) та відповідні їм **гідроксиди** – $\text{Rh}(\text{OH})_3$ (жовтий) і $\text{Ir}(\text{OH})_3$ (зелений) у воді майже нерозчинні. Вони виявляють амфотерні властивості з перевагою основної функції, розчиняються у кислотах та концентрованих лугах. $\text{Ir}(\text{OH})_3$ легко окиснюється до $\text{Ir}(\text{OH})_4$. Відомі прості солі родію та іридію (галогеніди, сульфати, нітрати) а також катіонні, аніонні та електронейтральні координаційні сполуки. Найважливішою для практики є сіль $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$, яка є вихідним продуктом для отримання різних похідних іридію (III).

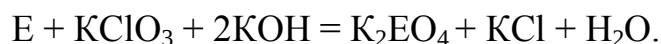
Майже для всіх платинових металів існують сполуки із ступенем окиснення +4. **Оксиди** EO_2 та **гідроксиди** $\text{E}(\text{OH})_4$ виявляють амфотерні властивості з перевагою кислотної функції. Платина утворює найбільш стійкі сполуки зі ступенем окиснення +4. При розчиненні платини (IV) гідроксиду у кислотах та лугах утворюються аніонні координаційні сполуки:



Кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ є важливою для практики сполукою платини (IV), її отримують при розчиненні платини у хлоридній кислоті, насиченої хлором:



Ця кислота досить сильна, розчинна у воді, спирті, етері. З неї утворюється кристалогідрат $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (коричнювато-червоний), який використовується в аналітичній практиці для виявлення іонів NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ завдяки утворення жовтих осадів хлорплатинатів з цими іонами. Рутеній та осмій утворюють сполуки зі ступенем окиснення +6. **Оксиди** EO_3 та **гідрати** H_2EO_4 у вільному стані не отримані, але їх солі – **рутенати** та **осмати** – утворюються при сплавленні металів з лугами у присутності сильних окисників, наприклад:

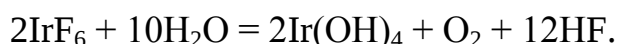


Рутенат та осмат калію добре розчинні у воді; з розчину їх отримують у вигляді кристалогідратів з фіалковим забарвленням $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та чорним K_2RuO_4 . Сполуки рутенію (VI) та осмію (VI) нестійкі за звичайних умов: рутенати легко відновлюються до RuO_2 , а осмати окиснюються до OsO_4 , наприклад:

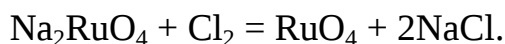


Отримані деякі прості солі рутенію (VI) та осмію (VI): RuF_6 , RuOF_4 , OsF_6 , OsOF_4 тощо, та аніонні координаційні сполуки.

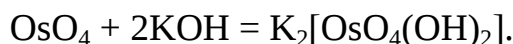
При взаємодії металічних Ir, Rh, і Pt з F_2 утворюються легкоплавкі кристалічні сполуки EF_6 . Всі вони нестійкі, легко відновлюються до сполук Ir(IV), Rh(III) і Pt(IV), наприклад:



Рутеній та осмій утворюють сполуки зі ступенем окиснення +8. **Оксиди** RuO_4 та OsO_4 – це кристалічні легкоплавкі речовини (жовтого і білого кольорів). Рутеній (VIII) оксид отримують при окисненні сполук рутенію (VI), наприклад:



RuO_4 – нестійка речовина, OsO_4 – найстійкіший оксид Осмію. При взаємодії кислотного осмію (VIII) оксиду з лугами утворюються **перосмати**, або осмати (VIII):



Рутеній (VIII) оксид при взаємодії з лугом, відновлюється до сполук рутенію (VI):



В органічній хімії осмій (VIII) оксид використовують як сильний окисник та каталізатор.

Загальною особливістю платинових металів є їх здатність відновлюватися із сполук до металів.

Застосування

Платинові метали мають практичне застосування. Завдяки блиску та стійкості до дії хімічних реагентів вони використовуються для нанесення захисного й декоративного покриття на поверхню інших металів, наприклад, родій наносять на срібні ювелірні вироби, паладій на годинникові корпуси. Високотемпературні термопари, електроди, лабораторний посуд, тиглі, корозієстійку апаратуру, медичні інструменти виготовляють із платини та її сплавів з іридієм, родієм, рутенієм, паладієм. Сплав осмію з рутенієм та іридієм використовують для отримання надтвердих некорродуючих сплавів, з яких виготовляють точні вимірювальні прилади. Платинові метали у високодисперсному стані («чернь») використовують у якості каталізаторів.

Питання для самоперевірки

1. Як пояснити подібність хімічних властивостей двовалентних металів родини заліза?
2. Який метал руйнується першим при корозії, що відбувається на пошкодженій поверхні заліза, покритого цинком, оловом та нікелем у кислому середовищі? Який механізм корозії в усіх трьох випадках?
3. Як пояснити різні значення характерних координаційних чисел для Fe(6), Co(6) та Ni(4)?
4. Чи залишається стійкою суспензія Fe(OH)₃ у сильно лужному розчині під час додавання у нього струменя хлору?
5. Який метал – нікель або залізо – буде руйнуватися при корозії, що протікає на ушкодженій поверхні нікельованого сталюого предмета у нейтральному середовищі?
6. Який з гідроксидів металів сімейства Феруму є найсильнішим окисником?

Контрольні завдання

- 17.8.1. Напишіть рівняння реакцій, що протікають при розчиненні заліза:
 - а) у хлоридній кислоті;
 - б) у розбавленій сульфатній кислоті;
 - в) у розбавленій нітратній кислоті.
- 17.8.2. Як взаємодіє кобальт з кислотами:
 - а) розбавленою хлоридною кислотою;
 - б) розбавленою сульфатною кислотою;
 - в) концентрованою нітратною кислотою?
- 17.8.3. Напишіть графічні формули карбонілів Fe(CO)₅ та Fe₂(CO)₉
- 17.8.4. Допишіть рівняння реакцій: Fe(OH)₃ + KOH →; FeCl₃ + H₃PO₄ →;



17.8.5. Назвіть по два елементи восьмої групи, для яких характерні такі ступені окиснення: а) +2; б) +3; в) +4.

17.8.6. Напишіть рівняння реакцій розчинення паладію у нітратній кислоті.

Засвоєння матеріалу розділу студентами дозволить сформувати у них комплекс знань про властивості хімічних елементів та їх сполук. Дасть змогу мати уявлення про наявність елементів у надрах, залежність деяких властивостей атомів елементів від місця знаходження у таблиці Д.І.Менделєєва, про способи отримання і застосування елементів та їх сполук.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1

Деякі найважливіші сталі

Універсальна газова стала	$R = 8,31441 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
Атомна одиниця маси	$1 \text{ а.о.м.} = 1,6605661 \cdot 10^{-24} \text{ г}$
Число Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Боровський радіус	$a_0 = 5,29177 \cdot 10^{-11} \text{ м}$
Заряд електрона	$e = 1,602189 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Маса спокою електрона	$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ або $5,486 \cdot 10^{-4} \text{ а.о.м.}$
Маса спокою протона	$m_p = 1,672649 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ або $1,007276 \text{ а.о.м.}$
Маса спокою нейтрона	$m_n = 1,679454 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ або $1,008665 \text{ а.о.м.}$
Стала Планка	$h = 6,62176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}$
Стала Фарадея	$F = 96484,6 \text{ Кл/моль}$
Швидкість світла	$c = 2,9979246 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Стандартний тиск	$P_o = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$
Мольний об'єм ідеального газу за нормальних умов	$V_0 = 22,414 \text{ л/моль}$

ТЕРМОДИНАМІЧНІ КОНСТАНТИ деяких речовин

Таблиця містить дані про стандартні ентальпії ($\Delta_f H^\circ$) та вільні ЕНЕРГІЇ (ΔG°) УТВОРЕННЯ СПОЛУК з ЕЛЕМЕНТІВ за СТАНДАРТНИХ УМОВ у кДж/моль, а ТАКОЖ АБСОЛЮТНІ ЕНТРОПІЇ (S°) сполук у Дж/(К·моль).

Речовина	$\Delta_f H^\circ$ (298 K), кДж/моль	ΔG° (298 K), кДж/моль	S° (298 K), Дж/(К моль)
C(ГРАФІТ)	0	0	5,74
CO(Г)	– 110,5	– 137,2	197,5
CO ₂ (Г)	– 393,5	– 394,6	213,7
C ₂ H ₂ (Г)	226,0	116,8	200,82
CH ₃ OH(Р)			126,8
CH ₄ (Г)	– 74,8	– 50,8	186,3
C₂H₄ (Г)	52,3	68,1	219,4
C ₂ H ₅ OH(Р)	– 235,3	– 167,9	282,0
C ₂ H ₆ (Г)	– 84,7	– 32,9	229,5
C ₆ H ₆ (Р)	82,9	129,7	269,2
CCl ₄ (Р)	– 135,4		214,4
CS ₂ (Р)	88,7	64,4	151,0
CA(T)	0	0	41,6
CAC ₀ ₃ (КАЛЬЦИТ)	– 1206,8	– 1128,4	91,7
CASiO ₃ (Т)	1636,0	– 1550,8	81,9
CAO (Т)	-635,1	– 603,6	38,1
CI ₂ (Г)	0	0	223,0
HCl (Г)	– 91,8	– 94,5	186,8
CUO(Т)	– 162,1	– 129,4	42,6
CU ₂ O(Т)	– 173,2	– 150,5	92,9
FE(Г)	416,3	370,7	180,4
FE(Т)	0	0	27,2
FEО(Т)	– 264,8	– 244,5	60,8
FE ₂ O ₃ (Т)	– 822,2	– 740,8	87,4

Продовження додатка 2

Речовина	$\Delta_f H^\circ$ (298 K), кДж/моль	ΔG° (298 K), кДж/моль	S° (298 K), Дж/(К·моль)
$C_6H_{12}O_6(T)$	-1274,45	-910,56	212,3
$H_2SO_4(p)$	-814,2	-690,3	156,9
$KOH(T)$	-425,8	-380,2	79,3
$N_2(г)$	0	0	191,5
$NH_3(г)$	-46,2	-16,7	192,6
$NO(г)$	90,0	80,6	210,6
$NO_2(г)$	33,0	51,5	219,9
$NH_4NO_3(T)$	-365,4		151,0
$NH_4Cl(T)$	-314,2	-203,2	95,8
$H_2O(T)$	-291,85		39,3
$H_2O(p)$	-285,8	-237,4	70,1
$H_2O(г)$	-241,8	-228,8	188,7
$H_2O_2(p)$	-187,8	-120,4	109, 5
$F_2(г)$	0	0	202,7
$HF(г)$	-270,7	-272,8	173,7
$SO_2(г)$	-296,9	-300,41	248,1
$SO_3(г)$	-395,8	-370,0	256,7
$HN_3(p)$	264,0		140,6
$H_2S(г)$	-21,0	-33,8	205,7
$SiO_2(T)$	-908,9	-854,2	42,7
$ZnS(T)$	-205,4	-200,85	57,7
$Sn(K.БЛЛ)$	0	0	51,6
$Sn(K.СІР)$	-21,0	-0,13	44,2
$TiO_2(T)$	-943,9	-888,6	50,3
$MnO(T)$	-385,1	-363,3	61,5
$H_2(г)$	0	0	130,5

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Авдеєнко А.П. Хімія і неорганічна хімія [Текст]: довід. посіб. для студ. техн. вузів /А.П. Авдеєнко. – К.: ІСДО, 1993. – Ч. 1. – 236 с.
2. Ахметов Н.С. Неорганическая химия [Текст] / Н.С. Ахметов. – М.:Высш. шк., 1975. – 670 с.
3. Глінка М.Л. Загальна хімія [Текст] /М.Л. Глінка. – К.: Вища шк., 1976. – 624 с.
4. Гузей Л.С. Общая химия [Текст]: учебник /Л.С. Гузей, В.Н. Кузнецов. А.С. Кузнецов. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 333 с.
5. Григор'єва В.В. Загальна хімія [Текст]: підруч. для студ. нехіміч. спец. вищ. навч. закл./ В.В. Григор'єва, В.М. Самійленко, А.М. Сич, О.А. Голуб. – К.: Вища шк., 2009. – 471 с.
6. Хімія. Задачі, вправи, тести [Текст]: навч. посібник / Я.М. Кальчик, В.В. Кінжибало, Б.Я. Котур та ін. – 2-ге вид., перероб. і доп. – Львів: Світ, 2001. – 176 с.
7. Кириченко В.І. Загальна хімія [Текст]: навч. посібник /В.І. Кириченко. – К.: Вища шк., 2005. – 638 с.
8. Коровин Н.В. Общая химия [Текст]: учеб. для техн. направлений и спец. вузов /Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с.
9. Неділько С.А. Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи [Текст] /С.А. Неділько, П.П. Попель. – К.: Либідь, 2001. – 397 с.
10. Некрасов Б.В. Основы общей химии [Текст]: в 2 т. /Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – Т. 1 – 2.
11. Рейтер Л.Г. Теоретичні розділи загальної хімії [Текст]: підруч. для студ. вищ. навч. закл. /Л.Г. Рейтер, О.М. Степаненко, В.П. Басов. – К.:Каравела, 2006. – 303 с.
12. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія [Текст]: підруч. для студ. вищ. навч. закл./Н.В. Романова. – К.: Ірпінь, 2002. – 480 с.
13. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. Практикум [Текст]: навч. посібник /Н.В. Романова. – К.: Либідь, 2003. – 208 с.
14. Слободяник М.С. Загальна та неорганічна хімія [Текст]: практикум /М.С. Слободяник, Н.В. Улько, К.М. Бойко, В.М. Самойленко. – К.: Либідь, 2004. – 336 с.
15. Телегус В.С. Основы загальної хімії [Текст]: підручник /В.С. Телегус, О.І. Бодак, О.С. Заречнюк, В.В. Кінжибало. – Львів: Світ, 2000. – 424 с.
16. Угай Я.А. Неорганическая химия [Текст]: учеб. для хим. спец. вузов /Я.А. Угай. – М.: Высш. шк., 1989. – 463 с.
17. Угай Я.А. Общая химия [Текст] /Я.А. Угай. – М.: Высш. шк., 1984. – 440 с.
18. Цветкова Л.Б. Загальна хімія: теорія і задачі [Текст]: навч. посіб. / Л.Б. Цветкова. – Львів: Магнолія, 2006, 2007. – Ч. 1. – 397 с.

