

Волинський національний університет імені Лесі Українки
Факультет хімії, екології та фармації
Кафедра органічної хімії та фармації

ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

ЧАСТИНА I

*для студентів спеціальності
014 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини)*

Луцьк – 2023

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(Протокол № 5 від 18 січня 2023 р.)

Рецензенти:

Піскач Л. В. – кандидат хімічних наук, професор кафедри хімії та технологій
Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Шемет В. Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри матеріалознавства
Луцького національного технічного університету.

Хімія. Конспект лекцій. Частина I: для студентів спеціальності 014 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини)/ *Укладач:* Е. М. Кадикало. Луцьк: П “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОІУ, 2023. 112 с.

Конспект лекцій містить теоретичний матеріал згідно вимогам освітньо-професійної програми «Середня освіта. Біологія, природознавство та здоров'я людини» і призначений для вивчення навчальної дисципліни «Хімія». Структура навчально-методичного видання базується на програмі даної навчальної дисципліни.

Конспект лекцій включає в себе зміст лекційних занять окремих тем навчальної дисципліни, той необхідний мінімум теоретичного матеріалу, який потрібний для вивчення хімії. Теми ілюстровані схемами, таблицями, які дозволяють глибше зрозуміти і засвоїти матеріал.

Рекомендовано студентам спеціальності 014 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини).

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ. СТЕХІОМЕТРИЧНІ РОЗРАХУНКИ. БУДОВА АТОМІВ ТА ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН	6
Тема 1. Атомно-молекулярне вчення. Основні поняття та закони хімії.....	6
1.1. Атомно-молекулярна теорія.....	6
1.2. Основні поняття хімії.....	6
1.3. Основні закони хімії.....	8
Тема 2. Будова атомів та періодичний закон	14
2.1. Періодичний закон і періодична система хімічних елементів Д. І. Менделєєва.....	14
2.2. Ядерна модель будови атома.....	16
2.3. Сучасна модель стану електрона в атомі.....	17
2.4. Електронні формули атомів	20
2.5. Періодичний закон і періодична система елементів у світлі вчення про будову атома	22
РОЗДІЛ 2. КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ. ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	25
Тема 3. Основні класи неорганічних сполук. Комплексні сполуки	25
3.1. Прості та складні речовини. Класифікація	25
3.2. Оксиди. Солетворні та несолетворні оксиди.....	26
3.3. Основні, кислотні, амфотерні оксиди, їх властивості	26
3.4. Основи. Гідроксиди елементів	30
3.5. Амфотерні гідроксиди.....	32
3.6. Кислоти, їх класифікація й властивості	33
3.7. Комплексні сполуки	35
Тема 4. Закономірності перебігу хімічних реакцій.....	41
4.1. Хімічна кінетика і хімічна рівновага.....	41
4.2. Гомогенні та гетерогенні системи	41
4.3. Швидкість хімічних реакцій і фактори, що впливають на неї. Закон діючих мас.....	41
4.4. Молекулярність та порядок реакцій	44
4.5. Правило Вант-Гоффа.....	44
4.6. Енергія активації.....	45
4.7. Ланцюгові реакції. Поняття про каталіз	46
4.8. Хімічна рівновага	48
4.9. Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє	50
4.10. Поняття хімічної термодинаміки	51
4.11. Теплові ефекти хімічних реакцій. Внутрішня енергія та ентальпія системи.....	52
4.12. Термохімічні рівняння. Закони термохімії. Способи	

розрахунку теплових ефектів. Закон Гесса.....	54
4.13. Напрямленисть процесів. Ентропія	57
4.14. Ізобарно-ізотермічний потенціал. Вільна енергія Гіббса.....	58
Тема 5. Дисперсні системи	61
5.1. Поняття про дисперсні системи. Класифікація їх за ступенем дисперсності.....	61
5.2. Розчини. Класифікація	65
5.3. Процес розчинення. Сольватація. Теплота розчинення	67
5.4. Розчинення як оборотний процес. Розчинність	68
5.5. Вплив температури та тиску на розчинність речовин у рідинах.....	69
5.6. Температури кипіння і кристалізації розчинів	70
5.7. Зниження температури кристалізації (замерзання) розчинів	71
5.8. Визначення молекулярної маси розчиненої речовини	72
5.9. Зміна ентропії та ізобарного потенціалу при розчиненні	72
5.10. Фізичні властивості розчинів і теорія Арреніуса.....	73
Тема 6. Електрохімічні процеси.....	73
6.1. Властивості розчинів електролітів	73
6.2. Теорія електролітичної дисоціації	74
6.3. Дисоціація кислот, основ, солей	77
6.4. Ступінь та константа дисоціації	79
6.5. Іонні рівняння реакцій	81
6.6. Рівновага у розчинах слабких електролітів	81
6.7. Дисоціація води. Іонний добуток води	83
6.8. Добуток розчинності	84
6.9. Гідроліз солей	85
6.10. Ступінь та константа гідролізу	88
РОЗДІЛ 3. ВЛАСТИВОСТІ НЕМЕТАЛІВ І МЕТАЛІВ	89
Тема 7. Огляд властивостей неметалів.....	89
7.1. Загальні характеристики неметалів	89
7.2. Гідроген	90
7.3. Оксиген.....	93
7.4. Вода.....	95
7.5. Галогени	96
7.6. Сульфур	98
Тема 8. Огляд властивостей металів.....	100
8.1. Метали головних підгруп	100
8.1.1. Лужні метали.....	100
8.1.2. Магній та лужноземельні метали	102
8.1.3. Алюміній	104
8.2. Метали побічних підгруп	106
8.2.1. Хром та його сполуки	106
8.2.2. Манган та його сполуки	108
8.2.3. Ферум та його сполуки	109
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	112

ВСТУП

Навчально-методичне видання призначене для студентів спеціальності 014 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини). У ньому розглянуті основні поняття і закони хімії, описано закономірності перебігу хімічних реакцій, розглянуто дисперсні системи, електрохімічні процеси, будову атомів, молекул і кристалів. Подано класифікацію та номенклатуру неорганічних сполук.

Структура цього навчального посібника спрямована на знання основних класів неорганічних сполук; класифікацію та їх назв згідно з вимогами міжнародної номенклатури; розуміння основних хімічних понять, фізичних та хімічних властивостей елементів та сполук відповідно до законів хімії, періодичної системи елементів, рівняння хімічних реакцій.

Нагальна потреба у такому посібнику викликана обмеженістю у часі, який передбачається навчальним планом на вивчення хімії, а також відсутністю підручника, у якому б стисло був поданий матеріал з хімії, необхідний для подальшого навчання майбутнього вчителя-біолога.

У розділі 1 розглядається атомно-молекулярне вчення, основні поняття та закони хімії, стехіометричні розрахунки, а також будова атомів та періодичний закон.

Розділ 2 присвячений загальним закономірностям перебігу хімічних процесів – термодинаміці, кінетиці та каталізу. Обговорюється можливість та межі застосування класичної термодинаміки до відкритих систем (живих організмів). Розглянуто класифікацію неорганічних сполук, комплексні сполуки. Також у цьому розділі подані фізико-хімічні основи найважливіших дисперсних систем: істинних розчинів, колоїдних і розчинів біополімерів, а також основи електрохімічних процесів, як ступінь та константа дисоціації, іонний добуток води й добуток розчинності, ступінь та константа гідролізу.

У розділі 3 наведено огляд властивостей неметалів і металів, враховуючи їх закономірності та особливості залежно від розміщення у групах та періодах періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва.

Конспект лекцій відповідає робочій програмі дисципліни «Хімія», яка вивчається здобувачами вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальності 014 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини).

Конспект лекцій має на меті зорієнтувати в процесі підготовки важливих тем курсу «Хімія», сприяти використанню матеріалу в усіх областях застосування, а також сприяти організації самостійної роботи студентів по засвоєнню теоретичного матеріалу навчальної дисципліни.

Тематичний конспект допомагає краще інших аналізувати задану тему, розкривати поставлені питання і вивчати їх з різних сторін.

РОЗДІЛ 1

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ. СТЕХІОМЕТРИЧНІ РОЗРАХУНКИ. БУДОВА АТОМІВ, МОЛЕКУЛ ТА ТВЕРДИХ ТІЛ

Тема 1. Атомно-молекулярне вчення. Основні поняття та закони хімії

1.1. Атомно-молекулярна теорія

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

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

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

1.2. Основні поняття хімії

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

У наш час відомо 110 хімічних елементів, у літературі наведено відомості про одержання ще трьох нових елементів.

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

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

Проста речовина – форма існування елемента у вільному стані. Вона складається із атомів одного елемента. Елемент може існувати у вигляді декількох простих речовин.

Так, алмаз, графіт та карбін – прості речовини елемента вуглецю. Вони відрізняються хімічними та фізичними властивостями.

Здатність хімічного елемента існувати у вигляді декількох простих речовин називають *алотропією*, а окремі форми простих речовин – *алотропічними відозмінами*. Вони відрізняються числом атомів в молекулі, як молекулярний кисень O₂ та озон O₃, або будовою кристалічної решітки, взаємним розміщенням атомів, як алмаз та графіт.

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

Маси атомів надзвичайно малі.

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

Відотною атомною масою елемента називають величину, яка дорівнює відношенню середньої маси атома природного ізотонічного складу елемента до 1/12 маси атома Карбону ¹²C. Позначають її **Ar** (*relative* – відносний) та вимірюють у атомних одиницях маси, скорочено а.о.м. Відносну атомну масу елемента обчислюють як відношення його абсолютної маси до 1/12 абсолютної атомної маси ізотопу Карбону ¹²C:

$$A_{rH} = 1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг} : 1/12 \cdot 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг} = 1,0079.$$

Відносні атомні маси елементів наведені у періодичній системі елементів атомних мас усіх ізотопів елемента, взятих у відсотковому відношенні, які відповідають вмісту ізотопів у природі.

Відотною молекулярною масою речовини Mr називають величину, яка дорівнює відношенню середньої маси молекули ізотонічного складу речовини до 1/12 маси атома Карбону ¹²C. Відносну молекулярну масу речовини вимірюють в атомних одиницях маси (а.о.м.). Вона чисельно дорівнює сумі відносних атомних мас усіх атомів, що входять до її складу.

У хімії за одиницю кількості речовини приймають моль. *Моль – кількість речовини, яка містить стільки структурних одиниць (атомів, молекул, електронів тощо), скільки атомів містить 0,012 кг ізотопу Карбону ¹²C.*

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

$$M = m/n$$

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

1.3. Основні закони хімії

Закон збереження маси речовини

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

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

$$E = mc^2,$$

де E – енергія, m – маса, c – швидкість світла у вакуумі, яка чисельно дорівнює $2,997925 \cdot 10^8$ м/с. Якщо внаслідок реакції виділяється енергія, то маса продуктів реакції повинна стати меншою, ніж маса вихідних речовин, на величину, еквівалентну енергії, яка виділяється. За значенням теплового ефекту хімічної реакції обчислюють зменшення чи збільшення маси продуктів будь-якої реакції. Розрахунки показали, що внаслідок хімічної реакції маса речовин змінюється на досить малу величину близько $10^{-11} - 10^{-12}$ кг. У наш час навіть найдосконаліші терези не дають можливості виміряти таку зміну маси речовини. Тому закон збереження речовин є загальним і практично справедливим, але теоретично не досить точним. Однак якщо говорити про закон М.В. Ломоносова як про закон збереження маси та енергії речовин, то він абсолютно точний.

Закон сталості складу

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

Розвиток хімії показав, що існують сполуки як постійного (дальтоніди), так і змінного (бертоліди) складу. Склад бертолідів залежно від способу їх одержання змінюється і виражається за допомогою нецілочисельних стехіометричних

індексів. Так, склад титан(II) оксиду змінюється від $TiO_{0,7}$ до $TiO_{1,3}$. Бертолідами найчастіше є кристалічні неорганічні сполуки. Тому в наш час закон сталості складу речовини формулюють таким чином: якісний та кількісний склад сполуки, яка має молекулярну будову, не залежить від способу її одержання. Закон сталості складу не є загальним. Він справедливий лише для речовин, які мають молекулярну будову.

Закон кратних відношень

Закон кратних відношень, відкритий у 1803 році Дальтоном, формулюють так: *якщо два елементи утворюють між собою декілька хімічних сполук, то маси одного елемента, які припадають на певну масу іншого елемента, відносяться між собою як невеликі цілі числа.* Наприклад, у молекулах Карбон(II) оксиду та Карбон(IV) оксиду, тобто у молекулах CO та CO₂, на 12 г Карбону припадає відповідно 16 г і 32 г Оксигену, отже маси Оксигену у цих сполуках відносяться як 1:2. Аналогічно закону сталості складу, закон кратних відношень є справедливим лише для молекулярних сполук.

Закон еквівалентів

Еквівалентом елемента простої чи складної речовини називають таку його кількість, яка приєднує або заміщує у хімічних реакціях один моль атомів водню, або взаємодіє з одним еквівалентом будь-якої речовини. Позначають еквівалент E, одиниця виміру – моль.

Масу одного еквівалента елемента або речовини називають еквівалентною масою. її позначають E_m, одиниця виміру – г/моль або кг/моль.

«Еквівалентний» у перекладі означає «рівноцінний», тобто це така кількість елемента чи речовини, яка рівноцінна у хімічних реакціях одному молю атомів водню.

Згідно із визначенням, ***еквівалент простої речовини*** дорівнює такій частішій моля його атомів, яка взаємодіє з одним молем атомів Гідрогену.

Тому в реакції $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ еквівалент та еквівалентна маса Нітрогену відповідно дорівнюють:

$$E(N) = 1/3 \text{ моля}, \quad E_m(N) = 14/3 = 4,7 \text{ г/моль}.$$

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

$$E = 1/V, \quad E_m = M/V,$$

де V – валентність елемента за воднем, M – маса моля атомів елемента.

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

Наприклад:

$$\begin{aligned} E(C) &= 1/4 \text{ моля}, & E_m(C) &= 12/4 = 3 \text{ г/моль}; \\ E(Al) &= 1/3 \text{ моля}, & E_m(Al) &= 27/3 = 9 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

Для газоподібних речовин використовують поняття **еквівалентного об'єму**, який позначають E_v . Це об'єм, який займає один еквівалент газоподібної речовини за нормальних умов. Еквівалентний об'єм обчислюють, користуючись наслідком із закону Авогадро, згідно з яким один моль газоподібної речовини за нормальних умов займає об'єм 22,4 л. Оскільки, за винятком благородних газів, молекули простих газоподібних речовин двоатомні, то один моль молекул водню містить два моля атомів. Тому еквівалентний об'єм водню дорівнює:

$$E_v = 22,4/2 = 11,2 \text{ л/моль.}$$

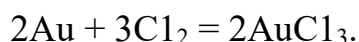
Відповідно еквівалентний об'єм кисню дорівнює $E_v = 22,4:4 = 5,6$ л/моль, оскільки $E_o = 1/2$ моля атомів, то один моль молекул кисню містить 4 моля еквівалентів.

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

$$m_1/m_2 = E_{m1}/E_{m2},$$

де m_1 та m_2 – маси реагуючих речовин; E_{m1} та E_{m2} – еквівалентні маси цих речовин.

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



Оскільки еквівалентна маса хлору дорівнює його атомній масі:

$$E_m(\text{Cl}) = M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ г/моль,}$$

а маси взаємодіючих золота та хлору відповідно дорівнюють:

$$m(\text{Au}) = 2 \text{ моль} \cdot 197 \text{ г/моль} = 394 \text{ г, } m(\text{Cl}) = 3 \text{ моль} \cdot 71 \text{ г/моль} = 213 \text{ г,}$$

тоді за законом еквівалентів:

$$m(\text{Au})/m(\text{Cl}) = E_m(\text{Au})/E_m(\text{Cl}), \text{ тобто } 394/213 = E_m(\text{Au})/35,5.$$

Користуючись наведеним співвідношенням, обчислюють еквівалентну масу золота:

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

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

$$m/E_m = V/E_v.$$

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

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

Відповідно $E_m(\text{Cl}) = 35,5$ г/моль; $E_m(\text{S}) = 32 : 2 = 16$ г/моль; $E_m(\text{N}) = 14 : 3 = 4,67$ г/моль.

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

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

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

$$E = 1/|c.o.| \quad E_m = M/|c.o.|$$

де $|c.o.|$ – абсолютне значення ступеня окиснення елемента у сполуці,

M – маса моля атомів елемента.

Користуючись наведеною формулою, обчислюють еквівалентну масу азоту в Нітроген(V) оксиді:

$$E_m(N) = M/|c.o.| = 14/5 = 2,8 \text{ г/моль.}$$

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

$$E(\text{оксиду}) = 1/|c.o.|$$

$$E_m(\text{оксиду}) = M/n |c.o.|,$$

де n – число атомів елемента, який утворює оксид.

Наприклад:

$$E(Cr_2O_3) = 1/2 \cdot 3 = 1/6 \text{ моль; } E_m(Cr_2O_3) = M(Cr_2O_3)/6 = 152/6 = 25,3 \text{ г/моль.}$$

$$E(\text{основи}) = 1/\text{кислотність основи.}$$

$$E_m(\text{основи}) = M(\text{основи})/\text{кислотність основи.}$$

Кислотність основи визначають числом гідроксигруп, здатних заміщуватися кислотним залишком.

Наприклад:

$$E_m(Al(OH)_3) = 1/3 \text{ моль; } E_m(Al(OH)_3) = M(Al(OH)_3)/3 = 78/3 = 29,3 \text{ г/моль.}$$

$$E(\text{кислоти}) = 1/\text{основність кислоти.}$$

$$E_m(\text{кислоти}) = M(\text{кислоти})/\text{основність кислоти.}$$

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

Наприклад:

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

$$E(H_2SO_4) = 1/2 \text{ моль; } E_m(H_2SO_4) = M(H_2SO_4)/2 = 98/2 = 49 \text{ г/моль;}$$

$$E(H_3PO_4) = 1/3 \text{ моль; } E_m(H_3PO_4) = M(H_3PO_4)/3 = 98/3 = 32,6 \text{ г/моль;}$$

$$E(\text{солі}) = 1/n |z|$$

$$E_m(\text{солі}) = M(\text{солі})/n |z|,$$

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

$$E(Ca_3(PO_4)_2) = 1/3 \cdot 2 = 1/6 \text{ моль,}$$

$$E_m(Ca_3(PO_4)_2) = M(Ca_3(PO_4)_2)/6 = 310/6 = 51,7 \text{ г/моль.}$$

При обчисленні еквівалента та еквівалентної маси кислих солей слід враховувати, що незаміщені на катіон атоми Гідрогену кислоти складають аніон. Наприклад, еквівалент та еквівалентна маса кальцій гідрофосфату CaHPO_4 дорівнює:

$$E(\text{CaHPO}_4) = \frac{1}{2} \text{ моль}; E_m(\text{CaHPO}_4) = M(\text{CaHPO}_4)/2 = 136/2 = 68 \text{ г/моль.}$$

При обчисленні еквівалента та еквівалентної маси основних солей враховують, що гідроксигрупи входять до складу катіона.

Наприклад, еквівалент та еквівалентна маса сульфату гідроксицинку $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$ дорівнює:

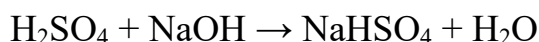
$$E((\text{ZnOH})_2\text{SO}_4) = 1/1 \cdot 2 = \frac{1}{2} \text{ моль.}$$

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

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

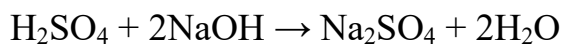
Еквівалент і еквівалентну масу простої та складної речовин також визначають характером їх перетворень. В умовах хімічної взаємодії еквівалент речовини визначають кількістю еквівалентів сполуки, яка взаємодіє з даною речовиною.

Наприклад, у реакції:



$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль}, E_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4)/1 = 98/1 = 98 \text{ г/моль.}$$

В іншому випадку:



$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{ моль}, E_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4)/2 = 98/2 = 49 \text{ г/моль,}$$

оскільки 1 моль кислоти взаємодіє з 2 молями еквівалентів однокислотного луку.

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

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

Еквівалентна маса складної речовини є величиною адитивною і дорівнює сумі еквівалентних мас елементів, що входять до її складу. Наприклад, еквівалентна маса оксиду алюмінію Al_2O_3 дорівнює:

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

Також вона дорівнює сумі еквівалентних мас алюмінію та кисню:

$$E_m(\text{Al}) = M(\text{Al})/3 = 27/3 = 9 \text{ г/моль}, E_m(\text{O}) = M(\text{O})/2 = 16/2 = 8 \text{ г/моль.}$$

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

У реакціях, які перебігають зі зміною ступеня окиснення елементів, обчислюють еквівалент та еквівалентну масу окисника та відновника.

Еквівалент окисника (відновника) – така його кількість, яка приєднує (віддає) 1 моль електронів. Еквівалентною масою окисника (відновника) називають масу одного еквівалента окисника (відновника). Еквівалент окисника або відновника відповідно дорівнює:

$$E(\text{окисника}) = 1/n \cdot \bar{e}$$

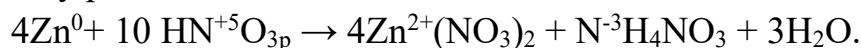
$$E(\text{відновника}) = 1/n \cdot \bar{e}$$

$$E_m(\text{окисника}) = M(\text{окисника})/n \cdot \bar{e}$$

$$E_m(\text{відновника}) = M(\text{відновника})/n \cdot \bar{e}$$

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

Наприклад, у реакції:



Zn є відновником, який внаслідок взаємодії віддає два електрони і окиснюється до катіона Zn^{2+} . Розведена азотна кислота є окисником, який відновлюється до амоніаку, що утворює в азотнокислом середовищі амоній нітрат. Тому еквіваленти цинку та азотної кислоти дорівнюють:

$$E(\text{Zn}) = 1/2 \text{ моль}, E(\text{HNO}_3) = 1/8 \text{ моль}.$$

$$E_m(\text{Zn}) = M(\text{Zn})/2 = 65,4/2 = 32,7 \text{ г/моль}.$$

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

Закон об'ємних відношень

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

Наприклад, у реакції $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ один об'єм водню та один об'єм хлору внаслідок взаємодії утворюють два об'єми хлороводню. Знаходять відношення об'ємів реагуючих газів

$$V(\text{H}_2) : V(\text{Cl}_2) : V(\text{HCl}) = 1:1:2.$$

Закон Авогадро та його наслідки

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

Перший наслідок із закону Авогадро формулюють так: *моль будь-якого газу при однакових умовах займає однаковий об'єм.* Для обчислення об'єму, який займає моль газоподібної речовини за н.у., експериментально визначають масу 1 л

газоподібної речовини при температурі 273 К і тиску 101,325 кПа. Обчислюють молярний об'єм газу за формулою:

$$V_m = M/m,$$

де V_m – об'єм, який займає 1 моль газоподібної речовини за н.у., M – молярна маса цієї речовини, m – маса 1 л газоподібної речовини за н.у.

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

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

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

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

$$D = m_1/m_2.$$

Очевидно, що відношення мас рівних об'ємів різних газів за н.у. дорівнює відношенню їх молярних мас, оскільки молярні маси різних газів займають об'єм 22,4 л/моль. Тобто $m_1 / m_2 = M_1 / M_2$, тоді

$$D = M_1 / M_2 \quad \text{та} \quad M_1 = D \cdot M_2.$$

Звичайно густину газу визначають за воднем або повітрям:

$$D_{\text{H}_2} = M / M_{\text{H}_2}, \quad D_{\text{H}_2} = M / 2,0158, \quad \text{тоді} \quad M = 2,0158 D_{\text{H}_2}.$$

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

$$M = 29 \cdot D_{\text{пов.}}$$

Відповідно, густина газу за повітрям дорівнює:

$$D_{\text{пов.}} = M/29.$$

Тема 2. Будова атомів та періодичний закон

2.1. Періодичний закон і періодична система хімічних елементів

Д. І. Менделєєва

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

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

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

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

- що значення атомних мас правильно визначені не для всіх елементів (він виправив атомні маси близько 15 елементів);
- що є ще невідкриті (невідомі) елементи, давши їм назви (екабор, екасиліцій, екаалюміній), тобто аналоги цих елементів; для яких він залишив пусті клітинки; його геніальне передбачення незабаром підтвердилося;

Д.І. Менделєєв передбачив наявність великих періодів.

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2. Ядерна модель будови атома

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

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

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

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

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

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

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

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

Склад атомних ядер

На даний час в ядрі відкрито велику кількість елементарних частинок. Найважливішими з них є протони (символ *p*) і нейтрони (символ *n*).

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

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

$$A = Z + N.$$

Наприклад, ізотоп Калію з масовим числом 40 записується так: ${}_{19}^{40}\text{K}$. Знайдемо число нейтронів в його ядрі:

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

Більшість хімічних елементів мають природні ізотопи. Так, Оксиген має ізотопи з масовими числами 16, 17, 18: ${}_{8}^{17}\text{O}$, ${}_{8}^{16}\text{O}$, ${}_{8}^{18}\text{O}$.

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

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

2.3. Сучасна модель стану електрона в атомі

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

Сучасна теорія електронної будови атома ґрунтується на важливому розділі фізики – *квантовій механіці*, яка описує властивості мікроскопічних об'єктів.

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

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

Електрон в атомі не має траєкторії руху. Квантова механіка розглядає ймовірність перебування електрона в просторі навколо ядра. Електрон, який швидко рухається, може перебувати в будь-якій точці простору, що оточує ядро, і різні положення його розглядаються як *електронна хмара з певною густиною негативного заряду*.

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

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

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

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

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

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

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

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

Значення l	0	1	2	3	4
Позначення орбіталі	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

S-Орбіталь ($l=0$) має сферичну симетрію, тобто форму кулі, *p*-орбіталь ($l=1$) має форму гантелі, *d*-орбіталь ($l=2$) – чотирьохпелюсткова розетка. Ще складніші форми, ніж *d*-орбіталі, мають *f*- і *g*-орбіталі. Форму та орієнтацію орбіталей показано на рис. 1.1.

Ці зображення не є фізичними картинами орбіталей. Вони являють собою графіки математичних функцій і дають інформацію про ймовірність розподілу

електронної густини. Схематично орбіталь (квантову комірку) позначають чотирикутником □.

Орбітальне квантове число визначає також кількість *енергетичних підрівнів*.

Покажемо це:

$n = 1; l = 0$ один підрівень $1s$;

$n = 2; l = 0, 1$ два підрівні $2s, 2p$;

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

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

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

Магнітне квантове число m_l визначає орієнтацію орбіталі в просторі. Воно може набувати цілочисельних значень від $-l$ до $+l$. Число можливих значень m_l для орбіталі дорівнює $2l + 1$.

Знайдемо число значень магнітного квантового числа m_l для орбіталей:

s -орбіталь: $l = 0, m_l = 0$; одна орієнтація щодо трьох осей координат (рис. 1.1, а);

s -орбіталь на підрівні одна □;

p -орбіталь: $l = 1, m_l = -1, 0, +1$; три орієнтації (рис. 1.1, б);

p -орбіталей на підрівні три □□□;

d -орбіталь: $l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2$; п'ять орієнтацій (рис. 1.1, в);

d -орбіталей на підрівні п'ять □□□□□.

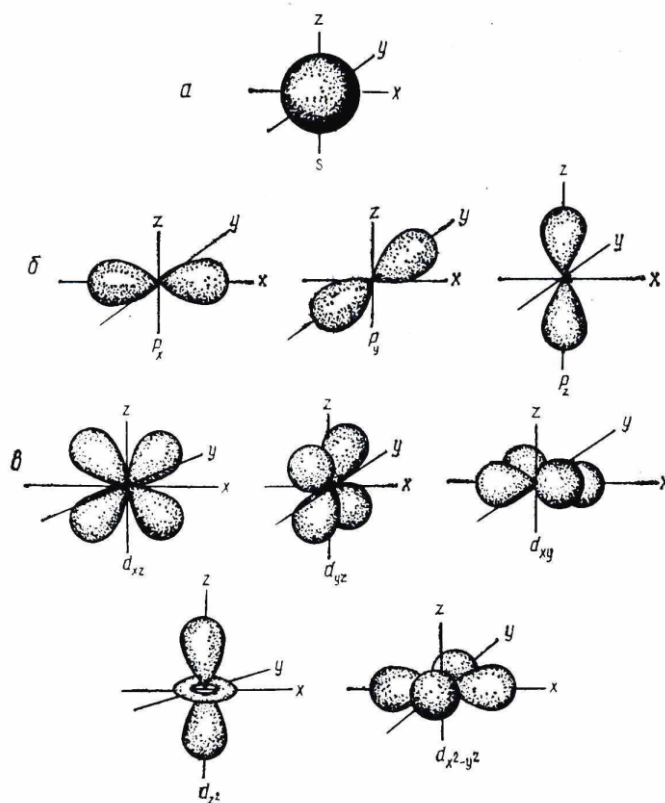


Рис. 1.1. Форма та орієнтація орбіталей:

а – s -орбіталей; б – p -орбіталей; в – d -орбіталей.

Отже, кожний енергетичний рівень містить певний набір енергетичних підрівнів, кожний енергетичний підрівень має певні орбіталі. Орбіталі можуть

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

2.4. Електронні формули атомів

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

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

на s -підрівні – 2;

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

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

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

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

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

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

1. Під час заповнення підрівня електрони займають різні орбіталі.
2. Спіни неспарених електронів, що перебувають на різних орбіталях, паралельні; наприклад, якщо на p -підрівні знаходяться три електрони, то вони мають розміститися на трьох різних орбіталях.

Користуючись цими правилами, запишемо електронні формули атомів хімічних елементів у відповідності з їх положенням у періодичній системі. У

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

У елементів другого періоду заповнюється другий енергетичний рівень, причому спочатку – орбіталь s -підрівня, а потім – три орбіталі p -підрівня:

${}_3\text{Li} - 1s^2 2s^1$; ${}_4\text{Be} - 1s^2 2s^2$; ${}_5\text{B} - 1s^2 2s^2 2p^1$; ${}_6\text{C} - 1s^2 2s^2 2p^2$; ${}_7\text{N} - 1s^2 2s^2 2p^3$; ${}_8\text{O} - 1s^2 2s^2 2p^4$; ${}_9\text{F} - 1s^2 2s^2 2p^5$; ${}_{10}\text{Ne} - 1s^2 2s^2 2p^6$.

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

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

Число валентних електронів дорівнює номеру групи. Запишемо для Натрію та інших елементів 3-го періоду їх скорочені електронні формули:

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

У атомів елементів 1–3 періодів, які ми розглянули, заповнюються s - або p -підрівні зовнішнього рівня. Відповідно вони належать до s - або p -елементів.

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

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

З елемента Скандію ($Z=21$) починається заповнення $3d$ -підрівня. П'ять орбіталей $3d$ -підрівня можуть бути заповнені 10 електронами, що має місце в атомів елементів від Скандію до Цинку ($Z=30$). Таких елементів 10 і вони утворюють *декаду*. У двох елементів 4 періоду Хрому і Купруму відбувається так зване *проскакування* електрона з $4s$ - на $3d$ -підрівень. Це зв'язано з тим, що для атома енергетично більш вигідно мати повністю або наполовину заповнений d -підрівень. Тоді на зовнішньому $4s$ -підрівні атомів цих елементів знаходиться не два, а один електрон, другий “проскочив” на d -підрівень. Запишемо електронні формули атомів деяких елементів цієї декади:

${}_{21}\text{Sc} - [\text{Ar}]4s^2 3d^1$; ${}_{24}\text{Cr} - [\text{Ar}]4s^1 3d^5$; ${}_{29}\text{Cu} - [\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$; ${}_{30}\text{Zn} - [\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$.

У елементів декад валентними є електрони зовнішніх і передостанніх підрівнів (наприклад, $4s$ і $3d$ в елементів 4-го періоду).

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

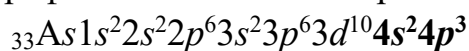
Ми вже говорили, що залежно від того, який підрівень заповнюється останнім, розрізняють s -, p -, d -, та f -елементи.

До s -елементів належать перші два елементи кожного періоду (IA і IIA підгрупи); останні шість елементів кожного періоду (крім 1-го і 7-го) – це p -елементи (IIIА-VIIIА підгрупи). У вільному стані s -елементи є металами, крім Гідрогену і Гелію. Серед p -елементів є неметали і метали. Окрему групу p -елементів утворюють інертні гази, (VIIIА підгрупа).

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

У f -елементів заповнюється електронами f -підрівень. Це – лантаноїди ($Z=58\dots71$) та актиноїди ($Z=90\dots103$).

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



Як видно з формули, зовнішнім є четвертий рівень ($n=4$). На ньому перебуває 5 електронів: $4s^24p^3$ (сума верхніх індексів $2+3=5$). Цей елемент міститься в четвертому періоді, головній підгрупі п'ятої групи (VA), це p -елемент.

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

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

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

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

Структуру періодичної системи можна також пояснити електронною будовою атомів.

У періодичній таблиці сім періодів – саме стільки енергетичних рівнів заповнюється в атомів відомих хімічних елементів. Перший період складається з атомів, у яких електрони заповнюють перший рівень, у другому періоді – другий, і т.д. Кожний новий період починається тоді, коли починає заповнюватися новий енергетичний рівень. Число елементів у кожному періоді визначається максимально можливим числом електронів на енергетичних підрівнях, які заповнюються електронами в цьому періоді. Наприклад, в елементів IV періоду заповнюються підрівні $4s3d4p$, максимальне число електронів на них: $2+10+6=18$; у цьому періоді 18 елементів.

Як уже відзначалося, зовнішні електронні оболонки подібні в атомів багатьох елементів (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr); (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra); (F, Cl, Br, I, At); (He, Ne, Ar, Kr, Xe) тощо. Вони утворюють групи елементів з подібними властивостями (аналоги) і знаходяться в певній головній підгрупі періодичної таблиці: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra в ІІА групі, F, Cl, Br, I, At – VIIA і т.д. В елементів головних підгруп заповнюються s - або p -підрівні зовнішнього рівня. Максимальне число електронів на цих підрівнях дорівнює 8 ($2+6$), тому існує 8 головних підгруп у періодичній системі.

У елементів побічних підгруп (їх ще називають перехідними елементами) заповнюються d - або f -підрівні. Оскільки кожен d -підрівень може містити 10 електронів, число d -елементів в кожному періоді дорівнює 10 (декада).

Деякі з цих елементів об'єднані в *триади* (Fe, Co, Ni), (Ru, Rh, Pd), (Os, Ir, Pt), тому число побічних підгруп в скороченій формі таблиці теж дорівнює 8.

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

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

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

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

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

У групі згори вниз зростає число заповнених енергетичних рівнів, тому зростає і радіус атома. Сила притягання зовнішніх електронів до ядра зменшується, і в кожній групі зростають металічні властивості елементів. Так, в підгрупі галогенів найбільш активним неметалом є елемент з найменшим числом енергетичних підрівнів – Флуор. Галогени великих періодів – Йод і Астат – проявляють деякі металічні властивості. Енергії йонізації і спорідненості до електрона в головних підгрупах згори вниз зменшуються.

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

Зробимо це для елемента з порядковим номером 25. Цей елемент – Манган (Mn). Він розміщується у четвертому періоді, в побічній підгрупі VII групи (VIIБ). Електронна формула Mn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ або скорочено $[Ar] 4s^2 3d^5$. Отже, Mn – *d*-елемент. Елемент може легко віддавати два електрони з 4-го рівня, проявляючи ступінь окиснення +2. При цьому він утворює оксид MnO і гідроксид Mn(OH)₂, який є типовою основою. Газоподібних водневих сполук Mn не утворює, через те що знаходиться в побічній підгрупі. Атом Мангану може також віддавати електрони з 3*d*-підрівня передостаннього енергетичного рівня і теоретично може проявляти ступені окиснення від +2 до +7. Максимальна кількість можливих зв'язків, – сім. Найчастіше у Mn реалізуються ступені окиснення +2, +4, +6, +7. Манган в ступені окиснення +4 утворює амфотерний оксид MnO₂. Оксид, що відповідає вищому ступеню окиснення – Mn₂O₇. Цей оксид має кислотні властивості і йому відповідає кислота HMnO₄.

Приклад. Структура зовнішнього (валентного) електронного шару елемента $5s^2 5p^4$. Визначте, що це за елемент? Які ступені окиснення для нього характерні? У відповіді вкажіть: а) кількість нейтронів у ядрі його атома; б) різницю молекулярних мас його вищого оксиду і сполуки з Гідрогеном.

Розв'язання.

Головне квантове число 5 показує, що цей елемент міститься в п'ятому періоді. Шість валентних електронів (2+4)=6 вказують, на те, що він знаходиться в шостій VIA підгрупі (заповнюється *p*-підрівень). Це – Телур, $_{52}^{128}\text{Te}$. Основні ступені окиснення: -2, +4 і +6. Вищий оксид TeO₃, сполука з Гідрогеном – H₂Te. Відповідно молекулярна маса дорівнює 128+48=176 г/моль і 128+2=130 г/моль. Різниця між ними 176–130=46 г/моль.

Кількість нейтронів визначаємо за формулою: $Z+N=A$, звідси $N=128-52=76$.

Відповідь: а) 76; б) 46.

РОЗДІЛ 2

КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ. ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Тема 3. Основні класи неорганічних сполук. Комплексні сполуки

3.1. Прості та складні речовини. Класифікація

Усі відомі речовини умовно можна розділити на *прості та складні*. *Простих* речовин (з урахуванням алотропних модифікацій) відомо біля 400. Усі *прості* речовини поділяють на *метали і неметали*.

Складні речовини можуть мати *неорганічну або органічну* природу. Неорганічні речовини класифікують за кількістю елементів, що утворюють сполуки – двоелементні (бінарні), триелементні та багатоелементні.

Бінарні – сполуки *утворені атомами двох елементів*. Сполуки металів із неметалами класифікують за типом неметалу. Сполуки металів з металами називають *інтерметалічними* (інтерметалідами).

Найважливішими бінарними сполуками є галогеніди, які можна розглядати як солі відповідних безоксигенових кислот та оксиди.

Триелементними сполуками є основи, кислоти і деякі солі. *Багатоелементними* – комплексні сполуки, серед яких виділяють основи, кислоти, солі та неелектроліти.

Складні речовини поділяють на класи сполук.

Цей поділ ґрунтується на схожості хімічних властивостей.

Найважливішими класами неорганічних сполук є оксиди, кислоти, основи, амфотерні гідроксиди, солі та комплексні сполуки.

Поділ *простих речовин* на метали і неметали обумовлений різницею будови атомів.

У Періодичній системі Д.І. Менделєєва неметали розміщені в правій верхній частині над діагоналлю В – At, метали – під нею. Елементи, розміщені біля діагоналі виявляють амфотерні властивості.

При переході до кожного наступного елемента в головній підгрупі або періоді Періодичної системи спостерігається плавна зміна металічних і неметалічних властивостей.

У головній підгрупі металічні властивості посилюються зверху вниз, а в періоді – зі зростанням порядкового номера.

Поділ елементів на метали і неметали – умовний. Певні елементи, залежно від умов, можуть виявляти властивості металів або неметалів (Be, Ge, Sn, Pb). Їх називають *амфотерними*.

3.2. Оксиди. Солетворні та несолетворні оксиди

Оксидами називаються складні речовини, до яких входять два елементи, одним з яких є Оксиген зі ступенем окиснення -2 (*мінус два*).

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

В оксидах атоми Оксигену сполучаються з атомами інших елементів і не зв'язані між собою. Тому до оксидів не відносять пероксид Гідрогену H_2O_2 (графічна формула $H-O-O-H$) та пероксиди металів. Останні належать до класу солей, пероксид Гідрогену виявляє кислотні властивості.

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

Класифікація оксидів. Усі оксиди поділяються на *солетворні* та *несолетворні*.

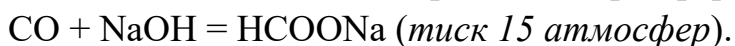
Солетворні оксиди можуть реагувати або з кислотами, або з основами (деякі – і з тими, і з тими), утворюючи солі:



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

Несолетворні (*індиферентні*) оксиди за звичайних умов не утворюють солей у реакціях з кислотами і основами. Таких оксидів 4: карбон(II) оксид CO , силіцій(II) оксид SiO , нітроген(I) оксид N_2O , нітроген(II) оксид NO .

Однак, відомий спосіб одержання натрій формиату базується на реакції:



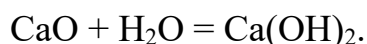
3.3. Основні, кислотні, амфотерні оксиди, їх властивості. Номенклатура

Основні оксиди. Основними називаються такі оксиди, яким відповідають основи. Основні оксиди утворюють тільки метали: лужні (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), лужноземельні (Ca, Mg, Sr, Ba, Ra), лантану, бісмуту та інші металічні елементи у невисоких ступенях окиснення (+1, +2). Приклади основних оксидів: Na_2O , MgO , CaO , La_2O_3 , Bi_2O_3 , Cu_2O , Ag_2O , MnO , FeO тощо.

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

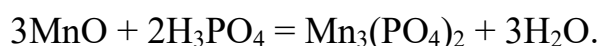
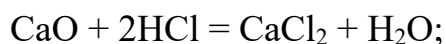
Розглянемо хімічні властивості основних оксидів.

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



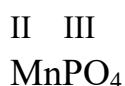
Формула основи складається з атома металічного елемента та гідроксильних груп, кількість яких дорівнює значенню валентності елемента. Гідроксильна група є одновалентною: Оксиген одну “Одиницю” валентності використовує на зв’язок з Гідрогеном, а другу – на зв’язок з металічним елементом: Н–О–М. Група –ОН має заряд 1– (ступінь окиснення Оксигену –2, Гідрогену +1, їх сума –2+1=–1).

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



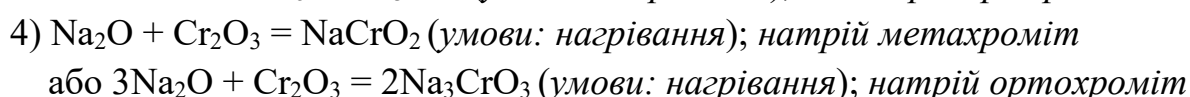
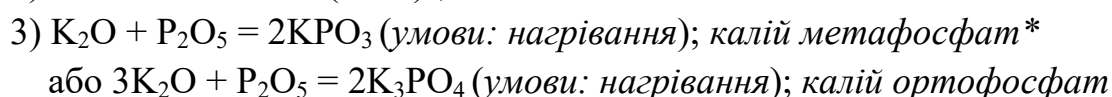
Оснóвний оксид + кислота = сіль + вода.

На прикладі останньої реакції розглянемо, як складається формула солі. Манган в оксиді MnO двовалентний: Mn(II); залишок PO₄^{3–} тривалентний (він зв’язаний з трьома одновалентними атомами Гідрогену). Позначимо над металом та кислотним залишком їх валентності:



Найменше спільне кратне чисел 2 і 3 є число 6. Розділивши його на значення валентності Mn(2) та кислотного залишку PO₄(3), дістанемо індекси у формулі: Mn₃(PO₄)₂.

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



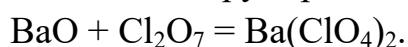
Розглянемо, як складаються формули солей для даного типу реакцій. Добре було б згадати, яка кислота чи кислоти відповідає оксиду, який проявляє кислотні властивості.

Розглянемо перше рівняння. Карбон(IV) оксид CO₂ є ангідридом карбонатної кислоти H₂CO₃, кислотний залишок цієї кислоти CO₃^{2–}, він двовалентний (молекула кислоти втратила два одновалентні атоми Гідрогену). Відповідно заряд цього залишку 2–. Це значення можна одержати, склавши ступені окиснення атомів Карбону та Оксигену: +4 + (–2)×3 = –2. Кальцій має ступінь окиснення +2, отже, формула солі – CaCO₃.

*Якщо елемент з одним і тим самим ступенем окиснення утворює кілька оксигеновмісних кислот, то для назви кислоти з меншим вмістом кисневих атомів додають префікс *мета-*, при найбільшому їх числі *орто-*.

Формулу кислоти, яка відповідає оксиду, можна також вивести, записавши всі атоми наявних у формулах оксиду й кислоти елементів разом, причому за порядком, прийнятим для кислоти (першим атом Н, останнім О). Інколи одержану формулу спрощують.

Розглянемо друге рівняння:



Оксиду Cl_2O_7 відповідає кислота HClO_4 , кислотний залишок ClO_4^- , він одновалентний (заряд 1-): $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_8 = 2\text{HClO}_4$.

Формула солі з Барієм, у якого ступінь окиснення +2, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

Деяким кислотним оксидам відповідають кілька кислот. Цей випадок розглянуто в третьому рівнянні:



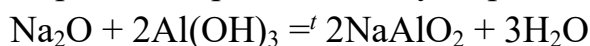
Метафосфатна кислота

Ортофосфатна кислота

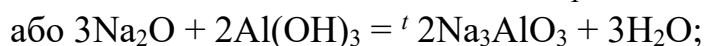
Відповідні формули солей з кислотним залишком PO_3^- (одновалентний, заряд 1-) та PO_4^{3-} (тривалентний, заряд 3-) будуть KPO_3 і K_3PO_4 .

У четвертому із запропонованих рівнянь амфотерний оксид Cr_2O_3 проявляє кислотні властивості. Цей оксид не взаємодіє з водою, проте розглянутим раніше прийомом, якщо додати молекулу води, дістанемо формулу $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ або HCrO_2 (кислотний залишок CrO^{2-} , формула солі NaCrO_2). Але Хром може входити до складу іншого кислотного залишку, з трьома атомами Оксигену (згадаємо амфотерний гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$, який можна представити як кислоту H_3CrO_3). Валентність кислотного залишку CrO_3^{3-} дорівнює трьом (заряд 3-), формула солі Na_3CrO_3 .

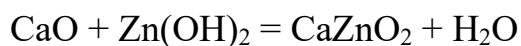
4. Оксиди лужних і лужноземельних металів під час сплавлення взаємодіють з амфотерними гідроксидами з утворенням солі і води:



метаалюмінат Натрій



ортоалюмінат Натрій

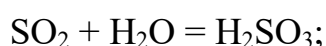


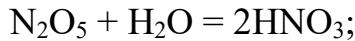
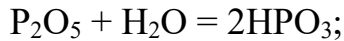
Кислотні оксиди. Кислотними називають оксиди, яким відповідають кислоти. Тому кислотні оксиди ще називають ангідридами кислот. До них належать оксиди неметалів, а також металів у вищих ступенях окиснення: Cl_2O , Cl_2O_7 , SO_2 , SO_3 , P_2O_3 , P_2O_5 , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 , CO_2 , SiO_2 , B_2O_3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

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

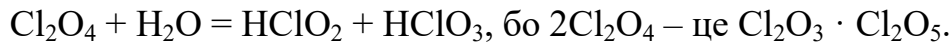
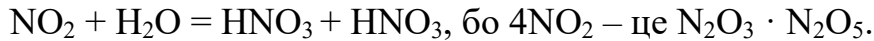
Найбільш характерні хімічні властивості кислотних оксидів такі:

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





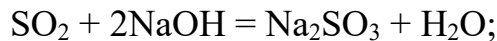
Деякі кислотні оксиди (так звані змішані) утворюють з водою дві кислоти:



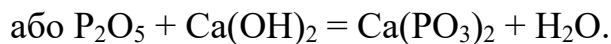
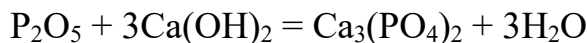
Деякі кислотні оксиди не взаємодіють з водою, наприклад SiO_2 .

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

2. Кислотні оксиди взаємодіють з лугами. Внаслідок цього утворюється сіль і вода:



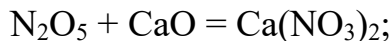
(відповідає кислота H_2SO_3)



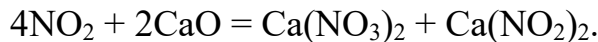
3. Кислотні оксиди взаємодіють з основними і амфотерними оксидами з утворенням солей:



(відповідає кислота H_2CrO_4)



(відповідає кислота HNO_3)



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

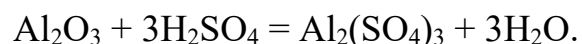
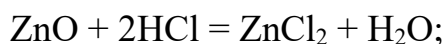
До амфотерних належать оксиди деяких металів головних підгруп (BeO , Al_2O_3), а також оксиди багатьох металів побічних підгруп (CuO , ZnO , SnO , PbO , MnO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3).

Тип хімічного зв'язку – іонно-ковалентний. Всі амфотерні оксиди є твердими речовинами.

Вони мають такі хімічні властивості:

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

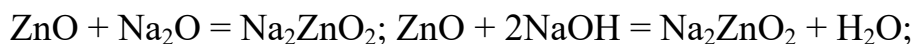
2. Амфотерні оксиди, як і основи, взаємодіють з кислотами з утворенням солей:



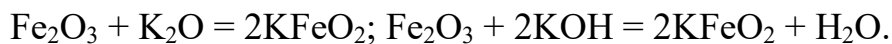
Основні властивості

Основні властивості

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

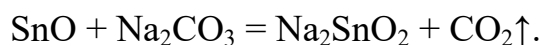
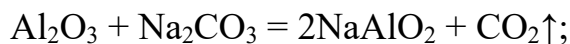


Кислотні властивості, відповідає кислота H_2ZnO_2



Кислотні властивості, відповідає кислота HFeO_2

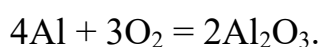
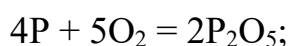
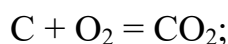
4. Амфотерні оксиди під час сплавлення з деякими солями лужних металів (наприклад, содою) утворюють солі:



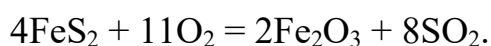
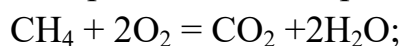
Амфотерні оксиди Al_2O_3 і Cr_2O_3 , проявляючи кислотні властивості, можуть утворювати *орто*- і *мета*- солі.

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

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



2. Горіння складних речовин:



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



3.4. Основи. Гідроксиди елементів

Основами називаються сполуки, які складаються з атома металу і гідроксигруп OH . Наприклад, NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{La}(\text{OH})_3$ є основами. Слід згадати, що $-\text{OH}$ – це гідроксид-іон, заряд його дорівнює $1-$. Число гідроксид-іонів в основі визначається ступенем окиснення металу.

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

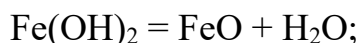
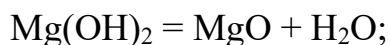
Крім цих назв, для деяких найважливіших основ застосовуються й інші, переважно традиційні назви. Наприклад, NaOH називають їдким натром, KOH – їдким калі, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гашеним вапном.

Кислотність основи. Число гідроксигруп, зв'язаних з атомом металу, визначає кислотність основи. Наприклад, NaOH , KOH , LiOH – однокислотні основи; $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – двокислотні; $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$ –

трикислотні; $\text{Th}(\text{OH})_4$ – чотирикислотна основа. Багатокислотні основи (дві і більше гідроксигруп) можуть утворювати основні солі.

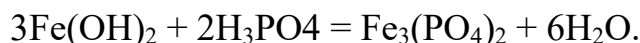
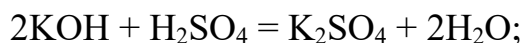
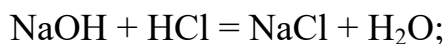
Властивості основ. Основи є твердими речовинами. За розчинністю у воді вони поділяються на дві групи: розчинні (луги) і нерозчинні. Лугами є гідроксиди лужних і лужноземельних металів. Луги як сильні електроліти у водних розчинах практично повністю дисоціюють і змінюють забарвлення індикаторів.

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



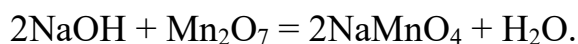
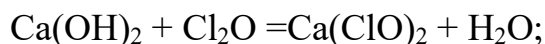
Найважливіші хімічні властивості основ зумовлені їх відношенням до кислот, кислотних оксидів, кислих, основних і середніх солей.

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

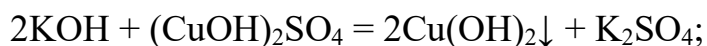
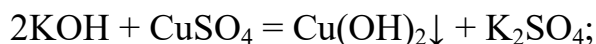


Взаємодія основ з кислотами називається *реакцією нейтралізації*. Будь-яка реакція нейтралізації зводиться до взаємодії іонів OH^- і H^+ з утворенням малодисоційованого електроліту – води.

2. Луги взаємодіють з кислотними оксидами:



3. Луги взаємодіють з розчинами різних солей:



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

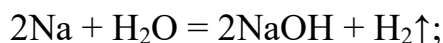
Зазначимо, що реакція обміну відбувається, якщо:

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

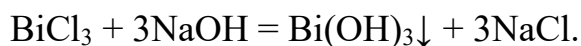
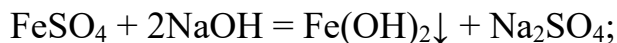
2) хоча б один з продуктів реакції є малорозчинною у воді сполукою і осаджується з розчину;

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

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



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



3.5. Амфотерні гідроксиди

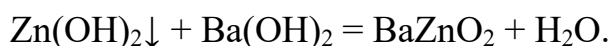
Амфотерними називають гідроксиди, які виявляють основні і кислотні властивості залежно від умов реакції. До амфотерних належать гідроксиди деяких металів головних підгруп (берилію, алюмінію), а також багатьох металів побічних підгруп: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

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

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



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



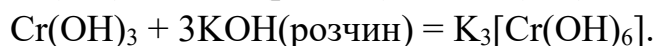
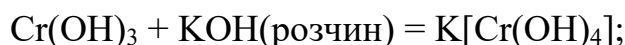
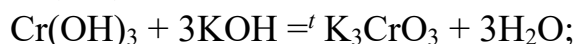
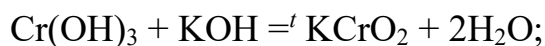
Склад продуктів реакції амфотерних гідроксидів з лугами залежить від умов проведення реакції. Так, наведена реакція відбувається при нагріванні (сплавлянні) суміші твердих речовин.

Під час взаємодії $\text{Zn}(\text{OH})_2$ з водним розчином $\text{Ba}(\text{OH})_2$ утворюється координаційна сполука гідроксоцинкат, що містить у кислотному залишку гідроксильні групи замість атомів Оксигену.

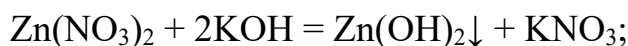
Формула цієї солі складається так: якщо замінити кожний атом Оксигену (двовалентного) в залишку ZnO_2 на дві гідроксильні групи (одновалентні), то дістанемо $\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_4]$:

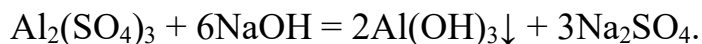


Залежно від умов проведення реакції між хром(III) гідроксидом і лугом можна одержати чотири різні продукти:



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





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



3.6. Кислоти, їх класифікація й властивості

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

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

Назви кислот. Назви оксигенних кислот утворюються від назви неметалу з значенням у дужках ступеня окиснення і слова «кислота»:

HClO – Хлоратна (I) кислота, <i>гіпохлоритна</i>	Cl(+1)
HClO_2 – Хлоратна (III) кислота, <i>хлоритна</i>	Cl(+3)
HClO_3 – Хлоратна (V) кислота, <i>хлорна</i>	Cl(+5)
HClO_4 – Хлоратна (VII) кислота, <i>перхлоратна</i>	Cl(+7)
H_2CO_3 – Карбонатна кислота	C(+4)
HBO_2 – Метаборатна кислота, <i>гідрогенборатна</i>	B(+3)
H_3BO_3 – Ортоборатна кислота, <i>тригідрогенборатна</i>	B(+3)
HNO_2 – Нітритна кислота (нітратна (III) кислота)	N(+3)
HNO_3 – Нітратна кислота (нітратна (V) кислота)	N(+5)
H_2SO_3 – Сульфитна кислота (сульфатна (IV) кислота)	S(+4)
H_2SO_4 – Сульфатна кислота (сульфатна (VI) кислота)	S(+6)
H_3AsO_4 – Арсенатна кислота (тригідрогенарсенатна (V) кислота)	As(+5)
HPO_3 – Метафосфатна кислота (гідрогенфосфатна кислота)	P(+5)
H_3PO_4 – Ортофосфатна кислота (тригідрогенфосфатна (V) кислота)	P(+5)

Назви безкисневих кислот утворюються від назви неметалу з закінченням –o і слова “воднева”: HCl – хлороводнева, H_2S – сірководнева тощо.

Для деяких кислот використовують традиційні назви: HCl – соляна, HF – плавикова, H_2CO_3 – вугільна кислота тощо.

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

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

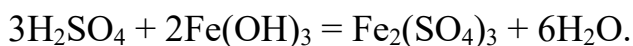
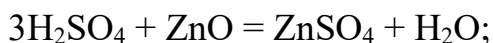
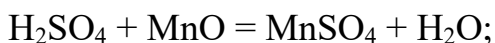
Одноосновні кислоти утворюють тільки однозарядні кислотні залишки (Cl^- , F^- , NO_3^-), а багато основні – декілька. Так, відщепленням катіонів H^+ від молекули H_2SO_4 дістанемо залишки HSO_4^- і SO_4^{2-} ; ортофосфатна кислота H_3PO_4 утворює три кислотні залишки: PO_4^{3-} і два кислих кислотних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

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

1. Кислоти взаємодіють з металами. Наприклад,
 $2\text{HCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$.

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

2. Кислоти взаємодіють з основними і амфотерними оксидами та основами:

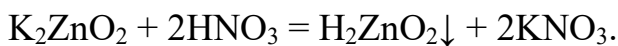
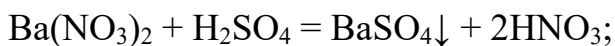
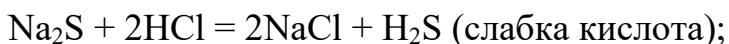


В цих реакціях можуть утворюватися й інші солі (кислі чи основні), про що буде згадано пізніше.

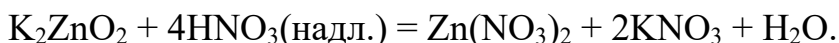
3. Кислоти взаємодіють з солями.

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

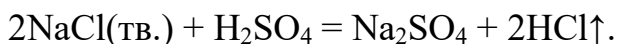
Приклади реакцій:



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



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

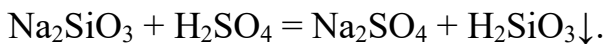


У водному розчині газ гідрогенхлорид не виділятиметься, бо має високу розчинність у воді.

Одержання кислот. Більшість кисневмісних кислот одержують під час взаємодії оксидів неметалів з водою. Наприклад,



Якщо такі оксиди не розчиняються у воді, то відповідні їм кислоти одержують непрямим способом, а саме: дією на сіль іншої кислоти:



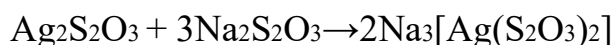
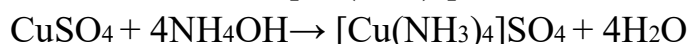
Безкисневі кислоти одержують розчиненням у воді водневих сполук неметалів (HF, HCl, HBr, HI, H₂S).

3.7. Комплексні сполуки

3.7.1. Основні положення координаційної теорії А. Вернера

Сполуки, в яких елемент виявляє свою звичайну можливу валентність, називаються валентно-насиченими сполуками або сполуками першого порядку.

При взаємодії цих сполук утворюються сполуки вищого порядку. Наприклад, можлива взаємодія таких валентно-насичених сполук:



Швейцарський хімік Альфред Вернер у 1893 р. розробив теорію, що пояснює будову цих сполук і назвав їх комплексними сполуками.

Комплексні сполуки – це сполуки, у вузлах кристалічної решітки яких знаходяться складні частинки, що містять центральний атом (іон) і оточуючі його молекули (іони).

У комплексній сполуці є *центральний атом* (іон), його називають *комплексоутворювачем*.

Навколо центрального атома (іона) розміщені (координовані) іони, атоми чи молекули, які називають *лігандами* (*адендами*).

Комплексоутворювач зв'язаний з лігандами донорно-акцепторними зв'язками. При цьому центральний атом – акцептор електронної пари, ліганди – донори електронної пари.

Комплексоутворювач і ліганди утворюють *внутрішню сферу комплексу*, яку у формулах комплексних сполук записують у квадратних дужках, а протііони комплексу утворюють *зовнішню сферу*.

Кількість лігандів, що координуються навколо комплексоутворювача, визначає *координаційне число*, яке найчастіше набуває значень 2, 4, 6, 8.

Основні положення теорії будови комплексних сполук А. Вернера у сучасному вигляді такі:

1. Комплексні сполуки мають зовнішню і внутрішню сфери. Внутрішню сферу, як правило, записують у квадратних дужках.

В наших прикладах внутрішні сфери – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, зовнішні сфери SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ .

2. Внутрішня сфера складається з комплексоутворювача і лігандів або адендів. **Заряд внутрішньої сфери чисельно дорівнює заряду зовнішньої сфери і має протилежний знак.** Є і нейтральні комплекси, які мають тільки внутрішню сферу, наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

3. **Комплексоутворювачем (КУ)** або ядром комплексу може бути будь-яка частинка, у якої є вільні електронні орбіталі. Найчастіше це іони d-елементів, але можуть бути іони s- і p-елементів, деякі нейтральні молекули і атоми. В наших прикладах комплексоутворювачами є іони купруму, аргентуму та феруму.

КУ характеризується **координаційним числом (КЧ)** – кількістю місць у внутрішній сфері комплексу, які можуть бути зайняті лігандами. Найчастіше зустрічаються КЧ 2, 4, 6. Ці числа відповідають найбільшій стійким конфігураціям комплексів: октаедричній (6), тетраедричній (4) і лінійній (2). Для деяких іонів координаційні числа такі:

2 – Cu^+ , Ag^+ ;

4 – Cu^{2+} , Au^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , In^{3+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Pt^{2+} ;

6 – Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Pt^{4+} , Al^{3+} тощо.

Зустрічаються також КЧ 1, 3, 5, 7, 8, 9, 12. КЧ залежить від природи комплексоутворювача, лігандів і їх розмірів. Чим вищий ступінь окиснення комплексоутворювача, тим більше КЧ.

Нейтральні ліганди звичайно приєднуються у більшій кількості, ніж заряджені ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$). Заряд КУ дорівнює алгебраїчній сумі зарядів всіх інших іонів і має протилежний знак.

4. **Ліганди або аденди** – це молекули або іони, що координуються навколо комплексоутворювачів. Вони завжди мають неподілені електронні пари. Це можуть бути нейтральні молекули H_2O , NH_3 , CO , NO , або іони Cl^- , Br^- , F^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CN^- та ін.

Ліганди можуть бути монодентатні, вони здатні утворювати тільки один зв'язок з комплексоутворювачем, бідентатні – здатні утворювати з комплексоутворювачем два зв'язки, та полідентатні. Наприклад, H_2O – монодентатний ліганд, в якому одна з неподілених електронних пар Оксигену бере участь у зв'язку (друга електронна пара не утворює зв'язку внаслідок стеричних перешкод); оксалатна кислота $\text{COOH}-\text{COOH}$ – найпростіший бідентатний ліганд, має дві неподільні пари електронів, які утворюють координаційні зв'язки:



Приклад 1. Записати формули п'яти координаційних сполук, які складаються з Co^{3+} , Cl^- , NH_3 , Na^+ .

Розв'язок:

З цих іонів комплексоутворювачем може бути тільки Co^{3+} . Його координаційне число дорівнює 6. Лігандами можуть бути Cl^- та NH_3 .

Формули координаційних сполук такі: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $\text{Na}_3[\text{CoCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{CoCl}_5(\text{NH}_3)]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

3.7.2. Номенклатура, класифікація та будова комплексних сполук

Номенклатура комплексних сполук

Називаючи комплексний катіон, спочатку вказують числа (ді-, три-, тетра- тощо) і назви лігандів – аніонів з закінченням -о (Cl^- – хлоро, OH^- – гідроксо-), причому вода називається аква-, амоніак – амін. Далі вказують комплексоутворювач, показуючи його ступень окиснення.

Наприклад: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ – хлоротриамінплатина (II) хлорид,

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ – бромопентаамінкобальт (III) сульфат.

Назва комплексного аніона складається аналогічно і закінчується суфіксом -ат. Наприклад: $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]_2$ – барій тетрароданоамінхромат (III).

При назві нейтрального комплексу комплексоутворювач вказують в називному відмінку, не означаючи ступінь його окиснення: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – діхлородіамінплатина.

Таблиця 2.1

Назви найбільш поширених лігандів

Формула	Аніон	Ліганд	Формула	Аніон	Ліганд
F^-	флуорид	флуоро	NO_2^-	нітрит	нітрито
Cl^-	хлорид	хлоро	NO_3^-	нітрат	нітро
Br^-	бромид	бromo	CO_3^{2-}	карбонат	карбонато
I^-	іодид	іодо	CO	–	карбоніл
CN^-	ціанід	ціано	H_2O	–	аква
OH^-	гідроксид	гідроксо	NH_3	–	амін
O^{2-}	оксид	оксо	PH_3	–	фосфін
SO_4^{2-}	сульфат	сульфато	C_6H_6	–	бензол

Класифікація комплексних сполук

Комплексні сполуки класифікують за різноманітними принципами.

1. За належністю до певного класу сполук:

Комплексні кислоти $H_2[SiF_6]$, $H[AuCl_4]$.

Комплексні основи $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Co(H_2O)_6](OH)_2$.

Комплексні солі $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$.

2. За природою лігандів:

1. Комплексні сполуки, лігандами яких є молекули (води, амоніаку, карбон (II) оксиду):

а) аквакомплекси:

$[Fe(H_2O)_6]Cl_3$ гексаакваферум (III) хлорид. Ліганди – молекули води.

б) амінокомплекси (аміакати):

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ тетраамінкупрум (II) сульфат. Ліганди – молекули амоніаку.

в) карбоніли:

$[Fe(CO)_5]$ пентакарбоніл феруму. Ліганди – карбоніл-іон.

2. Сполуки, лігандами яких є гідроксид-іони – гідросокомплекси:

$Na_3[Al(OH)_6]$ натрій гексагідроксоалюмінат (III).

3. Сполуки, лігандами яких є кислотні залишки (ціанідні, йодидні, флуоридні та ін.) – ацидокомплекси:

$K_3[Fe(CN)_6]$ калій гексаціаноферат (III).

$K_2[HgI_4]$ калій тетраіодомеркурат (II).

$K_3[SiF_6]$ калій гексафлуоросилікат (III).

4. Сполуки, що містять ліганди різних класів – змішані комплекси:

$K[Al(OH)_4(H_2O)_2]$ калій диакватетрагідроксоалюмінат (III).

3. За зарядом внутрішньої сфери розрізняють:

• Сполуки з комплексним катіоном:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}SO_4^{2-}$ тетраамінкупрум (II) сульфат;

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$.

• Сполуки з комплексним аніоном:

$K^3+[Fe(CN)_6]^{3-}$ калій гексаціаноферат (III);

$Na_4[Ni(OH)_6]$.

• Нейтральні комплекси:

$[Fe(CO)_5]$ ферум пентакарбоніл; КЧ=5 (тригональна біпіраміда).

$[Co(NH_3)_3Cl_3]$.

• Катіонно-аніонні (бікомплекси), в яких неможливо виділити зовнішню і внутрішню сферу, тому що відповідні катіон і аніон є складними комплексними іонами:

$[Cr(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$; $[Fe(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$.

Згідно рекомендаціям IUPAC, назву координаційної сполуки записують наступним чином: вирізняють внутрішню і зовнішню сфери, назву комплексу у квадратних дужках визначає центральний атом. Далі записують назви лігандів по черзі за алфавітом. Перед назвою центрального атому перелічують ліганди – аніони, потім нейтральні, тобто молекулярні ліганди. Назви нейтральних лігандів зазвичай не відрізняються від назв відповідних молекул. Виключеннями є наступні назви: аква, амін, карбоніл, нітрозил тощо. В таблиці 1 наведені назви найбільш поширених лігандів.

Кількість лігандів зазначають грецькими цифрами: ди (ді), три, тетра, пента, гекса тощо. Комплексоутворювач у складі комплексного іону називають українською мовою, а в складі аніона латинською із закінченням «ат». Якщо комплексоутворювач має кілька ступенів окиснення, то після його назви римськими цифрами вказують ступінь його окиснення в даному комплексі, наприклад, $K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(II) і $K_3[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат (III).

Особливо слід зазначити, що назву комплексного іону записують одним словом, без поділу на складові.

У назвах нейтральних комплексних сполук комплексоутворювач називають в називному відмінку, наприклад, $[Cr(CO)_6]$ – гексакарбонілхром.

Складання формул комплексних сполук

В цілому комплексні сполуки електронейтральні. Їх утворення можливе в системі, де присутні хімічний елемент, що здатен до комплексоутворення, і аніони, які можуть бути лігандами. Щоб скласти формулу комплексної сполуки, треба дотримуватись декількох правил:

Необхідно визначити комплексоутворювач і ступінь його окиснення.

Далі треба розрахувати координаційне число (КЧ). Визначають його подвоєнням ступеня окиснення, за винятком d-елементів VIII групи, для яких $KЧ = 6$.

Після цього визначають ліганди та ступінь їх окиснення.

Таким чином, формулу комплексної сполуки записуємо так: спочатку комплексоутворювач, праворуч від нього в круглих дужках вказуємо ліганди, і за правою дужкою ставимо нижній індекс, що дорівнює кількості лігандів.

Отриманий комплексний іон виокремлюємо квадратними дужками і вираховуємо ступінь його окиснення. Якщо визначена ступінь позитивна, то це складний катіон; якщо вона негативна, то це складний аніон. В першому випадку праворуч зазначаємо необхідну кількість аніонів, а в другому – ліворуч вказуємо необхідну кількість катіонів.

Будова комплексних сполук

Будова комплексів пояснюється з позицій методів валентних зв'язків, молекулярних орбіталей, теорії кристалічного поля.

Приклад 2. Розглянути будову комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ з позицій методу валентних зв'язків.

Розв'язок:

Комплексоутворювач Cu^{2+} має таку електронну конфігурацію валентного рівня: $[\text{Cu}^{2+}] = 4s^1 3d^{10}$.

Cu^{2+} мають чотири вакантні орбіталі – одну $4s$ - і три $4p$ -. Вони є акцепторами електронів.

Ці електронні орбіталі гібридизуються, причому утворюється тетраедричний комплексний іон.

Молекула амоніаку NH_3 має одну неподілену пару електронів і є донором електронів.

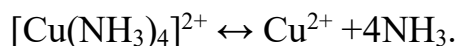
При взаємодії Cu^{2+} з чотирма молекулами амоніаку виникають чотири донорно-акцепторні зв'язки.

3.7.3. Дисоціація комплексних сполук у водних розчинах

Іони зовнішньої сфери зв'язані з комплексом в основному силами електростатичної взаємодії (тобто іонним хімічним зв'язком) і в розчинах дисоціюють подібно сильним електролітам. Ця дисоціація називається первинною і відбувається майже повністю:



Поряд з цим процесом в незначному ступені відбувається дисоціація внутрішньої сфери комплексу, в якій ліганди зв'язані з комплексоутворювачем ковалентними зв'язками, утвореними внаслідок донорно-акцепторної взаємодії:



Встановлюється рівновага між комплексом, комплексоутворювачем і лігандами.

Використовуючи закон діючих мас до цього рівняння, визначаємо вираз для константи дисоціації, яка в даному випадку називається **константою нестійкості комплексного іона**:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}.$$

Значення констант нестійкості коливаються в широких межах і є мірою стійкості комплексів. Чим стійкіше комплексний іон, тим менша його константа нестійкості.

Значення констант нестійкості надаються в довідниковій літературі.

Тема 4. Закономірності перебігу хімічних реакцій

4.1. Хімічна кінетика і хімічна рівновага

Хімічні перетворення супроводжуються перебудовою електронних структур частинок реагуючих речовин (атомів, молекул, іонів тощо) і утворенням нових частинок з новими електронними структурами та властивостями.

Відповідно швидкість хімічної реакції та механізм її перебігання залежать від міцності хімічного зв'язку в існуючих частинках. Чим легше руйнуються ці зв'язки, тим більшою буде швидкість реакції.

Розділ хімії, який вивчає швидкість та механізм хімічних перетворень, називають **хімічною кінетикою**.

Основна задача хімічної кінетики – управління хімічним процесом з метою досягнення максимальної швидкості реакції та максимального виходу продукту реакції.

4.2. Гомогенні та гетерогенні системи

Реакції можуть бути **гомогенними** та **гетерогенними**.

У **гомогенних реакціях** вихідні речовини та продукти реакції знаходяться в однаковому агрегатному стані (в одній фазі). Це реакції між газами або між розчинами.

Реакції між речовинами, які знаходяться в різних агрегатних станах або в різних фазах, називають **гетерогенними**.

Хімічна взаємодія у випадку гомогенної реакції відбувається у всьому об'ємі реагуючої суміші; гетерогенна реакція відбувається лише на межі розподілу фаз.

Перебіг гомогенних і гетерогенних реакцій у багатьох випадках різний. Тому говорять про кінетику гомогенних і гетерогенних реакцій.

4.3. Швидкість хімічних реакцій і фактори, що впливають на неї. Закон діючих мас

Швидкістю хімічної реакції називають число елементарних актів реакції, які відбуваються за одиницю часу в одиниці об'єму (у випадку гомогенної реакції) або на одиниці поверхні розподілу фаз (у випадку гетерогенної реакції).

Кількісно швидкість реакції звичайно характеризують зміною концентрації реагуючої речовини за одиницю часу. При цьому концентрацію (С) виражають числом молей речовини в одному літрі, а час (τ) – в секундах. Для обчислення швидкості хімічної реакції досить знати зміну концентрації однієї з речовин за одиницю часу, оскільки концентрації інших речовин визначають за стехіометричними коефіцієнтами рівняння реакції.

Не має значення, концентрацію якої з речовин розглядати, слід лише враховувати, що концентрації вихідних речовин внаслідок реакції будуть зменшуватися, а продуктів – зростати.

Швидкість даної хімічної реакції за незмінних зовнішніх умов з часом змінюється. В міру того як витрачаються вихідні речовини, швидкість процесу зменшується.

Тому числові значення швидкості реакції будуть різними в залежності від того, за який проміжок часу розглядають зміну концентрацій. Якщо за проміжок часу $\tau_2 - \tau_1$ концентрація однієї з реагуючих речовин змінилася від початкової C_1 до кінцевої C_2 , то визначають середню швидкість реакції $V_{\text{сер}}$ за даний проміжок часу:

$$\bar{V}_{\text{сер}} = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1}.$$

Якщо віднести зміну концентрації до нескінченно малого проміжку часу, то можна визначити миттєву швидкість реакції V на даний момент як похідну від концентрації за часом:

$$V = \pm \frac{dq}{dt}.$$

У хімічній кінетиці розглядають лише дійсну швидкість.

Відношення та похідна можуть бути як додатними, так і від'ємними. Якщо C_1 – концентрація однієї з вихідних речовин, то $C_2 < C_1$ та < 0 . Тому для того, щоб швидкість мала додатне значення, праву частину з рівнянь середньої та миттєвої швидкостей необхідно брати із знаком мінус.

Зміну швидкості процесу можна спостерігати за зміною будь-якої властивості системи: якщо одна з вихідних або одержаних речовин газ – за зміною об'єму або тиску в закритій посудині при сталій температурі. Інколи можна спостерігати за появою осаду, зміною забарвлення, електропровідності.

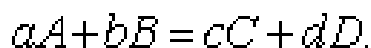
Швидкість хімічної реакції залежить від ряду факторів: природи реагуючих речовин, концентрації, температури, поверхні дотику (для гетерогенних реакцій), наявності каталізаторів, освітлення для фотохімічних реакцій.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин

Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій ґрунтуються на припущенні про те, що реагують тільки ті молекули, які стикаються між собою. Кількість таких зіткнень прямо пропорційна кількості молекул, тому швидкість реакції повинна бути пропорційною концентрації реагуючих речовин (**закон діючих мас**).

Швидкість хімічної реакції при постійній температурі прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у степені стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції.

Для емпіричного рівняння:



Швидкість прямої реакції можна записати як:

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b,$$

де V – швидкість хімічної реакції;

C – концентрації реагуючих речовин;

a і b – їх стехіометричні коефіцієнти.

k – коефіцієнт пропорційності, для кожної реакції при постійній температурі він є сталою величиною, яку називають **константою швидкості реакції**.

Правило, виражене рівнянням, називають **основним постулатом хімічної кінетики**.

З рівняння випливає, що швидкість реакції, будучи функцією концентрації, залежить також від часу, оскільки концентрація реагуючих речовин з часом змінюється.

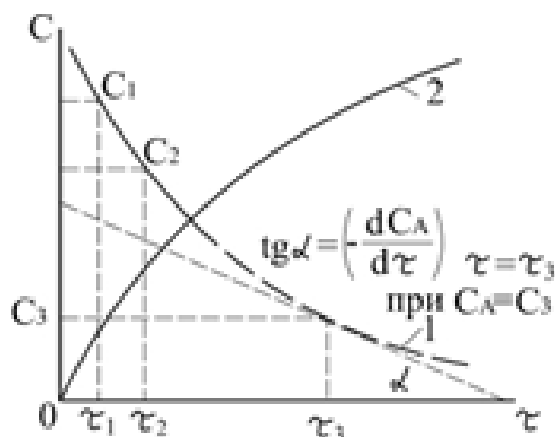


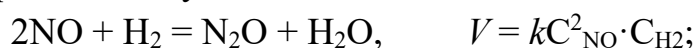
Рис. 2.1. Графік залежності зміни концентрації C реагентів $A(1)$ і $D(2)$ з часом τ для реакції $aA + bB = cC + dD$

На рис. 2.1. приведені графічні залежності зміни концентрації вихідного реагенту (крива 1) і продукту реакції (крива 2) з часом, а також середня й істина швидкості хімічної реакції.

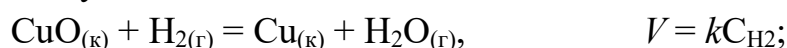
Величина k чисельно дорівнює швидкості реакції за умов, коли концентрації реагуючих речовин чи їх добуток дорівнюють одиниці.

Константа швидкості залежить від природи реагуючих речовин і температури. Чим більша константа швидкості, тим більша швидкість перебігу реакції.

Математичний вираз швидкості реакції відновлення оксиду азоту(II) воднем і реакції утворення аміаку має вигляд:



Закон діючих мас для гетерогенних реакцій не враховує концентрації твердої речовини, тому що інтенсивність взаємодії обумовлена величиною площі поверхні стикання. Концентрація твердої речовини є сталою величиною, яка входить у величину константи швидкості.





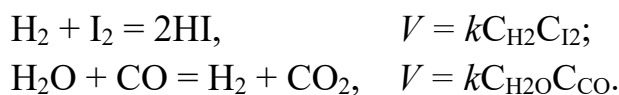
4.4. Молекулярність та порядок реакцій

Кінетична класифікація хімічних реакцій здійснюється за ознакою молекулярності або за ознакою порядку реакцій.

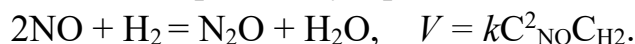
Молекулярність реакції визначають числом молекул, які приймають участь в елементарному акті хімічної взаємодії. За молекулярністю реакції поділяють на одномолекулярні (мономолекулярні), двомолекулярні (бімолекулярні) і тримолекулярні. Прикладом одномолекулярних реакцій є реакції розкладу:



До двомолекулярних реакцій належать такі, в яких взаємодія відбувається між двома молекулами різних речовин. Наприклад:



Якщо для хімічної взаємодії водночас необхідно зіткнення трьох молекул, то такі реакції належать до тримолекулярних:



Оскільки одночасне зіткнення навіть трьох молекул малоімовірне, то реакції, в яких приймають участь більше трьох молекул, практично невідомі, а взагалі таку реакцію слід розглядати як ряд послідовних стадій.

Порядок реакції визначають сумою показників степенів концентрацій у математичному виразі закону діючих мас.

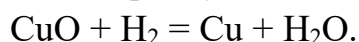
У зв'язку з цим реакції поділяють на реакції першого, другого та третього порядку.

Так, наведені реакції розкладу I_2 та N_2O_4 належать до реакцій першого порядку; взаємодія водню з йодом та карбон(II) оксиду з водою – другого, відновлення нітроген(II) оксиду воднем – третього.

Реакцій більш високого порядку не існує.

Молекулярність та порядок реакцій можуть не співпадати.

Наприклад, реакція відновлення купрум(II) оксиду воднем є бімолекулярною реакцією першого порядку:



Вона характеризується кінетичним рівнянням реакції першого порядку:

$$V = kC_{\text{H}_2}.$$

4.5. Правило Вант-Гоффа

Вплив температури на швидкість реакції

Швидкість хімічних реакцій у більшості випадків зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості реакції від температури виражають **правилом Вант-Гоффа** (1884).

З підвищенням температури на кожні 10°C швидкість гомогенної реакції збільшується в 2–4 рази.

Правило Вант-Гоффа виражають співвідношенням:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10},$$

де Δt – збільшення температури; V_1 і V_2 – швидкість реакції до (t_1) і після (t_2) підвищення температури; γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції $\gamma=2\div 4$.

Температурний коефіцієнт швидкості реакції показує у скільки разів зростає швидкість даної реакції.

Якщо $\gamma=2$, то з підвищенням температури на 50°C швидкість реакції зростає у $2^5 = 32$ рази, а при $\gamma=3$ швидкість реакції зростає у $3^5 = 243$ рази.

Оскільки концентрація не залежить від температури, то вплив нагрівання на швидкість реакції в основному визначається збільшенням константи швидкості k . У зв'язку з цим залежність швидкості реакції від температури виражають через відношення константи швидкості (при $t^\circ+10^\circ$) до константи швидкості тієї ж реакції при t° .

Температурний коефіцієнт можна знайти за виразом:

$$\gamma = \frac{V_{t+10}}{V_t} = \frac{k_{t+10}}{k_t}.$$

Рівняння Вант-Гоффа є приблизним, оскільки швидкість реакції, крім температури залежить також від енергії активації, яка в свою чергу, залежить від температури.

4.6. Енергія активації

Для здійснення хімічної реакції необхідне зіткнення реагуючих частинок, при якому стає можливим перерозподіл електронної густини та виникнення нових зв'язків. Однак далеко не кожне зіткнення призводить до хімічної взаємодії. Результативними є зіткнення між частинками, які мають деякий надлишок енергії. Такі частинки називають активними.

Надлишкову енергію, яка необхідна для подолання сил відштовхування (енергетичного бар'єру), що виникають між електронними оболонками реагуючих частинок, називають **енергією активації**. Її визначають експериментально та виражають у кДж/моль.

З підвищенням температури енергія системи зростає, відповідно зростає і число активних частинок. Угрупування активних частинок (активовані комплекси)

приймають участь у перерозподілі хімічних зв'язків. Вони менш стійкі, ніж вихідні речовини або продукти реакції.

Таким чином, при хімічному перетворенні перехід системи з енергетичного стану $\Sigma\Delta H_{\text{вих}}$ у стан $\Sigma\Delta H_{\text{прод}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр. Енергетичні схеми перебігу реакцій:



Якщо реакція екзотермічна, то загальний запас енергії продуктів реакції менший, ніж вихідних речовин. Відповідно, внаслідок такої реакції система переходить на нижчий енергетичний рівень.

Різниця початкового та кінцевого енергетичних станів системи ($\Sigma\Delta H_{\text{вих}} - \Sigma\Delta H_{\text{прод}}$) складає **тепловий ефект реакції**. Деякий *тах* рівень визначає той найменший запас енергії, яким повинні характеризуватися молекули, щоб їх зіткнення могли призводити до хімічної взаємодії. Різниця між цим та вихідним рівнями енергії є енергією активації реакції.

Наприклад, характерною особливістю реакції взаємодії молекул водню і йоду є те, що під час взаємодії активних молекул водню і йоду спочатку утворюється проміжна сполука $\text{H}_2 \cdots \cdots \text{I}_2$, яка називається **активованим комплексом**. Саме в цьому АК розхитуються зв'язки Н–Н і І–І і утворюються нові зв'язки Н–І.

Величина енергії активації залежить від природи реагуючих речовин, тому кожна хімічна реакція характеризується своїм значенням $E_{\text{акт}}$.

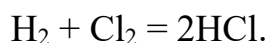
Зменшити енергію активації системи можна різними шляхами: дією випромінювання (ультрафіолетового, рентгенівського, γ -випромінювання) або електричним розрядом.

4.7. Ланцюгові реакції. Поняття про каталіз

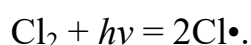
Ланцюгові реакції характеризуються появою в системі активованої частинки (радикала), яка зумовлює послідовну взаємодію великої кількості реагуючих речовин.

Утворення вільних радикалів відбувається при нагріванні, освітленні, під дією ядерного випромінювання, при електричному розряді.

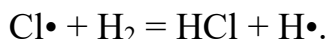
Прикладом ланцюгової реакції є реакція взаємодії водню та хлору з утворенням хлороводню:



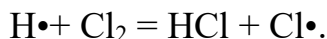
Ланцюгові реакції складаються з трьох стадій: зародження, розвиток і обрив ланцюга. Реакція взаємодії водню з хлором спричиняється дією світла. Спочатку під дією кванту світла $h\nu$ молекула Cl_2 розпадається на радикали хлору (зародження ланцюга):



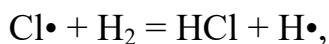
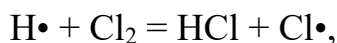
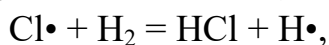
Утворені радикали хлору легко взаємодіють з молекулами водню:



Радикал водню, в свою чергу, легко взаємодіє з молекулою хлору:



Потім елементарні акти реакції повторюються, формується ряд процесів, які чергуються – ланцюг реакцій (розвиток ланцюга):



.....

Доведено, що поглинання одного кванта світла призводить до утворення близько 100000 молекул HCl.

Закінчується ланцюг реакцій обривом ланцюга, тобто зіткненням двох вільних радикалів:



Обрив ланцюга відбувається також у випадку, коли радикали взаємодіють з будь-якими домішками або зіштовхуються зі стінками посудини. Таким чином, швидкість ланцюгової реакції залежить від форми посудини та наявності домішок.

Утворення хлороводню належить до типу нерозгалужених ланцюгових реакцій.

Каталіз

Зміну швидкості хімічної реакції у присутності додаткових речовин – каталізаторів, називають **каталізом**.

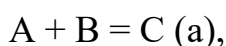
Каталізатори – це речовини, які змінюють швидкість хімічної реакції, але самі внаслідок реакції залишаються незмінними. Каталізатори частіше за все прискорюють реакцію. У цьому випадку каталіз називають позитивним. Каталізатори, які уповільнюють хід хімічного процесу, називають **інгібіторами** (каталіз негативний).

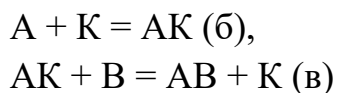
Каталіз може бути гомогенним та гетерогенним. У першому випадку реагуючі речовини та каталізатор знаходяться в одній фазі (газ, розчин), у другому – в різних (тверда речовина у розчині або газі).

Для каталізаторів характерна специфічність дії: кожний каталізатор здатний впливати не на будь-яку реакцію, а лише на певну, або на групу реакцій, схожих за механізмом.

Механізм гомогенного каталізу пояснюють теорією проміжних сполук. Згідно з цією теорією каталізатор взаємодіє з однією із вихідних речовин, утворюючи нестійку хімічну сполуку, яка енергійно взаємодіє з іншою вихідною речовиною реакційної суміші, а каталізатор відновлюється до початкового стану.

Так, хімічний процес (а), який можна схематично зобразити рівнянням:





перебігає повільно (а). Під впливом каталізатора К він поділяється на дві стадії: (б) – перебігає швидко, і (в) – перебігає швидко. АК – проміжна сполука. Швидкість реакції стадій (б) і (в) у багато разів більша за швидкість процесу (а), оскільки кожна з цих стадій характеризується меншою енергією активації, ніж для процесу (а).

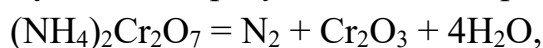
Величина $\Delta E_{\text{кат}}$ вказує на зниження енергії активації хімічної реакції під впливом каталізатора.

У разі гетерогенного каталізу реакційна суміш і каталізатор утворюють дві фази. Як правило, каталізатор – тверда речовина, а реагуючі речовини – гази або рідини. Гетерогенні каталітичні реакції відбуваються на поверхні каталізатора. При цьому дуже велике значення має поверхня зіткнення реакційної суміші з каталізатором. Тому тверді каталізатори звичайно використовують у подрібненому стані, щоб площа зіткнення між ними і реагуючими речовинами була найбільшою. У неорганічному гетерогенному каталізі каталізаторами є губчата або подрібнена платина, солі міді, нікелю, ртуті, оксиди ванадію(V), алюмінію, заліза(III).

4.8. Хімічна рівновага

Хімічні реакції бувають оборотні та необоротні.

Необоротні реакції перебігають тільки в одному напрямку та проходять практично до кінця. Прикладом необоротних реакцій є реакції термічного розкладу амоній дихромату, калій нітрату, алюміній гідроксиду:



Кінцеві продукти цих реакцій неможливо сполучити між собою, щоб отримати вихідні речовини.

Оборотні реакції одночасно перебігають у двох взаємнопротилежних напрямках і не проходять до кінця. Наприклад, реакція: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ при температурі декілька сотень градусів практично необоротна, тобто реакція відбувається з утворенням води ($V_2 = 0$). В цьому випадку повністю витрачаються водень і кисень. Але при 2000°C починає відбуватися зворотна реакція – водяна пара помітно розкладається на водень та кисень. Оборотність процесу призводить до того, що швидкість прямої реакції, завдяки витраті водню та кисню, зменшується. Швидкість зворотної реакції (розкладання води) навпаки, збільшується. Через деякий час швидкість прямої реакції (V_1) стане рівною зворотній (V_2).

Такий стан називають **рухомою або динамічною хімічною рівновагою**.

За одиницю часу утворюється така кількість молекул води, яка розкладається на молекули водню та кисню. У стані рівноваги концентрації вихідних речовин та продуктів реакції за даних умов залишаються незмінними. Такі концентрації називають рівноважними. Їх позначають не символом C , а формулою реагенту в квадратних дужках.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є константа рівноваги k . Для реакції:



згідно з законом діючих мас, швидкість прямої V_1 та зворотної V_2 реакцій виражають рівняннями:

$$V_1 = k[A]^a[B]^b,$$

$$V_2 = k_1[C]^c[D]^d.$$

У стані рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій однакові, тобто $V_1 = V_2$, отже можна прирівняти і праві частини рівняння:

$$k[A]^a[B]^b = k_1[C]^c[D]^d \quad \text{або}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Відношення констант швидкості прямої та зворотної реакцій також є константою. Її називають **константою рівноваги** даної реакції і позначають K .

$$K = \frac{k_1}{k_2}, \quad K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

тоді

де $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – рівноважні концентрації речовин А, В, С, D;

a , b , c , d – показники степені, які чисельно дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Права частина рівняння складається з рівноважних концентрацій, а ліва – з постійної за даної температури величини.

Кожна рухома хімічна рівновага характеризується своєю константою, яка не залежить від концентрації реагуючих речовин, оскільки величини k та k_1 , відношенням яких вона є, від концентрації не залежать. Значення константи рівноваги знаходять на основі експериментальних даних або обчислюють.

Величина константи рівноваги залежить від природи реагуючих речовин і температури. Константа рівноваги визначає глибину перебігу процесу в момент досягнення стану рівноваги. Чим більша величина K , тим повніше взаємодіють речовини.

Закон діючих мас для оборотних хімічних реакцій формулюють таким чином: константа хімічної рівноваги прямопропорційна добутку концентрацій продуктів реакції та зворотнопропорційна добутку концентрацій вихідних

речовин. Концентрації записують у степені, яка дорівнює їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

4.9. Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє

Хімічна рівновага залишається постійною, доки не зміняться умови (концентрація, температура, а для газів – тиск), при яких вона існує. При зміні умов одна з протилежно напрямлених реакцій здатна прискорюватися більше, ніж інша, тому система виходить із стану рівноваги. Через деякий час встановлюється новий стан рівноваги, але вже при інших значеннях рівноважних концентрацій.

Перехід реакційної системи з одного стану рівноваги в інший називають **зміщенням хімічної рівноваги**.

Зміщення хімічної рівноваги у будь-який бік при зміні зовнішніх умов визначають за **принципом Ле-Шательє**: якщо на систему, яка перебуває у стані рівноваги, спричинити будь-яку зовнішню дію, то, внаслідок перебігу в ній процесів, рівновага зміститься у тому напрямку, який сприяє зменшенню спричиненої дії.

Важливими умовами, які визначають стан хімічної рівноваги, є концентрація реагуючих речовин, температура та тиск (у випадку газоподібних систем).

1. Вплив концентрації на зміщення хімічної рівноваги.

Константа хімічної рівноваги зв'язує концентрації всіх речовин, які приймають участь у реакції. Зміна концентрації будь-якого з них призводить до зміни концентрації всіх інших речовин.

Якщо до рівноважної системи реакції синтезу аміаку



ввести додаткову кількість водню, то внаслідок його взаємодії з азотом утворюється додаткова кількість аміаку. Через деякий час знову встановиться стан хімічної рівноваги, при цьому концентрація аміаку стане вищою, а концентрація азоту нижчою, ніж до додавання водню. До зворотного результату (зростанню концентрацій азоту та водню) призводить збільшення концентрації аміаку.

Отже збільшення концентрації речовин прискорює ту реакцію, яка використовує ці речовини: додавання в систему однієї з вихідних речовин спричиняє зміщення рівноваги праворуч, а додавання продуктів реакції – ліворуч.

2. Вплив тиску на зміщення хімічної рівноваги.

Тиск може чинити помітний вплив на газові системи, оскільки із збільшенням тиску зростає концентрація компонентів системи. Реакції, що супроводжуються зменшенням об'єму, легше проходять при підвищеному тиску. Згідно з принципом Ле-Шательє, підвищення тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги в напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму, а зниження тиску викликає зміщення рівноваги у протилежний бік. Для реакції утворення аміаку підвищення тиску вдвічі (при сталій температурі) зумовить

зменшення об'ємів вдвічі, що в свою чергу приведе до збільшення концентрацій реагуючих речовин також вдвічі: $2[\text{H}_2]$, $2[\text{N}_2]$ та $2[\text{NH}_3]$.

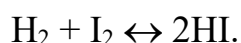
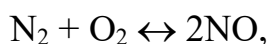
Швидкості прямої та зворотної реакцій дорівнюють:

$$V_1 = k[2\text{N}_2][2\text{H}_2]^3 = 16k[\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = 16V_1,$$

$$V_2 = k_1[2\text{NH}_3]^2 = 4k_1[\text{NH}_3]^2 = 4V_2.$$

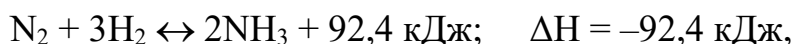
Таким чином, збільшення тиску вдвічі призведе до збільшення швидкості прямої реакції у 16 разів, а зворотної у 4 рази, тобто пряма реакція переважатиме над зворотною. Хімічна рівновага порушиться. Встановиться вона лише після того, як зрівняються швидкості прямої та зворотної реакцій.

У відповідності з принципом Ле-Шательє, при збільшенні тиску рівновага зміщується в бік реакції, яка відбувається зі зменшенням числа молекул газу. Зменшення тиску сприяє реакції, яка призводить до збільшення кількості молекул газу. Якщо реакції відбуваються без зміни числа молекул газу, то зовнішній тиск не впливає на зміщення її рівноваги. Прикладом таких реакцій є реакції:

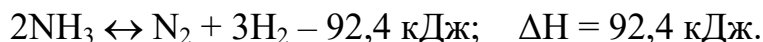


3. Вплив температури на хімічну рівновагу пов'язаний з тим, що екзотермічна та ендотермічна реакції неоднаково чутливі до температури.

Так, реакція синтезу аміаку – екзотермічна:



а зворотна реакція – ендотермічна:



Швидкість ендотермічної реакції, яка потребує 92,4 кДж тепла, збільшиться при підвищенні температури більше, ніж екзотермічної. Тому підвищення температури підсилить розпад аміаку, і рівновага зміститься ліворуч. Навпаки, зниження температури змістить рівновагу праворуч. Таким чином, підвищення температури зміщує рівновагу в бік ендотермічної реакції, а зниження – в бік екзотермічної реакції.

Слід зазначити, що каталізатори прискорюють як пряму, так і зворотну реакції, тому вони не виводять систему із стану хімічної рівноваги.

Оборотність хімічного процесу – явище небажане, оскільки зменшується вихід кінцевих продуктів. Тому зміщення рівноваги має важливе значення у хімічній практиці. Отже для будь-якого хімічного процесу можна підібрати такі умови, при яких забезпечується високий показник виходу продуктів реакції.

4.10. Поняття хімічної термодинаміки

Загальна термодинаміка вивчає перетворення енергії з однієї форми в іншу, а також переходи енергії від одних об'єктів до інших. Хімічна термодинаміка є частиною загальної термодинаміки, і головними її задачами є вивчення енергетичних ефектів, що супроводжують хімічні реакції, а також напрямку і

можливості самодовільного перебігу процесів. Хімічна термодинаміка не вивчає швидкостей та механізмів реакцій, але дозволяє зробити висновки відносно напрямку перебігу хімічного процесу та стану рівноваги між реагентами і продуктами реакції.

Розглянемо деякі поняття хімічної термодинаміки. Перш за все з оточуючого середовища для зручності виділяють об'єкт дослідження – систему.

Системою називають умовно виділені з оточуючого середовища окреме тіло чи групу тіл, які взаємодіють між собою. Систему називають ізольованою, якщо між нею і оточуючим середовищем не відбувається обміну речовинами та енергією (відсутній масо- та теплообмін). Якщо не відбувається масообміну, але можливий теплообмін, систему називають **закритою**. Якщо між системою і зовнішнім середовищем можливий як масо- так і теплообмін, систему називають **відкритою**.

Стан системи характеризується термодинамічними властивостями або функціями стану, до яких належать температура, тиск, об'єм, концентрації та ін.

Властивості поділяються на інтенсивні (температура, тиск, концентрація), якими характеризується кожна частина системи, та екстенсивні, які залежать від кількості речовини або її маси.

Речовини, що входять до складу системи, але можуть бути з неї виділені й існувати поза системою, називають **компонентами**.

4.11. Теплові ефекти хімічних реакцій. Внутрішня енергія та ентальпія системи

Хімічні реакції відбуваються з виділенням або поглинанням енергії. Енергетичні ефекти реакцій проявляються в різних формах: тепловій, механічній, електричній, світловій. Так, під час згоряння речовин енергія виділяється у вигляді теплоти та світла, наприклад реакція згоряння природного газу (метану).

Навпаки, реакція метану з водяною парою з утворенням Карбон(II) оксиду та водню проходить з поглинанням теплоти. Реакції фотосинтезу в рослинах перебігають з поглинанням квантів світла, тобто світлової енергії.

Енергія хімічних зв'язків і міжмолекулярної взаємодії є складовими **частинами внутрішньої енергії системи**.

Внутрішня енергія системи (U) – це термодинамічна функція, яка включає всі види енергії складових (енергію руху молекул, коливань атомів, руху всіх електронів, в тому числі електронів хімічного зв'язку, внутрішньоядерну енергію та ін., крім кінетичної і потенціальної енергії системи як єдиного цілого).

Абсолютна величина внутрішньої енергії системи невідома, можна визначити лише її зміну, тобто різницю між кінцевим і початковим станами системи, які далі ми будемо позначати, відповідно, індексами "2" і "1":

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Відповідно до закону збереження енергії, який ще називають **першим законом термодинаміки**, значення внутрішньої енергії U залишається сталим, якщо не відбувається тепловий обмін системи з оточуючим середовищем ($\Delta U=0$). Згідно з цим же законом, коли до системи підвести певну кількість теплоти Q , вона буде витрачатись на зміну внутрішньої енергії та роботу проти зовнішніх сил:

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

$$A = p\Delta V.$$

Рівняння $Q=\Delta U+A$ – це математичний вираз першого закону термодинаміки.

Для наглядного розуміння фізичного змісту цього рівняння розглянемо систему, що являє собою газ, який знаходиться у циліндрі, закритому поршнем. Якщо поршень закріпити нерухомо, об'єм системи не змінюється, робота розширення A дорівнює нулю і вся підведена до системи теплота при сталому об'ємі (Q_v) витрачатиметься на збільшення її внутрішньої енергії:

$$Q_v = \Delta U.$$

Якщо підводити до системи теплоту при сталому тиску (Q_p) і дати можливість поршню вільно рухатись, то при розширенні газу система виконає роботу проти зовнішніх сил:

$$A = Fh = PSh,$$

де F – сила, що діє на поршень; h – висота переміщення поршня; P – тиск; S – площа поршня. Оскільки Sh відповідає зміні об'єму системи ΔV , то:

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

Введемо нову термодинамічну функцію (H), яку називають **ентальпією** або **тепловмістом** системи і яка дорівнює сумі внутрішньої енергії та добутку PV :

$$H = U + PV$$

$$Q_p = \Delta U + A = \Delta U + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Таким чином, тепловий ефект реакції, вимірний за умови сталих тиску і температури, відповідає зміні ентальпії системи:

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

В екзотермічних процесах при сталому об'ємі система виділяє теплоту за рахунок того, що її внутрішня енергія зменшується, отже:

$$U_2 < U_1 \quad \Delta U < 0,$$

Аналогічно для процесів, які відбуваються при сталому тиску:

$$H_2 < H_1 \quad \Delta H < 0$$

Навпаки, в ендотермічних процесах система вбирає теплоту, запас енергії її зростає і тому:

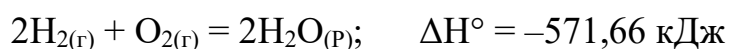
$$U_2 > U_1 \quad \Delta U > 0;$$

$$H_2 > H_1 \quad \Delta H > 0.$$

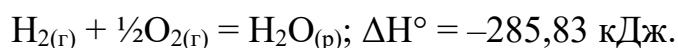
4.12. Термохімічні рівняння. Закони термохімії. Способи розрахунку теплових ефектів. Закон Гесса

Рівняння реакцій, в яких наводиться тепловий ефект, називають **термохімічними**. Значення теплового ефекту відносять до такого числа моль реагуючих речовин і продуктів реакції, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам.

Теплові ефекти залежать від агрегатного стану речовин і умов, за яких відбувається реакція, тому в термохімічних рівняннях бажано посилатись на агрегатний стан речовин. Як правило, теплові ефекти вказують для **стандартних умов (ст.у.)**. Стандартними вважаються умови, коли **температура 298,15 К (25°C), тиск 101325 Па (1 атм), концентрація речовини в розчині 1 моль/л**. Наприклад, у рівнянні:

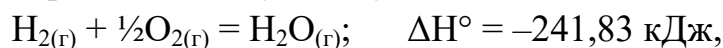


тепловий ефект, визначений за ст.у. (ΔH°), віднесено до 2 моль газуватого водню (тобто 4,032 г H_2), 1 моль газуватого кисню (31,999 г O_2) та до 2 моль рідкої води (36,031 г H_2O). Реакція екзотермічна ($\Delta\text{H}^\circ < 0$). Якщо коефіцієнти скоротити на 2, тобто тепловий ефект віднести до 1 моль води, відповідно зменшується і значення ΔH° :



Це термохімічне рівняння треба читати так: 1 моль водню взаємодіє з $\frac{1}{2}$ моль кисню з утворенням 1 моль рідкої води та виділенням 285,83 кДж теплоти.

Якщо вода утворюється в газуватому стані, теплоти виділиться менше:



Часто, коли агрегатні стани речовин наперед відомі, індекси «газ» (г), «рідина» (р), «кристалічна речовина» (кр) випускають.

Перший закон термохімії. Сформулювали А.Л. Лавуазьє та П.С. Лаплас: теплота розкладу даної сполуки чисельно дорівнює теплоті утворення, але з протилежним знаком.

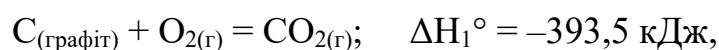
Тобто, якщо з кисню та водню за ст.у. одержати 1 моль рідкої води, виділяється 285,83 кДж енергії у вигляді теплоти; таку ж кількість теплоти потрібно витратити для розкладу 1 моль рідкої води на прості речовини.

Другий закон термохімії був відкритий російським хіміком Г.І. Гессом (1802-1850) в 1840 р.: тепловий ефект хімічної реакції залежить від природи і стану реагуючих речовин та продуктів реакції, але не залежить від шляху (проміжних стадій), яким перебігає процес.

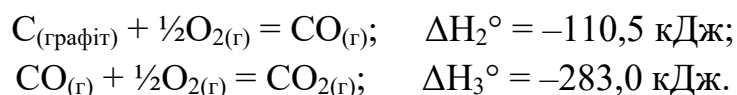
Закон Гесса відображає закон збереження енергії для хімічних реакцій.

Суть його можна продемонструвати на прикладі реакції вуглецю з киснем, для якої можна записати два різних шляхи перебігу.

Перший шлях:



Другий шлях:



Якщо скласти теплові ефекти, що відповідають стадіям другого шляху, одержимо такий самий тепловий ефект, який спостерігається в рівнянні, тобто $\Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ$, а склавши рівняння, що відповідають стадіям реакції, одержуємо сумарну реакцію утворення CO_2 .

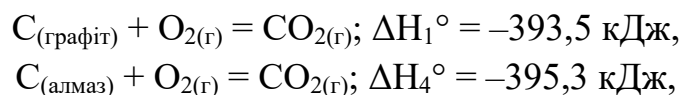
Виходячи з цього, можна сформулювати ряд наслідків закону Гесса:

а) тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі теплових ефектів проміжних стадій;

б) термохімічні рівняння можна додавати (віднімати) одне до одного разом з їх тепловими ефектами, як алгебраїчні рівняння.

Стан або природа вихідних речовин впливають на величину теплового ефекту.

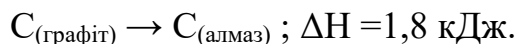
Так, якщо в реакцію з киснем будуть вступати різні алотропні модифікації вуглецю – графіт чи алмаз, теплові ефекти відрізнятимуться:



Якщо відняти рівняння від рівняння і скоротити подібні члени, одержимо:



тобто різниця теплових ефектів реакцій дорівнює тепловому ефекту переходу з одного стану вихідної речовини (графіту) в інший (алмаз):



Узагальнюючи подібні приклади, можна дійти висновку, який також є одним з наслідків закону Гесса:

в) якщо в двох реакціях з різних вихідних речовин утворюються однакові продукти, то різниця теплових ефектів цих реакцій дорівнює тепловому переходу від одних вихідних речовин до інших.

Закон Г.І. Гесса та його наслідки використовують для обчислення теплових ефектів реакцій, в тому числі й таких, коли не можна експериментально виміряти ΔH . Для цього використовують кілька прийомів.

Перш за все можна додавати або віднімати термохімічні рівняння з відомими тепловими ефектами так, щоб одержати рівняння з шуканим тепловим ефектом. Прикладом може служити наведене вище визначення енергії перетворення графіту в алмаз, значення якої ми дістали як різницю теплот згоряння цих модифікацій вуглецю.

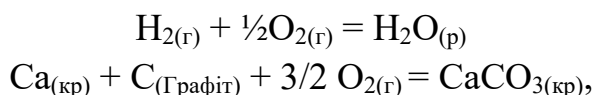
Але найчастіше користуються методом циклів, який полягає в тому, що реакцію з тепловим ефектом, який треба визначити, розбивають на декілька стадій з відомими значеннями ΔH . Шукане ΔH сум згідно з законом Гесса дорівнює сумі ΔH проміжних стадій. Якщо відомі значення ΔH сумарної реакції та всіх інших

проміжних стадій, крім однієї, легко визначити ΔH для невідомої стадії. Приклади застосування цього методу будуть наведені далі.

Метод циклів лежить також в основі розрахунків теплових ефектів реакцій через **теплоти утворення речовин H_f** (f – скорочення від англійського *formation* – утворення).

Відомо, що при перебігу різних реакцій можуть утворюватись одні й ті ж самі речовини. Так, можна навести багато прикладів реакцій, внаслідок яких утворюється вода, але теплові ефекти їх різні, оскільки залежать від природи вихідних речовин та умов проведення реакцій. З огляду на це, для визначення стандартних теплот утворення треба стандартизувати ці фактори.

Тому під **теплотою утворення розуміють ΔH реакції одержання 1 моль складної речовини з простих речовин, стійких за стандартних умов.** Так, теплотами утворення води і CaCO_3 є теплові ефекти реакцій, відповідно:



в яких вихідними є прості речовини, стійкі за стандартних умов (водень, кисень, графіт, а не алмаз; кисень, а не озон).

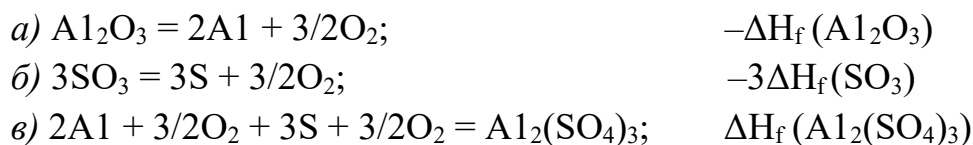
Теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов, приймають рівними нулю.

Якщо якась проста речовина є нестійкою за стандартних умов, для неї наводиться значення ΔH_f , що дорівнює ентальпії утворення одного її моля з іншої (стійкої за стандартних умов) алотропної модифікації.

Наприклад, для стійкого в стандартних умовах графіту $\Delta H_f=0$, а для алмазу, який у стандартних умовах термодинамічне нестійкий $\Delta H_f=+1,8$ кДж/моль.

Значення теплот утворення наводять у довідкових таблицях для стандартних умов (ΔH_f).

Розглянемо $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; ΔH_x протікає за стадіями:



Стадіям (а) і (б) – розкладу вихідних речовин на прості речовини відповідають теплоти утворення цих вихідних речовин, але з протилежним знаком, оскільки дані процеси є зворотними реакціям утворення; стадії (в), в якій з простих речовин утворюється кінцевий продукт, відповідає теплота утворення цього продукту. У всіх стадіях, як і належить в термохімічних рівняннях, враховуються стехіометричні коефіцієнти. Оскільки тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплових ефектів її стадій, то можна записати:

$$\Delta H_x = -\Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) + (-3\Delta H_f(\text{SO}_3)) + \Delta H_f(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$$

або в загальному вигляді:

$$\Delta H_x = \sum \Delta H_{f(\text{прод})} \cdot n - \sum \Delta H_{f(\text{вих.})} \cdot n.$$

Розглянутий приклад ілюструє важливий наслідок закону Гесса: тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин з врахуванням числа молей речовин, які беруть участь у реакції і утворюються згідно з її рівнянням.

4.13. Напрявленість процесів. Ентропія

Згідно з першим законом термодинаміки (законом збереження енергії) в усіх процесах, які відбуваються навколо нас, енергія не виникає з нічого і не зникає, вона передається від одного об'єкта до іншого або перетворюється з однієї форми в іншу. Проте, виходячи з цього закону, не можна зробити ніяких висновків відносно того, чи може дійсно відбуватись вказаний процес та в якому напрямку він проходить самочинно.

Для самоспроможних процесів характерно, що за даних умов (температури, тиску, концентрації компонентів) вони відбуваються самі по собі і для їх проходження не потрібне стороннє джерело енергії. Наприклад, випущений з руки камінь доволіно падає на підлогу, вода замерзає, якщо температура оточуючого середовища -10°C , а блискучий цвях, залишений просто неба, іржавіє. Для кожного з цих явищ можна уявити зворотний процес: камінь підніметься з підлоги до наших рук, лід розтопиться за температури -10°C , іржавий цвях сам стане блискучим. Насправді ж ці зворотні процеси не відбуваються, тобто перебіг самочинних процесів можливий за певних умов лише в певному напрямку.

Що ж є рушійною силою самочинних (самоспроможних) процесів? Узагальнюючи наведені вище та багато інших аналогічних прикладів, можна перш за все зробити висновок, що всі вони (в тому числі й іржавіння цвяха) проходять з виділенням енергії. Кінцевий стан системи має меншу енергію, ніж вихідний, тому що стан з меншою енергією є більш стійким. Отже, **енергетичний (ентальпійний) фактор спрямовує процеси в бік найменшої енергії системи.**

Дійсно, за звичайних умов більшість самоспроможних процесів є екзотермічними. Проте тенденція досягнення мінімальної енергії – це не єдиний фактор при визначенні напрямку самочинного перебігу процесу. Відомо багато процесів, у тому числі й хімічних, які перебігають з поглинанням теплоти. Енергія системи внаслідок таких процесів зростає. Особливо багато ендотермічних процесів відбувається самочинно за **високих температур.**

Щоб пояснити вплив іншого фактора (не енергетичного) на напрям самочинного перебігу процесів, розглянемо деякі явища, які не супроводжуються помітним тепловим ефектом. Прикладом може бути процес змішування різних газів, які хімічно між собою не реагують. Так, азот і кисень, що знаходились окремо один від одного в двох розділених перегородкою частинах посудини, самочинно починають змішуватись до утворення однорідної газової суміші після того, як перегородку усунути. Самочинне ж розділення газової суміші на окремі її складові не відбувається.

Можна навести й інші аналогічні приклади: вирівнювання тиску газу в двох з'єднаних між собою посудинах, розподіл розчиненої речовини по всьому об'єму розчину та ін. Зворотні процеси (газ збирається окремо в певній частині об'єму системи, інша ж частина об'єму залишається вільною; розчинена речовина сама переходить у якусь певну частину об'єму розчину, інша його частина звільняється від розчиненої речовини) навіть важко уявити.

Напрямок цих процесів не пов'язаний зі зміною енергії системи. В усіх випадках рушійною силою є неупорядкований хаотичний рух молекул. У кожному випадку кінцевий стан системи характеризується більшою хаотичністю, неупорядкованістю порівняно з вихідним станом.

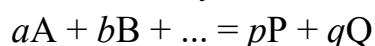
Мірою неупорядкованості системи є термодинамічна функція – ентропія, яку позначають латинською літерою S.

Чим більшою є неупорядкованість (хаотичність) системи, тим більшим є значення ентропії. У розглянутих вище прикладах процесів змішування газів, розподілу газу або розчиненої речовини у всьому об'ємі системи ентропія зростає, оскільки неупорядкований стан є більш ймовірним.

Це твердження є справедливим для ізольованих систем, які не обмінюються з зовнішнім середовищем ні енергією, ні роботою. **В ізольованих системах самоспроможними є тільки ті процеси, що призводять до збільшення ентропії ($\Delta S > 0$).** Це положення є одним з формулювань **другого закону термодинаміки.**

Зміна ентропії під час перебігу хімічних реакцій (**ентропія реакції**) дорівнює різниці між сумою ентропій продуктів реакції і сумою ентропій вихідних речовин з врахуванням числа молів речовин, що беруть участь у реакції.

Наприклад, в реакції загального типу:



повна зміна ентропії дорівнює:

$$\Delta S = [pS(P) + qS(Q)] - [aS(A) + bS(B)]$$

або:

$$\Delta S = \Sigma S_{(\text{прод})} - \Sigma S_{(\text{вих.})}$$

В багатьох випадках знак ΔS можна оцінити якісно, не вдаючись до обчислень, просто порівнявши кількість частинок чи агрегатний стан реагуючих речовин і продуктів реакції.

Так, збільшення кількості молів газоподібних речовин внаслідок реакції призводить до зростання ентропії ($\Delta S > 0$), і, навпаки, коли кількість молів газів зменшується, $\Delta S < 0$.

4.14. Ізобарно-ізотермічний потенціал. Вільна енергія Гіббса

Вже відомо, що напрямок перебігу процесів визначається двома факторами.

Енергетичний, або **ентальпійний фактор** спрямовує процеси до стану з найменшим запасом енергії, оскільки стан з найменшим запасом енергії є

найбільш стійким. У самоспроможних процесах, перебіг яких визначається ентальпійним фактором, $\Delta H < 0$. **Ентропійний фактор** спрямовує процеси до стану з найбільшою ентропією або невпорядкованістю, оскільки невпорядкований стан системи є найімовірнішим. У самочинних процесах, перебіг яких визначається ентропійним фактором, $\Delta S > 0$.

Ентальпійний та ентропійний фактори діють незалежно один від одного і можуть спрямовувати процеси у взаємно протилежних напрямках. Тому для визначення дійсного напрямку перебігу процесів необхідно ввести ще одну термодинамічну функцію, яка включає в себе обидва згаданих фактори.

Цю функцію називають **ізобарно-ізотермічним потенціалом або вільною енергією Гіббса** (за ім'ям американського вченого Д.У. Гіббса, який вперше запропонував її використовувати), її позначають літерою **G** – першою літерою прізвища цього вченого.

За своїм фізичним змістом **ізобарно-ізотермічний потенціал – це здатність системи виконувати корисну роботу**. Максимальна величина корисної роботи, що виконує система, відповідає зменшенню ізобарно-ізотермічного потенціалу системи:

$$-\Delta G = A_{\text{макс}}$$

Енергетичний ефект ΔH хімічної реакції (або якогось процесу відповідає тій частині теплоти, яку можна перетворити на роботу («вільна» енергія), а друга – «зв'язана» енергія (позначимо її ΔHS), яка розсіюється в двигуні або оточуючому середовищі, збільшуючи їх ентропію. Згідно з рівнянням за сталої температури $\Delta HS = T \cdot \Delta S$. Тоді:

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

Зміна вільної енергії в процесах, що проходять за сталої температури визначається виразом, який прийнято називати **рівнянням Гіббса**:

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

(саме ж значення вільної енергії зв'язане з ентальпією і ентропією співвідношенням: $G = \Delta H - T \cdot S$).

У самоспроможних процесах здатність системи виконувати корисну роботу завжди зменшується, тому **критерієм можливості самочинного перебігу процесу за сталих тиску і температури є зменшення вільної енергії Гіббса, тобто $\Delta G < 0$** . Якщо $\Delta G > 0$, це означає, що процес в даному напрямку самочинно проходити не може і для його перебігу над системою треба виконати роботу ззовні. Проте зворотний йому процес є самоспроможним.

Коли ж $\Delta G = 0$, система знаходиться в стані рівноваги.

Абсолютні значення вільної енергії, як і значення її складової – ентальпії, невідомі. Можна обчислити за рівнянням тільки значення вільної енергії утворення ΔG_f за значеннями ΔH_f та ΔS_f причому остання визначається як різниця ентропій даної речовини та відповідних простих речовин, з яких вона

утворюється. Для простих речовин, стійких за стандартних умов, значення ΔG_f як і ΔH_f , дорівнюють нулю. Рівняння Гіббса використовується також для обчислення зміни вільної енергії ΔG для хімічних реакцій.

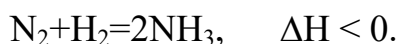
Розглянемо зміну ентальпії, ентропії та вільної енергії на конкретних прикладах деяких перетворень, а також вплив значень цих термодинамічних функцій на напрям цих перетворень.

Плавлення льоду, тобто перетворення лід \leftrightarrow вода відбувається з поглинанням теплоти, тобто є ендотермічним, $\Delta H > 0$. Вихідний стан (лід) має більш низьку енергію, ніж вода, тому ентальпійний фактор спрямовує процес у бік утворення льоду. Проте вода має більш неупорядковану структуру, більшу ентропію ($\Delta S > 0$), і тому ентропійний фактор спрямовує процес у бік утворення води. Отже, ентальпійний і ентропійний фактори протидіють один одному, і для визначення напрямку процесу за певних умов треба визначити знак ΔG .

Оскільки перед величиною ΔS у рівнянні Гіббса є множник T , **за достатньо високих температур ентропійний фактор буде визначальним**, тобто $\Delta G \approx -T \cdot \Delta S$. У даному випадку $\Delta S > 0$, тому $-T \cdot \Delta S < 0$ і $\Delta G < 0$, процес перетворення льоду на воду іде самочинно. За низьких температур, навпаки, член $-T \cdot \Delta S$ має невеликі значення, $\Delta G \approx \Delta H$. Виходячи з того, що $\Delta H > 0$, можна зробити висновок, що ΔG також більше нуля, тому процес перетворення льоду на воду самочинно не перебігає, але може відбуватися зворотний процес - перетворення води на лід.

За певних умов (конкретна температура) ентальпійний і ентропійний фактори врівноважуються, $\Delta H = T \cdot \Delta S$, тобто $\Delta G = 0$, система перебуває в стані рівноваги.

Розглянемо систему, у якій відбувається реакція:



Ця реакція екзотермічна, аміак має меншу енергію, ніж вихідні речовини, тому ентальпійний фактор спрямовує процес у бік утворення аміаку. Але в цій реакції зменшується кількість молекул, з чотирьох молекул вихідних газоподібних речовин утворюються дві молекули газоподібного аміаку, тому ентропія зменшується $\Delta S < 0$. Ентропійний фактор спрямовує процес у бік стану, що має більшу неупорядкованість, більшу ентропію, тобто в бік утворення вихідних речовин. За низьких температур $\Delta G \approx \Delta H < 0$, процес перебігає самочинно. За високих температурах, коли можна вважати, що $\Delta G \approx T \cdot \Delta S$, $\Delta G > 0$, оскільки ΔS має від'ємне значення. За таких умов процес утворення аміаку несамопроможний, навпаки, аміак розкладається на вихідні речовини. За певних температур у системі настає термодинамічна рівновага, тобто $\Delta G = T \cdot \Delta S$, $\Delta G = 0$. Очевидно, що, маючи довідкові значення, можна для заданих температур обчислити значення ΔH і ΔS , а отже, й знайти значення ΔG за різних температур, тобто одержати інформацію щодо напрямку реакції за певних температур.

Тема 5. Дисперсні системи

5.1. Поняття про дисперсні системи. Класифікація їх за ступенем дисперсності

Далеко не всі речовини розчиняються одна в одній, тобто утворюють *істинні розчини*. Звичайно, можна штучно подрібнити одну речовину і розподілити її в об'ємі іншої, але у будь-якому випадку така система буде *гетерогенною*. Наприклад, можна розбити рідину на дрібні крапельки і розпорошити їх в газове середовище (припустимо, за допомогою аерозольного балончика). Розчином отриману систему назвати не можна, навіть найдрібніша крапелька рідини буде відділена від газу поверхнею розділу двох фаз: рідкої і газоподібної.

Аналогічну систему являє собою зубна паста: дрібні частинки твердої речовини розподілені в рідині. Подібні системи речовин отримали назву *дисперсних систем*.

Дисперсними системами називають гетерогенні системи, в яких одна речовина у вигляді дуже дрібних частинок рівномірно розподілено в об'ємі іншої. Іншими словами, це гетерогенна система з двох або більше фаз з сильно розвиненою поверхнею розділу між ними. Фази дисперсної системи не змішуються між собою і не реагують – тому між ними існує поверхня розділу цих фаз. І це є фізично неоднорідна система, що складається з *дисперсійного середовища* та *дисперсної фази*.

Та речовина, яка розподілена в об'ємі іншої, називається **дисперсною фазою**. Друга речовина носить назву **дисперсійного середовища**.

Прикладами дисперсних систем є колоїдні розчини та розчини високомолекулярних сполук (ВМС). Фази можна розділити між собою фізичними способами: коагуляція, пептизація та ін.

За розміром частинок розчиненої речовини розчини поділяються:

- ✓ **істинні** (розміри частинок $10^{-10} - 10^{-9} \text{ м}$);
- ✓ **колоїдні** (мікрогетерогенні системи ($10^{-9} - 10^{-7} \text{ м}$), гетерогенні – суспензії (тверда речовина – рідина), емульсії (рідина – рідина) ($10^{-7} - 10^{-5} \text{ м}$);
- ✓ **грубодисперсні** системи ($> 10^{-4} \text{ м}$).

Золі – дисперсні системи, найдрібніші частинки будь-якої речовини в рідкому, твердому чи газоподібному дисперсійному середовищі. Золі ще називають «колоїдними розчинами».

Суспензії – дисперсні системи, в яких дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем – рідина, при цьому тверда речовина та рідина нерозчинні одна в одній (порошок крейди у воді). В **емульсіях** дисперсною фазою та дисперсійним середовищем є рідина. Прикладом емульсії є молоко, в якому

дрібні кульки масла плавають у рідині. Суспензії та емульсії являють собою гетерогенні системи.

Під час взаємного розподілу дрібних часток однієї речовини в середовищі іншої утворюються так звані **дисперсні системи**.

Таким чином, **істинні розчини** – це гомогенні системи, які складаються щонайменше з двох компонентів.

Методи одержання та очистки дисперсних систем

Дисперсні системи можна одержати двома способами: подрібненням твердих і рідких речовин у відповідному середовищі або утворенням частинок дисперсної фази з окремих молекул, атомів або іонів. У відповідності з цим існують *диспергаційні* і *конденсаційні* методи одержання дисперсних систем.

Диспергаційні методи

До диспергаційних належать насамперед *методи механічного подрібнення*, в яких подолання міжмолекулярних сил і накопичення вільної поверхневої енергії відбувається за рахунок зовнішньої механічної роботи.

Конденсаційні методи

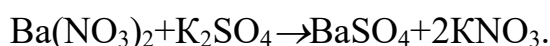
Група конденсаційних методів об'єднує процеси, в основі яких лежить виникнення нової фази шляхом з'єднання молекул, атомів або іонів в гомогенному середовищі.

Метод конденсації полягає в укрупненні частинок у процесі агрегації молекул або іонів. Конденсація може відбуватися як фізичний процес, або як хімічний процес. В обох цих випадках у гомогенному середовищі утворюється нова фаза, яка має колоїдну дисперсність. Спільною умовою утворення нової фази є стан пересичення розчину або пари. При виникненні місцевих пересичень у розчині утворюються агрегати із декількох молекул, які і стають зародками нової фази. Група конденсаційних методів об'єднує процеси, в основі яких лежить виникнення нової фази шляхом сполучення молекул, атомів або іонів в гомогенному середовищі.

Розрізняють *хімічну* і *фізичну* конденсацію.

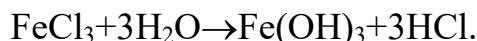
У випадку *хімічної конденсації* нова фаза виникає під час хімічної реакції, яка призводить до утворення нерозчинних у даному середовищі речовин. Це можуть бути реакції відновлення, окислення, обміну, гідролізу. При цьому колоїдний розчин може бути отриманий тільки за умови, що швидкість утворення зародків набагато більша швидкості їх росту.

Реакції подвійного обміну. Цей метод найчастіше зустрічається на практиці. Наприклад, золь BaSO_4 утворюється за реакцією:



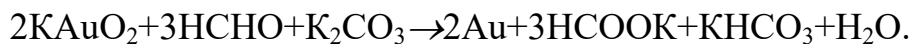
Слід відзначити, що для одержання золів за реакціями обміну один з реагентів треба брати в надлишку, тому що він буде стабілізатором.

Реакції гідролізу. Широко застосовуються для одержання золів гідроксидів металів:

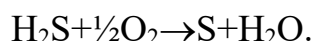


Гідролізом можна одержати також золі кремнієвої, вольфрамової та інших нерозчинних у воді кислот.

Реакції відновлення. При додаванні до розчину солі відновника йони металу втрачають заряд, а атоми металу агрегують до колоїдних розмірів:



Реакції окиснення. Прикладом може бути одержання золю сірки при окисненні сірководню за реакцією:

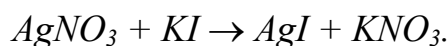


Будова колоїдної міцели

Міцела – це структурна колоїдна одиниця, тобто частинка дисперсної фази, обгорнута подвійним електричним шаром (ПЕШ).

Міцела – це кристалик дисперсної фази з оточуючим його подвійним електричним шаром. Тверда фаза, яка міститься всередині міцели, називається **агрегатом**, агрегат з потенціалвизначаючими іонами – **ядром міцели**. Ядро разом з адсорбційним шаром утворює **частинку** або **гранулу**, яка оточена дифузним шаром.

Розглянемо будову міцели йодиду срібла, якщо золь утворюється за реакцією:



Основою колоїдної частинки є електронейтральний **агрегат**, що складається з декількох сотень або тисяч атомів, являє собою мікрокристали важкорозчинної сполуки (в нашому випадку m пар іонів Ag^+ і I^-).

На рис. 2.2 схематично зображена міцела AgI .

Така система може існувати тільки в присутності стабілізатора, здатного підтримувати початковий ступінь дисперсності. Стабілізатором може бути потенціалоутворюючий електроліт, в якому міститься іон, здатний до вибіркової адсорбції на поверхні даної твердої фази.

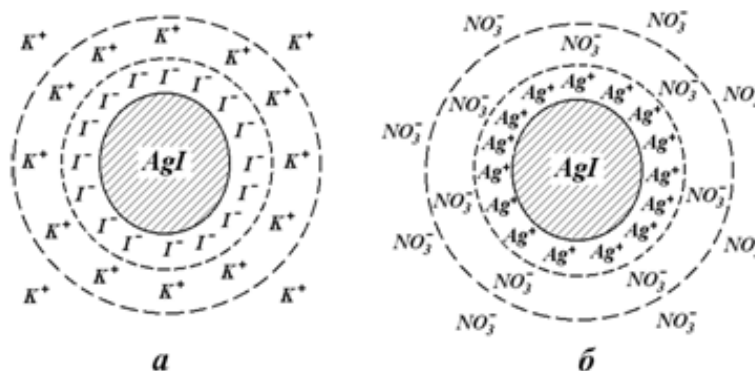


Рис. 2.2. Схема будови колоїдної міцели золью йодиду срібла
а) при надлишку KI; б) при надлишку AgNO_3 .

Вибіркова адсорбція відбувається відповідно до *правила Панета–Фаянса*: це іони, які входять до складу кристалічної ґратки (або ізоморфні їм). Отже для утворення золю йодиду срібла стабілізатором може бути як $AgNO_3$, так і KI (або ізоморфні з ним KCl , KBr).

Якщо реакція відбуватиметься в надлишку KI , то на поверхні агрегата (AgI) будуть адсорбуватися іони I^- , їх кількість n .

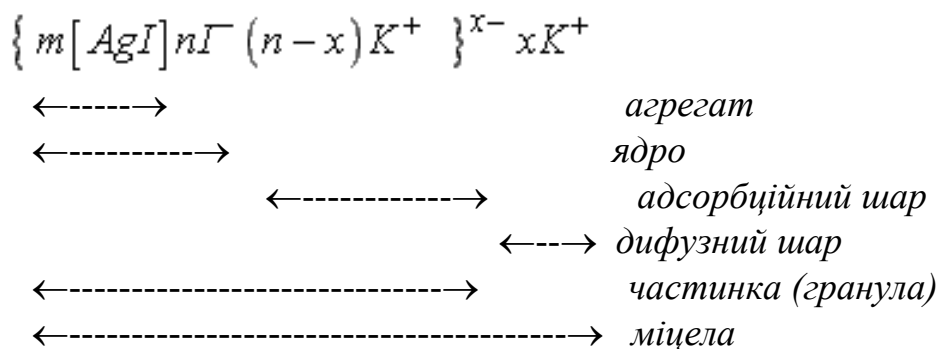
Іони йодиду є *потенціалвизначальними* (ПВІ), визначають потенціал і заряд поверхні. Агрегат разом з ПВІ називається *ядром* колоїдної частинки.

Під дією електростатичних сил до ядра притягується n іонів протилежного знаку – протиіони, які компенсують заряд ядра. У даному випадку цю роль виконують іони K^+ . Частина протиіонів ($n-x$), які найближче розташовані до ядра, перебувають в шарі рідини і створюють *адсорбційний шар* або шар Штерна. На ці іони діють не тільки електростатичні, а й ван-дер-ваальсові сили ядра.

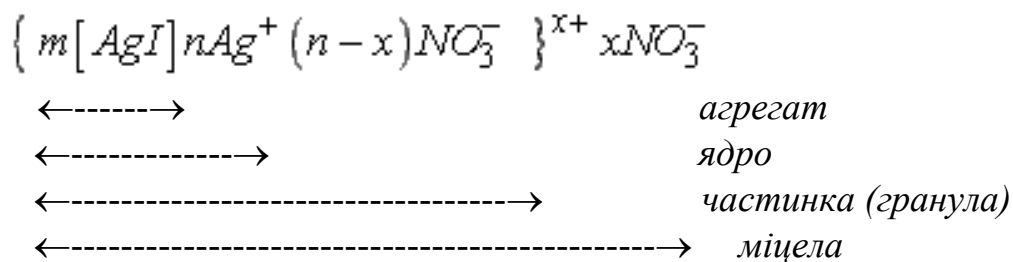
Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою* (або колоїдною частинкою). Решта x протиіонів, які нейтралізують заряд поверхні та які слабкіше зв'язані з ядром (тільки електростатичними силами), розташовуються під впливом теплового руху в рідкій фазі дифузно. Тому цей шар називається *дифузним*.

Гранула разом з дифузною частиною ПЕШ і називається *міцелою*. Числа m , n та x можуть змінюватися в широких межах, залежно від умов одержання й очистки золів. Зазвичай $m \gg n$. Міцели золів завжди електронейтральні, тобто число зарядів (іонів) в потенціалвизначаючому шарі дорівнює сумі зарядів (іонів) у нерухомому і дифузному шарі.

Структуру міцели (якщо золь AgI одержаний в умовах надлишку KI) можна зобразити схематично або записати формулою:



Якщо золь AgI одержаний в умовах надлишку $AgNO_3$, то формула міцели запишеться інакше:



5.2. Розчини. Класифікація

Розчини – гомогенні системи, які складаються з двох або більшого числа компонентів.

Один з компонентів, що входять до складу розчину – розчинник, інші – розчинені речовини, хоча цей поділ є умовним.

Якщо обидва компоненти до розчинення знаходились в одному агрегатному стані, то розчинником вважається компонент, взятий у більшій кількості, а якщо їх об'єми однакові, то байдуже, який із компонентів називати розчинником, а який розчиненою речовиною.

Розчини класифікують за рядом ознак:

– залежно від природи розчинника розчини поділяють на водні та неводні (спиртові, бензольні тощо);

– залежно від концентрації іонів водню розчини можуть бути кислими, нейтральними та лужними;

– залежно від агрегатного стану розчинника та розчиненої речовини розчини поділяють на газоподібні, рідкі та тверді.

Характерна ознака розчинів – однорідність. Це пояснюється тим, що розчинені речовини подрібнюються до окремих молекул або іонів, які не можуть утворити самостійну фазу.

Найбільш поширеними і вивченими є рідкі водні розчини. Це пояснюється тим, що більшість хімічних реакцій перебігають у водних розчинах, оскільки лише в них є сприятливі умови для пересування та тісного зближення частинок, яке необхідне для виявлення хімічних сил.

Рідкі розчини можна одержати розчиненням газу в рідині (наприклад, газувана вода є розчином оксиду карбону (IV) у воді), рідини в рідині (розчин спирту у воді), твердої речовини в рідині (розчин солі у воді) тощо.

Основні параметри стану розчину – це температура, тиск та концентрація.

Залежно від концентрації розчиненої речовини розчини поділяють на розведені та концентровані.

Розведений розчин містить досить малу масу розчиненої речовини порівняно з масою розчинника. (Наприклад, в 100 г води розчинено 5 г хлороводню). Розчин, який містить 36,5 г хлороводню в 100 г води, вважають концентрованим. Однак межі між розведеними та концентрованими розчинами умовні. Наприклад, для сірчаної кислоти концентрованим вважається розчин, який містить 96 г H_2SO_4 , для азотної – 63 г HNO_3 , для соляної – 37 г HCl в 100 г води.

Найважливішою кількісною характеристикою будь-якого розчину є концентрація, яка вказує на масу або кількість розчиненої речовини, що міститься в одиниці маси або об'єму розчину або розчинника. Тобто, вміст розчиненої речовини у розчині називають **концентрацією**.

Існують різноманітні способи вираження концентрації розчинів.

1. **Масова частка ω** (масовий процент, процентна концентрація), визначається як відношення маси розчиненої речовини m до загальної маси розчину m_p :

$$\omega = \frac{m}{m_p} \quad \text{або} \quad \omega = \frac{m}{m_p} \cdot 100\% \quad \text{або} \quad \omega = \frac{m}{V_p \cdot \rho}$$

V – об'єм, ρ – густина розчину. Якщо розчин складається з двох компонентів, $m_p = m_1 + m_2$, де m_2 – маса розчинника.

Сума масових часток усіх компонентів розчину дорівнює одиниці або 100%:
 $\omega + \omega_1 + \omega_2 + \dots = 1$ (100%).

2. **Молярна частка N** – це відношення кількості розчиненої речовини n до загального числа молів усіх речовин у розчині Σn_i :

$$N = \frac{n}{\Sigma n_i}$$

Наприклад, для двокомпонентної системи: $N = n / (n + n_1)$, де n_1 – число молів розчинника. Сума молярних часток усіх компонентів розчину також дорівнює одиниці: $N(S) + N(X_1) + N(X_2) + \dots = 1$ (100%).

Масова та молярна частки – безрозмірні величини.

3. **Молярна концентрація C_M** визначається як відношення кількості розчиненої речовини n до об'єму розчину (розмірність моль/л, або моль/дм³):

$$C_M = \frac{n \cdot 1000}{M \cdot V_p}$$

де V_p – об'єм розчину.

4. **Молярна концентрація еквівалентів C_N** (нормальна або еквівалентна концентрація) визначається як відношення числа молів еквівалентів розчиненої речовини моль-екв./л):

$$C_N = \frac{n \cdot 1000}{m_e \cdot V}$$

де m – маса (наважка) розчиненої речовини; m_e – молярна маса еквівалентів розчиненої речовини; V_p – об'єм розчину.

5. **Моляльність C_m** (моляльна концентрація) – кількість розчиненої речовини n в 1 кг розчинника (розмірність моль/кг):

$$C_m = \frac{n \cdot 1000}{M \cdot m}$$

де m – маса розчинника (кг).

Якщо задані маси, об'єм або кількість розчиненої речовини та розчинника (чи розчину), для розрахунків концентрації використовують наведені вище вирази, а також відомі співвідношення між масою та об'ємом речовин ($m = \rho \cdot V$) та між масою і кількістю речовини: $n = m / M$.

5.3. Процес розчинення. Сольватація. Теплота розчинення

Розчинення – складний фізико-хімічний процес взаємодії розчинника і розчиненої речовини. Про це свідчить зокрема те, що утворення розчинів супроводжується тепловими ефектами, іноді досить значними. Так, під час розчинення гідроксиду калію у воді теплота виділяється, а розчинення хлориду калію у воді супроводжується поглинанням теплоти.

В процесі утворення істинних розчинів руйнуються зв'язки між частинками речовини, що розчиняється, внаслідок чого утворюються окремі молекули або іони, які під дією теплового руху частинок та дифузії рівномірно розподіляються в розчиннику. Наприклад, при розчиненні хлориду калію іони K^+ та Cl^- , що утворюють кристалічну ґратку, треба відірвати один від одного, для чого витрачається енергія, яка відповідає енергії іонної кристалічної ґратки. При розчиненні йоду у воді треба подолати сили дисперсійної міжмолекулярної взаємодії між молекулами I_2 . Тобто процес розриву зв'язків між частинками речовини, що розчиняється, є ендотермічним, $\Delta H_{розр.зв} > 0$.

Якби не відбувались якісь інші процеси, то розчинення завжди супроводжувалося б поглинанням теплоти.

Однак численні приклади розчинення з виділенням теплоти свідчать, що одночасно відбуваються й інші процеси. Дійсно, рушійною силою розчинення є утворення нових зв'язків, що виникають при взаємодії частинок розчинюваної речовини з молекулами розчинника. Цей процес називається **сольватацією** (для водних розчинів – гідратацією). Він супроводжується виділенням енергії, $\Delta H_{сольв} < 0$.

Явище сольватації зумовлене відомими видами взаємодії між молекулами розчинника і частинками розчиненої речовини: орієнтаційною, індуктивною, дисперсійною та водневим зв'язком. Коли розчиняється неполярна речовина в неполярному розчиннику, наприклад бензен у гексані, сольватація зумовлена дисперсійною взаємодією. При розчиненні неполярної речовини в полярному розчиннику (наприклад, йоду у воді) до дисперсійної взаємодії додається індукційна. Якщо полярну речовину розчиняти в полярному розчиннику, наприклад метанол у воді, мають місце всі згадані вище види міжмолекулярної взаємодії, але найсуттєвішим є внесок водневого зв'язку.

Іноді під час розчинення відбуваються хімічні перетворення речовин.

Наприклад, при розчиненні хлороводню у воді відбувається процес дисоціації HCl на іони і утворення іона гідроксонію H_3O^+ за рахунок донорно-акцепторного зв'язку між іоном H^+ (акцептор) та молекулою H_2O (донор).

Загальний тепловий ефект розчинення $\Delta H_{розч}$ дорівнює алгебраїчній сумі зазначених вище теплових ефектів:

$$\Delta H_{розч} = \Delta H_{розр.зв} + \Delta H_{сольв}$$

Знак теплового ефекту розчинення залежить від співвідношення складових $\Delta H_{\text{розр.зв}}$ і $\Delta H_{\text{сольв}}$.

Якщо в процесі сольватації енергії виділяється більше, ніж витрачається на розрив зв'язків між частинками речовини, що розчиняється, процес розчинення екзотермічний, $\Delta H_{\text{розч}} < 0$.

Якщо ж на розрив зв'язків енергії витрачається більше, ніж виділяється при сольватації, то речовина розчиняється із вбиранням теплоти, $\Delta H_{\text{розч}} > 0$.

5.4. Розчинення як оборотний процес. Розчинність

Утворення розчинів найчастіше є оборотним процесом. Дійсно, якщо, наприклад, невелику порцію хлориду калію внести у воду, то ця порція солі розчиниться; те ж саме відбудеться і з наступною порцією. Але при подальшому додаванні хлориду калію можна помітити, що процес розчинення поступово уповільнюється. Врешті розчинення цієї сполуки у воді припиняється. Чому? Адже має місце великий надлишок молекул води, і далі був би можливий процес сольватації іонів солі, завдяки якому може відбуватися процес розчинення. Дійсно, процес розчинення продовжується, але треба врахувати, що одночасно має місце і зворотний процес – виділення речовини з розчину. Швидкість зворотного процесу зростає при збільшенні концентрації розчину, тому він поступово врівноважує процес розчинення.

У **насиченому розчині** швидкість розчинення дорівнює швидкості виділення речовини з розчину (для розчинених твердих речовин це називають кристалізацією). Такий розчин перебуває в рівновазі з розчищеною речовиною.

Концентрація речовини в насиченому розчині є мірою її розчинності.

Якщо концентрація розчину є меншою, ніж у насиченому, швидкість розчинення буде більшою від швидкості виділення речовини з розчину; такий розчин називається **ненасиченим**.

Для деяких речовин можна отримати розчини, концентрація яких за даної температури вища, ніж концентрація насиченого розчину. Наприклад, за нагрівання можна одержати досить концентрований розчин ацетату натрію, відділити його від твердої фази і обережно охолодити, після чого концентрація солі буде більшою, ніж у насиченому розчині, але її надлишок з розчину не виділяється. Такі розчини називаються **пересиченими**. Вони нестійкі, і якщо внести в такий розчин центр кристалізації (кристалик розчинюваної речовини, пил тощо), надлишок розчиненої речовини викристалізується (швидкість виділення речовини з розчину більша за швидкість розчинення) і розчин стане насиченим. Цей прийом часто застосовують для очищення речовин (метод перекристалізації), оскільки домішки лишаяються в розчині. Розчинність речовин залежить від природи речовин, які утворюють розчин, температури, а для газів – ще й від тиску.

5.5. Вплив температури та тиску на розчинність речовин у рідинах

Розчинність речовин залежить не тільки від природи розчинюваної речовини і розчинника, але й від температури та тиску.

Коли **тверда речовина** розчиняється в рідкому розчиннику, відбувається руйнування кристалічної решітки речовини, що розчинюється, на що витрачається енергія ($\Delta H_{\text{розр.зв}} > 0$), і сольватація, яка супроводжується виділенням енергії ($\Delta H_{\text{сольв}} < 0$). Найчастіше на руйнування кристалічної решітки енергії витрачається більше, ніж виділяється за сольватації: $|\Delta H_{\text{розр.зв}}| > |\Delta H_{\text{сольв}}|$, тобто більшість твердих речовин розчиняється із вбиранням теплоти ($\Delta H_{\text{розч}} > 0$). Але є тверді речовини, які розчиняються в рідинах з виділенням теплоти ($\Delta H_{\text{розч}} < 0$). Це можливе, коли $|\Delta H_{\text{сольв}}| > |\Delta H_{\text{розр.зв}}|$.

Для оборотних процесів вплив температури на розчинність можна пояснити, використовуючи принцип Ле-Шательє. З підвищенням температури в системі буде переважати процес, що послаблює зростання температури, тобто ендотермічний процес. А таким процесом найчастіше є розчинення твердих речовин. Тому в більшості випадків розчинність твердих речовин у рідинах за нагрівання зростає. Але відомі випадки, коли розчинення твердих речовин перебігає з виділенням теплоти; тоді за нагрівання їх розчинність зменшується.

Якщо розчинення супроводжується незначним тепловим ефектом, то розчинність практично не залежить від температури. Наприклад, розчинність нітрату калію, нітратів плюмбуму і аргентуму з підвищенням температури значно зростає, а хлориду натрію – змінюється незначною мірою. Для натрій сульфату залежність розчинності від температури має складніший характер: до $32,4^{\circ}\text{C}$ ($305,55\text{ K}$) розчинність його швидко збільшується, а далі з підвищенням температури – зменшується. Це пояснюється тим, що нижче $32,4^{\circ}\text{C}$ у рівновазі з насиченим розчином перебуває кристалогідрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, розчинення якого супроводжується вбиранням теплоти, вище даної температури кристалогідрат переходить у безводну сіль Na_2SO_4 , яка розчиняється з виділенням теплоти. Відомості про розчинність різних речовин залежно від температури можна знайти в спеціальних таблицях, на основі яких будуються графіки – **криві розчинності**.

Тиск практично не впливає на розчинність твердих речовин у рідинах, оскільки об'єм системи в процесі розчинення змінюється мало.

Розглядаючи **взаємну розчинність рідин**, треба зазначити, що під час їх змішування мають місце випадки, коли рідини: *а)* розчиняються одна в одній необмежено (етанол-вода); *б)* розчиняються обмежено (фенол-вода), *в)* практично одна в одній не розчиняються (ртуть-вода). Як вже зазначалося, розчинність перш за все визначається природою цих рідин.

Розчинність газів у рідинах залежить від природи речовин, що утворюють розчин, температури і тиску.

Розглядаючи вплив температури на розчинність газів, перш за все визначимо, якими тепловими ефектами характеризується цей процес. Відомо, що енергія розриву зв'язків між молекулами газу близька до нуля через велику відстань і слабку взаємодію між молекулами, тобто $\Delta H_{\text{розр.зв}} \approx 0$. Тому згідно з формулою $\Delta H_{\text{розч}} \approx \Delta H_{\text{сольв}}$. Оскільки $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$, то і $\Delta H_{\text{розч}} < 0$, тобто процес розчинення в цьому випадку відбувається з виділенням теплоти. Внаслідок цього, згідно з принципом Ле-Шательє, підвищення температури знижує розчинність газів.

Зі збільшенням зовнішнього тиску, згідно з принципом Ле-Шательє, у рівноважній системі більшою мірою повинен відбуватися процес, який послабить підвищення тиску. Тому частина молекул газу перейде в розчин і розчинність збільшиться. Залежність розчинності газу від тиску визначається **законом Генрі**: за сталої температури розчинність газу в рідині прямопропорційна його парціальному тиску:

$$m = k \cdot P$$

m – маса газу, розчиненого в даному об'ємі рідини; P – тиск (ат.); k – коефіцієнт пропорційності, який залежить від природи речовин, що утворюють розчин, і від температури.

Коли $P=1$ ат., $m=k$, тобто k – розчинність газу за нормального тиску.

5.6. Температури кипіння і кристалізації розчинів

Тиск насиченої пари над розчинами

Як зазначалося, багато важливих хімічних реакцій проводять саме в розчинах. Після цього речовини, що утворилися, виділяють перегонкою або кристалізацією, тому велике значення мають питання кристалізації та кипіння розчинів. Температури кипіння і кристалізації розчинів пов'язані зі зміною тиску насиченої пари над розчинами.

Тиск насиченої пари над чистою рідиною залежить тільки від температури. Але якщо за даної температури в рідині розчинити якусь нелетку речовину, то тиск насиченої пари зміниться. Дійсно, концентрація розчинника в розчині зменшується, внаслідок чого зменшується швидкість випаровування, і тому нова рівновага встановлюється за **меншого тиску насиченої пари**. Зменшення тиску насиченої пари над розчином можна також пояснити, виходячи з принципу Ле-Шательє: при зменшенні концентрації розчинника в рідкій фазі рівновага в системі рідина–пара зміщується таким чином, щоб послабити це зменшення. Тому частина молекул розчинника переходить з пари в рідину; зменшення числа молекул в одиниці об'єму пари приводить до зниження тиску насиченої пари. Французький вчений Ф.-М. Рауль (1830-1901) встановив, що зниження тиску насиченої пари над розчином пропорційне концентрації розчиненої речовини.

Якщо через P_0 позначити тиск насиченої пари над розчинником, а через P – над розчином, то $P_0 - P = \Delta P$ – зниження тиску насиченої пари над розчином. Відношення $\Delta P/P_0$ називається відносним зниженням тиску насиченої пари. Його величина визначається **першим законом Рауля**: відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = N = \frac{n}{n+n_1}$$

З даного формулювання випливає, що зниження тиску насиченої пари над розчином залежить від кількості частинок (молекул) розчиненої речовини і не залежить від її природи та температури.

Підвищення температури кипіння розчинів

Рідина починає кипіти, коли тиск насиченої пари над нею зрівнюється з зовнішнім тиском. Тиск насиченої пари розчинника над розчином нижчий, ніж над чистим розчинником, тому за температури кипіння розчинника T_K^0 розчин не кипітиме. Щоб розчин закипів, його треба нагріти до вищої температури T_K , коли тиск його насиченої пари стане рівним зовнішньому тиску.

У більш концентрованому розчині підвищення температури кипіння розчину ($\Delta T_K = T_K - T_K^0$) буде більшим, оскільки більш значним є зниження тиску насиченої пари над розчином (ΔP). Оскільки ΔP , згідно з першим законом Рауля, пропорційне числу молів розчиненої речовини, то й ΔT_K перебуватиме в такій самій залежності від цієї величини. Тому: підвищення температури кипіння розчину ΔT_K пропорційне числу молів розчиненої речовини в певній кількості розчинника:

$$\Delta T_K = E \cdot b(X)$$

де $b(X)$ – моляльність розчину, тобто число молів розчиненої речовини в 1 кг розчинника.

Фізичний зміст коефіцієнта пропорційності E можна визначити, коли величина $b(X)$ буде дорівнювати одиниці. За цих умов $\Delta T_K = E$.

Це – **ебуліоскопічна стала** розчинника, яка вказує на підвищення температури кипіння одномолярного розчину (1 моль розчиненої речовини в 1 кг розчинника).

Рідка фаза (вода) і тверда фаза (лід) перебувають у рівновазі, коли тиск насиченої пари над цими фазами однаковий. Коли охолоджувати розбавлений розчин, то за певної температури також починається кристалізація **розчинника** (при охолодженні розбавленого водного розчину утворюються кристали льоду).

5.7. Зниження температури кристалізації (замерзання) розчинів

Рівновага в системі рідкий розчин ↔ твердий розчинник настане, коли тиск насиченої пари над цими фазами стане однаковим. Оскільки тиск насиченої пари

над розчином нижчий, ніж над чистим розчинником, криві тиску пари над розчином і над твердим розчинником перетинаються за більш низької температури. Отже, кристалізація розчину починається за нижчої температури, ніж розчинника. Різниця температур кристалізації розчинника (T_3^0) і розчину (T_3) називається **зниженням температури замерзання розчину**: $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3$. Чим вищою є концентрація розчину, тим більше знижується тиск насиченої пари і температура кристалізації розчину стає нижчою. Отже, зниження температури замерзання розчину пропорційне числу молів розчиненої речовини в певній кількості розчинника:

$$\Delta T_3 = K \cdot b(X)$$

де $b(X)$ – моляльність розчину, K – **кріоскопічна константа** розчинника, яка показує зниження температури замерзання одномоляльного розчину (якщо $b = 1$ моль/кг, $\Delta T_3 = K$).

Отже, ΔT_3 , (як і ΔT_K) не залежить від природи розчиненої речовини, а тільки від числа її молів, тобто від числа її частинок у розчині.

Наведені вище залежності ΔT_3 і ΔT_K розчинів від їх концентрацій називають **другим законом Рауля**.

Закони Рауля придатні лише для розбавлених розчинів нелетких неелектролітів.

5.8. Визначення молекулярної маси розчиненої речовини

За значеннями ΔT_3 і ΔT_K , можна розрахувати молярну (молекулярну) масу розчиненої речовини. У формулах $b(X)$ – число молів розчиненої речовини X , тобто $m(X)/M(X)$ в 1 кг розчинника. Якщо ж розчинника взяти не 1 кг, а довільну масу $m(S)$, то:

$$b(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(S)}$$

причому масу розчинника $M(S)$ треба взяти в кг, а розчиненої речовини $m(X)$ – в грамах. Підставивши цей вираз у формули і розв'язавши їх відносно $M(X)$, дістанемо:

$$M(X) = \frac{E \cdot m(X)}{\Delta T_K \cdot m(S)} = \frac{K \cdot m(X)}{\Delta T_3 \cdot m(S)} [\text{г/моль}].$$

5.9. Зміна ентропії та ізобарного потенціалу при розчиненні

Утворення рідких розчинів супроводжується виділенням або вбиранням теплоти, тобто зміною ентальпії системи. Але разом зі зміною ентальпії змінюється й ентропія системи, а самочинний перебіг процесу розчинення, як і будь-якого іншого процесу, можливий за умови, що $\Delta G < 0$.

Коли розчиняються тверді речовини в рідинах, здебільшого $\Delta H > 0$. Разом з тим, при переході твердої речовини в рідку фазу невпорядкованість системи

збільшується, тобто збільшується ентропія, $\Delta S > 0$. За нагрівання зростає внесок ентропійної складової $-T \cdot \Delta S$ ізобарного потенціалу, яка є від'ємною величиною, внаслідок чого ΔG також набуває більш від'ємних значень. Це призводить до зміщення рівноваги в бік продуктів, в даному випадку – в бік утворення розчину, тобто розчинність твердих речовин зростає.

Навпаки, при розчиненні газів $\Delta H < 0$. Невпорядкованість системи (ентропія) з переходом газу в рідку фазу зменшується, $\Delta S < 0$. У цьому випадку ентропійна складова ізобарного потенціалу $-T \cdot \Delta S > 0$. За нагрівання її значення зростають і ΔG теж набуває позитивних значень. Це означає, що рівновага зміщується в бік вихідних речовин, тобто розчинність зменшується, відбувається виділення газу з розчину.

Значення ΔG^0 дозволяють зробити висновок, у якому напрямку за стандартних умов буде перебігати процес розчинення, якщо розчин з концентрацією 1 моль/л перебуває в контакті з розчинюваною речовиною.

Якщо $\Delta G^0 > 0$, речовина виділяється з розчину, концентрація останнього зменшується і, навпаки, коли $\Delta G^0 < 0$, іде подальше розчинення, концентрація стане більшою, ніж 1 моль/л.

5.10. Фізичні властивості розчинів і теорія Арреніуса

Нагадаємо, що для розчинів такі величини, як зниження тиску насиченої пари, підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання, залежать від кількості частинок розчиненої речовини.

Для розчинів електролітів вони виявились більшими, ніж для розчинів неелектролітів з такими ж молярними концентраціями ($i > 1$). Аналізуючи ці дані, С. Арреніус дійшов висновку, що кількість частинок у розчині електроліту збільшується, тому що електроліти в процесі розчинення розпадаються на дрібніші заряджені частинки – іони. Їх рух в електричному полі пояснює здатність електролітів проводити електричний струм – позитивно заряджені частинки рухаються до негативного електрода – катода і називаються катіонами, а негативно заряджені частинки рухаються до позитивного електрода – анода і називаються аніонами. За своїми властивостями іони суттєво відрізняються від нейтральних атомів та молекул, з яких утворилися.

С. Арреніус з'ясував фізичний зміст ізотонічного коефіцієнта. Цей коефіцієнт показує, у скільки разів збільшується число частинок у розчинах електролітів внаслідок їх дисоціації на іони.

Тема 6. Електрохімічні процеси

6.1. Властивості розчинів електролітів

Речовини, розчини та розплави яких проводять електричний струм, називають електролітами.

При вивченні властивостей розчинів електролітів було встановлено, що вони відхиляються від законів Вант-Гоффа та Рауля, характерних для розбавлених розчинів неелектролітів. Згідно з цими законами, колегативні властивості розбавлених розчинів неелектролітів, такі як осмотичний тиск, пониження температури кристалізації, підвищення температури кипіння, пониження тиску насиченої пари лінійно змінюються зі зміною кількості розчиненої речовини (її молярної концентрації) і не залежать від природи сполуки. Однак при збільшенні у розчині концентрації неелектроліту внаслідок підсилення взаємодії молекул розчиненої речовини одна з одною і з молекулами розчинника, спостерігається відхилення від вказаних законів. Експериментально визначені величини були меншими за теоретично обчислені. Навпаки, у розчинах електролітів експериментально визначені величини пониження температури їх замерзання, підвищення температури кипіння та зміна інших загальних властивостей завжди були більшими за теоретично обчислені значення цих величин. Для оцінки цих відхилень Вант-Гофф запропонував ввести коефіцієнт, який називають *ізотонічним* або *коефіцієнтом Вант-Гоффа*.

Його позначають i та обчислюють за відношенням експериментальних значень величин $\Delta t_{\text{зам}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$, Δp та $p_{\text{осм}}$ до теоретично обчислених:

$$i = \Delta t_{\text{кип. експ}} / \Delta t_{\text{кип. теор}} = \Delta t_{\text{зам. експ}} / \Delta t_{\text{зам. теор}} = p_{\text{осм. експ}} / p_{\text{осм. теор}}$$

Як видно із співвідношення, ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів відповідні експериментальні значення величин більші за теоретично обчислені за рівняннями Рауля та Вант-Гоффа, якщо концентрації розчинів однакові.

Експериментально встановлено, що ізотонічний коефіцієнт для розчинів електролітів більший за одиницю і залежить від концентрації розчину. Зі зменшенням концентрації розчину ізотонічний коефіцієнт збільшується. У розчинах бінарних електролітів типу NaCl, KOH, HCl ізотонічний коефіцієнт наближається до 2, у розчинах потрійних електролітів, таких як Na₂S, MgCl₂, H₂SO₄ – до 3. Значення ізотонічного коефіцієнта показує, що у розчинах електролітів збільшується число частинок розчиненої речовини, що можна пояснити розпадом їх молекул на складові частини.

Електроліти – речовини, розчини яких проводять електричний струм. Це розчини кислот, основ, солей. Для їхніх розчинів $i > 1$.

Неелектроліти – речовини, розчини яких не проводять електричний струм. Це розчини сахарози, глюкози, карбаміду, гліцерину, етиленгліколю, тощо. Для їхніх розчинів $i = 1$.

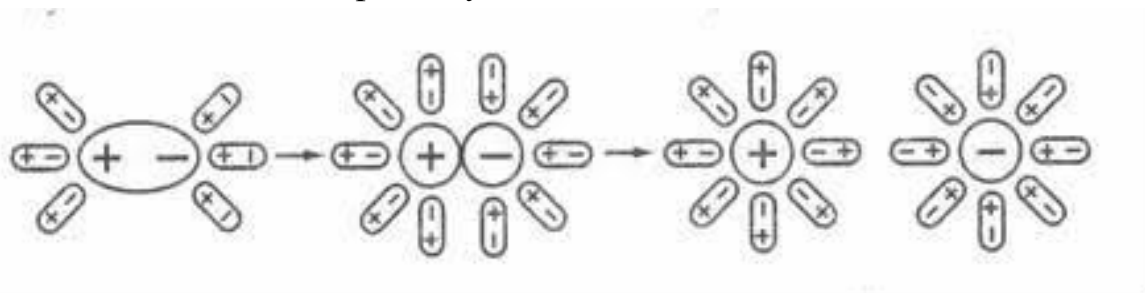
6.2. Теорія електролітичної дисоціації

У 1887 р. Арреніус запропонував теорію електролітичної дисоціації для пояснення причин утворення в розчинах електролітів більшого числа частинок порівняно з числом молекул, що розчиняються.

Суть теорії полягає в тому, що молекули електролітів під час розчинення у воді розкладаються на позитивно та негативно заряджені іони. При цьому суми позитивних і негативних зарядів є однаковими, тому розчини загалом залишаються електронейтральними.

Електролітична дисоціація – процес розщеплення електролітів на іони під дією полярних розчинників.

Внаслідок цього в розчині збільшується число частинок, що й зумовлює збільшення ізотонічного коефіцієнту.



На першій стадії полярні молекули гід ратуються, внаслідок чого їхні зв'язки подовжуються і врешті вони розщеплюються на іони. Утворені іони перебувають у розчині в гідратованому стані.

Позитивно заряджені іони – **катіони**, негативно заряджені – **аніони**.

Фізичний зміст ***i***: ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів збільшується число частинок у розчинах електролітів внаслідок дисоціації.

Кількісна характеристика процесу дисоціації електролітів – ступінь електролітичної дисоціації.

Ступінь електролітичної дисоціації α – це відношення числа молекул, які розщепилися на іони, до число розчинених молекул:

$$\alpha = N_{\text{дис}} / N$$

$N_{\text{дис}}$ – число молекул, які розщепилися на іони;

N – число розчинених молекул.

Тобто, α – це частка молекул електроліту, які розщепилися на іони. $0 < \alpha < 1$.

Ступінь дисоціації та ізотонічний коефіцієнт взаємозв'язані: розглянемо розчин, який містить N молекул електроліту, кожна з яких може розщепитися на m іонів.

Число молекул, що розщепилися на іони $N_{\text{дис}} = \alpha \cdot N$.

Тоді число іонів у розчині становитиме $\alpha \cdot N \cdot m$, а число недисоційованих молекул $N_{\text{недис}} = N - N_{\text{дис}} = N - \alpha \cdot N = N \cdot (1 - \alpha)$.

Загальне число частинок (молекул та іонів) у розчині:

$$\alpha \cdot N \cdot m + N \cdot (1 - \alpha) = N \cdot (1 + \alpha \cdot (m - \alpha))$$

Відношення загального числа частинок у розчині до числа розчинених молекул електроліту визначає ізотонічний коефіцієнт:

$$i = \frac{N(1 + \alpha(m-1))}{N} = 1 + \alpha(m-1).$$

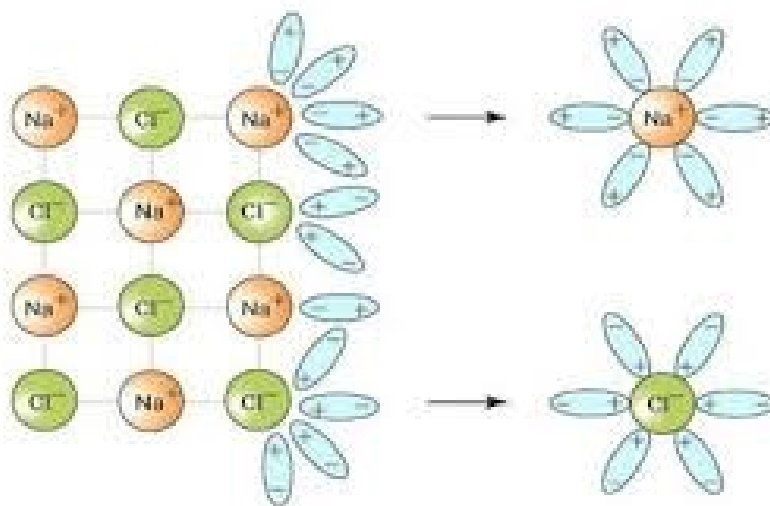
Тоді:

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

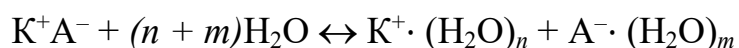
Процес дисоціації речовини, який є результатом дії молекул розчинника, і сольватації (гідратації) її іонів відбувається одночасно.

Процес розпаду на іони сполуки з іонним типом зв'язку, наприклад кристалу NaCl, можна відобразити таким чином: кожний іон, який знаходиться на поверхні кристалу, створює навколо себе електростатичне поле. Катіон натрію створює поле позитивного знаку, хлорид-іон – негативного. Внаслідок кулонівських сил тяжіння відбувається орієнтація полярних молекул води відносно іонів кристалічної решітки. Полярні молекули води, які безперервно рухаються навколо кристала, попадають у електростатичне поле дії іонів і орієнтуються так, що до негативно зарядженого іона хлору диполі молекул води напрямлені позитивно зарядженим кінцем, а до позитивно зарядженого іона натрію – негативним.

В результаті іон-дипольної взаємодії виділяється енергія, яка спричиняє розрив іонних зв'язків у кристалі та переведення іонів у розчин, де їх оточують молекули води. Тобто відбувається гідратація іонів:



У випадку іонних сполук процес дисоціації записують рівнянням:



Гідратація іонів є екзотермічним процесом. Теплоту, яка виділяється при гідратації одного моля іонів за нормальних умов, називають теплотою гідратації та виражають кДж/моль. Внаслідок гідратації 1 моль іонів натрію виділяється 422 кДж, а 1 моль іонів хлору – 351 кДж теплоти, що перевищує теплові ефекти багатьох хімічних реакцій.

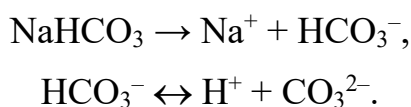
Дисоціація молекул з полярним ковалентним зв'язком відбувається складніше. Наприклад, при розчиненні полярної молекули хлороводню у воді спочатку, як у випадку іонних сполук, відбувається орієнтація молекул води навколо полярних молекул хлороводню. В результаті такої диполь-дипольної взаємодії електронна хмара, що утворює хімічний зв'язок, зміщується до більш електронегативного атома, тому полярний ковалентний зв'язок перетворюється на іонний, відбувається іонізація зв'язку. Потім молекула легко розпадається на гідратовані іони (дисоціює). Молекули води оточують кожний іон електроліту, зв'язок між іонами настільки послабляється, що вони поведуть себе як самостійні частинки.



Отже, *електролітична дисоціація* – це розпад молекул або кристалів електроліту на іони внаслідок дії полярних молекул розчинника.

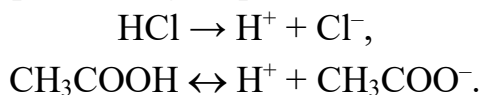
Дисоціація молекул може бути повною або частковою. Це залежить від природи хімічного зв'язку у молекулі. Сполуки, які містять одночасно іонний та полярний ковалентний зв'язок, спочатку дисоціюють за іонним, потім за полярним ковалентним зв'язком.

Наприклад, гідрокарбонат натрію спочатку відщеплює катіон натрію, потім катіон Гідрогену і практично не дисоціює за малополярним ковалентним зв'язком Оксигену з Карбоном:



6.3. Дисоціація кислот, основ, солей

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, кислотами називають сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів Гідрогену:



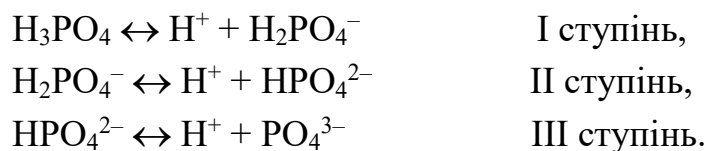
Оскільки дисоціація сильних електролітів відбувається повністю, а оборотний процес асоціації здійснюється з утворенням іонних пар, а не вихідних молекул, рівняння електролітичної дисоціації сильних електролітів пропонується зображати однією стрілкою.

Як видно із прикладів, кислоти дисоціюють у водному розчині з утворенням лише катіонів Гідрогену та аніонів відповідної кислоти.

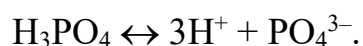
Основність кислоти визначають числом іонів Гідрогену, які відщеплюються внаслідок її дисоціації.

Так, HNO_3 , HCl , HCN , CH_3COOH – одноосновні кислоти; H_2SO_4 , H_2CO_3 – двоосновні; H_3PO_4 , H_3AsO_4 – триосновні, оскільки при дисоціації наведені кислоти відщеплюють відповідно один, два та три катіони Гідрогену.

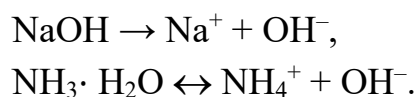
Дво- та триосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:



Сумарне рівняння дисоціації має вигляд:



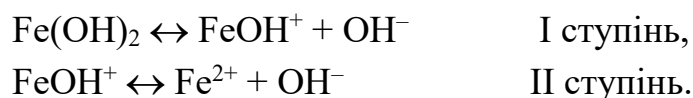
Основами називають сполуки, які внаслідок дисоціації утворюють гідроксид-іони:



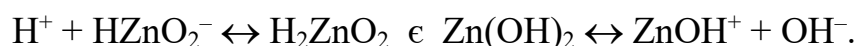
Тобто, внаслідок дисоціації основ утворюються відповідні катіони та гідроксид-іони.

Кислотність основ визначають числом гідроксид-іонів, які відщеплюються при їх дисоціації.

Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто:



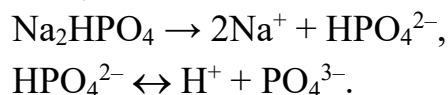
Амфотерні гідроксиди дисоціюють у водному розчині одночасно за типом кислот та основ. Вони відщеплюють катіони Гідрогену і гідроксид-іони:



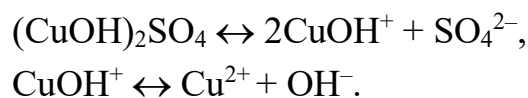
Солями називають сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку:



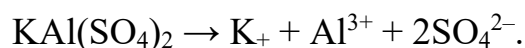
Кислі солі дисоціюють ступінчасто: спочатку відщеплюють катіони металу, а потім – іони Гідрогену:



Аналогічно дисоціюють основні солі, вони спочатку відщеплюють кислотні залишки, а потім – гідроксид-іони:



Подвійні солі дисоціюють одностадійно. Вони розпадаються у водному розчині з утворенням відповідних катіонів та аніону кислотного залишку:



6.4. Ступінь та константа дисоціації

Електроліти по-різному дисоціюють у розчині. Кількісною характеристикою розпаду молекул на іони є ступінь електролітичної дисоціації, який позначають α і виражають у відсотках або долях одиниці.

Ступінь дисоціації дорівнює відношенню числа молекул електроліту, які розпалися у водному розчині на іони, до загального числа розчинених молекул:

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, природи розчинника, температури розчину та його концентрації. *Наприклад*, ступінь електролітичної дисоціації 0,01 М розчину оцтової кислоти при 18°C дорівнює $4,3 \cdot 10^{-2}$ або 4,3 %. Це означає, що із 1000 розчинених молекул оцтової кислоти 43 молекули розпадаються на іони за схемою:



та утворюють відповідну кількість іонів Гідрогену і ацетат-іонів, а 957 молекул кислоти знаходяться у розчині у недисоційованому стані.

Із збільшенням концентрації розчину ступінь дисоціації електроліту зменшується. Так, у 0,1 М розчині оцтової кислоти він дорівнює 1,3 %, тобто стає майже втричі меншим, ніж у 0,01 М розчині.

Природа розчиненої речовини суттєво впливає на значення ступеня дисоціації. Так, ступінь дисоціації 0,1 М розчину кислоти HClO при 18°C менший, ніж ступінь дисоціації оцтової кислоти. Він складає 0,055 %.

Зміна температури впливає на ступінь електролітичної дисоціації таким чином: у розчинах сильних електролітів з підвищенням температури ступінь дисоціації зменшується, у розчинах слабких електролітів при підвищенні температури до 60°C ступінь дисоціації збільшується, при подальшому підвищенні температури – зменшується. Тобто при підвищенні температури у розчинах слабких електролітів значення ступеня дисоціації проходить через максимум. Величина ступеня дисоціації електроліту, крім хімічної природи розчиненої речовини, концентрації розчину та його температури, залежить від природи розчинника. Так, розчин хлороводню у воді є сильним електролітом, а у бензолі – слабким.

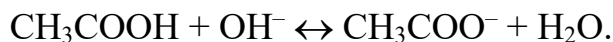
На рівновагу електролітичної дисоціації слабого електроліту суттєво впливає зміна концентрації іонів – продуктів дисоціації.

Згідно з принципом Ле-Шательє, при збільшенні концентрації одноіменних іонів у розчині електроліту ступінь дисоціації зменшується. *Наприклад*, при додаванні до розчину оцтової кислоти ацетату натрію, рівновага між недисоційованими молекулами та іонами зміщується у сторону недисоційованих молекул:





Аналогічний ефект досягається при підкисленні розчину, внаслідок якого збільшується концентрація іонів Гідрогену. Навпаки, якщо до розчину оцтової кислоти додати розчин натрій гідроксиду, рівновага дисоціації зміститься праворуч, оскільки гідроксид-іони утворюють з катіонами Гідрогену кислоти слабкий електроліт – воду:



Ступінь електролітичної дисоціації визначають експериментально за значенням електропровідності розчинів електролітів різних концентрацій або за величиною ізотонічного коефіцієнта .

В залежності від величини ступеня дисоціації усі електроліти поділяють на сильні, слабкі та електроліти середньої сили.

Сильними є електроліти, для яких ступінь дисоціації у 0,1 н водному розчині перевищує 30 %, тобто $\alpha > 30\%$. Експериментально визначене значення ступеня дисоціації сильних електролітів не відображає істинної картини розпаду електроліту на іони, тому його називають уявним (позірним). Сильні електроліти у водному розчині повністю розпадаються на іони, тому значення ступеня дисоціації повинно дорівнювати 1 або 100 %. У такому розчині не повинно бути недисоційованих молекул. Однак зі збільшенням у розчині концентрації сильного електроліту підсилюється притягання різнойменно заряджених іонів, яке спричиняє утворення іонних пар. Вони поводять себе як молекули, хоча не є ними. В іонних парах іони безпосередньо не стикаються, а розділені одним або декількома шарами води.

У розчинах слабких електролітів ступінь дисоціації менший за 3 %. Електроліти середньої сили мають значення ступеня дисоціації менше за 30 % та більше за 3 %.

Сильними електролітами є розчинні основи (луги), сильні мінеральні кислоти, такі як HCl, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HMnO₄ і усі розчинні солі.

До *слабких електролітів* належать малорозчинні основи, амфотерні гідроксиди, слабкі мінеральні кислоти – H₂S, HCN, H₂CO₃, H₃BO₃, H₂SiO₃ і малорозчинні солі.

До слабких електролітів належать майже усі органічні кислоти, вода, гідрат аміаку.

До *електролітів середньої сили* належить малочисельна група сполук.

Це деякі органічні кислоти, такі як мурашина HCOOH та щавлева C₂H₂O₄, мінеральні кислоти – H₂SO₃, H₃PO₄, HNO₂, основи – Mg(OH)₂ та солі – CdCl₂, ZnCl₂.

6.5. Іонні рівняння реакцій

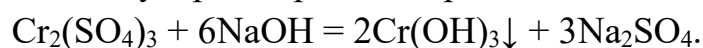
Згідно з теорією електролітичної дисоціації, реакції у розчинах електролітів здійснюються за допомогою іонів та малодисоційованих молекул, їх записують у вигляді іонних рівнянь.

Іонні рівняння бувають *повними*, які містять лише іони та молекули, що знаходяться у реакційному середовищі, і *скороченими*, у яких записують лише іони та молекули, які безпосередньо приймають участь у реакції.

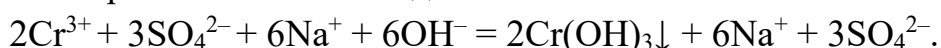
При складанні іонних рівнянь малодисоційовані, малорозчинні, газоподібні речовини та комплексні іони записують у вигляді молекул.

Коефіцієнти у рівнянні реакції знаходять, дотримуючись законів збереження маси речовин та електронейтральності. Тобто, алгебраїчна сума зарядів іонів лівої частини рівняння повинна дорівнювати алгебраїчній сумі зарядів іонів правої частини.

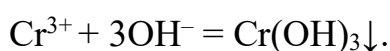
Наприклад, для молекулярного рівняння реакції:



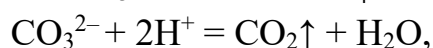
Повне іонне рівняння має вигляд:



Скорочене іонне рівняння містить лише іони та молекули, які приймають участь у взаємодії:



Рівновага реакції у розчинах електролітів завжди зміщена у сторону утворення слабких електролітів – малорозчинних, газоподібних, малодисоційованих та комплексних сполук:



6.6. Рівновага у розчинах слабких електролітів

Слабкі електроліти у розчинах лише частково дисоціюють на іони. Тобто, лише незначна кількість молекул розчиненої речовини розпадається на іони. Процес дисоціації є оборотним, оскільки через деякий час у розчині встановлюється рівновага між молекулами речовини та іонами, на які вони розпадаються. Число дисоційованих за одиницю часу молекул розчиненої речовини дорівнює числу молекул, утворених із іонів внаслідок взаємодії.

Такий рівноважний процес підлягає закону діяння мас, тому записують вираз для константи рівноваги, яку для процесу дисоціації кислот та основ називають **константою дисоціації** (константою іонізації). Перевага віддається терміну «константа дисоціації», оскільки іонізація молекул слабого електроліту відображає лише процес зміщення електронної хмари полярного ковалентного

зв'язку, внаслідок дії молекул розчинника, тобто процес іонізації зв'язку, який зумовлює наступну дисоціацію (розпад) молекул на іони.

Для рівняння дисоціації слабкого електроліту КА:



Вираз для константи дисоціації має вигляд:

$$K_D = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]},$$

де $[K^+]$, $[A^-]$ – рівноважні концентрації катіона та аніона в розчині,
 $[KA]$ – рівноважна концентрація недисоційованих молекул.

Подібно до ступеня дисоціації, константа дисоціації є кількісною мірою дисоціації електроліту. Чим більше значення константи дисоціації електроліту, тим краще він дисоціює у розчині і тим більша концентрація його іонів. Константа дисоціації не залежить від концентрації електроліту. Вона змінюється залежно від температури, природи розчинника та розчиненої речовини.

Константа дисоціації має розмірність концентрації – моль/л. Для рівняння електролітичної дисоціації оцтової кислоти:



вираз для константи дисоціації має вигляд:

$$K_D = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Якщо позначити вихідну молярну концентрацію оцтової кислоти через C_M , а ступінь її дисоціації для цієї концентрації через α , то після встановлення у розчині рівноваги електролітичної дисоціації, концентрація катіонів Гідрогену і ацетат-іонів дорівнює:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = \alpha \cdot C_M,$$

а концентрація недисоційованих молекул

$$[CH_3COOH] = C_M - \alpha \cdot C_M = (1 - \alpha)C_M.$$

Якщо підставити значення рівноважної концентрації відповідних іонів та молекул у вираз для константи дисоціації, одержують:

Оскільки у розчинах слабких електролітів середніх концентрацій ступінь дисоціації досить малий, то $1 - \alpha \approx 1$. Тоді

$$K_D = \alpha^2 \cdot C_M.$$

Наведена формула для обчислення K_D є математичним виразом *закону розведення Оствальда*. Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабкого електроліту від концентрації розчину:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}$$

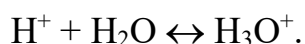
і показує, що із збільшенням концентрації розчину, ступінь дисоціації електроліту зменшується.

6.7. Дисоціація води. Іонний добуток води

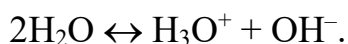
Експериментально встановлено, що чиста вода проводить електричний струм. Це свідчить про те, що молекули води частково дисоціюють на іони:



У воді та водних розчинах іони Гідрогену H^+ зв'язані з молекулами води і утворюють катіони гідроксонію H_3O^+ :



Тому рівняння дисоціації води має вигляд:



Зазвичай записують рівняння дисоціації води спрощено з утворенням катіону Гідрогену і гідроксид-іону.

На основі закону діючих мас константа електролітичної дисоціації води має вигляд:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad K_{d \text{ H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}, \text{ при } 22^\circ\text{C},$$

де $[\text{H}_2\text{O}]$ – рівноважна концентрація недисоційованих молекул води.

Рівноважну концентрацію води можна вважати сталою величиною $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, яка дорівнює її молярній концентрації. Чисельно молярну концентрацію води знаходять, поділивши масу 1 л води на її молярну масу:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 : 18 = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Тоді

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

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ – стала при даній температурі величина, яку називають *іонним добутком води*. Із зміною температури іонний добуток води також змінюється.

Наприклад, при 30°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,89 \cdot 10^{-14}$, при 50°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6 \cdot 10^{-14}$, при 100°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 74 \cdot 10^{-14}$.

У чистій воді концентрація гідроксид-іонів дорівнює концентрації іонів Гідрогену. При 22°C концентрація цих іонів така:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Якщо до води додати кислоти, то $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, а $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л. Навпаки, якщо до води додати лугу, то $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, а $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л.

Однак добуток цих величин при 22°C – величина стала і дорівнює 10^{-14} .

Концентрація іонів Гідрогену у розчині характеризує його кислотність. Кислотність середовища позначають водневим показником рН.

Водневим показником рН називають десятковий логарифм концентрації іонів Гідрогену зі знаком мінус:

$$pH = -\lg[H^+] \quad \text{або} \quad [H^+] = 10^{-pH},$$

де $[H^+]$ – молярна концентрація іонів водню у розчині.

За допомогою рН кислотність середовища позначають так:

$$\text{нейтральне} - pH = 7, \text{ кисле} - pH < 7, \text{ лужне} - pH > 7.$$

Аналогічно концентрацію гідроксид-іонів виражають через показник рОН, який є десятковим логарифмом концентрації гідроксид-іонів, взятий зі знаком мінус:

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

де $[OH^-]$ – молярна концентрація гідроксид-іонів.

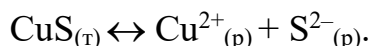
На основі іонного добутку води, обчислюють концентрацію $[H^+]$ та $[OH^-]$ -іонів.

$$\text{Оскільки } pH + pOH = 14, \text{ то } pH = 14 - pOH \quad \text{та} \quad pOH = 14 - pH.$$

6.8. Добуток розчинності

У гетерогенній системі малорозчинної сполуки, яка складається з осаду та насиченого розчину електроліту, з однаковою швидкістю безперервно здійснюються два процеси: під дією полярних молекул розчинника за одиницю часу іони речовини переходять у розчин і в такій же кількості осаджуються на поверхні кристалу.

З часом при сталій температурі встановлюється динамічна рівновага між твердою фазою (осадам) та іонами у розчині:



Згідно з законом діючих мас, таку рівновагу характеризують величиною константи рівноваги:

$$K_p = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}]}{[CuS]},$$

де $[CuS]$ – концентрація речовини в осаді, яка при переході іонів у розчин практично не змінюється, тому її вважають сталою величиною.

Оскільки $[CuS] = const$, то добуток константи рівноваги і рівноважної концентрації твердої фази також величина стала.

Для гетерогенних систем таку константу називають *добутком розчинності* та позначають DP . Тому

$$DP_{CuS} = [Cu^{2+}][S^{2-}].$$

У загальному вигляді для реакції



добуток розчинності дорівнює:

$$DP_{KmA_n} = [K^{n+}]^m [A^{m-}]^n.$$

Наприклад, для малорозчинної сполуки:



$$DP_{Ag_2S} = [Ag^+]^2 [S^{2-}].$$

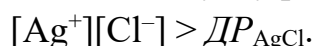
Таким чином, у насиченому розчині малорозчинної сполуки добуток рівноважних концентрацій його іонів у степені стехіометричних коефіцієнтів при даній температурі є величина стала.

Із поняття добутку розчинності визначають умови утворення і розчинення осаду.

Якщо добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині дорівнює добутку розчинності малорозчинного електроліту, то гетерогенна система знаходиться у стані рівноваги:

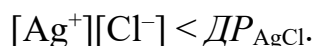


Малорозчинний електроліт випадає в осад, коли добуток рівноважних концентрацій іонів більший за значення добутку розчинності:



Це досягають додаванням до розчину слабого електроліту надлишку сильного електроліту, який містить Ag^+ або Cl^- іони.

В свою чергу осад розчиняється у випадку, коли добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині буде меншим за величину добутку розчинності електроліту:



6.9. Гідроліз солей

Реакцію обмінної взаємодії речовин з водою називають **гідролізом**. Гідролізу підлягають хімічні сполуки, які належать до різних класів: солі, солеподібні бінарні ковалентні сполуки, ефіри, жири, вуглеводи, білки тощо. Механізм гідролізу для різних типів сполук різний. У неорганічній хімії найчастіше вивчають гідроліз солей.

Солі при їх розчиненні у воді розпадаються на іони. Один з іонів (катион або аніон) вступає у хімічну взаємодію з молекулами води з утворенням слабого або малорозчинного електроліту.

Внаслідок такої взаємодії рівновага дисоціації води зміщується праворуч:



Залежно від природи вихідної солі, у розчині накопичуються іони H^+ або OH^- -іони, тому в розчині створюється кисле або лужне середовище.

Гідроліз солей розглядають як результат поляризаційної взаємодії іонів солі з їх гідратною оболонкою. Чим сильніша поляризуюча дія іонів, тим інтенсивніше відбувається гідроліз.

Катіони – акцептори електронних пар – зв'язуються у розчин і з молекулами води за рахунок донорно-акцепторної взаємодії. Чим більший заряд та менший розмір катіона, тим сильніша його акцепторна здатність.

Аніони – донори електронних пар зв'язуються з молекулами води водневим зв'язком.

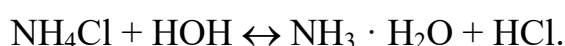
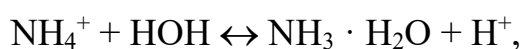
Залежно від акцепторної здатності катіонів та донорної здатності аніонів солі поділяються на чотири типи.

1. Солі, утворені сильними основами та сильними кислотами, у водних розчинах гідролізу не підлягають. При розчиненні таких солей (наприклад, NaCl) рівновага дисоціації води практично не зміщується, оскільки іони солі Na^+ та Cl^- не утворюють малодисоційованих сполук з молекулами води. У системі:



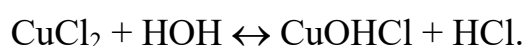
єдиною малодисоційованою сполукою є вода. Внаслідок цього рівновага реакції практично повністю зміщена ліворуч і розчин не містить помітного надлишку H^+ чи OH^- -іонів. Середовище розчину солей такого типу нейтральне ($\text{pH} = 7$).

2. Солі, утворені слабкою основою та сильною кислотою NH_4Cl , CuSO_4 , ZnCl_2 , FeSO_4 , SnCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CrCl_3 тощо гідролізуються за катіоном. Реакція супроводжується накопиченням H^+ -іонів. Так, гідроліз хлориду амонію представлений рівнянням:



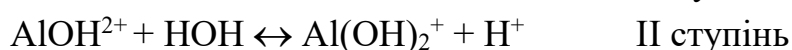
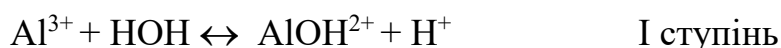
Оскільки, гідрат аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ значно більш дисоційований, ніж вода, то рівновага зміщена ліворуч. Гідроліз таких солей відбувається лише у незначній мірі. Однак у розчині накопичується деякий надлишок H^+ -іонів (HCl – сильна кислота), внаслідок цього $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ і $\text{pH} < 7$. Розчин хлориду амонію набуває кислої реакції.

На практиці найчастіше зустрічається гідроліз солей, які містять у своєму складі багатозарядний катіон слабкої основи. Це найпоширеніший випадок, оскільки більшість гідроксидів металів є слабкими багатокислотними основами. При гідролізі подібних сполук утворюються, як правило, основні солі, тобто гідроліз солі відбувається переважно за першим ступенем. *Наприклад,*

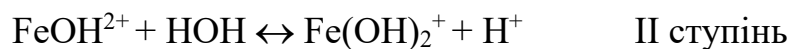
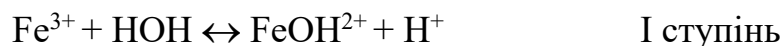


До утворення слабкої основи гідроліз зазвичай не доходить через накопичення у розчині H^+ -іонів.

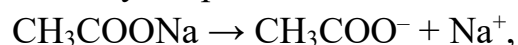
Якщо катіон багатозарядний, а аніон однозарядний, то з великою кількістю води гідроліз може відбуватися ступінчасто з утворенням різних продуктів. Це стосується хлоридів алюмінію, хрому(III), заліза(III) тощо.



У більш рідких випадках, наприклад, при додаванні декількох кристалів хлориду заліза(III) до киплячої води, відбувається III ступінь гідролізу з утворенням гідроксиду заліза(III):



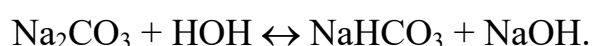
3. Солі, утворені сильною основою та слабкою кислотою (CH_3COONa , KCN , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , Na_2S , K_3PO_4 тощо), гідролізуються за аніоном. Прикладом такої реакції є взаємодія ацетату натрію з водою:



Наведені рівняння показують, що внаслідок гідролізу солі накопичується деякий надлишок гідроксид-іонів, тому $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$.

Отже розчини солей, утворених сильною основою та слабкою кислотою, мають лужну реакцію: $\text{pH} > 7$. Оскільки оцтова кислота більш сильний електроліт, ніж вода, то рівновага реакції зміщена ліворуч. Сіль гідролізована у незначній мірі.

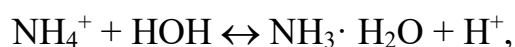
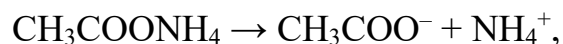
Солі, утворені сильною основою та слабкою багатоосновною кислотою, гідролізуються з утворенням кислоти солі та сильної основи:



Гідроліз таких солей відбувається переважно за I ступенем, оскільки утворені OH^- -іони перешкоджають перебігу гідролізу за II ступенем з утворенням слабкої кислоти та сильної основи.

Гідроліз не відбувається за II ступенем ще й тому, що продукт реакції HCO_3^- менш дисоційований, ніж H_2CO_3 .

4. Солі, утворені слабкою основою та слабкою кислотою $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Al_2S_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ та інші, найбільш гідролізовані. У цьому випадку гідролізу підлягають як катіон, так і аніон солі з утворенням малодисоційованих або малорозчинних сполук. Слабка основа та слабка кислота утворюються у випадку гідролізу солі, катіон та аніон яких однозарядний:



Іони H^+ та OH^- нейтралізують один одного, тому рівновага у значній мірі зміщена праворуч.

Реакція середовища у розчинах таких солей залежить від співвідношення сили кислоти та основи. При їх рівній силі, як у наведеному прикладі, вона може бути нейтральною. Отже, нейтральна реакція розчину ще не свідчить про відсутність гідролізу солі.

6.10. Ступінь та константа гідролізу

Кількісною характеристикою гідролізу солей є *ступінь гідролізу* h та *константа гідролізу* K_G .

Ступінь гідролізу солі h є відношення концентрації гідролізованої солі n до її загальної концентрації у розчині C_M :

$$h = \frac{n}{C_M} \cdot 100\%.$$

Ступінь гідролізу змінюється у межах від 0 до 1, або від 0 до 100 %. Величина h залежить від природи солі, її концентрації у розчині та температури. Ступінь гідролізу солей, утворених сильною основою та сильною кислотою, практично дорівнює нулю. Для солей, утворених слабкою основою та сильною кислотою або сильною основою та слабкою кислотою, ступінь гідролізу складає близько 1 % і не перевищує 5 %. Так, у 0,1 М розчинах ацетату натрію та хлориду амонію при 25°C вона складає близько 0,1 %, а ціаніду натрію – 1,5 %. У випадку гідролізу сульфідів та карбонатів алюмінію та хрому(III), гідроліз яких перебігає до кінця, ступінь гідролізу складає 100 %.

Згідно з законом діючих мас, ступінь гідролізу при розведенні розчинів зростає.

Оскільки гідроліз є оборотним процесом, то до нього застосовують закон діючих мас і його можна характеризувати константою гідролізу. Іонне рівняння гідролізу солі, утвореної сильною основою та слабкою кислотою, має вигляд:



$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Концентрація води в розведених розчинах – це практично стала величина, її переносять до сталої K . Добуток двох сталих величин є константою гідролізу:

$$K_G = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Константа гідролізу бінарних солей, утворених сильною основою та слабкою кислотою, дорівнює частці від ділення іонного добутку води на константу дисоціації слабкої кислоти:

$$K_G = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{K,\text{сл}}}.$$

РОЗДІЛ 3

ВЛАСТИВОСТІ НЕМЕТАЛІВ І МЕТАЛІВ

Тема 7. Огляд властивостей неметалів

7.1. Загальні характеристики неметалів

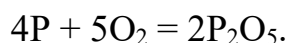
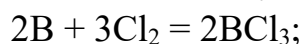
До неметалів належать Гідроген, Бор, Карбон, Силіцій, Нітроген, Фосфор, Арсен, Оксиген, Сульфур, Селен, Телур, Флуор, Хлор, Бром, Йод, Астат та інертні гази – Гелій, Неон, Аргон, Криптон, Ксенон і Радон. Що стосується Германію і Стибію, то їх вважають елементами, які займають проміжне положення між металами і неметалами, у меншій мірі це стосується також Силіцію, Арсену і Телуру. У деяких випадках ці елементи називають металоїдами, тобто такими, які схожі на метали. Звичайно, такий поділ є відносним. Але і він дозволяє розділити всі хімічні елементи на метали (які становлять близько 75 %) і неметали (на долю яких припадає біля 25 % усіх елементів).

Спільним для всіх неметалів, крім інертних газів, є те, що їх атоми у незбудженому стані містять електрони на незаповнених *s*- або *p*-електронних орбіталях зовнішніх основних енергетичних рівнів, тобто є *s*- або *p*-елементами, внутрішні, *d*- і *f*-електронні орбіталі у них повністю заповнені. У багатьох неметалів спарені *s*- або *p*-електрони зовнішнього рівня можуть легко переходити у збуджений стан і займати вакантні *d*-орбіталі цього ж рівня, за рахунок чого їх валентні можливості збільшуються.

Якщо метали займають у періодичній системі більшу її частину у лівому нижньому куті від умовної діагоналі, яка проходить з верхнього лівого кута до правого нижнього, то неметали займають меншу її частину у правому верхньому куті.

Поділ елементів на метали і неметали досить умовний. Деякі елементи за одними ознаками можна віднести до неметалів, тоді як за іншими вони нагадують метали. Наприклад, силіцій (твердий, блискучий, легко віддає електрони) схожий на метал, але за низькою електропровідністю і здатністю легко утворювати ковалентні зв'язки – схожий на неметал.

Яка ж сукупність ознак дає можливість впізнати елемент з неметалічним характером? По-перше, це хімічні властивості простих речовин-неметалів. Атоми простих речовин-неметалів легко приєднують електрони, утворюють хімічні зв'язки, проявляючи себе в хімічних реакціях в якості окисників (галогени, діоксиген і т.ін.). Проте, якщо взаємодіють два неметали з різною електронегативністю, то неметали можуть бути відновниками:



Так, Оксиген і хлор приєднують електрони і є окисниками, а Фосфор і Бор – віддають електрони і є відновниками. Оскільки неметали досить хімічно активні,

то в природі вони зустрічаються переважно в зв'язаному стані. Так, основу літосфери становить силіцій(IV) оксид і його сполуки силікати, основу гідросфери – вода (дигідроген оксид). В земній корі галогени знаходяться в зв'язаному стані, утворюючи значні поклади галогенідних солей. Те саме можна сказати і про Сульфур, хоча він зустрічається і у вільному стані. Оксиди неметалів за деякими винятками – кислотні оксиди (CO_2 , SO_2 , SO_3 , N_2O_5 , P_2O_5) та ін. Елементи-неметали здатні утворювати у водних розчинах лише прості негативні іони: F^- , Cl^- , S^{2-} , та ін. Входячи до складних аніонів, елементи-неметали виявляють позитивний ступінь окиснення: SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} .

У вільному стані іонів N^{5+} , S^{4+} , P^{5+} , Cl^{5+} не існує. До типових неметалів належать елементи Флуор, Хлор, Оксиген, Нітроген, Гідроген, Сульфур, Фосфор, Силіцій та ін.

7.2. Гідроген

Гідроген належить до найпоширеніших елементів у природі. Вміст його у земній корі, включаючи гідросферу становить 17 %, у космосі його вміст сягає 90 %. Маса Сонця майже наполовину складається з Гідрогену, він є основною складовою частиною планет-гігантів Юпітера, Сатурна, міститься в кометах і туманностях та міжзоряному газі.

У природі Гідроген зустрічається у вигляді сполук та у вільному стані. Гідроген входить до складу води (масова частка 11,11 %), нафти, вугілля, глини, органічних речовин. У вільному стані водень (дигідроген) зустрічається у невеликих кількостях у вулканічних і природних газах, а також входить до складу повітря.

Гідроген відкрив у 1766 р. англійський вчений Г. Кавендиш за допомогою реакції між хлоридною (або сульфатною) кислотою і металами і назвав його “горючим повітрям”. Пізніше у 1780 р., А. Лавуазьє встановив, що Гідроген входить до складу води і дав новому елементу сучасну назву “той, що породжує воду”. Гідроген утворює просту речовину H_2 – водень (дигідроген). Природний Гідроген складається з трьох ізотопів: стабільних – протію ${}_1^1\text{H}$ та дейтерію ${}_1^2\text{H}$ (D) і радіоактивного ізотопу тритію – ${}_1^3\text{H}$ (T).

Гідроген як хімічний елемент дуже специфічний. Це пов'язано з будовою атома Гідрогену, який має єдиний валентний електрон, що перебуває у полі дії атомного ядра. Звідси і висока енергія іонізації Гідрогену (1310 кДж/моль). Це призводить до того, що навіть у сполуках з енергійними окисниками (дифлуором, діоксигеном, хлором) дуже важко утворюються позитивно заряджені іони H^+ . Тому всі сполуки, що містять Гідроген із ступенем окиснення +1, мають значну частку ковалентного зв'язку. Гідроген в реакціях з активними металами може бути і окисником, виявляючи ступінь окиснення –1, з утворенням солеподібних гідридів KH , CaH_2 . Іншого особливістю гідрогенних сполук є їх здатність

утворювати водневий зв'язок, який обумовлює відмінність властивостей сполук Гідрогену від інших елементів.

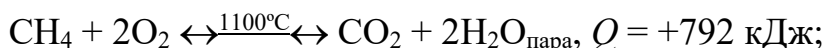
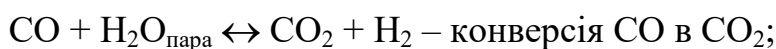
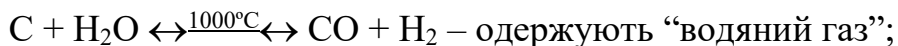
Фізичні властивості і одержування водню (дигідрогену). Водень – це безбарвний газ, без запаху і смаку, найлегший з усіх відомих газів (один літр за н.у. має масу 0,09 г). Молекула водню складається з двох атомів, що досить міцно зв'язані між собою, тому розпад молекули H_2 на атоми стає помітним при температурі, вищій за $2000^\circ C$. Водень погано розчиняється у воді (2 об'єми на 100 об'ємів води), дещо краще розчиняється в органічних розчинниках і добре розчиняється в деяких металах (Ni, Pt, Pd). Завдяки великій рухливості молекул має низькі температури плавлення ($-259,1^\circ C$) і кипіння ($-252,6^\circ C$). Отже, водень разом з гелієм належить до газів, що найважче зріджуються.

У промисловості і лабораторії водень одержують різними методами. Найчастіше чистий водень одержують електролізом води. Електролізу піддають не чисту воду, а водні розчини натрій чи калій гідроксидів або розчин натрій хлориду. Під час проходження електричного струму через такі розчини відбуваються різні процеси, які сумарно можна виразити рівнянням розкладання води:



На катоді за допомогою електричного струму водень відновлюється, на аноді кисень окиснюється. У воді гідроген виявляє ступінь окиснення +1, а кисень –2.

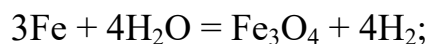
Дуже поширеним у промисловості є конверсійний спосіб одержування водню, за яким на розжарений кокс при $1000^\circ C$ діють водяною парою або на метан діють водяною парою і киснем при температурі $800-900^\circ C$ і наявності каталізатора. В результаті такої взаємодії утворюється суміш CO і H_2 . Карбон(II) оксид окиснюють до CO_2 і відокремлюють від водню, пропускаючи суміш газів під тиском через воду.

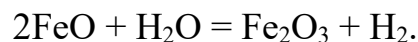


Співвідношення компонентів підбирають так, щоб результуючий процес був слабо екзотермічним. Водень також одержують як побічний продукт при крекінгу і ароматизації вуглеводнів:

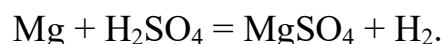
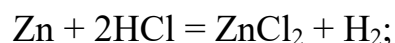


Раніше водень одержували у великій кількості, пропускаючи водяну пару при високій температурі через залізні ошурки, або ферум (II) оксид:

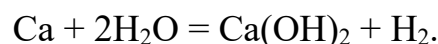
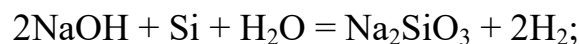




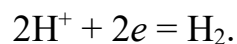
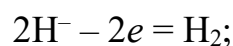
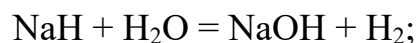
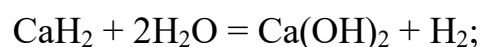
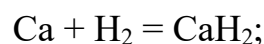
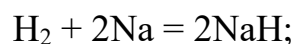
В лабораторії водень одержують частіше дією розбавленої соляної кислоти на цинк в апараті Кіппа:



Іноді водень одержують дією силіцію та алюмінію на розчини лугів або взаємодією активних металів з водою:

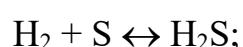
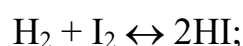
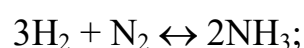
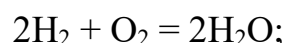
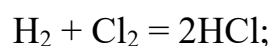
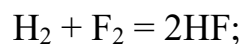


Хімічні властивості дигідрогену. У звичайних умовах молекулярний водень (дигідроген) має невисоку хімічну активність і сполучається лише з найактивнішими неметалами (з дифлуором, з вибухом – і дихлором – при опроміненні). При нагріванні може взаємодіяти з дибромом, дийодом, сіркою, селеном та іншими неметалами. Безпосередньо водень реагує лише з активними металами (лужними, лужноземельними) виявляючи при цьому властивості окисника і утворюючи солеподібні сполуки (NaN , KH , CaH_2). У воді вони розкладаються з виділенням водню. Ці сполуки називаються гідридами, в них Гідроген утворює негативно заряджений іон H^- .



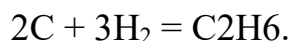
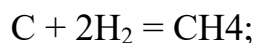
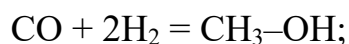
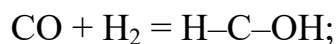
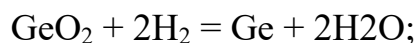
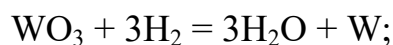
У хімічних реакціях з неметалами і оксидами водень є відновником. В атмосфері дифлуору він вибухає, а в дихлорі і кисні – горить.

Значно вищу активність виявляє атомарний Гідроген, який утворюється під час пропускання молекулярного водню через зону тліючого розряду або при розкладанні його під дією електричної дуги. За кімнатної температури атомарний Гідроген взаємодіє з азотом, сіркою, фосфором, арсеном:



Використання дигідрогену. Водень широко використовується в хімічній промисловості для синтезу аміаку, метилового спирту (метанолу), гідрування різних органічних сполук, очищення нафти та нафтопродуктів, одержання штучного палива, одержання гідрогенхлориду та хлоридної кислоти, перетворення

рідких жирів у тверді, одержання напівпровідникових і важкоплавких металів шляхом відновлення їх оксидів при підвищених температурах, одержання високих температур (гідроген-окисенне полум'я може досягати 3000°C), в хімічній технології зрідження газів для одержання низьких температур. Ізотопи Гідрогену застосовуються в атомній техніці.



7.3. Оксиген

Оксиген – символ елемента O, молекулярна формула O₂, систематична назва простої речовини *кисень*, або *діоксиген*. Оксиген є найпоширенішим елементом у природі. В земній корі малярна частка його становить 52,3 %. Більша частина Оксигену в природі перебуває в зв'язаному стані, в основному у вигляді неорганічних сполук з силіцієм, алюмінієм та іншими елементами. У вільному стані кисень присутній в атмосфері об'ємна частка 20,9 % і масова частка 23,15 %.

Кисень відкрили незалежно один від одного шведський хімік К. Шеєле (1772 р.) і англійський хімік Дж. Прістлі (1774 р.). Але вони не зрозуміли значення свого відкриття, через те що були прибічниками популярної на той час теорії “флогістону” – теплороду, невагомої горючої субстанції, яка підтримує процес горіння. Вперше одержав діоксиген, дослідив його властивості і виконав важливі дослідження, створивши теорію горіння, французький хімік А. Лавуазьє (1774-1777 рр.). Його і слід вважати справжнім відкривачем цього хімічного елемента. А. Лавуазьє назвав газ “оксиген” – “той, що породжує кислоти”.

Природний Оксиген складається з трьох ізотопів ${}_8^{16}\text{O}$, ${}_8^{17}\text{O}$, ${}_8^{18}\text{O}$, штучно одержані і нестійкі ізотопи Оксигену.

Електронна конфігурація атома Оксигену у незбудженому стані $1s^2 2s^2 2p^4$ характеризується наявністю на останньому енергетичному рівні двох неспарених електронів, що беруть участь в утворенні хімічних зв'язків.

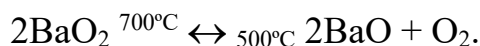
Відповідно до цього Оксиген може утворювати сполуки переважно із ступенем окиснення -2, а також -1. Відомі сполуки Оксигену з ступенем окиснення +2 (OF₂), а також +1 (O₂F₂), вони не є оксидами.

Фізичні властивості і одержування діоксигену (кисню). Молекула діоксигену двоатомна. Зв'язок у молекулі діоксигену – подвійний, енергія дисоціації становить 494 кДж/моль, помітне розкладання молекул на атоми відбувається при температурі, вищій за 2000°C (O₂ = 2O).

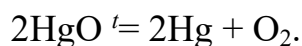
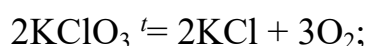
Діоксиген – це газ без кольору, запаху і смаку. У рідкому стані – це рідина блакитного кольору, яка нижче -219°C кристалізується і кипить при температурі

вище -183°C . Діоксиген належить до газів середньої густини, 1 л має масу (за н.у.) 1,429 г, розчиняється у воді (5 об'ємів O_2 на 100 об'ємів H_2O при 0°C). Підтримує життєдіяльність живих організмів.

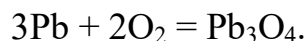
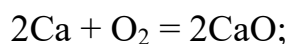
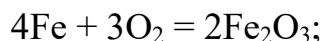
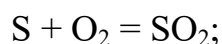
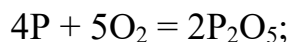
У промисловості діоксиген одержують у великих кількостях зрідженням повітря з наступною фракційною перегонкою, причому діоксиген одержують у рідкому стані, а динітроген – у газоподібному. Також його одержують як побічний продукт при електролізі води. Раніше діоксиген одержували за методом Бріна:



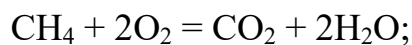
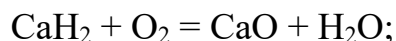
В лабораторії методи одержування кисню ґрунтуються на розкладанні під час нагрівання багатих на Оксиген сполук, а саме: нітратів, хлоратів, перхлоратів, калій манганату (VII), оксидів, пероксидів.



Хімічні властивості кисню. Кисень має велику спорідненість до електрона і належить до найсильніших окисників. Він безпосередньо сполучається з багатьма елементами, особливо при нагріванні, утворюючи оксиди, в яких ступінь його окиснення дорівнює -2 . За звичайних умов безпосередньо з киснем не взаємодіють лише благородні метали, інертні гази та галогени і азот. При невеликому нагріванні метали і неметали в кисні горять:



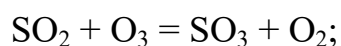
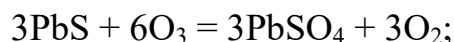
В кисні горять різні гідрогенні сполуки і органічні речовини:

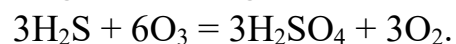
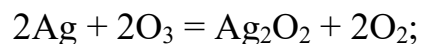


Озон. У верхніх шарах атмосфери під дією ультрафіолетового випромінювання Сонця, а в атмосфері під час грозових розрядів, утворюється цікава алотропна видозміна кисню – озон (O_3), або триоксиген:

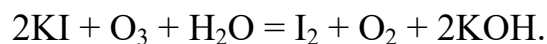


Озон дуже нестійкий і легко розкладається на кисень. Озон є надзвичайно сильним окисником і використовується в різних галузях народного господарства, наприклад для знезараження води. Він здатний окиснювати хімічно малоактивні речовини: срібло, меркурій, різні органічні сполуки, гуму, каучук і т. ін.:





Тонкий шар озону в стратосфері захищає Землю від жорсткого ультрафіолетового випромінювання Сонця. В лабораторних умовах озон одержують в озонаторах, діючи на молекулярний кисень тліючим електричним розрядом. Присутність невеликих кількостей озону легко виявити за його реакцією з калій йодидом:



7.4. Вода

Вода належить до найбільш поширених бінарних сполук Гідрогену з Оксигеном. Майже три чверті поверхні Землі вкриті океаном. Вода в природі існує в твердому, рідкому і газоподібному станах. Роль води в природі величезна. Вона бере участь у руйнуванні гірських порід, створенні ґрунту, без неї не може існувати життя на Землі. У природі вода ніколи не буває чистою хімічною сполукою – це розчини різних концентрацій, які крім того містять різні домішки у завислому стані. Атмосферна вода – найбільш чиста і містить невелику кількість розчинених газів: SO_2 , N_2 , O_2 , NO та ін. Поверхнева і підземні води мають найрізноманітніший якісний і кількісний склад. Ці води містять велику кількість різних розчинених солей: хлориди калію і натрію, магнію і кальцію, сульфати цих металів, кальцій, магній гідрокарбонати, розчинні солі феруму, H_2S , CO_2 , натрій гідрокарбонат та багато інших сполук. Крім того, вода містить в змуленому стані пісок, глину, колоїдні часточки.

Фізичні властивості води. Вода – це безбарвна прозора рідина, без кольору і запаху. Чиста вода замерзає при 0°C і кипить при 100°C . Найбільшу густину 1 г/см^3 має при 4°C , це призводить до того, що водойми взимку не можуть промерзнути до дна. Густина льоду менша, ніж густина води, тому лід плаває на воді. Вода є добрим розчинником, характеризується полярною будовою молекул і тому в ній краще розчиняються речовини з полярною або іонною будовою молекул. Молекули води мають кутову будову, sp^3 -гібридні зв'язки, що визначають їх високу полярність. Завдяки полярності молекули води притягуються одна до одної, утворюючи асоціати з двох, трьох і більше молекул, між якими існує водневий зв'язок. За різних температур між поодинокими і асоційованими молекулами існує динамічна рівновага. Завдяки існуванню асоційованих молекул вода має високу теплоємність.

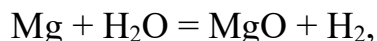
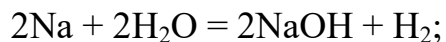
Хімічні властивості води. Вода – термічно дуже стійка сполука, але при температурах вище 2500°C починає помітно розкладатися на водень і кисень. При подальшому нагріванні процес дисоціації пришвидшується і при 5000°C вода розкладається з вибухом на складові частини. Вода належить до слабких електролітів і дисоціює за рівнянням:



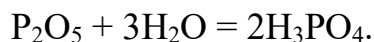
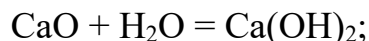
Точніше, у воді утворюється гідратований іон гідроксонію H_3O^+ .

З наведеного рівняння можна визначити, що воду треба віднести до амфотерних електролітів. Ступінь електролітичної дисоціації води надзвичайно малий, приблизно $1,8 \cdot 10^{-7}\%$, тобто в дисоційованому стані перебуває одна з близько 556000000 молекул H_2O .

Вода хімічно досить активна речовина. Вона взаємодіє з активними металами:



з кислотними та основними оксидами:

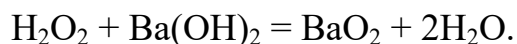


Під час кристалізації багатьох речовин вода утворює кристалогідрати та подвійні солі: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

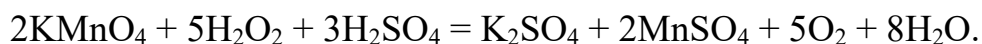
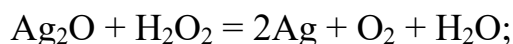
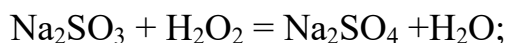
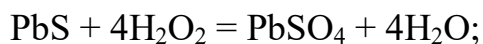
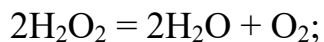
У природі існує важка вода D_2O . Це безбарвна сиропоподібна рідина, що має температуру замерзання $+3,8^\circ\text{C}$, а температуру кипіння $101,4^\circ\text{C}$. Її густина при 25°C становить $1,04 \text{ г/см}^3$.

Хімічні властивості важкої води подібні до звичайної, тільки вона дещо менш реакційно здатна. Сконцентрувати і виділити її із звичайної води можна електролізом або повільним заморожуванням звичайної води.

Гідроген утворює з Оксигеном ще одну бінарну сполуку – H_2O_2 (пероксид водню) або дигідроген пероксид. Ступінь окиснення Оксигену в цій сполуці -1 . Дигідроген пероксид належить до слабких кислот, при взаємодії з лугами він утворює солі, що називається пероксидами:



Дигідроген пероксид – нестійка сполука. Легко розкладається з утворенням води і кисню і є сильним окисником. При наявності сильних окисників може виявляти і відновні властивості:



7.5. Галогени

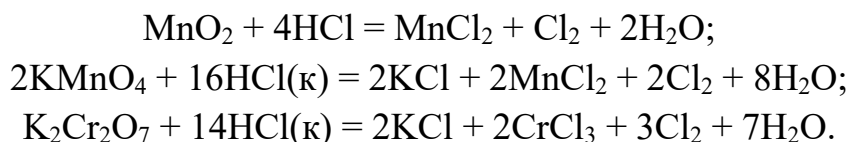
Галогени (або солероди) належать до типових неметалів. Дуже хімічно активні речовини, тому завжди перебувають у зв'язаному стані. Флуор і Хлор дуже поширені елементи в природі. Їхній вміст у земній корі становить $0,01$ і $0,02\%$. Масовий вміст Бромю і Йоду значно менший – $3 \cdot 10^{-6}$ і $4 \cdot 10^{-6}\%$. Наведемо деякі природні сполуки галогенів. Мінерали, що містять Флуор: CaF_2 (флюорит),

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{OH}\cdot\text{F})$ (фторапатит), $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (криоліт); Хлор – NaCl (галіт), KCl (сильвін), $\text{NaCl}\cdot\text{KCl}$ (сильвініт), $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (карналіт); Бром – $\text{KBr}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (бромкарналіт). Сполуки Брому містяться в морській воді, у воді деяких озер, морських водорослях. Йод міститься в морській воді, морській капусті та водах бурових свердловин. Морська капуста містить йоду до 0,5% маси сухих водорослей.

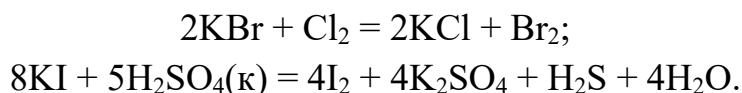
Фізичні властивості галогенів. Молекули простих речовин галогенів двохатомні. Дифлуор – газ світло-жовтого кольору, з різким запахом, дуже отруйний; дихлор – жовто-зелений газ з різким характерним запахом, отруйний; дибром – важка темнобура рідина з задушливим запахом, отруйний; диод – тверда кристалічна речовина чорно-сірого кольору.

Одержання галогенів. Флуор можна одержати електролізом розплаву калій гідроген дифториду. Хлор у промисловості одержують також електролізом розплаву суміші солей натрій і калій хлоридів або електролізом розчину натрій хлориду.

У лабораторії дихлор одержують дією окисників на концентровану хлоридну кислоту:

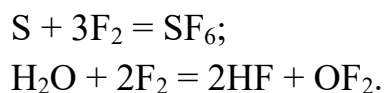


Бром і йод в лабораторії одержують дією розрахованої кількості хлору або концентрованої сульфатної кислоти на відповідні солі:

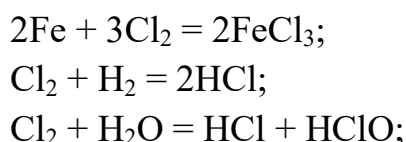


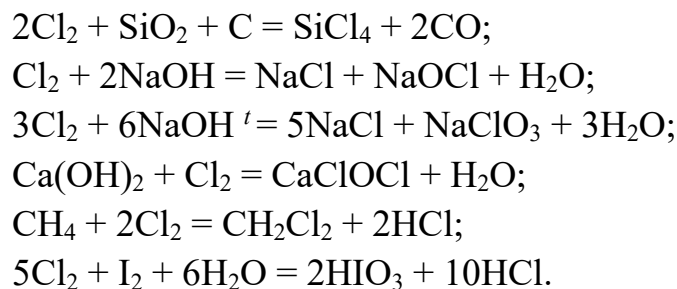
Загальна характеристика галогенів. Усі галогени на зовнішньому енергетичному рівні мають по 7 електронів: ns^2np^5 -конфігурація і тому найлегше виявляють ступінь окиснення -1 . Всі галогени, крім Флуору, можуть виявляти і позитивні ступені окиснення: $+1$, $+3$, $+5$ та $+7$. Позитивні парні ступені окиснення $+6$ та $+4$ для галогенів розглядаються як змішані.

Хімічні властивості хлору та його похідних. Найбільш активним з галогенів є дифлуор. Він взаємодіє практично з усіма елементами періодичної системи. У дифлуорі навіть горить вода:

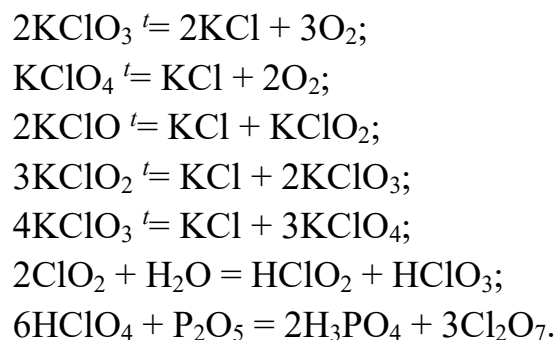


Дихлор також активний неметал і при незначному нагріванні взаємодіє практично з усіма металами і неметалами, органічними сполуками, оксидами, лугами, водою:





Хлор утворює ряд оксигеновмісних кислот, солі яких під час нагрівання розкладаються з виділенням кисню, а в розчині після невеликого нагрівання піддаються реакції дисмутації: в ряду $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$ окисна здатність кислот зменшується.

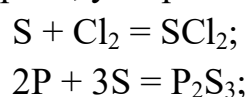


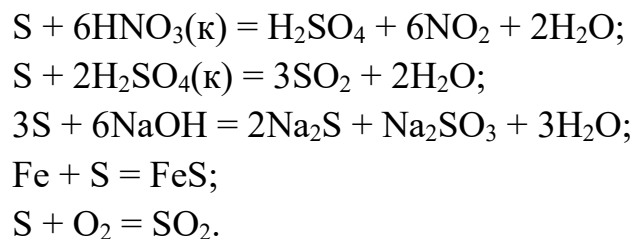
7.6. Сульфур

Сульфур – елемент головної підгрупи VI групи, типовий неметал, сильний окисник. Досить поширений у природі елемент, масовий кларк його становить 0,03 %. Сульфур трапляється, як у зв'язаному, так і вільному стані. Великі поклади самородної сірки є також в Україні в Передкарпатті, де її добувають шляхом підземної плавки перегрітим паром і в рідкому стані викачують на поверхню. В зв'язаному стані Сульфур знаходять в основному в сульфідних мінералах: PbS (свинцевий блиск), CuFeS_2 (мідний колчедан), FeS_2 (пірит), ZnS (цинкова обманка) та ін., а також в сульфатних мінералах: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс), MgSO_4 (кізерит), BaSO_4 (важкий шпат), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (мірабіліт) тощо.

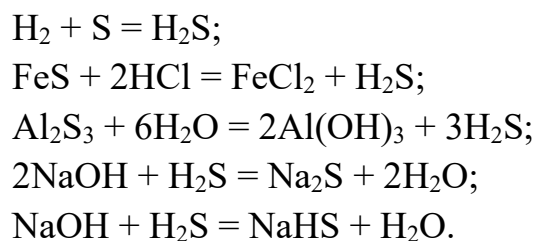
Фізичні властивості сірки. За звичайних умов, сірка – це тверда речовина жовтого кольору, існує в трьох алотропних модифікаціях: ромбічна, моноклінна і пластична. Сірка може існувати у формі складних молекул S_8 , S_6 , S_4 , S_2 . Вона не розчиняється у воді і легко розчиняється в сірковуглеці CS_2 .

Хімічні властивості сірки. Сульфур – типовий неметал, на останньому енергетичному рівні містить $3s^2 3p^4$ -електрони, чим обумовлені основні ступені окиснення, його в сполуках -2 , $+4$ та $+6$. За кімнатної температури сірка реагує з флуором, хлором, концентрованими кислотами-окисниками сульфатною та нітратною. В умовах незначного нагрівання сірка реагує з більшістю металів і неметалів, розчинами лугів та сульфідів лужних металів і амонію. При нагріванні на повітрі сірка горить, утворюючи сульфур(IV) оксид:

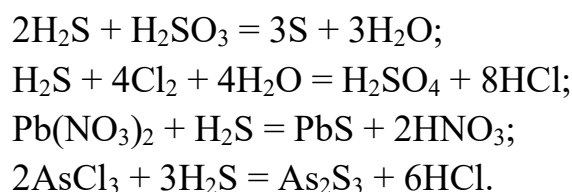




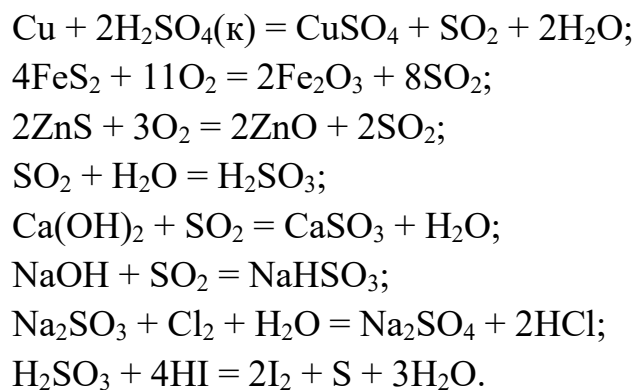
Сірка взаємодіє з воднем, утворюючи дигідроген сульфід, водний розчин якого є слабкою двоосновною кислотою. *Дигідроген сульфід* – безбарвний, токсичний газ з запахом зіпсованих яєць. В лабораторії його одержують, діючи розбавленою хлоридною кислотою на ферум сульфід або алюміній сульфід:



Дигідроген сульфід – типовий відновник, з солями *d*-металів утворює нерозчинні кольорові осади, що використовуються для якісного визначення різних елементів:

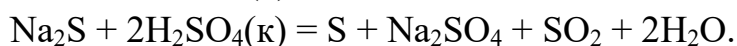
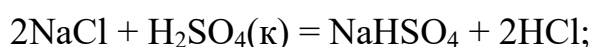
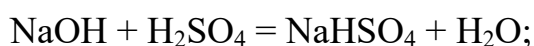
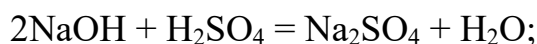
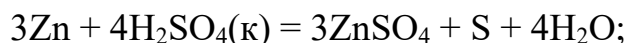
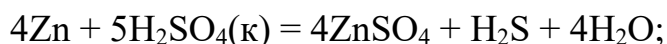
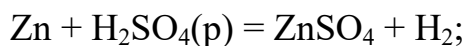
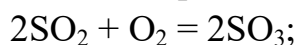


Сульфур(IV) оксид – безбарвний газ з різким запахом, утворюється під час згоряння сірки на повітрі. В лабораторії його одержують взаємодією концентрованої сульфатної кислоти з міддю. В промисловості для виробництва сульфатної кислоти цей оксид у великих кількостях одержують, випалюючи пірит (FeS_2) або сульфіді інших металів. Сульфур(IV) оксид – ангідрид сульфітної кислоти. Сульфітна кислота (H_2SO_3) – слабка двоосновна кислота, утворює середні і кислі солі, в хімічних реакціях виявляє в основному відновні властивості, але може бути і окисником:



Сульфур(VI) оксид – безбарвна рідина, ангідрид сульфатної кислоти, твердне вже при $+17^\circ\text{C}$, сублимує при 45°C . Його одержують окисненням SO_2 за наявності каталізатора (Pt , V_2O_5), високої температури і тиску. Сульфур(VI) оксид енергійно

взаємодіє з водою з утворенням сульфатної кислоти. Сульфатна кислота (H_2SO_4) – сильна двохосновна кислота, у воді дисоціює ступінчасто. В концентрованому вигляді вона є сильним окисником. Продукт головного неорганічного синтезу, широко застосовується для виробництва добрив, синтетичних мийних засобів, пластмас і багатьох хімічних реактивів.



Тема 8. Огляд властивостей металів

8.1. Метали головних підгруп

8.1.1. Лужні метали

Загальна характеристика підгрупи. До лужних металів належать елементи головної підгрупи першої групи періодичної системи Д. І. Менделєєва: Літій (Li), Натрій (Na), Калій (K), Рубідій (Rb), Цезій (Cs) та Францій (Fr).

Усі елементи мають на зовнішньому енергетичному рівні лише один s -електрон, що і зумовлює їхні хімічні властивості. В межах підгрупи зверху вниз зростають радіуси зазначених елементів, а отже зменшується енергія іонізації їх атомів і збільшується хімічна активність. Прості речовини цих елементів – активні метали, сильні відновники, активність яких зростає від літію до цезію (Францій – радіоактивний елемент і в природі практично не існує).

У природі елементи головної підгрупи поширені виключно у зв'язаному стані, переважно у вигляді галогенідних, сульфатних та алюмосилікатних сполук. Літій – типово розсіяний елемент, Натрій і Калій – належать до найбільш поширених елементів земної кори, а Рубідій і Цезій – рідкісні і розсіяні елементи. Рубідій не утворює самостійних мінералів і міститься як невелика домішка до мінералів Калію. Натрій і Калій трапляється в природі у вигляді мінералів: NaCl (галіту), KCl (сильвіну), KCl×NaCl (сильвініту), KCl×MgCl₂×6H₂O (карналіту), Na₂SO₄×10H₂O (мірабіліту), K₂SO₄×MgSO₄×6H₂O (шеніту), KBr×MgCl₂×6H₂O (бромкарналіту), KCl×MgSO₄×3H₂O (каїніту) тощо. Атомні кларки цих елементів відповідно дорівнюють 2,6 % і 2,5 %.

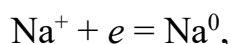
За звичайних умов лужні метали перебувають у кристалічному стані. Це м'які, блискучі метали, які легко ріжуться ножом. На повітрі Літій швидко вкривається чорною плівкою літій нітриду (взаємодіє з динітрогеном), натрій і калій – плівкою відповідного пероксиду, а рубідій і цезій – спалахують.

Лужні метали досить легкі, і мають низькі температури плавлення.

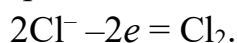
Літій забарвлює полум'я в карміново-червоний колір, Натрій – в жовтий, а Калій – у фіолетовий. Натрій – моноізотопний елемент, а Калій має два ізотопи ${}_{19}^{39}\text{K}$ і ${}_{19}^{40}\text{K}$.

Одержують металічні натрій і калій електролізом розплавлених хлоридів або гідроксидів з деякими добавками, що знижують температуру плавлення систем.

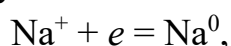
Під час електролізу натрій хлориду на катоді виділяється розплавлений натрій



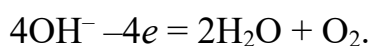
а на аноді – газоподібний хлор



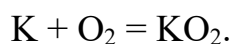
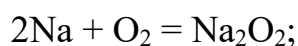
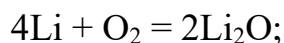
Під час електролізу розплаву NaOH на катоді:



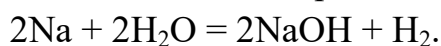
а на аноді:



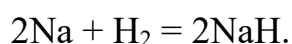
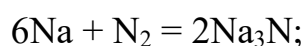
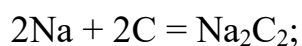
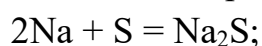
Усі лужні метали горять на повітрі, але тільки літій утворює дилітій оксид (Li_2O) за реакцією:



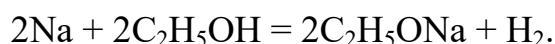
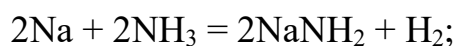
Натрій і калій окиснюються на повітрі з утворенням пероксидів та оксигенідів (M_2O_2 і MO_2). Інші лужні метали можуть утворювати ще складні сполуки з Оксигеном. Усі лужні метали енергійно взаємодіють з водою (калій, рубідій – з вибухом), утворюючи відповідні гідроксиди:



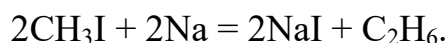
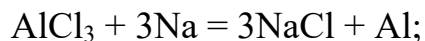
Калій і натрій енергійно взаємодіють з вуглецем, сіркою, а за підвищеної температури – з динітрогеном і дигідрогеном, утворюючи відповідні солі:



Натрій і калій витісняють Гідроген з рідкого аміаку та спиртів з утворенням відповідних амідів і алкоголятів:



Натрій і калій легко взаємодіють з солями інших металів, а також з галогенопохідними органічних сполук:



На реакціях витіснення ґрунтується застосування лужних металів у технології виробництва цінних рідкісних і розсіяних елементів, таких як Цирконій, Гафній, Скандій, Ніобій, Тантал та ін. В сільському господарстві широко використовуються сполуки Калію як штучні добрива; це солі K_2CO_3 (поташ), KCl (калій хлорид), K_2SO_4 (калій сульфат), KNO_3 (калійна селітра). Великі поклади сільвініту на Україні м. Калуш більш ніж на 90 % переробляються на добрива для сільського господарства.

Із сполук Натрію в найбільшому масштабі виробляється і використовується в ряді галузей хімічної промисловості натрій карбонат (Na_2CO_3), або сода, – для виробництва скла, паперу, в текстильній промисловості; натрій гідроксид (NaOH) – у виробництві мила, штучного шовку, металів; NaHCO_3 – у харчовій промисловості; Na_2SO_4 і NaCl – вихідні солі для виробництва соди, хлору, натрій гідроксиду.

Металічні натрій і калій широко використовуються як теплоносії в ядерних реакторах, клапанах авіаційних двигунів, як каталізатори для одержання деяких типів каучуків.

8.1.2. Магній та лужноземельні метали

Головну підгрупу II групи періодичної системи Д.І. Менделєєва становлять елементи Берилій (Be), Магній (Mg), Кальцій (Ca), Стронцій (Sr), Барій (Ba) і Радій (Ra). З них до лужноземельних належать Кальцій, Стронцій, Барій і Радій. Усі ці елементи мають на останньому енергетичному рівні по два s-електрони, чим і визначається їхня велика хімічна активність. Берилій і Магній мають менші атомні радіуси, ніж лужноземельні елементи, тоді як радіуси останніх близькі між собою і тому вони утворюють окрему групу.

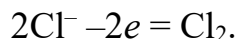
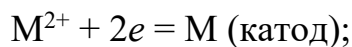
Найбільше значення для народного господарства і використання мають Кальцій і Магній та їхні сполуки і сплави з іншими металами.

Поширеність у природі. Магній і Кальцій досить поширені елементи, їх масові кларки становлять 2,1 і 3,6 %. У природі трапляються у вигляді таких сполук: карбонатів CaCO_3 (мінерали – мармур, крейда, вапняки, кальцит, ісландський шпат та ін.), $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$ (доломіт); сульфати – $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс), $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ (ангідрит); $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (фосфорит); $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$ (апатит). У природних водах тимчасову твердість води визначає наявність водорозчинних гідрокарбонатів – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

Фізичні властивості і одержання металів. Магній та кальцій – легкі (густина Mg – 1,74 г/см³, Ca – 1,54 г/см³), сріблясто-білі, м'які, пластичні метали,

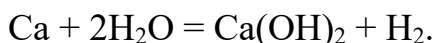
кристалізуються в гексагональній та кубічній гранецентрованій решітках відповідно, мають досить високі температури плавлення (Mg – 650°C, Ca – 852°C).

У промисловості магній і кальцій одержують електролізом розплавлених хлоридів металів при наявності інших солей, що зменшують температуру плавлення сольової системи:

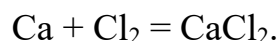
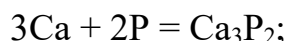
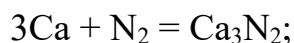
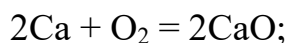


Хімічні властивості. Магній і кальцій – активні метали. Кальцій на повітрі повільно взаємодіє з вологою повітря і утворює на поверхні плівку з Ca(OH)₂. Магній з поверхні вкривається оксидною плівкою і далі не окиснюється, але при підпалюванні обидва метали яскраво горять.

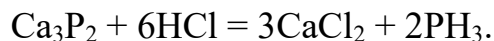
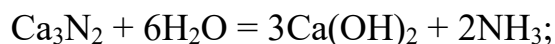
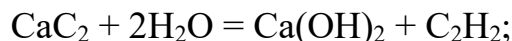
Кальцій – енергійно, магній – дещо меншою мірою під час нагрівання взаємодіють з водою з утворенням відповідних гідроксидів:



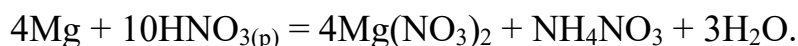
Кальцій і магній за підвищених температур взаємодіють з воднем, киснем, азотом, фосфором, галогенами, сіркою та вуглецем, утворюючи відповідні солі:



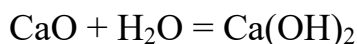
Фосфіди, оксиди, карбіди, нітриди кальцію і магнію реагують з водою і кислотами. Реакція взаємодії кальцій карбіду з водою лежить в основі одержання ацетилену для газозварювання і промислового використання:



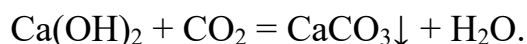
Кальцій і магній – сильні відновники і в сполуках завжди виявляють ступінь окиснення +2:



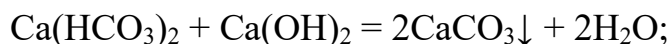
Під час нагрівання CaCO₃ до 950°C вапняк розкладається з утворенням негашеного вапна (CaO). Кальцій оксид (негашене вапно), біла вогнетривка речовина, енергійно реагує з водою:



з утворенням гашеного вапна, яке широко застосовується в будівництві як в'язучий матеріал. Кальцій гідроксид – луг, на повітрі вбирає CO₂:



Гашене вапно застосовується також для усунення тимчасової твердості води:



Тимчасову твердість води можна усунути кип'ятінням:



Карбонати кальцію і магнію широко використовують як плавень у доменному виробництві чавуну, виплавці сталі, як флюси для одержання рідкісних металів.

Вапняки використовують для виробництва цементу, соди; гіпс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) широко використовують як будівельний та оздоблювальний матеріал, для виробництва сульфатної кислоти.

Прожарюванням гіпсу за температури $150\text{--}170^\circ\text{C}$ одержують напівводяний гіпс ($\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$) – алебастр, який теж широко застосовується в будівництві для оздоблювальних робіт та в медицині.

Кальцій хлорид використовують як осушувач, в сільському господарстві, гіпс та вапняки застосовують для вапнування і гіпсування кислих ґрунтів.

8.1.3. Алюміній

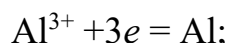
Поширення в природі, одержання. Алюміній – хімічний елемент головної підгрупи III групи періодичної системи Д. І. Менделєєва. Алюміній – один з найпоширеніших елементів земної кори (посідає третє місце після Силіцію та Оксигену – масовий кларк 8,8 %) у природі трапляється виключно в зв'язаному стані. Алюмосилікатні породи складають основу земної кори. Найважливіші мінерали Алюмінію: $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ (боксит), Al_2O_3 (корунд), Na_3AlF_6 (кріоліт), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (польовий шпат – нефелін), $3\text{BeO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2$ (берил) та багато інших.

В наш час алюміній одержують виключно електролізом розчину Al_2O_3 в розплавленому кріоліті за температури $950\text{--}1000^\circ\text{C}$. Для цього алюміній оксид (глинозем) вилучають з природного бокситу або нефеліну, осаджуючи $\text{Al}(\text{OH})_3$ з наступним висушуванням і прожарюванням. Потім одержаний оксид розчиняють в розплавленому кріоліті і ведуть електроліз (напруга електричного струму 4-5 В, сила струму 40000-100000 Ом) в електролізерній ванні, яка футерована графітом, з графітовим анодом. На катоді (дно ванни) накопичується розплавлений алюміній, який періодично зливають за допомогою вакуумного ковша-сифона, а в розплав поступово додають наступні порції алюміній оксиду та нефеліну.

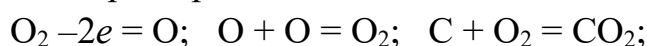
В розплаві кріоліту алюміній оксид дисоціює:



Під час електролізу на катоді:



на аноді відбувається ряд процесів:

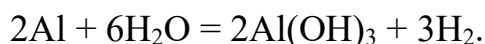


і анод поступово згоряє.

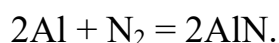
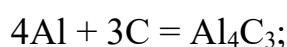
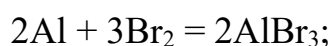
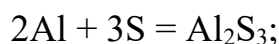
Фізичні та хімічні властивості алюмінію. Алюміній – м'який, сріблясто-білий метал, має температуру плавлення 660°C і густину $2,70 \text{ г/см}^3$. Кристалізується в кубічній гранецентрованій решітці, має високі теплову і

електричну провідність, легко кується і прокатується в дрiт і тонку алюмінієву фольгу. Алюміній утворює безліч сплавів з магнієм, силіцієм, титаном, манганом та іншими металами. Алюміній – моноізотопний елемент ${}_{13}^{27}\text{Al}$.

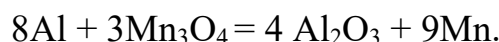
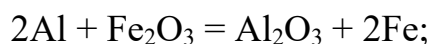
Алюміній – досить активний метал, на зовнішньому енергетичному рівні має три електрони, що визначають його валентність в хімічних сполуках. Вона переважно дорівнює 3. За звичайної температури він стійкий до повітря і води, через те що захищений міцною оксидною плівкою. Якщо її зняти, то він енергійно реагує з водою за реакцією:



За підвищених температур алюміній енергійно взаємодіє з киснем, азотом, сіркою, галогенами, вуглецем:

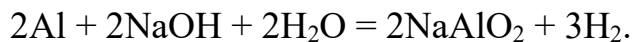
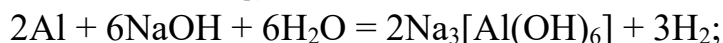
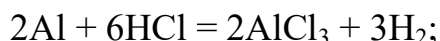


Металічний алюміній є сильним відновником і застосовується в промисловості в реакціях алюмотермії для одержання хрому, мангану та інших металів:

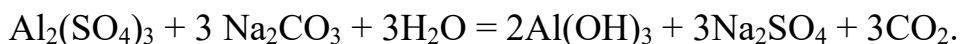
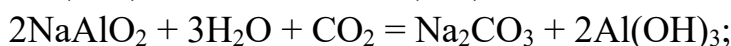
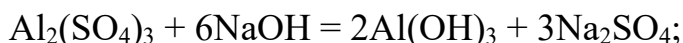


Енергетичний ефект таких реакцій настільки значний, що залізо чи хром плавляться.

Алюміній розчиняється в розбавлених кислотах і лугах з виділенням дигідрогену і утворенням відповідних солей. Концентровані нітратна та сульфатна кислоти алюміній пасивують.



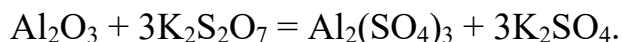
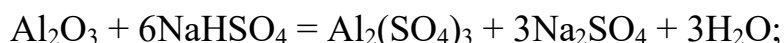
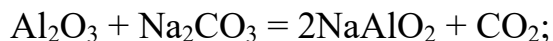
Алюміній оксид та гідроксид. Алюміній оксид безпосередньо з водою не взаємодіє, тому алюміній гідроксид одержують діючи на солі алюмінію гідроксидами натрію чи калію або застосовуючи гідроліз алюмінатів лужних металів:



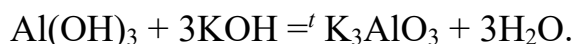
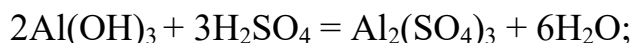
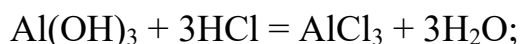
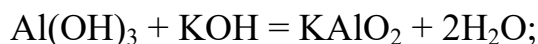
Алюміній оксид одержують прожарюванням алюміній гідроксиду.

Алюміній оксид та алюміній гідроксид – амфотерні сполуки, тобто розчиняються в кислотах і лугах. Але прожарений алюміній оксид перевести в

розчин можна тільки сплавляючи з содою чи твердими лугами або натрій чи калій дисульфатами:



Алюміній гідроксид – амфотерна сполука:



Сполуки Алюмінію надзвичайно широко застосовуються в народному господарстві. Насамперед – це штучні алюмінати та алюмосилікати, що є основою різноманітних цементів. В процесах тужавіння або тверднення цементної маси лежить взаємодія з водою (процес гідратації) алюмінатів та алюмосилікатів:



Штучні алюмосилікати застосовуються як цеоліти, іонообмінники, фарби (ультрамарин). Для вичинки хутра і дублення шкіри широко застосовуються алюмокалієві галуни ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$).

Але найширше застосування мають сам алюміній та його сплави. Алюмінієвий дріт є основним експлуатаційним матеріалом в електротехніці. Для провідної мережі в основному використовують алюмінієві провідники. Ще ширше застосовують сплави алюмінію в авіації, ракетобудуванні та космонавтиці. Це сплави: дюралюміній (Mg, Cu, Al, Mn), силумін (Al, Si, Mn), магналін та сплави з літієм, титаном і іншими металами.

Використовуючи велику хімічну інертність алюміній оксиду, ним покривають сплави чорних металів для захисту від корозії. Ця операція називається алітуванням.

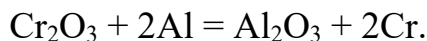
8.2. Метали побічних підгруп

8.2.1. Хром та його сполуки

Хром (Cr) – елемент побічної підгрупи VI групи періодичної системи Д. І. Менделєєва. Належить до поширених елементів, його масовий кларк $3,5 \times 10^{-2}$ %. У природі трапляється виключно в зв'язаному стані. Найпоширеніші мінерали – FeCrO_4 (хроміт), PbCrO_4 (крокоїт), $(\text{Mg,Fe})\text{CrO}_4$ (магнохроміт), $(\text{Fe,Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ (ферохроміт), $\text{Fe}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ (алюмохроміт).

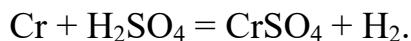
Хром – сріблясто-білий метал, дуже твердий, крихкий, з густиною $7,19 \text{ г/см}^3$ і температурою плавлення 1890°C ; має кубічну об'ємноцентровану кристалічну решітку.

Хром одержують металотермією за реакцією:



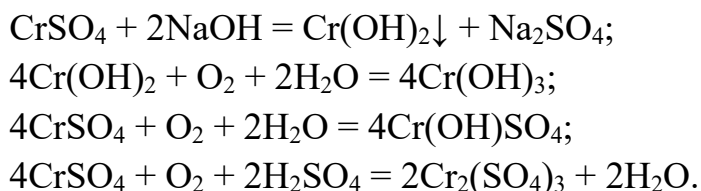
Реакція відбувається з великим виділенням теплоти, внаслідок чого Хром плавиться і стікає вниз тигля. Частково Хром одержують у вигляді сплаву з залізом (ферохром) під час плавки в доменних печах.

Хром досить інертний метал, стійкий по відношенню до води і повітря, але в порошкоподібному стані розчиняється в кислотах-неокисниках. Концентрована нітратна кислота і “царська горілка” повністю пасивують його:

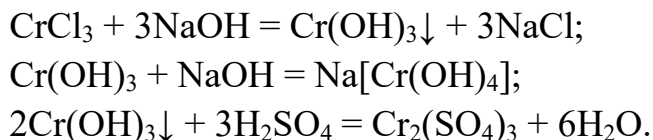


Будова валентного електронного шару Хрому така: $3s^23p^64s^13d^5$. Валентні електрони перебувають на $4s$ і $3d$ -підрівнях, тому для Хрому відомі сполуки із ступенями окиснення 0, +2, +3, +4, +5 і +6. Найхарактерніші з них +3 та +6.

Хром з Оксигеном утворює три оксиди: CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 . Хром(II) оксид є основним оксидом, хром(III) оксид – амфотерний, а CrO_3 – типово кислотний оксид, утворює кислоти (H_2CrO_4 і $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) середньої сили. Сполуки хрому (II) нестійкі і киснем повітря окиснюються в сполуки хрому (III):



За хімічними властивостями солі Cr^{3+} дуже подібні до аналогічних солей алюмінію. Під дією лугів випадає зелений осад хром(III) гідроксиду, який має амфотерні властивості, розчиняється в кислотах і надлишку лугу:



Солі Cr^{3+} в лужному середовищі під дією сильних окисників переходять у солі Cr^{6+} – хромати:

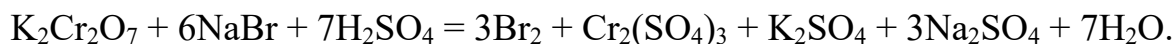


У кислому середовищі CrO_4^{2-} -іони перетворюються на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -іони.

В лужному середовищі ця реакція проходить у протилежному напрямку:



У кислому середовищі дихромати мають значні окисні властивості і при дії відновників (S^{2-} , N^{3-} , NO^{2-} , SO_3^{2-}) переходять в сполуки хрому(III):



Хром широко використовується для захисту різних конструкцій від корозії (хромовання), як легуюча добавка до різних сплавів, для виробництва нержавіючих сталей, як легуюча добавка у виробництві лазерних кристалів тощо.

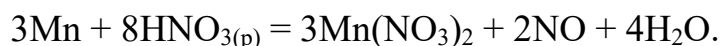
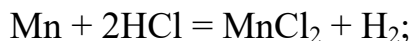
8.2.2. Манган та його сполуки

Манган (Mn) – елемент побічної підгрупи VII групи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. За поширеністю в природі посідає 14 місце (масовий кларк $9 \times 10^{-2}\%$). Після заліза – це другий важкий елемент, що міститься в земній корі. Трапляється тільки в зв'язаному стані в мінералах: $MnO_2 \times nH_2O$ (піролюзит), $MnO(OH)$ (манганіт), Mn_3O_4 (гаусманіт), $MnCO_3$ (родохрозит), $3Mn_2O_3 \times MnSiO_3$ (брауніт).

Манган одержують в доменному процесі у вигляді сплавів з залізом – фероманганових сплавів, які застосовують для легування різних сталей, або за реакцією алюмотермії, як і хром. Україна за запасами манганових руд і виробництву мангану посідає одне з перших місць у світі.

Манган – твердий, сріблястий метал з густиною $7,44 \text{ г/см}^3$, має температуру плавлення 1244°C , кубічну кристалічну решітку.

Металічний манган реагує з кислотами-окисниками і неокисниками, утворюючи відповідні солі:

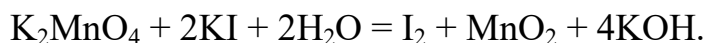
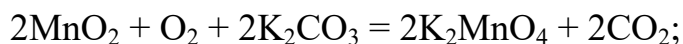


У сполуках манган виявляє всі ступені окиснення від +2 до +7. З Оксигеном утворює ряд оксидів: MnO , Mn_2O_3 – основні, MnO_2 – амфотерний, Mn_2O_7 – кислотний.

Останні три оксиди мають окисні властивості. Найважливіший з них MnO_2 – не розчинна у воді сполука, застосовується як сильний окисник у кислому середовищі:

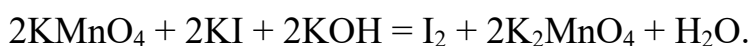
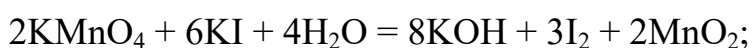


Сплавленням манган діоксиду з карбонатами лужних металів на повітрі або при наявності окисників можна одержати солі мангану(VI). Вони нестійкі у воді, але стійкі в лужному середовищі. Як і MnO_2 є сильними окисниками в лужному середовищі:



Найвищий ступінь окиснення +7 манган має в калій перманганаті $KMnO_4$. Це добре розчинна у воді сіль фіолетового кольору – дуже сильний окисник.

Залежно від рН середовища калій перманганат відновлюється до різних ступенів окиснення і має різну окисню дію. Так, в реакціях з відновниками в кислому середовищі манган(VII) відновлюється до мангану(II); в нейтральному середовищі – до мангану(IV), а в лужному – до мангану(VI). Наприклад:

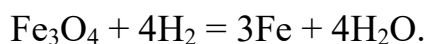


Манган використовують для виготовлення спеціальних сплавів в чорній та кольоровій металургії.

8.2.3. Ферум та його сполуки

Ферум (Fe) – елемент побічної підгрупи VIII групи періодичної системи Д.І. Менделєєва. Це один з найпоширеніших елементів земної кори, посідає четверте місце після Оксигену, Силіцію та Алюмінію, масовий кларк становить 4,7%. Ферум досить хімічно активний елемент і в чистому вигляді в природі практично не трапляється. У вигляді сполук з Оксигеном міститься в мінералах. Це Fe₂O₃ (гематит), Fe₃O₄ (магнітний залізняк), Fe₂O₃×nH₂O (лимоніт), FeCO₃ (сидерит), FeS₂ (пірит), CuFeS₂ (мідний колчедан) і інші руди.

Одержання заліза в чистому вигляді. Виробництво чавуну і сталей. У промисловості чисте залізо майже не виробляють. Хоча в 70-х роках був розроблений метод одержання “кричного” заліза за реакцією:



Він давав змогу одержати метал для спеціальних цілей, в якому були відсутні домішки Карбону, Фосфору, Сульфуру та ферум карбїду (Fe₃C).

У промисловості у великих масштабах (Україна за 2000 рік виробила 33 млн.т сталі) виробляють чавун і різні види сталей. Чавун – це сплав на основі Феруму, що містить 1,7-6 % Карбону, а також Фосфор, Сульфур, Силіцій і ферум карбїди.

Сталі – це сплави на основі Феруму, що містять 0,05-1,7 % Карбону, елементи Фосфор, Сульфур, Силіцій і метали V, Mn, Cr, Ni, Ti, Nb, Mo, W, Co, Та тощо як легуючі добавки, що значною мірою впливають на фізико-хімічні властивості сталей.

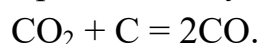
Чавуни виплавляють в доменних печах з залізної руди (концентратів Fe₂O₃ і Fe₃O₄). Паливом у доменному процесі є Карбон у вигляді коксу, флюсами – суміш вапняків (CaCO₃, MgCO₃), відновником – являється CO, а носієм тепла і окисником – гаряче повітря, збагачене киснем, для більшої інтенсифікації процесу. Реакції відновлення в доменному процесі відбуваються в твердому і рідкому станах шихти в інтервалі температур 1000–1700°C. В доменну піч завантажують шихту – суміш попередньо підготовлених залізної руди, коксу та флюсів. Розглянемо стадії і основні реакції, що мають місце в доменному процесі.

Спочатку шихта зневоднюється і підсушується за температури 400–600°C.

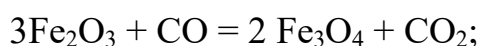
Потім починається розкладання вапняку за реакцією.

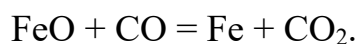
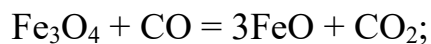


Проходячи через пласт розжареного коксу, CO₂ відновлюється до CO.

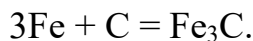


Карбон(II) оксид починає відновлювати ферум оксиди до вільного заліза за температури 1200°C:

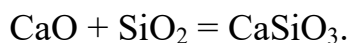




Вище 1100°C у домні частково відновлюються Манган, Силіцій, Фосфор оксиди, домішки яких є в шихті, до чистих елементів, які в свою чергу розчиняються і взаємодіють з розплавленим залізом. Відновлене залізо взаємодіє з коксом:



Кальцій і магній оксиди за температури 1450–1800°C взаємодіють з силіцій-та манганоксидами, утворюючи рідкий шлак:



Періодично з домни випускають через спеціальні отвори (льотки) рідкий шлак і розплавлений чавун. Чавун містить до 6% розчиненого і зв'язаного Карбону та невеликі домішки Силіцію, Фосфору, мангану та Сульфур. Такий метал крихкий і погано піддається механічній обробці. Більше 90 % чавуну переробляють на сталь. Щоб одержати сталь, треба з переробного чавуну видалити Сульфур, Фосфор, Силіцій і внести в нього спеціальні добавки, що урізноманітнюють якості сталей. Це відбувається різними способами.

За *бессемерівським (конверторним)* способом виробництва сталі рідкий чавун завантажують у конвертор (спеціальна футерована термостійкими матеріалами велика груша), в який продувають збагачене киснем повітря. Карбон, Силіцій та Сульфур швидко вигорають. До конвертора вносять спеціальні добавки-розкислювачі. Стан та перебіг процесу аналізують за допомогою спеціальних експрес-аналізаторів, які контролюють склад газів, що виходять з конвертора. Таким чином за 40-45 хвилин одержують якісну сталь.

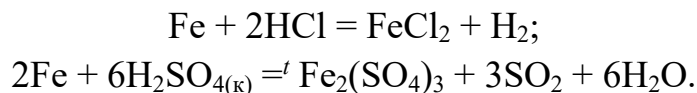
Для одержання спеціальних марок високоякісної сталі застосовують *мартенівський спосіб*. Останнім часом все більше поширюється *електродуговий спосіб* виплавки сталі в спеціальних електропечах. В цих апаратах можна легко контролювати склад рідкого металу, коригуючи вміст тих чи інших легуючих компонентів.

За складом сталі поділяють на прості, інструментальні, конструкторські і спеціальні (леговані). Легуючими елементами є Cr, Mo, W, Ni, Mn, V, Ta, та ін. У виробництві сталей широко використовують металобрухт.

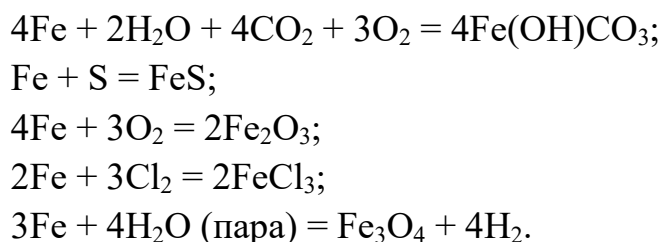
Фізичні та хімічні властивості Феруму. Залізо – сріблясто-білий метал, пластичний, плавиться за температури 1539°C, має густину 7,87 г/см³. Добре проводить теплоту і електричний струм. В стані червоного жару його можна кувати, зварювати, прокатувати.

Має три алотропні модифікації: α -Fe – до 911°C, γ -Fe – до 1400°C і δ -Fe – вище 1400°C. Чисте залізо на вологому повітрі не ржавіє. Має сильні феромагнітні властивості.

На останніх енергетичних підрівнях феруму міститься вісім електронів ($3d^64s^2$ -конфігурація). Виявляє в хімічних сполуках ступені окиснення +2 і +3, значно рідше +4 і +6. Нещодавно одержані сполуки Феруму із ступенем окиснення +8. Розчиняється в розбавлених кислотах-неокисниках і пасивується концентрованими сульфатною і нітратною кислотами, але під час нагрівання взаємодіє з ними:



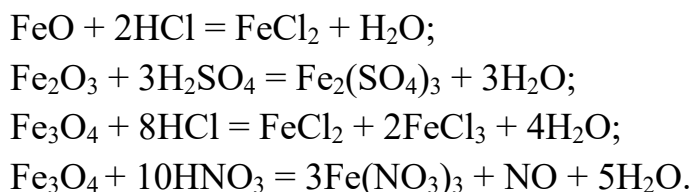
За підвищених температур взаємодіє з водяною парою, діоксигеном, галогенами, Сульфуром, Карбоном та іншими елементами. Стійкий до дії розплавлених лугів:



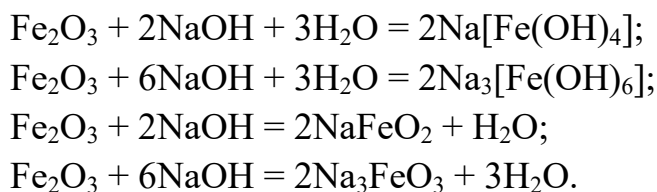
Ферум утворює декілька оксидів: FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 .

Ферум(II) оксид має основні властивості, ферум(III) оксид – амфотерні, а Fe_3O_4 – це змішаний оксид, який можна розглядати як $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$.

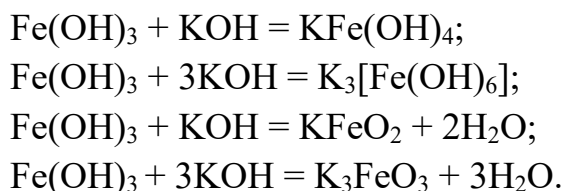
Всі оксиди феруму розчиняються в розбавлених кислотах:



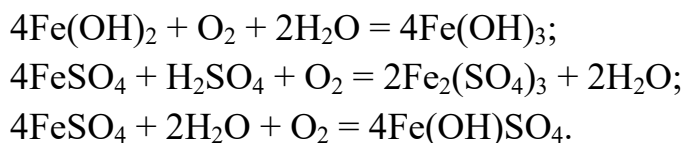
Амфотерний Fe_2O_3 взаємодіє з лугами:



Ферум(II) гідроксид має основні властивості і не розчиняється в лугах, ферум(III) гідроксид – амфотерний:



Сполуки феруму (II) під дією окисників легко переходять в сполуки феруму(III):



СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Основна література

1. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія. К: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2002. 544 с.
2. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Львів: Центр Європи, 2006. 854 с.
3. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник для студ. вищ. навч. закл. / Н.В. Романова. – К.: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2002. – 480 с.
4. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник для студ. вищ. навч. закладів: у 2-ох ч. Ч. I. К.: Пед. преса, 2002. 520 с.
5. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник для студ. вищ. навч. закладів: у 2-ох ч. Ч. II. К.: Пед. преса, 2000. 784 с.
6. Толмачова В.С., Ковтун О.Ю., Гордієнко О.В., Василенко С.В. Сучасна термінологія та номенклатура органічних сполук: Навчально-методичний посібник для вчителів та учнів загальноосвітніх навчальних закладів. Тернопіль: Наукова книга – Богдан, 2008. 176 с.
7. Черних В.П., Гриценко І.С., Єлисеєва Н.М. Органічна хімія: підручник для студ. вищ. навч. закл.; за ред. В.П. Черних. Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. 464 с.

Допоміжна література

1. Буря О.І. Органічна хімія: Вид. 30-тє, перероб. і допов. Дніпропетровськ: Січ, 2002. 174 с.
2. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія: Навч. посібник. К.: Вища школа, 1992. 503 с.
3. Котур Б.Я. Хімія. Практикум: Навч. посібник. Л.: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2004. 237 с.
4. Чирва В.Я., Ярмолюк С.М., Толкачова Н.В., Земляков О.Є. Органічна хімія: підручник для вузів. Львів, Вид. БаК., 2009. 996 с.

Навчально-методичне видання

ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

ЧАСТИНА I

*для студентів спеціальності
014 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини)*

Укладач: Кадикало Елла Максимівна

Друкується в авторській редакції

Підписано до друку 30. 01. 2023. Формат 60×84 ¹/₁₆
Ум. друк. арк. 7.0. Зам. № 45. Тираж 50
Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк офсетний
Друк П “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОІУ
43025, м. Луцьк, вул. Степана Бандери, 20
Свідоцтво гол. упр. внутр. політики
та зв’язків з громад. Волиноблдержадміністрації
ВЛн № 49 від 17.10.2011 р.