

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА ФАРМАЦЕВТИЧНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

С. Я. Левігін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключова

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Підручник для студентів вищих фармацевтичних закладів освіти та фармацевтичних факультетів вищих медичних закладів освіти III–IV рівнів акредитації

За загальною редакцією доцента Є. Я. Левігіна

Харків 2000

ББК 24.1
Л36

Рекомендовано Центральним методичним кабінетом
з вищої медичної освіти МОЗ України

РЕЦЕНЗЕНТИ:

В. П. Буряк, доктор фармацевт. наук, проф.,
зав. кафедрою неорганічної хімії з курсом токсикологічної
Запорізького державного медичного університету

К. В. Александрова, канд. фармацевт. наук,
доц. Запорізького державного медичного університету

А. Ф. Минка, доктор фармацевт. наук, проф., зав. кафедрою неорганічної хімії
Львівського державного медичного університету

Навчальне видання

ЛЕВІТІН Євген Якович
БРИЗИЦЬКА Алла Миколаївна
КЛЮЄВА Раїса Гнатівна

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

*Підручник для студентів вищих фармацевтичних закладів освіти
та фармацевтичних факультетів вищих медичних закладів освіти
III—IV рівнів акредитації*

Редактор **В. М. Копоруліна**

Художній редактор **А. Б. Соловійова**

Технічний редактор **І. М. Ленькевич**

Коректори **Н. Є. Долженко, Н. В. Красна, Н. І. Леонова**

Підписано до друку 10.05.2000. Формат 60×90/16. Папір офсетний. Гарнітура Тип Таймс.

Друк офсетний. Умовн. друк. арк. 29,00. Умовн. фарбо-вільб. 30,25. Обл.-вид. арк. 29,23.

Тираж 2000 прим. Видавн. № 02–2000. Зам. №. 0–

Видавництво «Прапор»,

Україна, 61002, Харків-2, вул. Чубаря, 11.

Віддруковано з готових позитивів на книжковій фабриці ім. М. В. Фрунзе,

Україна, 61057, Харків-57, вул. Донець-Захаржевського, 6/8.

Левітін Є. Я. та ін.

Л36 Загальна та неорганічна хімія — Х.: Прапор, Видавництво
НФАУ, 2000.— 464 с.

ISBN 5-7766-0784-1.

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

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

Л 1704000000-007 *Замовне*
218–2000

ББК 24.1

ISBN 5-7766-0784-1
ISBN 966-615-050-6

© Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключова, 2000.
© Видавництво «Прапор», 2000.
© Видавництво НФАУ, 2000.

Передмова

Цей підручник створено колективом викладачів Національної фармацевтичної академії України для студентів фармацевтичних вузів та фармацевтичних факультетів вищих медичних закладів України, які навчаються за спеціальностями: фармація, технологія фармацевтичних препаратів, технологія парфумерно-косметичних засобів, клінічна фармація.

Зміст підручника відповідає типовій програмі з неорганічної хімії, яка створена авторами у 1998 році та затверджена МОЗ України.

Автори підручника вважають, що неорганічна хімія для провізорів повинна стати теоретичною базою для вивчення курсів спеціальних дисциплін, прищеплення навичок прогнозування властивостей і можливостей взаємодії неорганічних речовин, які застосовуються у фармації та медицині. Крім того, при написанні підручника враховувалася тематика, обізнання з якою необхідне для подальшого вивчення аналітичної, органічної та фізичної хімії. Ці завдання визначили добір матеріалу для кожного розділу.

У підручнику дві частини. Перша висвітлює основні питання загальної хімії: теорію будови атома та речовин, періодичність зміни властивостей простих речовин і сполук елементів, основи хімічної термодинаміки, хімічний зв'язок, властивості розчинів, закономірність перебігу хімічних реакцій, комплексні сполуки. Оскільки підручник створений для підготовки студентів фармацевтичного та технологічного факультетів, він містить також теми, необхідні для підготовки спеціалістів з технології фармацевтичних препаратів: властивості металів і сплавів, корозія металів та електроліз.

Друга частина підручника присвячена вивченню хімії елементів. Серед них у першу чергу виділено елементи, прості речовини та сполуки яких використовуються у фармації та медицині.

При підготовці рукопису автори користувалися порадами колег — співробітників кафедри неорганічної хімії Національної фармацевтичної академії України О. О. Катречко, Н. В. Турченко, І. Д. Рой. Допомогу в оформленні підручника надав А. Є. Коляда.

Автори висловлюють їм щиру вдячність.

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

Розділ 1

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІ

Атомно-молекулярна теорія

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

Згідно з атомно-молекулярною теорією, всі речовини складаються з найдрібніших неподільних частинок, 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 атомна теорія Дж. Дальтона (1808). Згідно з цією теорією атоми є найдрібнішими частинками простої речовини, їх неможливо розділити або перетворити на інші атоми. Атоми не виникають і не зникають при хімічних реакціях. Атоми одного елемента однакові та мають однакову масу, а атоми різних елементів мають різну масу.

Основні поняття хімії

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

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 видозмінами*. Вони відрізняються числом атомів у молекулі, як молекулярний кисень O_2 та озон O_3 , або будовою кристалічної решітки, взаємним розміщенням атомів, як алмаз та графіт.

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

Відносні атомні та молекулярні маси. Моль, молярна маса

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

Відносною атомною масою елемента називають величину, яка дорівнює відношенню середньої маси атома природного ізотопічного складу елемента до $1/12$ маси атома вуглецю ^{12}C . Позначають її A_r (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 вуглецю ^{12}C :

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

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

Відносною молекулярною масою речовини M_r називають величину, яка дорівнює відношенню середньої маси молекули ізотопічного складу речовини до $1/12$ маси атома ізотопу вуглецю ^{12}C . 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 вуглецю ^{12}C .*

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

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

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).

Основні закони хімії

Закон збереження маси речовин

Закон збереження маси речовин 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 виражають 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 речовин. Тому закон збереження маси речовин є загальним і практично справедливим, але теоретично не досить точним. Однак якщо говорити про закон М. В. Ломоносова як про закон збереження маси та енергії речовин, то він абсолютно точний.

Закон сталості складу

Закон сталості складу сформулював у 1808 році французький учений Ж. Пруст: *будь-яка складна речовина, незалежно від способу її одержання, має постійний якісний та кількісний склад.* Таким чином, яким би способом не одержали воду: при взаємодії кисню та водню, в результаті реакції нейтралізації чи з кристалогідратів, її молекула завжди має постійний якісний та кількісний склад 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 оксиду титану (II) 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 оксиду вуглецю (II) та оксиду вуглецю (IV), тобто у молекулах CO та CO_2 , на 12 г вуглецю припадає відповідно 16 г і 32 г кисню, отже маси кисню 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 з визначенням, еквівалент простої речовини дорівнює такій частині моля його атомів, яка взаємодіє з одним молем атомів водню.

Тому в реакції $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ еквівалент та еквівалентна маса азоту відповідно дорівнюють:

$$E_N = \frac{1}{3} \text{ моля}, \quad E_{m_N} = \frac{14}{3} = 4,7 \text{ г/моль.}$$

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

$$E = \frac{1}{B}, \quad E_m = \frac{M}{B},$$

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

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

$$E_C = \frac{1}{4} \text{ моля}, \quad E_{m_C} = \frac{12}{4} = 3 \text{ г/моль},$$

$$E_{Al} = \frac{1}{3} \text{ моля}, \quad E_{m_{Al}} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль.}$$

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:

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

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

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

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

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_{m_1}}{E_{m_2}},$$

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

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



Оскільки еквівалентна маса хлору дорівнює його атомній масі $E_{m_{\text{Cl}}} = \frac{M_{\text{Cl}}}{1} = 35,5$ г/моль, а маси взаємодіючих золота та хлору відповідно дорівнюють: $m_{\text{Au}} = 2$ моля $\cdot 197$ г/моля = 394 г, $m_{\text{Cl}} = 3$ моля $\cdot 71$ г/моля = 213 г, тоді за законом еквівалентів:

$$\frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{Cl}}} = \frac{E_{m_{\text{Au}}}}{E_{m_{\text{Cl}}}}, \text{ тобто } \frac{394}{213} = \frac{E_{m_{\text{Au}}}}{35,5}.$$

Користуючись наведеним співвідношенням, обчислюють еквівалентну масу золота:

$$E_{m_{\text{Au}}} = \frac{394 \cdot 35,5}{213} = 65,7 \text{ г/моль}.$$

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

$$\frac{m}{E_m} = \frac{V}{E_V}.$$

Згідно з визначенням, еквівалент елемента в сполуці дорівнює такій його кількості, яка взаємодіє з одним молем атомів водню. У сполуках HCl , H_2S та NH_3 з одним молем атомів водню з'єднується відповідно один моль атомів хлору, $\frac{1}{2}$ моля атомів сірки та $\frac{1}{3}$ моля атомів азоту.

Отже, $E_{\text{Cl}} = 1$ молю, $E_{\text{S}} = \frac{1}{2}$ моля, $E_{\text{N}} = \frac{1}{3}$ моля. 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 азоту в оксиді азоту (V) N_2O_5 дорівнює:

$$\frac{m_{\text{N}}}{m_{\text{O}}} = \frac{E_{m_{\text{N}}}}{E_{m_{\text{O}}}}, \text{ отже } E_{m_{\text{N}}} = \frac{28 \cdot 8}{80} = 2,8 \text{ г/моль}.$$

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

$$E = \frac{1}{|\text{с. о.}|}, E_m = \frac{M}{|\text{с. о.}|},$$

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

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

$$E_{m_{\text{N}}} = \frac{M}{|\text{с. о.}|} = \frac{14}{5} = 2,8 \text{ г/моль.}$$

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:

$$E_{\text{окс, дЗ}} = \frac{1}{n \cdot |\text{с. о.}|}, E_{m_{\text{окс, дЗ}}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{n \cdot |\text{с. о.}|},$$

де n — число атомів елемента, який утворює оксид.

Наприклад, $E_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6}$ моля; $E_{m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} = \frac{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{6} = \frac{152}{6} = 25,3 \text{ г/моль,}$

$$E_{\text{основи}} = \frac{1}{\text{к, сло2ніс2ь основ,}},$$

$$E_{m_{\text{основи}}} = \frac{M_{\text{основи}}}{\text{к, сло2ніс2ь основ,}}.$$

Кислотність основи визначають числом гідроксогруп, здатних заміщуватися кислотним залишком.

Наприклад, $E_{\text{Al(OH)}_3} = \frac{1}{3}$ моля; $E_{m_{\text{Al(OH)}_3}} = \frac{M_{\text{Al(OH)}_3}}{3} = \frac{78}{3} = 29,3 \text{ г/моль,}$

$$E_{\text{кислоти}} = \frac{1}{\text{основніс2ь к, сло2,}},$$

$$E_{m_{\text{кислоти}}} = \frac{M_{\text{кислоти}}}{\text{основніс2ь к, сло2,}}.$$

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

Наприклад, $E_{\text{HCl}} = 1$ моль; $E_{m_{\text{HCl}}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль;}$

$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2}$ моля; $E_{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль;}$

$E_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{3}$ моля; $E_{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32,6 \text{ г/моль;}$

$$E_{\text{соли}} = \frac{1}{n \cdot |z|}, \quad E_{m \text{ соли}} = \frac{M}{n \cdot |z|},$$

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

$$E_{\text{Ca}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{3 \cdot 2} = \frac{1}{6} \text{ моля,}$$

$$E_{m_{\text{Ca}_3\text{PO}_4}} = \frac{M_{\text{Ca}_3\text{PO}_4}}{6} = \frac{310}{6} = 51,7 \text{ г/моль.}$$

При обчисленні еквівалента та еквівалентної маси кислих солей слід враховувати, що не заміщені на катіон атоми водню кислоти складають аніон. Наприклад, еквівалент та еквівалентна маса гідрофосфату кальцію CaHPO_4 дорівнює:

$$E_{\text{CaHPO}_4} = \frac{1}{2} \text{ моля; } E_{m_{\text{CaHPO}_4}} = \frac{M_{\text{CaHPO}_4}}{2} = \frac{136}{2} = 68 \text{ г/моль.}$$

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

$$E_{\text{ZnOH}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{1 \cdot 2} = \frac{1}{2} \text{ моля; } E_{m_{\text{ZnOH}_2\text{SO}_4}} = \frac{M_{\text{ZnOH}_2\text{SO}_4}}{1 \cdot 2} = \frac{260}{2} = 130 \text{ г/моль.}$$

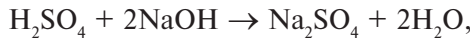
У даному випадку, при обчисленні еквівалента та еквівалентної маси сульфату гідроксоцинку, у знаменнику записують добуток заряду катіона і число частинок, що складають катіон.

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:



$$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ моль, } E_{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1} = \frac{98}{1} = 98 \text{ г/моль.}$$

В іншому випадку:



$$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} \text{ моля, } E_{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль,}$$

оскільки 1 моль кислоти взаємодіє з 2 молями еквівалентів 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:

$$E_{m_{Al_2O_3}} = \frac{M_{Al_2O_3}}{6} = \frac{102}{6} = 17 \text{ г/моль.}$$

Також вона дорівнює сумі еквівалентних мас алюмінію та кисню:

$$E_{m_{Al}} = \frac{M_{Al}}{3} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль, } E_{m_{O}} = \frac{M_{O}}{2} = \frac{16}{2} = 8 \text{ г/моль,}$$

$$E_{m_{Al_2O_3}} = E_{m_{Al}} + E_{m_{O}} = 9 + 8 = 17 \text{ г/моль.}$$

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:

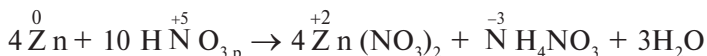
$$E_{\text{окисника}} = \frac{1}{n\bar{e}}, \quad E_{\text{відновника}} = \frac{1}{n\bar{e}},$$

$$E_{\text{т окисника}} = \frac{M_{\text{ок. чн. ка}}}{n\bar{e}},$$

$$E_{\text{т відновника}} = \frac{M_{\text{в. стовн. ка}}}{n\bar{e}},$$

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

Наприклад, у реакції:



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

$$E_{Zn} = \frac{1}{2} \text{ моля, } E_{HNO_3} = \frac{1}{8} \text{ моля,}$$

$$E_{m_{Zn}} = \frac{M_{Zn}}{2} = \frac{65,4}{2} = 32,7 \text{ г/моль,}$$

$$E_{m_{HNO_3}} = \frac{M_{HNO_3}}{8} = \frac{63}{8} = 7,9 \text{ г/моль.}$$

Закон об'ємних відношень

Закон об'ємних відношень відкритий у 1805 — 1808 роках французьким хіміком Гей-Люссаком для реакцій, які перебігають у газовій фазі. Закон формулюють так: *при незмінному тиску та температурі об'єми реагуючих газів 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.*

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

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

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:

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

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

Другий наслідок із закону Авогадро: *відношення мас однакових об'ємів різних газів, які знаходяться в однакових умовах, називають*

густиною одного газу за іншим. Густину одного газу за іншим позначають D та обчислюють за формулою:

$$D = \frac{m_1}{m_2}.$$

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 $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$, тоді

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

Звичайно густину газу визначають за воднем або повітрям:

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

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:

$$D_{\text{пов.}} = \frac{M}{29}.$$

Розділ 2

БУДОВА АТОМА

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

Доведення складності будови атома

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

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

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

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

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

Перші моделі атома

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

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

Атомні спектри

Експериментальним обґрунтуванням будови атома служать спектри елементів. Відомо, що при пропусканні видимого світла крізь кварцеву призму на екрані, розміщеному за призмою, з'являється кольорова смуга, яка містить усі кольори райдуги. Це пояснюється тим, що промінь світла складається з електромагнітних хвиль різної довжини, які при проходженні крізь призму неоднаково заломлюються та потрапляють у різні точки екрану. Такий

спектр називають *суцільним*. Його утворюють нагріті до високої температури тверді тіла та рідини. Випромінювання розжарених газоподібних та пароподібних речовин складається з електромагнітних хвиль певної довжини. При проходженні крізь кварцеву призму таке випромінювання утворює ряд окремих кольорових ліній, розділених темними смугами. Видима частина спектра випромінювання водню складається з ліній: червоної, синьої та двох фіолетових (рис. 1). Такі спектри називають *лінійчастими атомними спектрами*. Експериментально встановлено, що кожний хімічний елемент має свій атомний спектр, який відрізняється від спектрів атомів інших елементів.

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

Основні положення теорії будови атома водню за Бором

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

1. Коли електрон обертається навколо ядра, то він знаходиться на стаціонарних орбітах і не випромінює енергії.

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

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

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

Виникнення ліній у спектрі випромінювання речовин зумовлене тим, що при нагріванні атоми елемента поглинають енергію і переходять у збуджений стан, тобто електрони атома переходять на атомні орбіталі більш віддалених від ядра електронних шарів. У такому збудженому стані атоми знаходяться лише 10^{-8} – 10^{-10} с. Випро-

мінюючи енергію, електрони повертаються на атомні орбіталі, розміщені ближче до ядра. Випромінювання енергії збудженими атомами обумовлює появу в спектрі випромінювання речовини смуги з певною довжиною хвилі. Спектральні лінії водню, розміщені у видимій області, виникають при переході його збуджених електронів на другий енергетичний рівень — серія Бальмера (рис. 1).

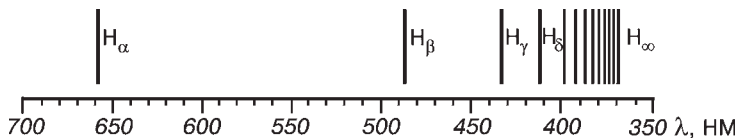


Рис. 1. Видимий спектр водню

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

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

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

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

Основні положення квантової механіки

Основні положення квантової механіки — науки, яка описує властивості мікрочастинок, були сформульовані у 1925—1926 роках Гейзенбергом, Шредінгером, Діраком та іншими. У свою чер-

гу механіку, засновану на законах Ньютона, яку використовують для пояснення властивостей макротіл, називають *класичною механікою*. Вона описує властивості частинок, які видно неозброєним оком, і не придатна для пояснення властивостей мікрочастинок. Особливості їх поведінки обумовлені малими масами і великими швидкостями.

Квантова механіка відрізняється від класичної тим, що:

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

$$E = h\nu.$$

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

$$E = mc^2,$$

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

$$E = h\nu,$$

то одержують:

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

Оскільки довжина хвилі електромагнітного коливання λ та його частота ν зв'язані співвідношенням $\lambda\nu = c$, то $\nu = \frac{c}{\lambda}$, тоді $mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$ та $\lambda = \frac{h}{mc}$. Наведена залежність довжини хвилі від маси мікрочас-

тинки підтверджує, що фотон проявляє одночасно властивості частинки і хвилі.

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

У наш час хвильові властивості електрона використовують в електронографії – методі вивчення структури кристалічних речовин, основанийому на дифракції електронів.

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

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

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

3. Згідно із законами класичної механіки, для будь-якого макрооб'єкту можна одночасно визначити положення частинки в будь-який час та її масу, а для хвильового процесу – довжину хвилі та швидкість її поширення. Для мікрочастинок – електронів, молекул, атомів, як довів у 1927 році німецький фізик Гейзенберг, внаслідок їх корпускулярно-хвильової двоїстості неможливо одночасно визначити положення частинки та її швидкість. Математичний вираз принципу *невизначеності Гейзенберга* має вигляд:

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}, \text{ оскільки } p = mv, \text{ то } \Delta x \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m},$$

де Δv – неточність вимірювання швидкості частинки; Δx – неточність вимірювання її координати.

Тобто мікрочастинка, як і хвиля, не має одночасно точних значень координати та імпульса. Так, якщо положення електрона буде визначено з точністю 10^{-10} см, то його швидкість складає 58000 км/с, тоді як швидкість електрона дорівнює 2000 км/с.

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

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

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

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

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

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

Сучасна квантово-механічна теорія будови атома

На основі законів квантової механіки створена сучасна квантово-механічна теорія будови атома, згідно з якою атом складається з позитивно зарядженого ядра, в якому зосереджена його маса, та негативно заряджених електронів, число яких дорівнює заряду ядра. У атомі найбільш вивчений стан електронів, оскільки ці частинки, в основному, визначають фізичні, хімічні властивості та реакційну здатність елементів. Як мікрочастинка, електрон, за законами квантової механіки, має корпускулярно-хвильову двоїстість, і його хвильові властивості описуються хвильовою функцією Ψ . Подібно до амплітуди будь-якого хвильового процесу, функція Ψ може набувати як позитивних, так і негативних значень. При зображенні електронної хмари знак функції вказують на різних її частинах (*рис. 2*).

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

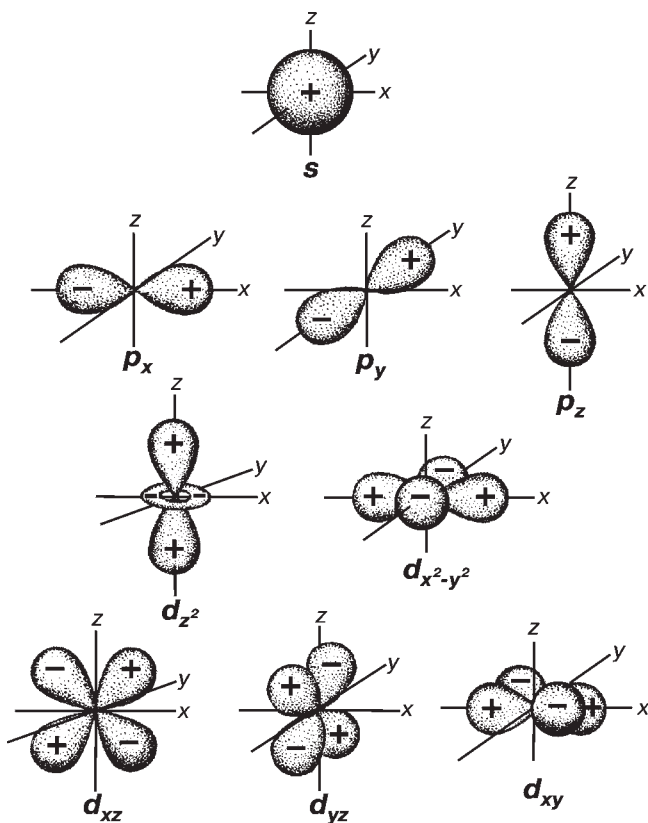


Рис. 2. Знак хвильової функції s -, p - і d -орбіталей

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

знаходження електрона в даній точці навколоядерного простору або в об'ємі dv .

Область об'єму атома, в якій імовірність знаходження електрона максимальна, називають *атомною орбіталлю*.

Якщо зобразити положення електрона в атомі водню крапками, густина яких пропорціональна імовірності знаходження електрона в даній області навколоядерного простору, то утворюється шароподібна електронна хмара. Поперечний розріз такої кулі матиме вигляд кола, в якому густина точок зменшується із збільшенням відстані від ядра. Хмара буде найбільш щільною в тій області, де більше число крапок, тобто в області найбільшої імовірності знаходження електрона (*рис. 3*).

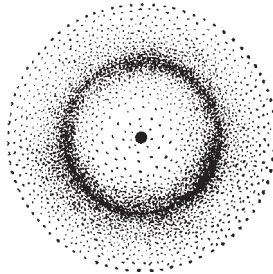


Рис. 3. Електронна хмара s -електрона атома водню

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

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

Квантові числа

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

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

Головне квантове число

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

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

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

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

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

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

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

Орбітальне (побічне, азимутальне) квантове число

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

Якщо орбітальне квантове число $\ell = 0$, то орбіталь називають s -орбіталлю, вона має сферичну симетрію. Для $\ell = 1$ характерні p -орбіталі, які мають форму гантелі, d - та f -орбіталі мають більш складну форму (рис. 2).

Сукупність електронів даного атома, стан яких характеризують однаковими значеннями головного та орбітального квантових чисел, утворює енергетичний підрівень. Для конкретного значення головного квантового числа, число значень орбітального квантового числа вказує на кількість енергетичних підрівнів. Наприклад, якщо $n = 2$, $\ell = 0, 1$. Це свідчить, що на другому енергетичному рівні знаходяться два підрівні. Максимальне число підрівнів завжди дорівнює номеру енергетичного рівня. Енергетичні підрівні позначають також літерами латинського алфавіту:

Числові значення орбітального квантового числа, ℓ	0	1	2	3	4
Літерні позначення	s	p	d	f	q

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

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

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

Магнітне квантове число

Магнітне квантове число m визначає орієнтацію електронної хмари у просторі відносно напрямку зовнішнього магнітного поля. Значення магнітного квантового числа залежить від орбітального

і змінюється в межах $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \pm \ell$. Наприклад, якщо $\ell = 2$, магнітне квантове число набуває значень $-2, -1, 0, +1, +2$, всього п'ять значень. Число значень магнітного квантового числа для даного орбітального дорівнює $2\ell + 1$, що відповідає числу можливих розміщень електронної хмари певної форми у просторі відносно системи координат. Число значень магнітного квантового числа дорівнює числу атомних орбіталей на енергетичному підрівні. Так, s -стану відповідає одна атомна орбіталь, для якої $\ell = 0, m = 0$; p -стану — три атомні орбіталі, для яких $\ell = 1, m = -1, 0, +1$. Три значення магнітного квантового числа відповідають p_x, p_y, p_z орбіталям, тобто гантелеподібні p -атомні орбіталі розміщені у просторі вздовж осей x, y та z . d -Стану відповідають п'ять атомних орбіталей, для яких $\ell = 2, m = -2, -1, 0, +1, +2$. d -Орбіталі, орієнтовані своїми лопатями вздовж осей координат, позначають $d_{x^2-y^2}$ та d_{z^2} , а d -орбіталі орієнтовані лопатями між осями — d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} (рис. 2).

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

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

Спінове квантове число

Вивчення тонкої структури випромінювання атомів показало, що для повної характеристики стану електрона необхідно ввести четверте квантове число, яке характеризує власний внутрішній рух електрона. Спінове квантове число позначається s або m_s . *Воно відображає досить складне фізичне явище, однак для спрощення приймають, що спіновий момент зумовлений обертанням електрона навколо власної осі в той або інший бік.* Спінове квантове число прий-

має лише два значення: $+\frac{1}{2}$ та $-\frac{1}{2}$.

Враховуючи можливі значення квантових чисел, обчислюють максимальне число орбіталей на енергетичних рівнях та підрівнях і число електронів на цих орбіталях. Для обчислення числа електронів слід враховувати, що кожна атомна орбіталь містить два електрони, які відрізняються лише значенням s (табл. 1).

Квантовий стан електронів, ємкість енергетичних рівнів та підрівнів

Енергетичний рівень		Енергетичний підрівень		Можливі значення магнітного квантового числа	Число орбіталей		Максимальне число електронів	
літерні позначення	числові значення	значення ℓ	тип орбіталі		на підрівні $2\ell+1$	на рівні n^2	на підрівні $2(2\ell+1)$	на рівні $2n^2$
<i>K</i>	1	0	<i>s</i>	0	1	1	2	2
<i>L</i>	2	0 1	<i>s</i> <i>p</i>	0 -1, 0, +1	1 3	4	2 6	8
<i>M</i>	3	0 1 2	<i>s</i> <i>p</i> <i>d</i>	0 -1, 0, +1 -2, -1, 0, +1, +2	1 3 5	9	2 6 10	18
<i>N</i>	4	0 1 2 3	<i>s</i> <i>p</i> <i>d</i> <i>f</i>	0 -1, 0, +1 -2, -1, 0, +1, +2 -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	1 3 5 7	16	2 6 10 14	32

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

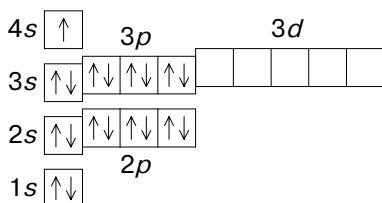
Згідно з першим правилом Клечковського, у калію заповнюється електроном 4s-орбіталь, для якої $n + \ell = 4 + 0 = 4$, а 3d-орбіталі залишаються вільними, тому що для них $n + \ell = 3 + 2 = 5$.

Інколи використовують скорочений запис електронної формули. Наприклад, скорочена електронна формула калію [Ar] 4s¹ свідчить, що будова внутрішніх електронних шарів калію ідентична електронній конфігурації благородного газу попереднього періоду – аргону.

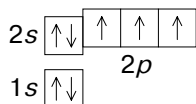
Враховуючи, що p -електрони орієнтовані у просторі вздовж осей x , y , z , електронну формулу калію записують більш докладно: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2 4s^1$.

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

Електронно-графічна формула калію має вигляд:



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

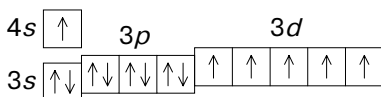


Правило Хунда зумовлене енергетичними вимогами. При його виконанні енергія зв'язку електрона з ядром буде максимальною, а енергія атомної системи мінімальною. Правило Хунда порушується при збудженні атома.

Правило симетрії

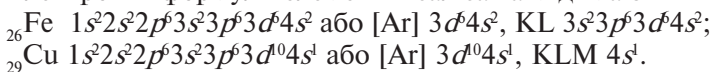
На електронну будову деяких атомів впливає *симетрія розподілу електронів* на атомних орбіталях енергетичних підрівнів. *Електронна конфігурація повністю та наполовину заповнених електронами підрівнів має високу енергетичну стійкість, тому реалізація таких конфігурацій більш ймовірна, ніж конфігурацій з незавершеними підрівнями.*

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



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

Електронні формули елементів заліза та міді мають вигляд:



Атомне ядро

У 1911 році англійський фізик Ернест Резерфорд провів ряд дослідів з α -частинками, які показали, що крім електронів кожний атом містить іншу частинку, яку називають *ядром атома*. Дослід полягав у бомбардуванні тонкої золотої фольги потоком α -частинок і спостереженні траєкторії їх руху. Суть експерименту показана на рисунку 4.

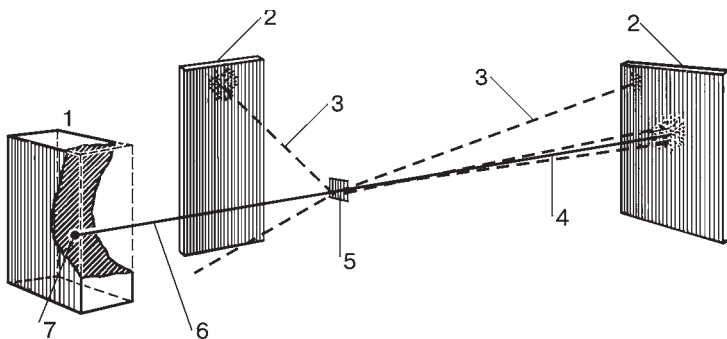


Рис. 4. Схема досліду Резерфорда

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

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

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

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

нейтронів. При значному збільшенні заряду ядра, число нейтронів значно перевищує число протонів, це приводить до утворення нестійких ядер.

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

$$A = Z + N.$$

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

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

Основні характеристики елементарних частинок, які складають атом, наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Дані про деякі елементарні частинки атома

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

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

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

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

$$E = mc^2.$$

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

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

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

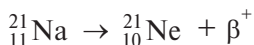
Ядра атомів елементів можуть мати однакове число протонів, але різну кількість нейтронів і, як наслідок, різне масове число.

Сукупність атомів з однаковим зарядом ядра, тобто з однаковим числом протонів, але різними масовими числами, називають *ізотопами*. Ізотоп елемента, з певним числом протонів і нейтронів називають *нуклідом*. При позначенні ізоотопів біля символу елемента зліва вгорі записують масове число, а зліва внизу — заряд ядра.

Наприклад, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$. Відносна атомна маса елемента має нецілочислове значення тому, що елемент є сумішшю ізоотопів. Так, елемент неон містить 89,97% ізотопа з масовим числом 20 і 9,73% ізотопа з масовим числом 22 та 0,30% ізотопа з масовим числом 21. Усі відомі елементи мають два або більше ізоотопів. Лише у деяких випадках, наприклад у алюмінію, стійким є один ізотоп.

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

На даний час відомо близько 300 стабільних природних ізоотопів і синтезовано більш ніж 1800 нестабільних радіоактивних ізоотопів відомих елементів. Встановлено, що стабільними є ізотопи, які мають у ядрі парне число протонів і нейтронів. Нестабільними є ядра атомів елементів, які мають непарний атомний номер. Наприклад, ядро ізотопа натрію ${}^{21}_{11}\text{Na}$ нестійке, воно самоплинно розпадається:



Особливо нестабільні ядра атомів з непарним числом протонів і нейтронів.

Оскільки хімічні властивості елементів визначаються зарядом ядра і електронною конфігурацією атома, а атомна маса впливає на них незначно, хімічна поведінка ізотопів подібна.

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

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

Приклади ядер ізотопів, ізобарів та ізотонів:

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

Радіоактивність

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

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

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

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

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

Хімічні елементи, усі ізотопи яких радіоактивні, називають *радіоактивними елементами*. Розрізняють природну та штучну радіоактивність. Радіоактивність, яку виявляють ізотопи елементів, що існують у природі, називають *природною радіоактивністю*. Внаслідок природної радіоактивності ядра атомів одного елемента без будь-якого зовнішнього впливу перетворюються на ядра атомів іншого або інших елементів. Елементи з порядковими номерами $Z = 84 - 92$, тобто елементи, які розміщені в періодичній системі після вісмуту, не мають жодного стабільного ізотопа. Усі ці елементи — радіоактивні. У інших елементів радіоактивність властива лише для деяких ізотопів. Радіоактивні ізотопи розпадаються, перетворюючись на нові елементи, доки не утвориться атом елемен-

та із стабільними ізотопами. Радіоактивність, яку проявляють ізотопи елементів, одержаних у лабораторії внаслідок ядерних реакцій, називають *штучною*. Явище штучної радіоактивності відкрили у 1934 році Ф. Жоліо-Кюрі та І. Жоліо-Кюрі, коли збуджували ядра стійких атомів α -частинками з великою енергією. При цьому ядро атома переходило у нестійкий радіоактивний ізотоп іншого елемента, який розпадався. Елементи з порядковими номерами $Z = 43$ (технецій), $Z = 85$ (астат) і $Z = 93 - 110$ (трансуранові елементи) одержують штучно внаслідок ядерних реакцій. Ці елементи мають лише радіоактивні ізотопи.

У наш час внаслідок здійснення відповідних ядерних реакцій, радіоактивні ізотопи можна одержати для будь-якого елемента періодичної системи.

Стійкість радіоактивного ізотопу характеризують *періодом напіврозпаду*, тобто проміжком часу, протягом якого розпадається половина початкової кількості даного радіоактивного ізотопу. Період напіврозпаду позначають $T_{1/2}$, інколи $T_{0,5}$ або $t_{1/2}$.

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

Характеристика деяких природних радіонуклідів

Радіонуклід		Період напіврозпаду, $T_{1/2}$, рік	Походження
назва	символ		
Тритій	${}^3_1\text{H}$	12,3	Бомбардування космічними променями атмосферного азоту ${}^{14}_7\text{N}$
Вуглець-14	${}^{14}_6\text{C}$	5700	
Стронцій-90	${}^{90}_{38}\text{Sr}$	80000	Випадіння осадів після вибуху атомних і водневих бомб, після катастроф на атомних електростанціях
Цезій-137	${}^{137}_{55}\text{Cs}$	27	
Радій-226	${}^{226}_{88}\text{Ra}$	1620	
Торій-230	${}^{230}_{90}\text{Th}$	80000	Урановмісні мінерали
Уран-238	${}^{238}_{92}\text{U}$	$4,5 \cdot 10^9$	

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

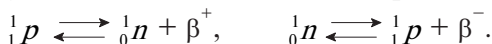
α -Випромінювання – потік ядер гелію, які рухаються з великою швидкістю.

β^- -Випромінювання – потік електронів, які рухаються із швидкістю світла.

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

γ -Випромінювання – електромагнітні хвилі з великою проникною здатністю та високою енергією. γ -Промені часто виділяються при ядерних реакціях α - та β -розпаду і в процесі електронного захвату внаслідок переходу ядер атомів із збудженого в основний стан. При перетворенні ядер атомів частина енергії виділяється у вигляді нейтрино n та антинейтрино $\bar{\nu}$. Це елементарні частинки, які не мають заряду і маси спокою. Вони відрізняються напрямком спіна.

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



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

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

Для написання ядерних реакцій використовують такі позначення елементарних частинок:

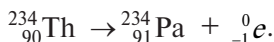
Назва частинки	Ядро гелію	Протон	Нейтрон	Електрон	Позитрон	Ядро дейтерію	Гама-промені
Символ частинки	$\alpha, {}^4_2\text{He}$	${}^1_1p, {}^1_1\text{H}$	$n, {}^1_0n$	$\bar{e}, {}^0_{-1}e, \beta^-$	${}^0_{+1}e, \beta^+$	${}^2_1\text{H}, \text{D}$	γ

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



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

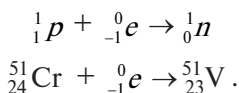
Часто відбувається β^- -розпад ядер, внаслідок якого ядро атома виділяє електрон. При β^- -розпаді заряд ядра атома збільшується на одиницю, а маса атома не змінюється. Тобто атомний номер елемента, що утворився, стає на одиницю більший, ніж атомний номер вихідного елемента. Цей елемент розміщується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



Для ядер, які містять більше число протонів, ніж нейтронів, характерний позитронний розпад. Внаслідок позитронного розпаду виділяється β^+ -частинка (позитрон). При цьому протон перетворюється на нейтрон ${}_1^1\text{p} \longleftrightarrow {}_0^1\text{n} + \beta^+$, тому заряд ядра атома зменшується на одиницю, а масове число не змінюється. При позитронному розпаді із вихідного елемента утворюється елемент, атомний номер якого зменшується на одиницю. Тобто вихідний елемент перетворюється на елемент, розміщений у періодичній системі на одну групу ліворуч. Наприклад:



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



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

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

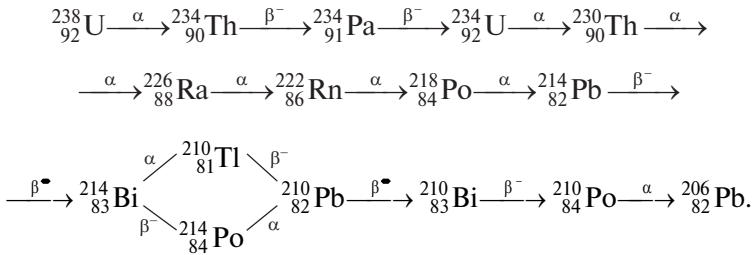
Ізотопи ${}^{232}\text{Th}$, ${}^{238}\text{U}$ і ${}^{235}\text{U}$ є родоначальниками природних радіоактивних рядів елементів, утворених внаслідок спонтанного розщеплення ядер. Багатостадійне самочинне ядерне перетворення елементів у цих рядах закінчується утворенням стійких ізотопів свинцю.

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

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

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

Наводимо ряд перетворень урану-238:

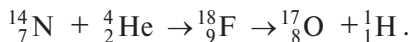


Ядерні реакції

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

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

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



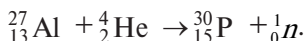
Для розвитку ядерної хімії велике значення мало відкриття у 1939 році поділу ядер тепловими нейтронами. Для ізотопа урану-235 можливі три схеми ядерного поділу. Нижче наведено одну із схем:



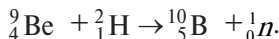
Поділ кожного ядра урану супроводжується виділенням двох або трьох нейтронів, здатних взаємодіяти з іншими ядрами урану-235, внаслідок цього виникає ланцюгова ядерна реакція. Така реакція перебігає миттєво і супроводжується вибухом та виділенням значної кількості енергії.

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

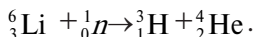
Реакція одержання радіоактивного фосфору дією α -частинок така:



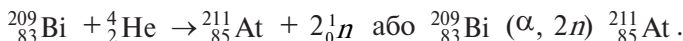
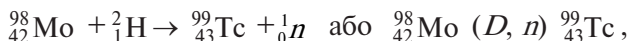
Наступну реакцію одержання потоку нейтронів дією дейтронів використовують для нейтронів, які називають берилієвими променями:



Одержання тритію дією нейтронів:



Одержання штучних радіоактивних елементів технецію та астату:



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

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



При ядерних реакціях виділяється велика кількість енергії.

Використання радіоактивних ізотопів у медицині

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

У медичній практиці радіоактивні ізотопи використовують не тільки для діагностики, а також для лікування злоякісних пухлин. Так, нукліди цинку ^{65}Zn та золота ^{198}Au , розчин фосфату натрію для ін'єкцій, позначений фосфором-32, застосовують для лікування хронічного лейкозу.

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

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

Розділ 3

ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН ТА ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

Перші спроби класифікації елементів

У 60-х роках минулого століття було відомо 64 хімічних елементи. До їх числа входили відомі з давнини елементи, такі як золото, срібло, сірка та інші. У XVIII столітті відкрили 16 елементів, серед яких азот, кисень, водень, у XIX столітті — ще 38 нових елементів.

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

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

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

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

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

До кінця 60-х років XIX століття було зроблено більше 50 спроб класифікації хімічних елементів. Найближче до відкриття періодичного закону підійшов Л. Мейер. У 1864 році він опублікував таблицю, в якій розмістив 44 із 64 відомих елементів у шести гру-

пах відповідно до зростання атомних мас за їх вищою валентністю за воднем. У 1868 році Л. Мейер опублікував напівдовгу таблицю елементів, в якій вперше вказав періоди. Запропонована таблиця мала ряд суттєвих недоліків: не включала ряд відомих елементів, таких як Н, В, Іп, U тощо; 12 елементів розміщені в таблиці невірно. У цій таблиці елементи розпочинаються зразу з другого періоду, оскільки Мейер не передбачав існування періоду, який складається з двох елементів — водню та гелію. Основним недоліком робіт Л. Мейера є відсутність наукової основи класифікації елементів. Він, на жаль, не спробував з'ясувати причину періодичної зміни властивостей елементів та їх сполук.

Періодичний закон Д. І. Менделєєва

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

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

Таким чином, Д. І. Менделєєв довів, що при зростанні атомних мас хімічні властивості елементів та їх сполук, а також хімічні властивості відповідних простих речовин закономірно змінюються, періодично повторюючись через певне число елементів. Суть періодичного закону Д. І. Менделєєв виклав у 1869 році: «*Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов*». Слід зазначити, що з 1954 року замість терміна «атомна вага» використовують — «атомна маса».

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

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

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

На основі відкритого періодичного закону і створеної періодичної системи Д. І. Менделєєв передбачив існування шести невідомих елементів, які повинні були зайняти вільні комірочки у періодичній таблиці, та описав їх властивості. Три елементи незабаром були відкриті — скандій, галій і германій. Їх властивості та властивості утворених ними сполук були дуже близькі до описаних. Згодом були відкриті ще три передбачені Д. І. Менделєєвим елементи — технецій, реній та полоній.

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

Описання періодичної системи

Періодична система елементів є графічним відображенням періодичного закону. На сьогодні вона містить 110 елементів. Вже є дані про одержання 111, 112 та 114 елементів. На відміну від інших важких елементів, період напіврозпаду яких вимірюється в долях секунди, елемент з атомним номером 114, який одержали російські вчені Інституту ядерних досліджень, є довгожителем. Його період напіврозпаду близько 30 секунд, атомна маса дорівнює 289.

Перший варіант періодичної системи, запропонований Д. І. Менделєєвим у 1869 році, мав *довгу форму*, тобто в ній періоди були розміщені в одну строчку. У грудні 1870 року Д. І. Менделєєв опублікував другий варіант періодичної системи — *коротку форму*, в якій періоди ділилися на ряди, а групи — на *головну* і *побічну підгрупи*. Існують більше 500 варіантів періодичної системи, однак кращими залишаються варіанти, запропоновані Д. І. Менделєєвим. Суттєвим недоліком короткої форми періодичної системи є існу-

вання в одній групі несхожих елементів, тобто елементів головних і побічних підгруп, які дуже відрізняються за хімічними властивостями. Тому також використовують довгу форму періодичної системи. Недоліком цієї форми системи є її розтягненість. Щоб зробити довгу форму періодичної системи більш компактною, виносять лантаноїди з шостого періоду та актиноїди з сьомого і розміщують їх окремо під періодичною таблицею. Такий варіант періодичної системи називають *напівдовгим*.

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

У шостому періоді знаходяться 14 елементів, які називають *лантаноїдами*, тобто подібними до лантану. Ці елементи ідуть услід за лантаном і схожі з ним за хімічними властивостями. Аналогічно сьомий період також містить 14 елементів, які називають *актиноїдами*, тобто тими, які розташовані за актинієм. За хімічними властивостями актиноїди схожі на лантаноїди, але горизонтальна схожість властивостей елементів у них менш виражена.

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

Закон Мозлі

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

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

Рентгенівські промені відкрив у 1895 році німецький фізик Вільгельм Конрад Рентген. Вони виникають у вакуумованих скляних трубках при проходженні електричного струму. У цих трубках катод є джерелом електронів, а анод виготовляють із платини або вольфраму, на які наносять тонкий шар простої речовини досліджуваного елемента або його сполуку (рис. 5). Рентгенівські про-

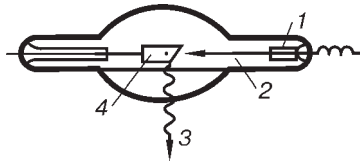


Рис. 5. Схема рентгенівської трубки

мені не відхиляються у магнітному та електричному полях, вони є короткохвильовим електромагнітним випромінюванням з високою проникною здатністю, яке іонізує повітря та спричиняє почорніння фотографічної пластинки. Воно виникає внаслідок взаємодії електронів, що рухаються з великою швидкістю, з атомами елемента, нанесеного на анод, рентгенівський спектр якого необхідно отримати. При їх співударі з внутрішніми електронними шарів атома вириваються електрони, а на звільнені атомні орбіталі, випромінюючи енергію, переходять електрони зовнішніх енергетичних рівнів (рис. 6).

Потік електронів 2, який випромінює катод 1, направляють на анод 4 рентгенівської трубки. Рентгенівські промені 3, які виникають, пропускають крізь дифракційну решітку на фотографічну пластинку і, таким чином, одержують рентгенівський спектр випромінювання елемента. Він є лінійчастим і складається з невеликого числа серій ліній, які позначають латинськими літерами K , L , M , N , O , P . Лінії, які складають окремі серії, позначають грецькими літерами α , β , γ .

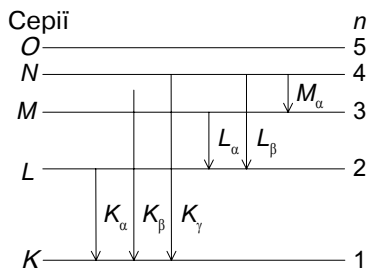


Рис. 6. Схема виникнення рентгенівського спектра (n — головне квантове число)

Вивчаючи рентгенівські спектри випромінювання різних хімічних елементів, Мозлі встановив, що при збільшенні атомного номера елемента довжини хвиль для однакових ліній однотипових серій (наприклад, K_α) закономірно зміщуються до більш коротких довжин хвиль.

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

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

де λ — довжина хвилі, ν — частота випромінювання, Z — атомний номер елемента, a та b — експериментально визначені константи, однакові для аналогічних ліній даної серії рентгенівського випромінювання (наприклад, K_α , L_α , M_α).

Залежність зміни довжин хвиль рентгенівського випромінювання від атомного номера елемента часто зображають графічно за допомогою діаграми Мозлі. Приклад діаграми для елементів від алюмінію до цинку наведений на рисунку 7.

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

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

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

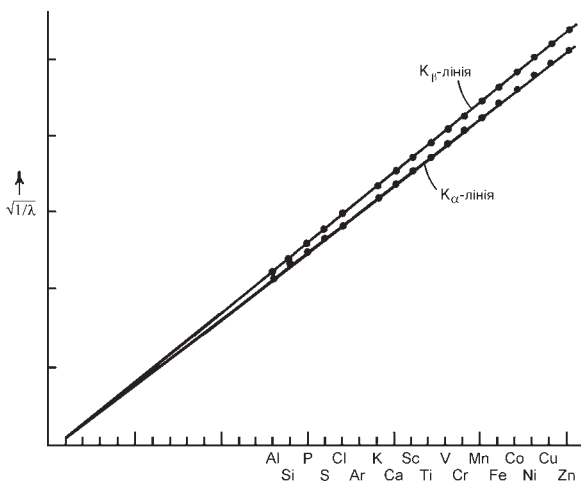


Рис. 7. Графік залежності між коренями квадратними із обернених величин довжин хвиль рентгенівського випромінювання елементів та їх положенням у періодичній системі

Дослідження Мозлі підтвердили правильність розміщення у періодичній системі елементів, які за значенням атомних мас знаходились не на своїх місцях. Так, враховуючи хімічні властивості, кобальт ($A_r = 58,9$) був поставлений Менделєєвим перед нікелем ($A_r = 58,7$), телур ($A_r = 127,6$) перед йодом ($A_r = 126,9$), а аргон ($A_r = 39,9$) перед калієм ($A_r = 39,1$). Після визначення зарядів ядер елементів виявилось, що усі вказані елементи розміщені у періодичній системі за значенням їх атомних номерів.

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

Після відкриття періодичного закону та створення періодичної системи елементів багато питань залишалось нез'ясованими. Так, не було встановлено, чи існують елементи між воднем та гелієм, де у періодичній системі повинні розміщуватися благородні гази та рідкоземельні елементи, скільки елементів знаходяться між воднем та ураном і в яку групу періодичної системи слід помістити водень. Також неможливо було пояснити наявність у одній групі періодичної системи галогенів та металів підгрупи марганцю, халькогенів та елементів підгрупи хрому, які різко відрізняються за хімічними властивостями.

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

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

Оскільки положення елемента у періодичній системі визначають зарядом його ядра, який чисельно дорівнює атомному номеру елемента, у атома водню заряд ядра дорівнює одиниці, тобто $Z = 1$, відповідно у атома гелію $Z = 2$. Очевидно, що між воднем та гелієм не можуть знаходитися інші елементи. Після визначення атомного номера урану було встановлено число елементів, розміщених між воднем і ураном, та атомні номери ще не відкритих елементів.

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

Існування в одній групі елементів головної та побічної підгруп, які відрізняються за хімічними властивостями, зумовлене наявністю у атомів цих елементів *однакового числа валентних електронів*. У цьому полягає *фізичний зміст* номера групи. Елементи однієї групи у сполуках мають однаковий вищий ступінь окиснення, який дорівнює номеру групи. У вищому ступені окиснення елементи головної та побічної підгруп утворюють схожі за хімічними властивостями оксиди та гідроксиди. Наприклад, елементи VII А групи — галогени, у зовнішньому енергетичному рівні мають сім валентних електронів, загальної електронної формули ns^2np^5 і є неметалами. Елементи підгрупи марганцю — метали також мають сім валентних електронів, які розміщені у зовнішньому і передзовнішньому електронних шарах. Їх загальна електронна формула $(n - 1)d^5ns^2$. Наявність двох електронів у зовнішньому енергетичному рівні обумовлює їх металічні властивості. Однак у вищому ступені окиснення елементи обох підгруп утворюють кислотні оксиди Cl_2O_7 і Mn_2O_7 , а їх гідроксиди є найбільш сильними мінеральними кислотами. Це хлорна кислота $HClO_4$ та марганцева кислота $HMnO_4$.

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

У елементів малих періодів заповнюється електронами лише зовнішній енергетичний рівень. У елементів великих періодів заповнюються електронами підрівні зовнішнього, передзовнішнього та третього зовні енергетичних рівнів. Число елементів у періоді визначають числом електронів, які заповнюють указані підрівні. Наприклад, у елементів третього періоду заповнюються

електронами $3s$ та $3p$ енергетичні підрівні, які містять вісім електронів. В свою чергу третій період має вісім елементів. У елементів четвертого періоду заповнюються електронами $4s$ і $4p$ атомні орбіталі, а також атомні орбіталі $3d$ енергетичного підрівня. Всього дев'ять атомних орбіталей, на яких розміщуються 18 електронів, тому четвертий період включає 18 елементів. Кожний період починається лужним металом, який має на зовнішньому енергетичному рівні один електрон, і закінчується благородним газом з повністю заповненим електронами зовнішнім енергетичним рівнем.

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

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

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

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

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

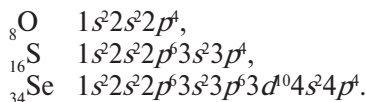
Теорія будови атома пояснює також періодичність зміни хімічних і фізичних властивостей елементів та їх сполук. Зростання зарядів атомних ядер від 1 до 110 і, відповідно, зростання числа електронів у атомах приводить до періодичного повторення зовнішніх електронних конфігурацій атомів, про що свідчать дані таблиці 3.

Електронні конфігурації атомів елементів

Період	Z	Елемент	Електронна конфігурація	Період	Z	Елемент	Електронна конфігурація	
1	1	H	$1s^1$	4	32	Ge	$3d^{10}4s^24p^2$	
	2	He	$1s^2$		33	As	$3d^{10}4s^24p^3$	
2	3	Li	[He] $2s^1$		34	i e	$3d^{10}4s^24p^4$	
	4	Be	$2s^2$		35	Br	$3d^{10}4s^24p^5$	
	5	B	$2s^22p^1$		36	Kr	$3d^{10}4s^24p^6$	
	6	C	$2s^22p^2$		5	37	Rb	[Kr] $5s^1$
	7	N	$2s^22p^3$			38	i r	$5s^2$
	8	O	$2s^22p^4$			39	Y	$4d^15s^2$
	9	F	$2s^22p^5$			40	Zr	$4d^25s^2$
	10	Ne	$2s^22p^6$			41	Nb	$4d^45s^1$
3	11	Na	[Ne] $3s^1$	42		Mo	$4d^55s^1$	
	12	Mg	$3s^2$	43		Tc	$4d^55s^2$	
	13	Al	$3s^23p^1$	44		Ru	$4d^75s^1$	
	14	i i	$3s^23p^2$	45	Rh	$4d^85s^1$		
	15	P	$3s^23p^3$	46	Pd	$4d^{10}5s^0$		
	16	i	$3s^23p^4$	47	Ag	$4d^{10}5s^1$		
	17	Cl	$3s^23p^5$	48	Cd	$4d^{10}5s^2$		
	18	Ar	$3s^23p^6$	49	In	$4d^{10}5s^25p^1$		
4	19	K	[Ar] $4s^1$	50	i n	$4d^{10}5s^25p^2$		
	20	Ca	$4s^2$	51	i b	$4d^{10}5s^25p^3$		
	21	i c	$3d^14s^2$	52	Te	$4d^{10}5s^25p^4$		
	22	Ti	$3d^24s^2$	53	I	$4d^{10}5s^25p^5$		
	23	V	$3d^34s^2$	54	Xe	$4d^{10}5s^25p^6$		
	24	Cr	$3d^54s^1$	6	55	Cs	[Xe] $6s^1$	
	25	Mn	$3d^54s^2$		56	Ba	$6s^2$	
	26	Fe	$3d^64s^2$		57	La	$5d^16s^2$	
	27	Co	$3d^74s^2$		58	Ce	$4f^15d^16s^2$	
	28	Ni	$3d^84s^2$		59	Pr	$4f^36s^2$	
	29	Cu	$3d^{10}4s^1$		60	Nd	$4f^46s^2$	
30	Zn	$3d^{10}4s^2$	61		Pm	$4f^66s^2$		
31	Ga	$3d^{10}4s^24p^1$	62		i m	$4f^66s^2$		

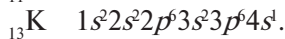
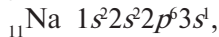
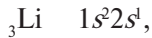
Період	Z	Елемент	Електронна конфігурація	Період	Z	Елемент	Електронна конфігурація
6	63	Eu	$4f^7 6s^2$	7	87	Fr	$[Rn] 7s^1$
	64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$		88	Ra	$7s^2$
	65	Tb	$4f^8 6s^2$		89	Ac	$6d^1 7s^2$
	66	Dy	$4f^{10} 6s^2$		90	Th	$6d^2 7s^2$
	67	Ho	$4f^{11} 6s^2$		91	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$
	68	Er	$4f^{12} 6s^2$		92	U	$5f^3 6d^1 7s^2$
	69	Tm	$4f^{13} 6s^2$		93	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$
	70	Yb	$4f^{14} 6s^2$		94	Pu	$5f^6 7s^2$
	71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$		95	Am	$5f^7 7s^2$
	72	Hf	$4f^{14} 5d^2 6s^2$		96	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$
	73	Ta	$4f^{14} 5d^3 6s^2$		97	Bk	$5f^8 6d^1 7s^2$
	74	W	$4f^{14} 5d^4 6s^2$		98	Cf	$5f^{10} 7s^2$
	75	Re	$4f^{14} 5d^5 6s^2$		99	Es	$5f^{11} 7s^2$
	76	Os	$4f^{14} 5d^6 6s^2$		100	Fm	$5f^{12} 7s^2$
	77	Ir	$4f^{14} 5d^7 6s^2$		101	Md	$5f^{13} 7s^2$
	78	Pt	$4f^{14} 5d^9 6s^1$		102	No	$5f^{14} 7s^2$
	79	Au	$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$		103	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$
	80	Hg	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2$		104	(Rf)Ku	$5f^{14} 6d^2 7s^2$
	81	Tl	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$		105	(Db)Ns	$5f^{14} 6d^3 7s^2$
82	Pb	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	106	i g	$5f^{14} 6d^4 7s^2$		
83	Bi	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	107	Bh	$5f^{14} 6d^5 7s^2$		
84	Po	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	108	Hn	$5f^{14} 6d^6 7s^2$		
85	At	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	109	Mt	$5f^{14} 6d^7 7s^2$		
86	Rn	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	110	Uun	$5f^{14} 6d^8 7s^2$		

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



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

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



Таким чином, електронні аналоги є аналогами хімічними.

Періодичність зміни хімічних та фізичних властивостей елементів

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

Навпаки, у кожній головній підгрупі з ростом заряду ядра металічні властивості елементів зростають, а неметалічні — зменшуються. Так, властивості елементів головної підгрупи п'ятої групи, завдяки однакової електронній конфігурації зовнішнього енергетичного рівня $ns^2 np^3$, мають схожі хімічні властивості. Однак у азоту ${}_7\text{N}$ електронної формули $[\text{He}]2s^2 2p^3$ зовнішні електрони розміщені ближче до ядра, ніж у вісмуту ${}_{83}\text{Bi}$ $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 2p^3$, та утримуються ядром сильніше. Тому атоми вісмуту легше віддають електрони, проявляючи при цьому металічні властивості, а атоми неметалу азоту легше їх приєднують.

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

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

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

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

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

Найбільше зменшуються атомні радіуси у елементів малих періодів, оскільки у них заповнюється електронами зовнішній енергетичний рівень. У великих періодах при переході до наступного атома спостерігається плавне зменшення атомних радіусів, так як четвертий і п'ятий періоди містять десять d -елементів, а шостий — десять d -елементів і чотирнадцять f -елементів. Оскільки у d -елементів відбувається заповнення електронами передзовнішнього, а у f -елементів третього зовні електронного шару, зміна атомних радіусів при переході до наступного елемента незначна. Так, атомні радіуси елементів VIII В групи заліза, кобальту та нікелю відповідно дорівнюють 0,126 нм, 0,125 нм і 0,124 нм. Таке зменшення атом-

них радіусів називають відповідно *d*- і *f*-стиском. *f*-Стиск ще називають лантаноїдним або актиноїдним стиском. Ефект *d*- і *f*-стиску пояснюють тим, що у цих елементів число енергетичних рівнів таке ж, як і у *s*- та *p*-елементів цього періоду, але заряд ядра і число електронів зростає, що визиває підсилення їх електростатичної взаємодії і, відповідно, зменшення атомних радіусів.

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

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

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

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

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

де *E* — елемент періодичної системи.

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

Енергія іонізації та спорідненість до електрона атомів деяких елементів

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

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

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

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

Елемент	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
<i>I</i> , eB	6,56	6,82	6,74	6,77	7,44	7,89	7,87	7,63

Із зростанням порядкового номера елемента енергія іонізації змінюється періодично, як показано на рисунку 8.

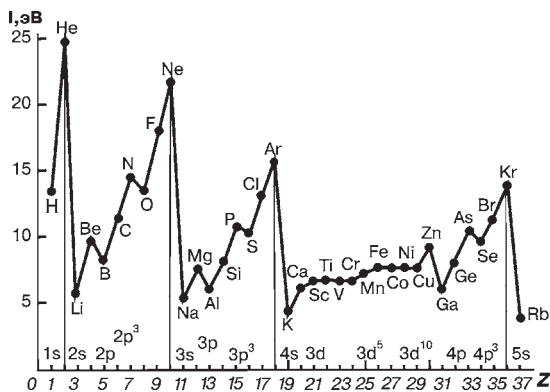


Рис. 8. Залежність енергії іонізації атомів від атомного номера елемента

У межах періоду найменшу енергію іонізації мають лужні метали, а найбільшу — інертні гази, оскільки при збільшенні атомного номера елемента внаслідок зростання заряду ядра і збільшення числа електронів зростає їх електростатична взаємодія, зменшуються атомні радіуси і підсилюється притяжіння зовнішніх електронів до ядра. У підгрупах s - та p -елементів із збільшенням порядкового номера елемента зростає число внутрішніх електронних шарів (ефект екранування), тому енергія іонізації зменшується. У підгрупах d -елементів при переході від елементів четвертого періоду, у яких заповнюється електронами $3d$ -підрівень до елементів п'ятого періоду, у яких заповнюється електронами $4d$ -підрівень, енергія іонізації зменшується, оскільки у елементів п'ятого періоду на один електронний шар більше, тому більші атомні радіуси. При переході від елементів п'ятого періоду, у яких заповнюється електронами $4d$ -підрівень, до елементів шостого, у яких заповнюється електронами $5d$ -підрівень, енергія іонізації збільшується, що зумовлено появою у елементів шостого періоду в третьому зовні енергетичному рівні чотирнадцяти f -електронів, які спричиняють зменшення атомних радіусів елементів. Тобто, 6 s -електрони елементів шостого періоду потрапляють під екран $5d$ - та $4f$ -електронів. Енергія іонізації характеризує металічні властивості елементів. Чим менша енергія іонізації, тим більш проявляються металічні та відновні властивості елемента.

Спорідненість до електрона — це енергія, яка виділяється або поглинається при приєднанні електрона до нейтрального незбудженого атома з утворенням відповідного аніона. Спорідненість до електрона позначають E , деякі автори позначають F чи A . Одиниці виміру — кДж/моль або еВ. Спорідненість до електрона залежить від електронної будови атома: чим більша кількість електронів у зовнішньому електронному шарі та менший радіус атома, тим вона більша. Значення спорідненості до електрона відомо не для усіх елементів, тому що виміряти її досить важко. Оскільки приєднання електронів до атомів металів енергетично не вигідно, спорідненість до електрона для металів невелика або має негативне значення (табл. 4). Негативне значення спорідненості до електрона характерне для атомів, які мають електронну конфігурацію зовнішнього електронного шару s^2 (Be, Mg, Zn), s^2p^6 (благородні гази) або атоми з наполовину заповненими p - та d -електронними підрівнями (N, P, As, Cr, Mo), що підтверджує підвищену енергетичну стійкість таких електронних конфігурацій.

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

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

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

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

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

$$\chi = I + E.$$

Оскільки спорідненість до електрона визначена не для усіх елементів, абсолютне значення електронегативності можна обчислити для невеликої кількості елементів. Якщо визначати електронегативність елементів по відношенню до електронегативності будь-якого

елемента (літію, фтору), то одержують відносну шкалу електронегативностей.

У даний час відомо більше 20 шкал електронегативностей. Значення електронегативності елементів, які знаходяться у різних шкалах відрізняються, але розміщення елементів у ряді електронегативностей приблизно однакове. Необхідно зазначити, що у різних літературних джерелах значення електронегативності елементів незначно відрізняються, оскільки вони обчислені різними методами.

Таблиця 5

Електронегативність елементів*

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

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

кк Лантаноїди: 1,1 — 1,3; із збільшенням атомного номера електронегативність елементів мало зростає.

ккк Актиноїди: 1,2 — 1,5; наведені приблизні дані електронегативності елементів.

Як видно з таблиці 5, значення відносної електронегативності елементів змінюється періодично: у періоді електронегативність зростає із збільшенням атомного номера елемента, у головній підгрупі зменшується зверху до низу.

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

Внутрішня і вторинна періодичність

Внутрішня періодичність зумовлена немонотонною зміною фізичних властивостей елементів у межах періоду. У періоді із збільшенням атомного номера елемента збільшення енергії іонізації та зменшення атомних радіусів містить максимуми і мінімуми (рис. 9).

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

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

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

Вторинна періодичність пояснює немонотонну зміну властивостей елементів (енергії іонізації, теплоти утворення, атомних радіусів) у межах головної підгрупи. Відомо, що при збільшенні атомного номера елемента у підгрупі його атомний радіус зростає, а енергія іонізації зменшується. Розглядаючи зміну атомних радіусів і суму енергій іонізації елементів IV A групи (Si, Ge, Sn, Pb), спостерігають такі закономірності: як очікувалось, атом елемента третього періоду кремнію має більший атомний радіус, ніж атом елемента другого періоду вуглецю, і менше значення енергії іонізації. Оскільки у елемента четвертого періоду германію у другому зовні енергетичному рівні з'являються десять $3d$ -електронів, його атомний радіус зменшується, і відповідно порівняно з кремнієм збільшується енергія іонізації. У елемента п'ятого періоду олова електронна будова аналогічна германію, у нього заповнені електронами $4d$ -орбіталі, але у атома олова зростає число електронних

шарів, тому він має більший атомний радіус і меншу величину енергії іонізації. Якби наступний за оловом свинець мав аналогічну електронну конфігурацію, його сумарна енергія іонізації повинна закономірно зменшуватися і розміщуватися на пунктирній лінії, яка складає продовження лінії германій — олово. Але у свинцю крім $5d$ -орбіталей, заповнені електронами ще $4f$ -орбіталі, що приводить до подальшого зменшення атомних радіусів і відповідно збільшення енергії іонізації у порівнянні з оловом (рис. 9).

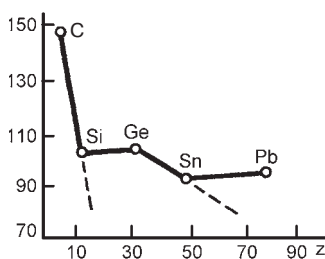


Рис. 9. Залежність суми перших чотирьох енергій іонізації елементів IV A групи від атомного номера

Вторинна періодичність атомів елементів від кремнію до германію та від олова до свинцю у германію зумовлена проникненням s -електронів під екран десяти $3d$ -електронів і у свинцю під екран чотирнадцяти $4f$ та десяти $5d$ -електронів.

Розділ 4

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК І БУДОВА МОЛЕКУЛ

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

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

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

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

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

Основні параметри хімічного зв'язку

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

Мірою міцності хімічного зв'язку між атомами в молекулі є енергія зв'язку. Енергію зв'язку позначають E , одиниця виміру кДж/моль. Вона визначає кількість енергії, яку необхідно затратити на розрив зв'язку. Чисельно енергія зв'язку дорівнює кількості теплоти, яка виділяється внаслідок утворення із атомів одного моля речовини за стандартних умов. Чим більша енергія хімічного зв'язку, тим більш стійкі молекули. Наприклад, при утворенні молекул H_2 , HF і F_2 виділяється відповідно 436, 267,8 і 159 кДж/моль теплоти. Отже, величина енергії зв'язку в цих молекулах дорівнює 436, 267,8 і 159 кДж/моль. Ці значення свідчать про те, що серед наведених молекул найбільш стійкою є молекула водню, а найменш стійкою – молекула фтору.

Величину зворотну величині енергії зв'язку називають енергією дисоціації зв'язку. Її позначають D , вимірюють у кДж/моль.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ковалентний зв'язок

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



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

Ядро вільного атома водню оточує електронна хмара сферичної форми, яка відповідає $1s$ -електрону. В міру того, як зближуються два атоми водню, між ними виникають сили електростатичної взаємодії двох типів: сили електростатичного притягання між ядром одного атома та електроном іншого, і сили відштовхування між ядрами та електронами різних атомів. Квантово-механічні розрахунки показали, що в міру зближення двох атомів водню, електрони яких мають антипаралельні спіни, спочатку переважають сили притягання, а далі – сили відштовхування (*рис. 10, крива 1*). Із рисунку видно, що на відстані $r > r_0$ переважають сили притягання, внаслідок чого енергія системи зменшується, при $r < r_0$

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

При зближенні двох атомів водню, які містять електрони з паралельно напрямленими спінами, переважають кулонівські сили відштовхування ядер та електронів. Енергія системи із зменшенням відстані між ядрами зростає (рис. 10, крива 2), електронна густина між ядрами мінімальна, тому електрони виштовхуються із між'ядерного простору – молекула водню не утворюється.

Разом із зміною енергії у взаємодіючих атомів відбувається зміна електронної густини. У вільному атомі водню максимальна електронна густина зосереджена на відстані 0,053 нм від ядра, відповідно, у зближених до дотику атомів водню відстань між ядрами дорівнює 0,106 нм ($0,053 \cdot 2 = 0,106$) (рис. 11). У молекулі водню, про що сказано вище, між'ядерна відстань дорівнює 0,074 нм. Це свідчить про те, що при утворенні ковалентного зв'язку відбувається перекривання електронних хмар атомів водню з утворенням молекулярної двоелектронної хмари, яка оточує два ядра. У молекулі водню у просторі між ядрами збільшується електронна густина порівняно з густиною електронних хмар ізольованих атомів. Збільшення електронної густини зближує ядра, виникає зв'язок між атомами, виділяється енергія (рис. 11).

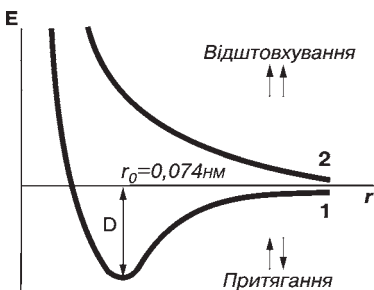


Рис. 10. Зміна потенційної енергії системи двох атомів водню

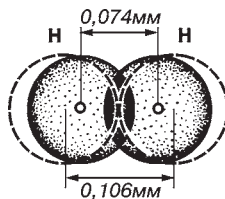


Рис. 11. Схема перекривання електронних хмар при утворенні молекули водню

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

При утворенні хімічного зв'язку кількість неспарених електронів збільшується при збудженні атома, яке найчастіше призво-

дить до розпаду двоелектронної хмари на одноелектронні. Збудження вимагає затрати енергії, але вона повністю компенсується енергією, яка виділяється при утворенні зв'язку неспареними електронами.

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

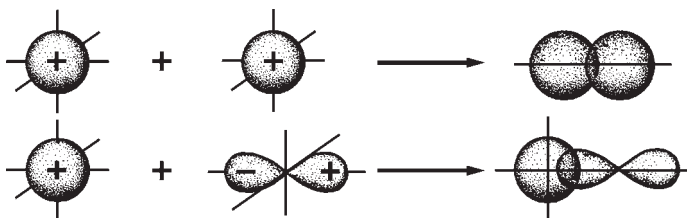
Сполуки з ковалентним зв'язком називають *гомеополярними* або *атомними*.

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

Метод валентних зв'язків

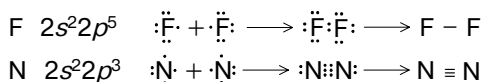
Основні положення методу ВЗ були розроблені у 30-і роки Полінгом і Слетером. Основу цього методу складають уявлення про те, що зв'язок між кожними двома атомами у молекулі здійснюється за допомогою однієї або декількох спільних електронних пар. Згідно з методом ВЗ хімічний зв'язок локалізований між двома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

Комбінації таких двоелектронних, двоцентрових зв'язків, які відображають електронну структуру молекули, отримали назву *валентних схем*. Для наочного зображення валентних схем прийнято валентні електрони, за допомогою яких здійснюється хімічний зв'язок, зображати: крапками навколо символу атома, за допомогою квантових комірок, валентних орбіталей. Загальну пару електронів, що утворює ковалентний зв'язок між атомами, у графічних формулах зображують рисою. Користуючись цими позначеннями, утворення молекул водню та хлороводню можна зобразити таким чином:



Аналогічно можна зобразити утворення будь-яких інших молекул.

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



З наведених схем видно, що зв'язок між атомами фтору у молекулі фтору F_2 – одинарний, а у молекулі азоту N_2 – потрійний.

Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку

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

Двоцентровий двоелектронний зв'язок може утворитися за рахунок двоелектронної хмари однієї частинки А і вільної орбіталі іншої частинки В.



Частинку, яка для утворення ковалентного зв'язку надає пару електронів, називають *донором*. Частинку з вільною орбіталлю, яка приймає цю електронну пару, називають *акцептором*. *Механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок двоелектронної хмари однієї частинки та вільної орбіталі іншої, називають донорно-акцепторним*.

Валентність. Валентні можливості елементів

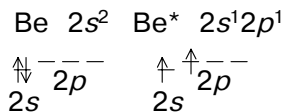
Валентність – це число ковалентних зв'язків, які утворює атом даного елемента в основному або збудженому стані як за обмінним, так і за донорно-акцепторним механізмами або це кількість орбіталей валентного рівня, які приймають участь в утворенні хімічного зв'язку.

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

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

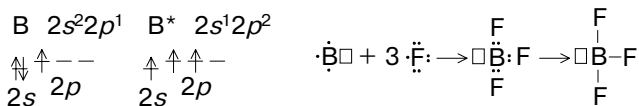
У елементів другого періоду валентними орбіталями є одна $2s$ - та три $2p$ -, отже ці елементи можуть утворити чотири ковалентні зв'язки.

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



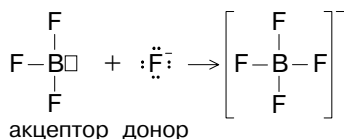
У збудженому стані у атома берилію два неспарених електрони $2s^1 2p^1$, завдяки чому він може утворити два зв'язки за обмінним механізмом. У цьому випадку валентність берилію дорівнює 2. Завдяки двом вільним $2p$ -орбіталям берилій може утворити два зв'язки за донорно-акцепторним механізмом, тому максимальна валентність берилію дорівнює 4. Вона проявляється в його комплексних сполуках.

Атом бору у нормальному стані має один неспарений електрон: $1s^2 2s^2 2p^1$, він повинен бути одновалентним. Однак для бору одновалентний стан нехарактерний. Оскільки у його атома є близькі за енергією вільні $2p$ -орбітали, то цей атом може переходити у збуджений стан

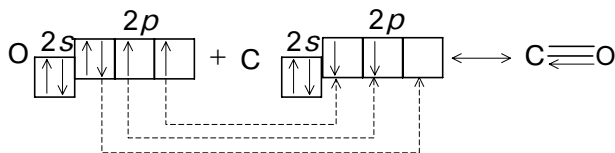


Відповідно до числа неспарених електронів атом бору утворює три ковалентних зв'язки за обмінним механізмом, наприклад з атомами фтору.

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

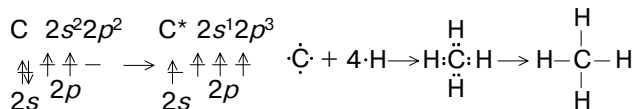


Атом вуглецю в основному стані має два неспарені електрони $2s^2 2p^2$ та вільну орбіталь. Завдяки цьому він може утворити три ковалентних зв'язки: два за обмінним та один за донорно-акцепторним механізмом (потрійний зв'язок). Потрійний зв'язок існує між атомами вуглецю та кисню при утворенні молекули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



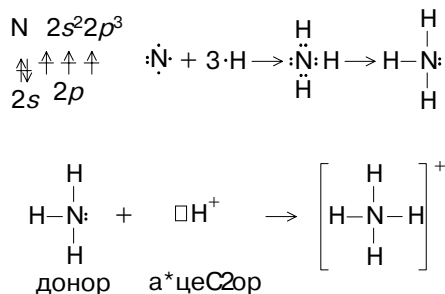
Завдяки потрійному зв'язку молекула CO дуже міцна ($E = 1071$ кДж/моль).

У збудженому стані у атома вуглецю утворюється чотири неспарених електрони $2s^1 2p^3$, тому що один $2s$ -електрон переходить у $2p$ -стан.



Тому у збудженому стані атом вуглецю може утворити чотири зв'язки, наприклад, з чотирма атомами водню, фтору або хлору.

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



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

Розглянуті приклади показують, що здатність атома утворювати ковалентні зв'язки обумовлена як одноелектронними, так і двоелектронними орбіталями або наявністю вільних орбіталей. Тому максимальна валентність елементів другого періоду може дорівнювати чотирьом. У елементів третього періоду в утворенні зв'язку приймають участь дев'ять орбіталей: одна $3s$ -, три $3p$ - і п'ять $3d$ -орбіталей, тому максимальна валентність елементів третього періоду може дорівнювати дев'яти. Необхідно зауважити, що максимальна валентність елементів третього періоду проявляється лише в окремих випадках. Наприклад, алюміній має валентність дев'ять у його аквакомплексі $[Al(H_2O)_6]Cl_3$.

Властивості ковалентного зв'язку

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

Насичуваність ковалентного зв'язку

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

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

Слід зазначити, що насичуваність характерна лише для ковалентного зв'язку.

Напрямлєність ковалєнтного зв'язку

Напрямлєність ковалєнтного зв'язку зумовлює просторову структуру молекул – геометрію молекул. Кількісною характеристикою напрямлєності ковалєнтного зв'язку є валєнтні кути.

Утворєння ковалєнтного зв'язку є наслідком перекривання електронних хмар взаємодіючих атомів. Оскільки електронні хмари мають різну форму, а p -, d - та f -орбітали певним чином орієнтовані у просторі, то їх площа перекривання розміщується у певному напрямку по відношенню до взаємодіючих атомів. Залежно від способу перекривання та симетрії електронної хмари, яка утворюється, розрізняють σ -, π - та δ -зв'язки (рис. 12).

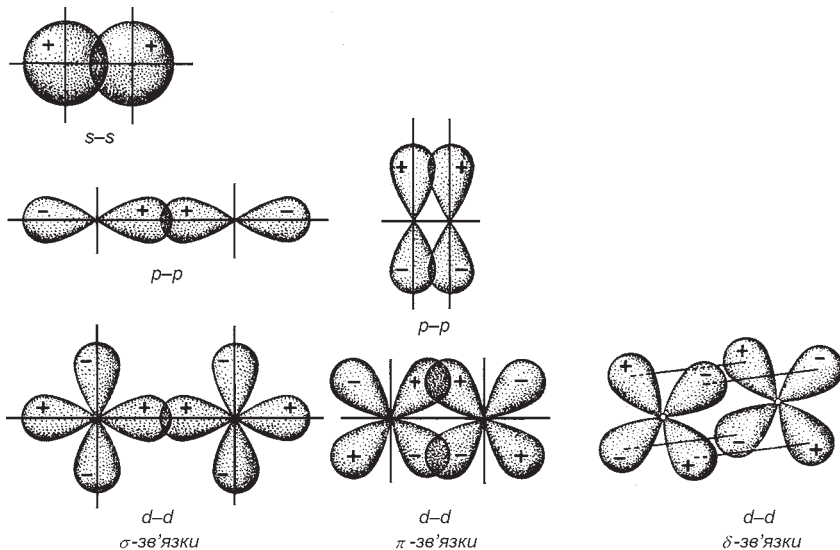


Рис. 12. Схема перекривання орбіталей при утворєнні σ -, π - та δ -зв'язків

σ -Зв'язки утворюються при перекриванні атомних орбіталей вздовж лінії, яка з'єднує атоми. Внаслідок перекривання s -орбіталей двох електронів утворюється σ_{s-s} -ковалєнтний зв'язок, при взаємодії s - та p -електронних хмар – σ_{s-p} -ковалєнтний зв'язок, взаємодія p -орбіталей утворює σ_{p-p} -ковалєнтний зв'язок. При перекриванні d -електронних хмар утворюється σ_{d-d} -ковалєнтний зв'язок. σ_{s-s} -зв'язки не мають напрямлєності. Молекули з такими зв'язками мають лінійну форму з валєнтним кутом 180° (H_2 , Li_2 , Na_2).

π -Зв'язки виникають при перекриванні електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку, при цьому утворюється дві області перекривання, які розташовані з обох боків від лінії, що зв'язує центри атомів. Такий зв'язок виникає при

взаємодії p - та d -електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку (рис. 12).

δ -Зв'язки утворюються перекриванням чотирьох лопатей d -електронних хмар, розміщених у паралельних площинах (рис. 12).

Теорія гібридизації

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

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

Пояснення цьому факту дає розроблена Дж. Слетером і Л. Полінгом (1934) теорія гібридизації валентних орбіталей. Згідно з цією теорією хімічні зв'язки здійснюються внаслідок перекривання змішаних, так званих *гібридизованих орбіталей*. Останні утворюються внаслідок змішування вихідних, близьких за енергією атомних орбіталей. При гібридизації початкова форма та енергія орбіталей змінюються, і утворюються орбіталі однакової форми та енергії. Наприклад, гібридизована sp -орбіталь, яка виникає при змішуванні s - та p -орбіталей, асиметрична і сильно витягнута з одного боку від ядра (рис. 13). Отже, площа перекривання таких орбіталей буде більшою в порівнянні з перекриванням окремих (чистих) s - і p -орбіталей.

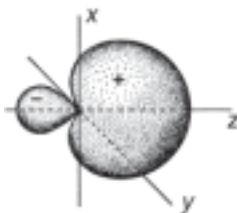


Рис. 13. Форма sp -гібридизованої орбіталі

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

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

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

sp-Гібридизація

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

Гібридизація однієї s - та однієї p -орбіталі призводить до утворення двох sp -гібридизованих орбіталей, розміщених симетрично під кутом 180° . Зв'язки, які утворюються за участю електронів цих орбіталей, також розміщуються під кутом 180° . Молекула BeCl_2 має лінійну форму: усі три атоми розміщуються на одній лінії, яка з'єднує центри атомів (рис. 14).

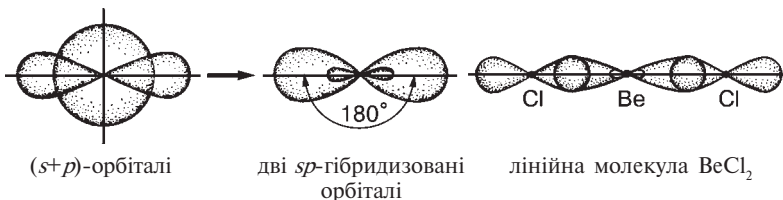
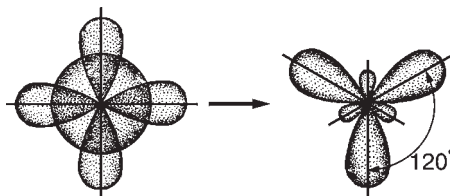


Рис. 14. sp -Гібридизація валентних орбіталей атома берилію

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

sp²-Гібридизація

Крім розглянутого типу можливі й інші типи гібридизації атомних орбіталей і відповідні їм просторові структури молекул. Так, гібридизація однієї s - і двох p -орбіталей характерна для бору в його сполуках. У збудженому стані атом бору має три неспарених електрони — один s - і два p -електрони. Орбіталі цих електронів утворюють три sp^2 -гібридизовані орбіталі, розміщені в одній площині під кутом 120° (рис. 15). Під таким же кутом розміщуються зв'язки, утворені за участю цих орбіталей. Внаслідок sp^2 -гібридизації орбіталей атома бору молекули галогенідів бору, ортоборна кислота, триметилбор мають форму плоского рівнобічного трикутника з атомом бору в центрі (рис. 16).



($s+p+p$)-орбітали три sp^2 -гібридизовані орбітали

Рис. 15. sp^2 -Гібридизація валентних орбіталей атома бору

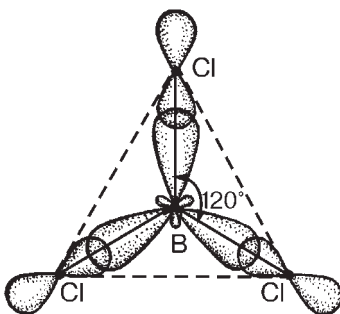
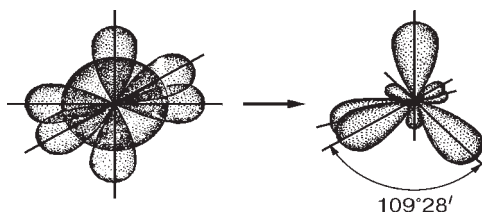


Рис. 16. Трикутна молекула BCl_3

sp^3 -Гібридизація

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



($s+p+p+p$)-орбітали чотири sp^3 -гібридизовані орбітали

Рис. 17. sp^3 -Гібридизація валентних орбіталей атома вуглецю

Чотири гібридизовані орбіталі атома вуглецю розміщені під кутом $109^\circ 28'$ і напрямлені до вершин тетраедра, у центрі якого міститься атом вуглецю. Перекриванням чотирьох гібридизованих орбіталей атома вуглецю та s -орбіталей чотирьох атомів водню утворюється молекула метану з валентними кутами $109^\circ 28'$ (рис. 18).

sp^3 -Гібридизацією атомних орбіталей пояснюється рівноцінність чотирьох зв'язків атома вуглецю в сполуках CH_4 , CF_4 ,

CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ та їх напрямленість під однаковими (тетраедричними) кутами.

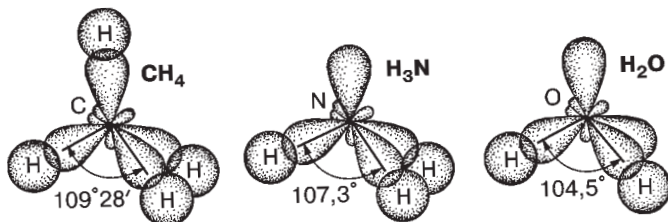


Рис. 18. Перекривання орбіталей у молекулах CH_4 , NH_3 , H_2O

sp^3 -Гібридизація атомних орбіталей характерна не лише для сполук вуглецю. Внаслідок sp^3 -гібридизації орбіталей атомів азоту, бору, кремнію та германію тетраедричну структуру мають іони NH_4^+ , BH_4^- і BF_4^- , молекули гідридів і галогенідів кремнію та германію (SiH_4 , SiF_4 , GeCl_4 та ін).

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

У наведених прикладах розглянуті молекули, які мають правильні геометричні форми з валентними кутами 180° , 120° , $109^\circ28'$ і 90° . Доведено експериментально, що зустрічаються молекули і комплекси неправильної форми з іншими валентними кутами. Наприклад, валентні кути у молекулах NH_3 та H_2O складають $107,3^\circ$ та $104,5^\circ$, що не відповідає розміщенню p -орбіталей під кутом 90° . Близькість цих кутів до тетраедричного вказує на те, що при утворенні молекул NH_3 і H_2O , як і у випадку утворення молекули метану, відбувається sp^3 -гібридизація орбіталей атомів азоту та кисню.

У атома вуглецю в молекулі метану усі чотири sp^3 -гібридизовані орбіталі зайняті зв'язуючими електронними парами. Це зумовлює симетричне розміщення електронних хмар атома вуглецю у просторі і положення атомів водню у вершинах тетраедра.

У молекулі аміаку в атомі азоту одна з чотирьох sp^3 -гібридизованих орбіталей, направлених до вершин тетраедра, містить незв'язуючу електронну пару. Внаслідок відштовхування незв'язуючої електронної пари орбіталями, які містять один електрон, валентний кут у молекулі аміаку менший за тетраедричний і складає $107,3^\circ$, а молекула аміаку має форму тригональної піраміди (рис. 18).

В атомі кисню в молекулі води незв'язуючими електронними парами зайняті вже дві sp^3 -гібридизовані орбіталі. Відштовхування

двох нез'язуючих пар виявляється більшою мірою, тому валентний кут у молекулі води складає $104,5^\circ$ (рис. 18).

При гібридизації атомних орбіталей відбувається більше їх перекривання, завдяки чому досягається міцніший зв'язок, а утворені молекули мають меншу енергію.

Кратність зв'язку

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

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

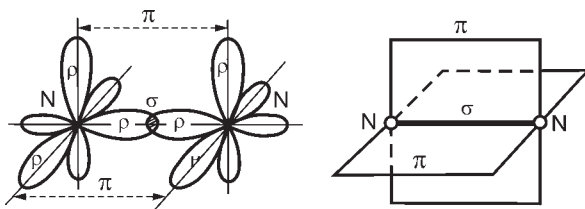


Рис. 19. Схема перекривання електронних хмар у молекулі азоту, σ - і π -зв'язки

Припустимо, що два атоми азоту наближаються один до одного у напрямку осі x . Тоді, при достатньому зближенні, дві $2p_x$ -орбіталі перекриваються, утворюючи електронну хмару, яка розміщується вздовж осі, що з'єднує ядра атомів (рис. 19). Утворений зв'язок є σ -зв'язком. Інші орбіталі атомів азоту $2p_y$ та $2p_z$ утворюють дві області перекривання, які розміщені з обох боків від лінії, що з'єднує ядра атомів. Зв'язки, які ними утворені, є π -зв'язками.

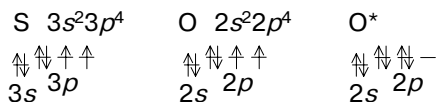
Таким чином, два атоми азоту в молекулі N_2 сполучені трьома ковалентними зв'язками: одним σ - та двома π -зв'язками. Ці зв'язки не рівноцінні — σ -зв'язок відрізняється більшою міцністю, ніж π -зв'язок. Однак, π -зв'язки вносять значний внесок у зміцнення молекули $N \equiv N$, про що свідчить величина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

Нелокалізовані хімічні зв'язки

Розглянутий вище хімічний зв'язок, зумовлений утворенням загальної електронної пари, яка належить ядрам двох атомів, називають локалізованим. Більшість хімічних сполук виявляє нелока-

лізований (делокалізований) хімічний зв'язок, який об'єднує більше двох атомів. Такі зв'язки називають *багатоцентровими*.

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



За рахунок цих електронів атом сірки утворює два зв'язки з атомом кисню.

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



Стрілкою показано зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом. Оскільки обидва атоми кисню у молекулі SO_2 рівноцінні, розподіл електронів записують схемою:



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

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

Полярність та поляризованість зв'язку

При утворенні молекул електронна хмара, яка здійснює зв'язок, по-різному розміщується у полі ядер взаємодіючих атомів. В одних молекулах вона розташовується відносно ядер взаємодіючих атомів симетрично, такий зв'язок називають *ковалентним неполярним*. неполярний зв'язок утворюється при перекриванні однакових за формою s - s та p - p атомних орбіталей. Частіше зв'язуюча електронна хмара у молекулі зміщується до одного з атомів, що

призводить до асиметрії у розподілі зарядів. Подібне спостерігається у тих випадках, коли електронегативність атомів, які утворюють молекули, різна. При цьому зв'язуюча електронна хмара зміщена до атома з більшою електронегативністю (табл. 5). Наприклад, у молекулі HCl вона зміщена до хлору, а у молекулі LiH – до водню. Внаслідок зміщення електронної хмари, заряд ядра атома водню в молекулі HCl не компенсується негативним зарядом, а у атома хлору електронна густина стає надлишковою. У молекулі LiH навпаки – надлишкова електронна густина розміщується на атомі водню. Таке зміщення електронної густини у молекулі називають *поляризацією*, а хімічний зв'язок – *ковалентним полярним*. У молекулі HCl атом водню поляризований позитивно, атом хлору – негативно; на атомі водню виникає частковий позитивний заряд, на атомі хлору – частковий негативний. Цей заряд називають *ефективним зарядом* і позначають літерою δ . Ефективний заряд встановлюють експериментально. Так, у молекулі HCl на атомі водню δ_{H} дорівнює $0,18^+$, а на атомі хлору $\delta_{\text{Cl}} = 0,18^-$ абсолютного заряду електрона. На основі ефективних зарядів можна сказати, що зв'язок у молекулі HCl на 18 % має іонний характер, тобто зв'язок полярний ковалентний.

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

Оксид	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Ефективний заряд, δ_{O}	$0,81^-$	$0,42^-$	$0,31^-$	$0,23^-$	$0,13^-$	$0,06^-$	$0,02^-$

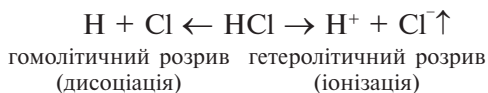
На основі значень ефективного заряду кисню можна зробити висновок, що в оксиді хлору (VII) він зовсім малий і зв'язок Cl – O близький до неполярного. У молекулі оксиду натрію він наближається до 1^- , що вказує на іонний характер зв'язку Na – O. Зменшення різниці електронегативностей елементів, які утворюють сполуку, відповідає зниженню полярності зв'язку.

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

Для характеристики реакційної здатності молекул важливо знати не лише вихідний розподіл електронної густини, але й можливість її поляризації, тобто здатність перетворюватися на полярну або більш полярну. Останнє є результатом дії на молекулу зовнішнього електричного поля. Оскільки з кожним атомом або молекулою пов'язано електричне поле, то сполуки повинні поляризуватися при дії на молекулу інших полярних молекул.

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

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



Ступінь (стан) окиснення елементів

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

Для більшості елементів ступінь окиснення в їх сполуках перемінний. Елементи мають позитивні та негативні ступені окиснення. Значення позитивного ступеня окиснення відповідає числу відтягнутих від атома електронів, а значення негативного — числу притягнутих атомом електронів. Наприклад, у молекулі LiH літій та водень зв'язані однією загальною електронною парою, зміщеною до більш електронегативного водню: літій і водень одновалентні. Ступінь окиснення, менший за електронегативний літій +1, а більший за електронегативний водень, становить -1. У молекулі HCl навпаки, водень є менш електронегативним елементом: ступінь окиснення водню +1, хлору — -1.

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

Для обчислення ступеня окиснення елементів користуються такими положеннями:

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

2. Сталу ступінь окиснення у сполуках мають лужні метали +1, лужноземельні +2, фтор -1, бор та алюміній +3.

3. Для водню у більшості сполук характерний ступінь окиснення +1, але в гідридах металів, наприклад, NaH , CaH_2 вона дорівнює -1.

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

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

6. Нижчий негативний ступінь окиснення елемента дорівнює різниці між позитивним ступенем окиснення та цифрою вісім.

Наприклад, сірка знаходиться у шостій, а хлор у сьомій групах періодичної системи, отже їх максимальні позитивні ступені окиснення в сполуках будуть дорівнювати відповідно +6 і +7. Негативні ступені окиснення цих елементів дорівнюють різниці ($6 - 8 = -2$) для сірки і ($7 - 8 = -1$) для хлору.

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

Ступінь окиснення та валентність елемента у більшості випадків не співпадають. Так, у неполярних молекулах H_2 та N_2 ступені окиснення водню і азоту дорівнюють нулю, а валентності відповідають 1 та 3:



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

У більшості випадків ступінь окиснення не відображає ступеня поляризації атомів у молекулах. Так, у молекулах HCl та $NaCl$ ступінь окиснення хлору приймають за -1, тоді як його ефективний заряд у HCl дорівнює $0,18^-$, а в $NaCl$ - близький до 1^- .

Типи ковалентних молекул

Залежно від характеру розподілу електронної густини, молекули можуть бути полярними та неполярними. У полярних молекулах центри тяжіння позитивних і негативних зарядів не співпадають. При утворенні хімічного зв'язку між атомами з різною електронегативністю, електронні хмари зміщуються до атомів з біль-

шою електронегативністю, внаслідок чого молекули приймають характер електричних диполів. *Диполь* – це система, яка складається з двох рівних за величиною та протилежних за знаком зарядів. Молекули такого типу називають *полярними*. Полярність зв'язку, як і полярність молекул, кількісно оцінюють величиною електричного моменту диполя μ , який є добутком абсолютного значення заряду електрона q на відстань між центрами позитивного та негативного зарядів у молекулі l :

$$\mu = q \cdot l.$$

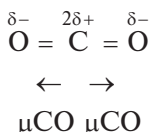
Довжина диполя l набуває значення, близькі до діаметра атома 10^{-10} м, а заряд q приймають рівним заряду електрона $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Електричний момент диполя таким чином має розмірність Кл · м. Його інколи виражають у дебаях і позначають D . $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Електричні моменти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

Таблиця 6

Електричні моменти диполів деяких молекул

Молекула	$\mu, 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м	Молекула	$\mu, 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м
H ₂	0	i O ₂	0,53
O ₂	0	H ₂ O	0,610
N ₂	0	NH ₃	0,494
Cl ₂	0	CO ₂	0
HF	0,640	CH ₄	0
HCl	0,347	CCl ₄	0
HBr	0,263	H ₂ i	0,340
HI	0,127	BeCl ₂	0

У багатоатомній молекулі електричний момент диполя дорівнює сумі дипольних моментів усіх зв'язків і незв'язуючих електронних хмар (дипольний момент є вектором з напрямленням від позитивного до негативного полюса). Результат складання залежить від геометричної форми молекули. Так, молекула типу АВ₂ неполярна, якщо має лінійну будову. При такій конфігурації два моменти зв'язку напрямлені у протилежний бік і компенсують один одного незалежно від їх значень. Наприклад, молекула CO₂ має симетричну лінійну будову:



Зв'язки C = O у цій молекулі мають полярний характер, але, внаслідок взаємної компенсації їх електричних моментів диполя, молекула в цілому неполярна. Навпаки, у молекулі SO₂, яка має кутову будову, дипольний момент дорівнює 0,53 Кл·м. Полярною також є молекула води, в якій зв'язки O – H розташовуються під кутом 104,5° (табл. 6).

Молекули AB₃ неполярні, якщо три атоми B розташовані у вершинах трикутника з атомом A у центрі. При цьому центр тяжіння зарядів атома B також повинен знаходитися у центрі (BF₃, BCl₃ тощо). У молекул з пірамідальною структурою як, наприклад, у молекулі аміаку, електричний момент диполя більший за нуль (табл. 6).

Неполярними є всі симетричні тетраедричні та октаедричні молекули (CH₄, CF₄, SF₆).

Молекула є динамічною системою, в якій постійно рухаються електрони та відбувається коливання ядер. Тому розподіл зарядів в ній не може бути постійним. Так, молекула Cl₂ належить до неполярних (табл. 6). Однак кожної миті в ній відбувається тимчасове зміщення зарядів до одного з атомів:



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

Прийнято моменти диполя молекул, на які не впливають електростатичні поля інших молекул або іонів, називати *постійним моментом диполя*. Під дією зовнішнього електричного поля центри тяжіння зарядів можуть віддалятися один від одного, тобто неполярна молекула стає полярною, малополярна – більш полярною.

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

Метод молекулярних орбіталей

Метод валентних зв'язків дає теоретичне обґрунтування найважливішим властивостям ковалентного зв'язку, пояснює здатність атомів утворювати певну їх кількість і напрямленість. З його допомогою можна зобразити просторову будову та властивості молекул.

кул простих речовин і хімічних сполук. Однак у теорії ковалентного зв'язку є питання, які не може пояснити метод ВЗ.

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

Крім іона H_2^+ , неспарені електрони існують у інших багатоатомних частинках. Перш за все це вільні радикали, наприклад, $\text{CH}_3\cdot$; $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$; $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ та інші, а також молекули, які містять непарну кількість електронів NO , NO_2 , ClO_2 .

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

Дійсно, високий показник енергії зв'язку для молекули кисню ($E = 498$ кДж/моль) вказує на наявність подвійного зв'язку. Але вивчення магнітних властивостей кисню у рідкому та твердому агрегатних станах показало, що він втягується магнітним полем. Тобто кисень — *парамагнітна* речовина, що вказує на наявність у його молекулі неспарених електронів, які зумовлюють появу постійного магнітного моменту.

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

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

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

Згідно з методом МО, молекулу або комплекс розглядають як єдине ціле, як сукупність ядер та електронів, в яких даний електрон рухається в полі всіх інших електронів та ядер. У молекулі всі електрони є спільними, тобто відбувається узагальнення всіх елект-

ронів. Кожний електрон у молекулі знаходиться на певній молекулярній орбіталі, яка описується відповідною хвильовою функцією і характеризується відповідною енергією та формою.

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

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

АО s, p, d, f

МО $\sigma, \pi, \delta, \phi$

При заповненні електронами молекулярних орбіталей дотримуються принципів і правил, якими користуються при заповненні АО: принципом найменшої енергії, принципом Паулі та правилом Хунда. Таким чином, суть теорії молекулярних орбіталей полягає в тому, щоб поширити квантово-механічні закономірності, які встановлені для атомів, на молекули.

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

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

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

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

$$\psi_{+AB} = C_1\psi_A + C_2\psi_B, \quad \psi_{-AB} = C_3\psi_A - C_4\psi_B$$

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

Зв'язуючі та розпушуючі молекулярні орбіталі

При додаванні атомних хвильових функцій ψ_A та ψ_B з однаковими знаками квадрат хвильової функції, яка відповідає МО, зростає на величину $2C_A\psi_A C_B\psi_B$

$$\psi_{+AB}^2 = (C_1\psi_A + C_2\psi_B)^2 = C_1^2\psi_A^2 + C_2^2\psi_B^2 + 2C_A\psi_A C_B\psi_B$$

Це свідчить про те, що у просторі між ядрами з'являється область підвищеної електронної густини, яка стягує ядра та обумовлює хімічний зв'язок. Так, при перекриванні $1s$ -електронних хмар, утворюється МО, яка має меншу енергію, ніж $1s$ -атомна орбіталь (рис. 20). Таку МО називають *зв'язуючою двоцентровою орбіталлю* $\sigma^{зв}1s$, а електрони, які на ній знаходяться, — *зв'язуючими електронами*.

При відніманні хвильових функцій ψ_A та ψ_B , квадрат хвильової функції, яка відповідає МО, зменшується на величину $2C_A\psi_A C_B\psi_B$, що зумовлює відштовхування атомів.

$$\psi_{-AB}^2 = (C_3\psi_A - C_4\psi_B)^2 = C_3^2\psi_A^2 + C_4^2\psi_B^2 - 2C_A\psi_A C_B\psi_B$$

Енергія електрона на МО в цьому випадку вища за енергію електрона в ізольованому атомі на АО (рис. 20). При цьому утворюється *розпушуюча двоцентрова молекулярна орбіталь* $\sigma^{розп}1s$, а електрони, що перебувають на ній, називають *розпушуючими електронами*. Отже, комбінація двохатомних орбіталей призводить до утворення двох МО — зв'язуючої та розпушуючої.

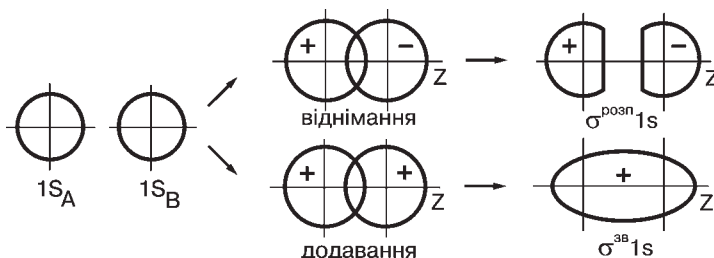


Рис. 20. Схема утворення зв'язуючої та розпушуючої молекулярних σ_s -орбіталей

Утворення молекулярних орбіталей з атомних найчастіше зображують у формі енергетичних діаграм, в яких по вертикалі відкладають значення енергії E . Ліворуч і праворуч на діаграмі вказані енергетичні рівні атомних орбіталей, у середині — енергетичні рівні молекулярних орбіталей (рис. 21).

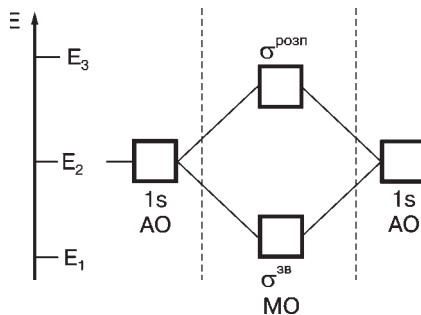


Рис. 21. Енергетична діаграма рівней 1s-атомних і σ_s -орбіталей двоатомної молекули

Зв'язуюча молекулярна орбіталь характеризується підвищеною електронною густиною у просторі між ядрами, тому така орбіталь енергетично більш вигідна, ніж атомні орбіталі. На розпушуючій орбіталі електронна густина концентрується за ядрами, така орбіталь менш вигідна, ніж вихідні орбіталі. Рівень енергії зв'язуючої молекулярної орбіталі на схемі розташовується нижче рівня вихідних атомних орбіталей. У випадку розпушуючих орбіталей їх енергетичне положення на схемі вище вихідних атомних орбіталей.

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

$$n = \frac{N_{зв} - N_{розп}}{2}.$$

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

Двоатомні гомоядерні молекули елементів I і II періодів

Елементи I періоду містять лише 1s-електронні хмари, при перекриванні яких утворюються σ -зв'язки. З двох атомних 1s-орбіталей утворюються дві молекулярні орбіталі: $\sigma^{зв}1s$ і $\sigma^{розп}1s$ ($\sigma^{розп}1s$ скорочено позначають σ^*1s). Енергія МО $\sigma^{зв}1s$ нижче, а σ^*1s вище, ніж енергія 1s АО (рис. 21).

Заповнення молекулярних орбіталей електронами відбувається за порядком збільшення енергії орбіталей відповідно з принципом Паулі та правилом Хунда.

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

Перехід $1s$ -електронів на $\sigma^{3b}1s$ -орбіталь відповідає виділенню енергії ($E = 436$ кДж/моль). Порядок зв'язку в молекулі H_2 дорівнює 1 (рис. 22).

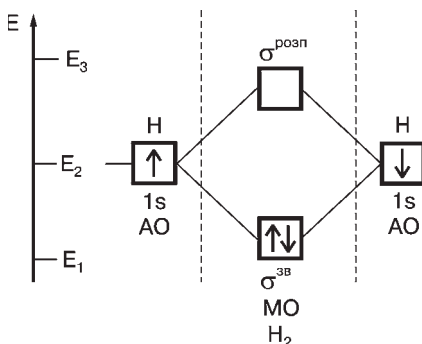


Рис. 22. Енергетична схема утворення молекули водню

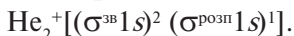
Молекулярний іон водню H_2^+ складається з двох протонів і одного електрона. Природно, що єдиний електрон цього іона повинен займати найбільш енергетично вигідну орбіталь $\sigma^{3b}1s$. При цьому утворюється стійка сполука, яка має парамагнітні властивості, порядок зв'язку дорівнює 0,5.

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



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

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



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

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

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

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

Комбінація з $2s$ -атомних орбіталей відповідає утворенню двох молекулярних орбіталей: $\sigma^{зб}2s$ і $\sigma^{*}2s$. При перекриванні шести $2p$ -орбіталей двох атомів утворюються такі МО: $\sigma^{зб}2p_x$ і $\sigma^{*}2p_x$, якщо за лінію зв'язку вважати ось x . Осі y та z перпендикулярні до осі x , тому перекривання електронних хмар вздовж цих осей приводить до утворення π -зв'язків. По осі y утворюються $\pi^{зб}2p_y$ і $\pi^{*}2p_y$, а по осі z відповідно $\pi^{зб}2p_z$ і $\pi^{*}2p_z$. Для скорочення ці МО на схемі позначають відповідно: $\sigma_x^{зб}$, $\sigma_x^{розп}$, $\pi_y^{зб}$, $\pi_y^{розп}$, $\pi_z^{зб}$, $\pi_z^{розп}$. Таким чином, з шести вихідних $2p$ -орбіталей утворюється шість МО – три зв'язуючих та три розпушуючих (рис. 23).

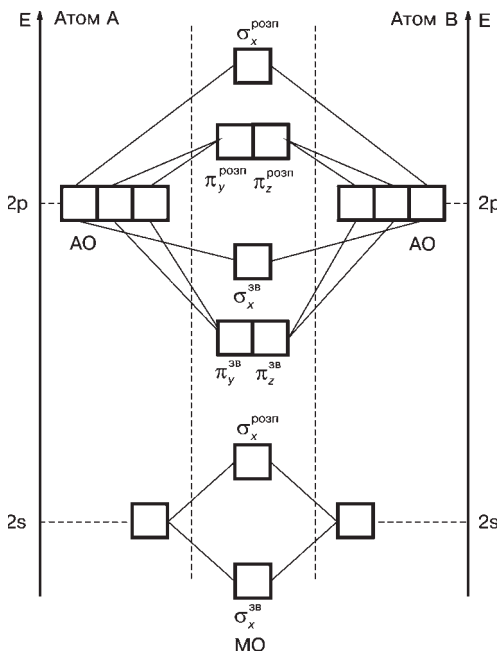


Рис. 23. Енергетична схема утворення двоатомних гомоядерних молекул елементів другого періоду

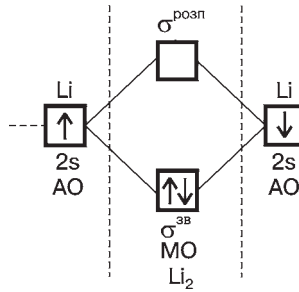


Рис. 24. Енергетична схема утворення молекули Li_2

s -Електрони двох атомів літію займають $\sigma^{зв}2s$ молекулярну орбіталь (рис. 24). Порядок зв'язку в молекулі дорівнює 1.

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

Для молекул O_2 , F_2 (Ne_2) відбувається заповнення електронів у звичайному порядку: $\sigma^{зв}2p_x$, а потім $\pi^{зв}$.

Молекула кисню містить два неспарених електрони, тому вона має парамагнітні властивості, порядок зв'язку дорівнює 2 (рис. 25).

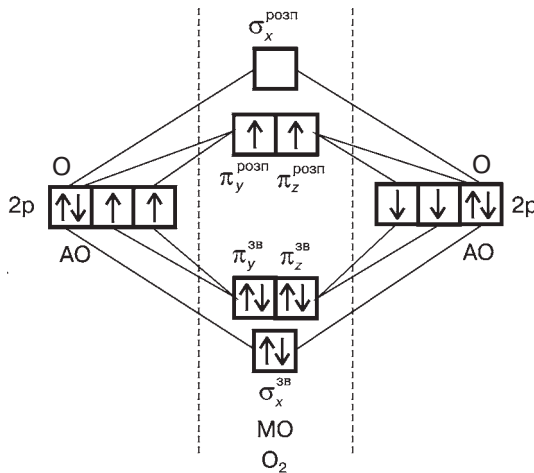


Рис. 25. Енергетична схема утворення молекули O_2

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

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

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

Із схем видно, що у ряді $\text{B}_2 - \text{C}_2 - \text{N}_2$ за мірою заповнення зв'язуючих молекулярних орбіталей зменшується між'ядерна відстань і збільшується енергія дисоціації молекул. У ряді $\text{N}_2 - \text{O}_2 - \text{F}_2$ за мірою заповнення розпушуючих орбіталей між'ядерна відстань зростає, а енергія дисоціації молекул зменшується. Молекула Ne_2

не існує, тому що для неї число зв'язуючих і розпушуючих електронів однакове. Аналогічно можна пояснити той факт, що молекули інших інертних газів одноатомні.

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

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

Таким чином, метод молекулярних орбіталей має ряд переваг порівняно методу ВЗ.

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

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

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

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

Іонний зв'язок

Хімічний зв'язок може бути обумовлений електростатичним притяганням протилежно заряджених іонів. Цей вид хімічного зв'язку називається *іонним*.

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

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

спорідненість до електрона. Тому при взаємодії цих елементів один електрон атома натрію переходить до атома хлору:



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

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

Для оцінки іонності зв'язку користуються таким поняттям як *ступінь* або *частка іонності*. Ступінь іонності пов'язаний з різницею відносних електронегативностей взаємодіючих атомів $\Delta\chi$. При різних значеннях $\Delta\chi$ ступінь іонності також приймає різні значення (табл. 7).

Таблиця 7

Різниця електронегативностей і ступінь іонності зв'язку у деяких сполуках

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

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

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

Міжіонна взаємодія, заснована на взаємному електростатичному притяганні та відштовхуванні, *не є напрямленою*. Іони можна уявити як заряджені кулі, силові лінії яких сферично симетричні,

тому кожний іон може притягувати до себе іони протилежного знаку в будь-якому напрямку.

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

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

Металічний зв'язок

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

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

Електропровідність металів свідчить про те, що будь-яка частина електронів може вільно пересуватися по всьому об'єму металу. Очевидно, що чим більша концентрація таких електронів

та чим слабніше вони зв'язані з ядром, тим більшою буде електропровідність металів.

Нааявність вільних електронів у структурі металів свідчить про те, що зв'язок між атомами є нелокалізованим. Це пояснюється тим, що число валентних електронів атома виявляється недостатнім для утворення локалізованих зв'язків із сусідніми атомами. Наприклад, літій кристалізується в кубічній об'ємноцентрованій решітці. У ній кожний атом літію оточений вісьмома сусідніми атомами (рис. 26).



Рис. 26. Розташування атомів в металічному кристалі літію

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

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

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

Металічні кристали утворюють елементи, в яких число валентних електронів дуже мале в порівнянні з числом валентних орбіталей. Внаслідок цього хімічний зв'язок у металічних кристалах делокалізований.

Міжмолекулярна взаємодія

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

Міжмолекулярні сили відрізняються від сил, які визначають хімічну взаємодію, універсальністю, ненасичуваністю, меншою величиною енергії і тим, що проявляються на більших відстанях.

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

Орієнтаційна (диполь-дипольна) *взаємодія виявляється між полярними молекулами*. Останні при зближенні орієнтуються одна відносно одної протилежно зарядженими кінцями диполів. Водночас з орієнтацією відбувається деформація молекул, внаслідок чого збільшуються диполі взаємодіючих молекул. Сила притягання між двома полярними молекулами залежить від розмірів полярних молекул і максимальна у тому випадку, коли їх дипольні моменти напружені вздовж однієї лінії (рис. 27, а).

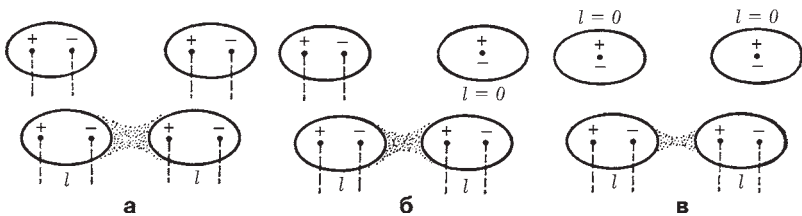


Рис. 27. Міжмолекулярна взаємодія:
а — орієнтаційна; б — індукційна; в — дисперсійна

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

Хаотичний тепловий рух безперервно змінює орієнтацію молекул, тому із зростанням температури орієнтаційний ефект стає слабшим.

Молекули більшості речовин можуть досить легко поляризуватися під дією сусідніх молекул, атомів або іонів. У них виникає індукційний дипольний момент. Взаємодію, яка виникає при цьому, називають *індукційною*. *Індукційна (поляризаційна) взаємодія виникає між полярною і неполярною молекулами*. Під дією полярної молекули відбувається деформація неполярної, в ній виникає (індукується) диполь, в результаті обидві молекули взаємодіють як диполі. Індукційний диполь притягується до постійного диполя полярної молекули (*рис. 27, б*). Індукційна взаємодія тим значніша, чим більший диполь та поляризованість взаємодіючих молекул. Наприклад, при взаємодії полярної молекули HCl і неполярної CH₄ сила міжмолекулярної взаємодії буде залежати від полярності молекули HCl та деформації CH₄. Індукційні сили майже завжди малі та не залежать від температури.

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

Нейтральна молекула є динамічною системою, в якій відбувається постійний рух електронів та коливання ядер. Внаслідок цього розподіл зарядів у молекулі не може бути постійним. Таке явище приводить до утворення миттєвих мікродиполів. Утворений диполь в свою чергу поляризує сусідні молекули. Внаслідок цього виникає взаємне притягання молекул (*рис. 27, в*).

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

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

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

Водневий зв'язок

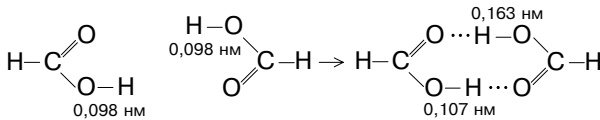
Прийнято вважати, що водень утворює один хімічний зв'язок, тобто він одновалентний. Таке уявлення неповно відображає здатність водню сполучатися з іншими атомами. Експериментальні дані показують, що водень, який утворив міцний хімічний зв'язок з будь-яким атомом Х, часто може утворити додатковий хімічний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

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

Враховують, що водневі зв'язки утворюються сполуками водню з більш електронегативними елементами: фтором, киснем, азотом, хлором, рідше з сіркою та фосфором, які входять до складу інших молекул. Однак сучасні методи дослідження показали, що це не завжди так. Наприклад, хлорид і бромід водню утворюють водневі зв'язки з аргоном, ксеноном та молекулами вуглеводнів.

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

Структуру водневого зв'язку можна розглянути на прикладі кільцевого димеру мурашиної кислоти, в якому атоми водню пов'язані з двома атомами кисню різних молекул:



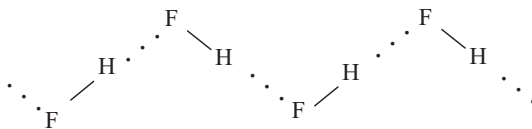
Взаємодія молекул мурашиної кислоти супроводжується деформацією зв'язку $O - H$. Її довжина зростає від 0,098 нм у мономері до 0,107 нм у димері. Скорочення міжатомної відстані $H \cdots O$

зміцнює водневий зв'язок. Довжина зв'язків $O - H$ та $H \cdots O$ вказує на те, що енергія цих зв'язків неоднакова.

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

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

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



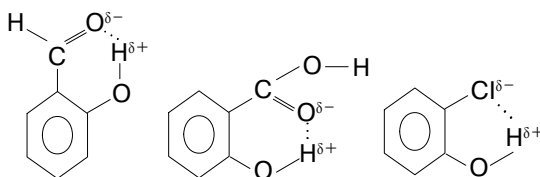
Завдяки водневим зв'язкам фтороводнева кислота, на відміну від своїх аналогів HCl , HBr , HI , є кислотою середньої сили і утворює солі типу $NaHF_2$, K_3HF_4 . Енергія зв'язку $F - H \cdots F$ – велика і складає 113 кДж/моль.

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

Наявність водневого зв'язку пояснюються аномально високі температури плавлення та кипіння H_2O і HF . Звичайно у ряді однотипних сполук елементів даної підгрупи температури плавлення та кипіння із збільшенням атомної маси елементів зростають. Це пов'язано також із збільшенням радіусів атомів та ростом дисперсійної взаємодії між ними. Так, у ряді $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$ температури плавлення та кипіння відповідно дорівнюють $-66,4; -41,4; -2^\circ\text{C}$ і $-85,6; -65,7; -51^\circ\text{C}$. Аналогічна залежність спостерігається у ряді $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$. Аномально високі температури плавлення та кипіння H_2O (0 і 100°C) і HF (-83 і $19,5^\circ\text{C}$) пояснюють наявністю водневого зв'язку.

Здатність молекул H_2O та HF до асоціації пояснює їх рідкий стан за звичайних умов, в той час як їх аналоги — газоподібні речовини.

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



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

Водневий зв'язок відіграє важливу роль у процесах розчинення, кристалізації, гідролізу, утворення кристалогідратів. Речовини, які здатні утворювати водневі зв'язки з молекулами розчинника, добре в них розчинюються. Це є причиною високої розчинності HCl та NH_3 у воді. Виникнення водневих зв'язків впливає на швидкість хімічної реакції. Чим більше цих зв'язків у вихідних речовинах і чим вони міцніші, тим важче перебігає хімічна реакція.

Розділ 5

**КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА
НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

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

Хімічна номенклатура – це правила складання хімічних формул та способи назви індивідуальних хімічних речовин. Сучасний розвиток хімічної науки потребує вживання міжнародної номенклатури неорганічних сполук, яка містить їх *традиційні та систематичні назви.* У сучасних виданнях та публікаціях використовують українську хімічну термінологію та номенклатуру, в якій рекомендовані українські назви деяких елементів та їх іонів (табл. 8).

Таблиця 8

Рекомендовані назви елементів та приклади назв катіонів та аніонів

Символ	№	Рекомендована	Латинська	Українська	Приклад катіону	Приклад аніону
Ag	47	Аргент, Аргентум	Argentum	Срібло	аргентум(I)	аргентат
As	33	Арсен	Arsenicum	Миш'як	арсен(III)	арсенат
Au	85	Аур, Аурум	Aurum	Золото	аурил(I)	аурат
Bi	83	Бісмут	Bismuthum	–	бісмутил(III)	бісмутат
C	6	Карбон	Carboneum	Вуглець	карбоніл(II)	карбонат
Cu	29	Купр, Купрум	Cuprum	Мідь	купрум(I)	купрат
Es	99	Айнштайній	Einsteinium	Ейнштейній	айнштайній	айнштайнат
F	9	Флюор	Fluorium	Фтор	–	флюорид
Fe	26	Фер, Ферум	Ferrum	Залізо	ферил(I)	ферат
H	1	Гідроген	Hydrogenium	Водень	гідроген(1+)	гідрид
Hg	80	Меркурій Гідраргір	Mercurius Hydrargyrum	Живе срібло Ртуть	меркурій(II)	меркураат
Md	101	Менделевій	Mendelevium	Менделєєвій	–	–
Mn	25	Манган	Manganum	Манган	манганіл(III)	манганат

Символ	№	Рекомендована	Латинська	Українська	Приклад катіону	Приклад аніону
Ni	28	Нікол	Niccolum	Нікель	нікол(II)	ніколат
O	8	Оксиген	Oxygenium	Кисень	діоксиген(1+)	оксид
Pb	82	Плюмб, Плюмбум	Plumbum	Олово	плюмб(II)	плюмбат
i	16	Сульфур, Сулфур	i ulfur	Сірка	сульфурил	сульфат
i b	51	Стибій	i tibiium	–	стибіл(І)	стибат
i i	14	Силіцій	i ilicium	–	–	силікат
i n	50	Станум	i tannum	Цина	станіл(II)	станат

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

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

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

До найважливіших бінарних сполук належать *оксиди* (сполуки елементів з киснем), *галогеніди* (сполуки з галогенами), *сульфіди* (сполуки з сіркою), *гідриди* (сполуки з воднем), *карбіди* (сполуки з вуглецем), *нітриди* (сполуки з азотом), *фосфіди* (сполуки з фосфором) тощо. Їх назви утворюються з латинської більш електронегативного елемента у називному відмінку із закінченням *-ід (-ид)* та назви менш електронегативного елемента у родовому відмінку. Наприклад, CaO – оксид кальцію, AlCl₃ – хлорид алюмінію, Na₂S – сульфід натрію, CaH₂ – гідрид кальцію, CaC₂ – карбід кальцію, Li₃N – нітрид літію, Ca₃P – фосфід кальцію.

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

Слід зазначити, що будь-яка класифікація неорганічних сполук не ідеальна. Наприклад, дві бінарні сполуки натрію оксид та хлорид у значній мірі відрізняються за своїми властивостями, тобто функціональними ознаками: перша належить до оксидів,

друга – до солей. Гідроксиди натрію та алюмінію, до складу яких входять гідроксид-іони OH^- , також різні за властивостями. Але класифікація речовин дозволяє простежити закономірності зміни їх властивостей, виявити взаємозв'язок між ними, узагальнити, чим спрощує вивчення великого обсягу фактичного матеріалу. Знання хімічних властивостей дає можливість передбачати перебіг тієї чи іншої реакції між речовинами, які вступають у взаємодію.

Найважливішими бінарними сполуками елементів є їх сполуки з киснем – оксиди.

Оксиди

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

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

Тип хімічного зв'язку елемент–кисень в оксидах залежить від положення елементів у періодичній системі Д. І. Менделєєва та визначається зміною їх іонних радіусів, першою енергією іонізації, спорідненістю до електрона та електронегативністю. Оксиди *s*-елементів, а також оксиди *d*-елементів в їх нижчих ступенях окиснення є іонними сполуками; вищі оксиди *d*-елементів та оксиди неметалів – ковалентними, а оксиди амфотерних металів мають змішаний тип зв'язку.

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

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

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

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

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

Оксиди, гідроксиди яких є кислотами, називають кислотними. Так, оксиду CO_2 відповідає вугільна кислота H_2CO_3 , оксиду P_2O_5 – ортофосфорна кислота H_3PO_4 , оксиду Cl_2O_7 – хлорна кислота HClO_4 .

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

Хімічні властивості оксидів залежать від положення елементів у періодичній системі та закономірно змінюються за періодами та групами.

Таблиця 9

Хімічні властивості оксидів та відповідні їм форми гідроксидів

Ступінь окиснення елемента	Формула оксиду	Формула гідроксиду	Хімічні властивості оксидів		
			основний	амфотерний	кислотний
1	E_2O	E(OH)	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Cs, Ag, Au, Hg	–	Cl, Br
2	EO	E(OH)_2	Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Hg, Cr	Be, Zn, Cu, Ge, Sn, Pb, Pt, Pd, Mn, Fe, Co, Ni	–
3	E_2O_3	E(OH)_3 EO(OH)	Tl, V, Mn, Re Ni, Co, Ir, Rh	Au, Al, Ga, In, Sb, Bi, Cr, Fe	B, N, P, As
4	EO_2	E(OH)_4 EO(OH)_2	Th, U	Ce, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, V, Mn, Re, Pt	C, Si, I, Se, Te
5	E_2O_5	E(OH)_5 EO(OH)_3 $\text{EO}_2(\text{OH})$	Pa, Np, Pu	Nb, Ta	N, P, V, As, Sb
6	EO_3	$\text{EO}_2(\text{OH})_2$	–	U, Np, Pu, Am	I, Se, Te, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Xe
7	E_2O_7	$\text{EO}_3(\text{OH})$	–	–	Cl, I, Mn, Re
8	EO_4	$\text{EO}_2(\text{OH})_2$	–	–	Os, Ru, Xe

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

У періодах із збільшенням заряду ядра атома зменшуються атомні та іонні радіуси та збільшуються максимальні ступені окиснення елементів в оксидах. Це приводить до того, що іонний тип зв'язку між елементом і киснем змінюється на ковалентний полярний та неполярний. Хімічний характер оксидів при цьому змінюється від основного через амфотерний до кислотного. Такий поступовий перехід основних властивостей до кислотних можна показати на прикладі вищих оксидів елементів третього періоду, де оксиди Na_2O та MgO — основні; Al_2O_3 — амфотерний; SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 та Cl_2O_7 — кислотні.

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

У межах головних підгруп періодичної системи із збільшенням зарядів ядер атомів збільшуються атомні та іонні радіуси, ступені окиснення елементів залишаються постійними. Це зумовлює збільшення полярності або іонності зв'язку елемент—кисень та підсилення основних властивостей оксидів.

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

Номенклатура оксидів

До складу оксидів входить умовний оксид-іон O^{2-} . Назва оксидів складається із слова «оксид» та назви елемента в родовому відмінку. Якщо елемент утворює декілька оксидів, то ступінь окиснення елемента позначають у дужках римською цифрою (номенклатура за Штоком). Використовують також метод числових

префіксів, які показують кількість атомів кисню, що припадає на один атом іншого елемента. При цьому на перше місце ставлять слово «оксид» з відповідним числовим префіксом грецького походження (моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-), на друге – назву відповідного елемента у родовому відмінку. Наприклад:

Формула оксиду	Метод Штока	Метод числових префіксів
N_2O	оксид азоту(I)	оксид діазоту;
NO	оксид азоту(II)	монооксид азоту;
Fe_2O_3	оксид заліза(III)	триоксид дізаліза;
$i nO_2$	оксид олова(IV)	діоксид олова;
N_2O_5	оксид азоту(V)	пентаоксид діазоту;
CrO_3	оксид хрому(VI)	триоксид хрому;
Cl_2O_7	оксид хлору(VII)	гептаоксид дихлору;
OsO_4	оксид осмію(VIII)	тетраоксид осмію

Якщо елемент утворює один оксид, то числовий префікс не ставлять: BeO – оксид берилію, MgO – оксид магнію, CaO – оксид кальцію, Al_2O_3 – оксид алюмінію. У тому випадку, коли елемент утворює два оксиди типу EO та EO_2 , перший називають оксидом, а другий – діоксидом. Наприклад, CO – оксид вуглецю, CO_2 – діоксид вуглецю.

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



Якщо оксиди гідратовані визначеною кількістю молекул води, то кількість останніх вказують відповідним грецьким числівником, а потім називають оксид: $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ – дигідрат оксиду алюмінію; $SO_3 \cdot H_2O$ – моногідрат оксиду сірки(VI); $SnO_2 \cdot 2H_2O$ – дигідрат оксиду олова(IV).

Існують оксиди, до складу яких входять два різних металічних елемента. Такі оксиди називають *подвійними*. В формулах подвійних оксидів катіони виділяють круглими дужками, а в їх систематичних назвах металічні елементи вказують через дефіс. Наприклад:



Ряд подвійних оксидів мають склад $(M^I M_2^{III})O_4$ або $(M_2^{II} M^{IV})O_4$. Групова назва цих оксидів – *шпінелі*. У систематичних назвах

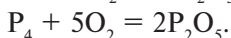
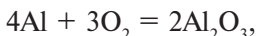
шпінелів кількість атомів кисню не вказують, якщо оксид записують у вигляді солі. Вживають також назви цих оксидів з використанням числових префіксів. Наприклад:

$(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ – оксид дизаліза(III)-заліза(II) або за складом Fe_3O_4 тетраоксид тризаліза;

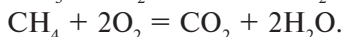
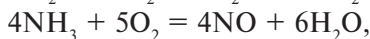
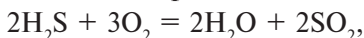
$(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4$ – оксид свинцю(IV)-дисвинцю(II) або тетраоксид Pb_3O_4 трисвинцю.

Одержання оксидів

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



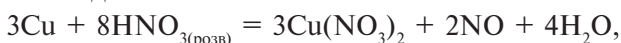
При горінні водневмісних неорганічних та органічних сполук в атмосфері кисню або на повітрі:



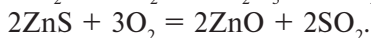
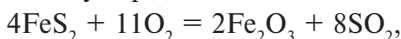
При термічному розкладанні основ, кисневмісних кислот та їх солей:



При взаємодії кислот-окисників з металами та неметалами:



При випалюванні сульфідів:

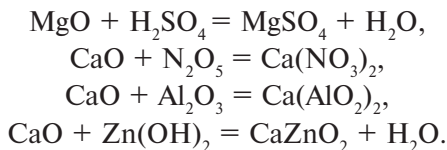


При розкладанні та відновленні пероксидів:

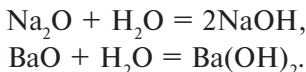


Хімічні властивості оксидів

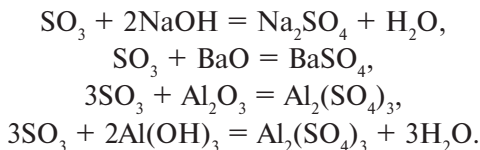
Основні оксиди. Основні оксиди взаємодіють з кислотами і кислотними оксидами за звичайних умов та амфотерними оксидами і гідроксидами при сплавленні з утворенням солей:



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



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



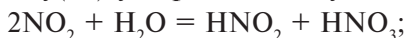
Багато кислотних оксидів безпосередньо взаємодіють з водою, утворюючи кислоти. Так, при взаємодії оксиду сірки(VI) з водою утворюється сірчана кислота:



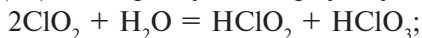
При взаємодії оксиду фосфору(V) — ортофосфорна кислота:



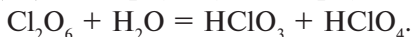
Деякі кислотні оксиди при взаємодії з водою утворюють дві кислоти: оксид азоту(IV) утворює азотисту та азотну кислоти:



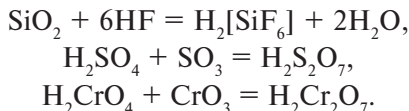
оксид хлору(IV) — хлористу та хлорнувату кислоти:



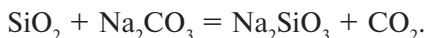
оксид хлору(VI) — хлорнувату та хлорну кислоти:



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

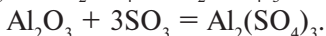
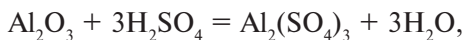


Деякі кислотні оксиди при сплавленні з карбонатом натрію утворюють солі:

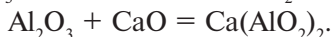
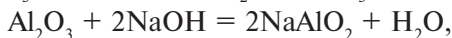


Амфотерні оксиди одночасно проявляють властивості основних та кислотних оксидів. Амфотерні оксиди безпосередньо з водою не взаємодіють. Відносно кислот та кислотних оксидів амфо-

терні оксиди поводять себе подібно до основних. Так, оксид алюмінію при взаємодії з сірчаною кислотою або з оксидом сірки(VI) утворює сульфат алюмінію:



Відносно основ та основних оксидів амфотерні оксиди поводять себе подібно до кислотних. При взаємодії з водними розчинами лугів або при сплавленні з оксидами та гідроксидами лужних та лужноземельних металів утворюють відповідні солі:



Пероксиди. Надпероксиди. Озоніди

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

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

Назва пероксидів починається із слова пероксид, а потім надається назва елемента у родовому відмінку:

H_2O_2 – пероксид водню,

Na_2O_2 – пероксид натрію,

CaO_2 – пероксид кальцію.

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

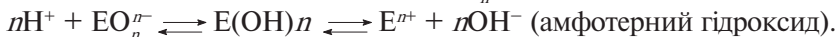
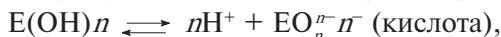
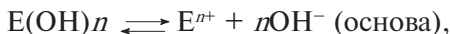
Озоніди – сполуки, які містять озонід-іон O_3^- . Озоніди утворюють лужні метали: NaO_3 – озонід натрію, KO_3 – озонід калію тощо.

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

Гідроксиди

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

Належність гідроксидів до тієї чи іншої групи визначається їх електролітичною дисоціацією:



Характер електролітичної дисоціації $E(OH)_n$ обумовлюється полярністю зв'язків елемент-кисень ($E - O$) та кисень-водень ($O - H$). Для елементів з яскраво виявленими металічними властивостями зв'язок їх з киснем ($E - O$) полярний або іонний, у той час як зв'язок $O - H$ слабо полярний. Їх гідроксиди $E(OH)_n$ є основами. У атомів типових неметалів зв'язок $E - O$ малополярний, а зв'язок $O - H$ — полярний ($E(OH)_n$ кислота). У випадку, коли полярність зв'язків $E - O$ та $O - H$ приблизно однакова, дисоціація $E(OH)_n$ можлива як за основним, так і за кислотним механізмами ($E(OH)_n$ — амфотерний гідроксид). Наприклад, натрій — типовий метал, тому дисоціація його гідроксиду відбувається за основним типом:



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



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



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

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

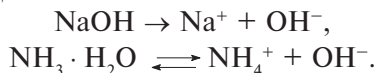
У межах групи із зростанням порядкового номера елемента збільшується радіус його атома та іона, а заряди залишаються сталими. Це приводить до зменшення енергії зв'язку $E - O$ та зміцнення зв'язку $O - H$, тобто у групах із збільшенням порядкового номера елемента спостерігається закономірне зменшення кислотного та збільшення основного характеру гідроксидів. Наприклад, у другій

групі у ряді гідроксидів $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерний гідроксид, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – основи середньої сили, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – сильна основа. У четвертій групі H_2CO_3 і H_2SiO_3 – слабкі кислоти; $\text{Ge}(\text{OH})_4$ – амфотерний гідроксид з перевагою кислотних властивостей; $\text{Sn}(\text{OH})_4$ – амфотерний гідроксид; $\text{Pb}(\text{OH})_4$ – амфотерний гідроксид з перевагою основних властивостей.

Хімічний характер гідроксидів $\text{E}(\text{OH})_n$ залежить також від ступеня окиснення елемента. З його підвищенням збільшується заряд та зменшується іонний радіус. Міцність зв'язку $\text{E} - \text{O}$ зростає, а зв'язку $\text{O} - \text{H}$ зменшується, це сприяє підвищенню кислотних властивостей $\text{E}(\text{OH})_n$. Наприклад, сурма(III) утворює гідроксид $\text{Sb}(\text{OH})_3$, а сурма(V) – гідроксид $(\text{HO})\text{SbO}_2$. Перший є амфотерним гідроксидом, а другий – кислотою.

Основи

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



Кількість гідроксогруп у молекулі основи визначають їх кислотність. Наприклад, NaOH – однокислотна основа, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – двокислотна, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – трикислотна.

Катіонами основ найчастіше є катіони металів, але можуть бути й катіони, які складаються з декількох атомів. Наприклад, NH_4^+ , BiO^+ , SbO^+ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ тощо.

По здатності розчинятися у воді основи поділяються на розчинні, малорозчинні та нерозчинні. Розчинні у воді основи називають *лугами*.

За силою (за ступенем дисоціації) основи поділяються на сильні NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$; основи середньої сили $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, PbOH та слабкі $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ тощо.

Більшість слабких основ малорозчинні у воді. Розчинними основами є LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ та основи з комплексним катіоном $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ тощо.

Номенклатура основ

Назва основ починається із слова «гідроксид», що вказує на наявність іонів OH^- , та надається назва катіона у родовому відмінку. Якщо метал утворює декілька основ, то після назви металу у дуж-

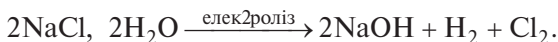
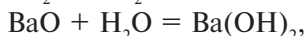
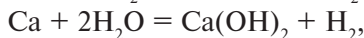
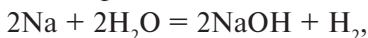
ках римською цифрою записують ступінь його окиснення (номенклатура за Штоком). Використовують також метод числових префіксів, за допомогою яких грецькими числами вказують кількість гідроксогруп у складі основи:

Формула основи	Метод Штока	Метод числових префіксів
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	гідроксид кальцію	–
$\text{Cr}(\text{OH})_2$	гідроксид хрому(II)	дигідроксид хрому
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	гідроксид хрому(III)	тригідроксид хрому
$i\text{ n}(\text{OH})_2$	гідроксид олова(II)	дигідроксид олова
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	гідроксид заліза(III)	тригідроксид заліза
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	гідроксид марганцю(II)	дигідроксид марганцю
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	гідроксид тетраамінміді(II)	–
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$	гідроксид гексаамінкобальту(II)	–

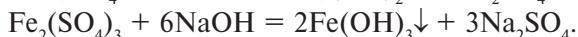
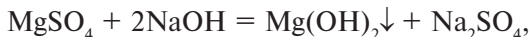
Якщо елемент утворює один гідроксид, то ступінь окиснення або число гідроксогруп не вказують. Наприклад, NaOH – гідроксид натрію, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – гідроксид барію, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гідроксид алюмінію.

Одержання гідроксидів

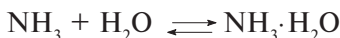
Розчинні у воді основи (луги) одержують взаємодією лужних, лужноземельних металів або їх оксидів з водою, а також електролізом водних розчинів хлоридів цих металів:



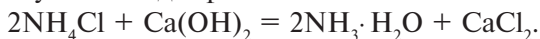
Нерозчинні у воді основи одержують реакцією обміну – дією лугів на водні розчини відповідних солей:



Гідрат аміаку можна одержати розчиненням у воді аміаку:

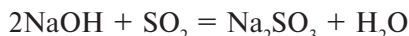
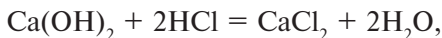


або дією лугів на водні розчини солей амонію:

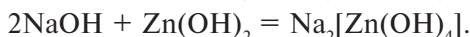
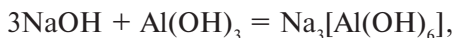
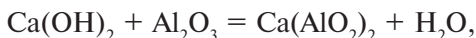


Хімічні властивості основ

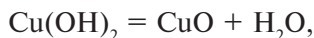
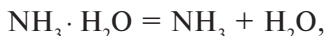
Розчинні у воді основи – луги спричиняють зміну забарвлення індикаторів: фенолфталеїн у лужному середовищі має малинове забарвлення, метилоранж – жовте, нейтральний червоний – синє. Основи взаємодіють з кислотами, кислотними оксидами, амфотерними оксидами та гідроксидами з утворенням солі та води.



або



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

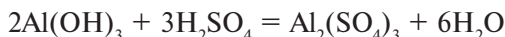


Амфотерні гідроксиди

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



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



або



У цих реакціях Al(OH)_3 виявляє основні властивості. У реакціях з лугами можуть утворитися різні продукти. Так, при сплав-

груп OH^- (сила кислот зменшується). У межах періодів із збільшенням порядкового номера елемента його заряд збільшується, а радіус атома зменшується. Це зумовлює посилення кислотних властивостей. Наприклад, у третьому періоді H_2SiO_3 дуже слабка кислота, H_3PO_4 — кислота середньої сили, H_2SO_4 та HClO_4 — сильні кислоти.

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

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



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

У кисневмісних кислот атоми кисню кислотного залишку можуть заміщатися кислотними залишками слабкої кислоти H_2S і пероксиду водню H_2O_2 . У першому випадку утворюються *тіокислоти*, у другому — *пероксокислоти*.

Прикладом тіокислот є тіосірчана кислота — $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, яку можна розглядати як похідну сірчаної кислоти, в якій один атом кисню заміщений на атом сірки $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$.

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

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

Номенклатура кислот

Назви безкисневих кислот складаються із назви елемента і слова «водневі»:

- HF — фтороводнева (фторидна) кислота;
- HCl — хлороводнева (хлоридна) кислота;
- HBr — бромоводнева (бромідна) кислота;
- HI — йодоводнева (йодидна) кислота;

- H_2S – сірководнева (сульфідна) кислота;
 H_2Se – селеноводнева (селенідна) кислота;
 HCN – ціановоднева (ціанідна) кислота.

Традиційні назви кисневмісних кислот утворюють із назви кислотоутворюючого елемента і слова «кислота». При цьому назва кислоти, в якій елемент виявляє вищий ступінь окиснення, має закінчення *-на, -ієва (-єва), -ова*. Із зниженням ступеня окиснення кислотоутворюючого елемента закінчення кислот змінюються у такій послідовності: *-нувата, -иста, -нுவатиста*. Якщо елемент утворює дві кислоти, то назва з нижчим ступенем окиснення елемента має закінчення *-иста*. Назви кислот утворюють, використовуючи назви їх аніонів (табл. 10). Наприклад:

- H_2CO_3 – вугільна (карбонатна) кислота;
 HNO_2 – азотиста (нітритна) кислота;
 HNO_3 – азотна (нітратна) кислота;
 H_2SO_3 – сірчиста (сульфітна) кислота;
 H_2SO_4 – сірчана (сульфатна) кислота;
 $\text{H}[\text{PH}_2\text{O}_2]$ – фосфорнுவатиста (гіпофосфітна) кислота;
 $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$ – фосфориста (фосфітна) кислота;
 HClO – хлорнுவатиста (гіпохлоритна) кислота;
 HClO_2 – хлориста (хлоритна) кислота;
 HClO_3 – хлорнувата (хлоратна) кислота;
 HClO_4 – хлорна (перхлоратна) кислота.

Якщо одному і тому ж ступеню окиснення елемента відповідають дві кислоти з різними основностями, то назва кислоти з вищою основністю має префікс *орто-*, з нижчою – *мета-*. Наприклад:

- H_3BO_3 – ортоборна (ортоборатна) кислота;
 HBO_2 – метаборна (метаборатна) кислота;
 H_3PO_4 – ортофосфорна (ортофосфатна) кислота;
 HPO_3 – метафосфорна (метафосфатна) кислота;
 H_3AsO_3 – ортомиш'яковиста (ортоарсенітна) кислота;
 HAsO_2 – метамиш'яковиста (метаарсенітна) кислота.

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

- $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – тетраборна (тетраборатна) кислота;
 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – дифосфорна (дифосфатна) кислота;

- $H_2Cr_2O_7$ – дихромова (дихроматна) кислота;
 $H_2Cr_3O_{10}$ – трихромова (трихроматна) кислота;
 $H_2S_2O_7$ – дисірчана (дисульфатна) кислота.

Назви тіо- та пероксокислот утворюють з назв відповідних кисневмісних кислот, похідними яких вони є, додаючи відповідні префікси *тіо-*, *пероксо-*:

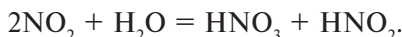
- H_2SO_3S ($H_2S_2O_3$) – тіосірчана (тіосульфатна) кислота;
 H_3AsO_3S – тіоортоарсенатна кислота;
 $H_3AsO_2S_2$ – дитіоортоарсенатна кислота;
 H_3AsOS_3 – тритіоортоарсенатна кислота;
 H_3AsS_4 – тетратіоортоарсенатна кислота;
 $H_2SO_3O_2$ – пероксомonosірчана (пероксомоносульфатна) кислота;
 $H_2S_2O_6O_2$ – пероксодисірчана (пероксодисульфатна) кислота;
 HNO_4 – пероксоазотна (пероксонітратна) кислота.

Поряд з традиційною назвою кислот використовують систематичні назви, в яких спочатку грецьким числівником вказують число атомів кисню, потім називають кислотоутворюючий атом з суфіксом *-ат*; у дужках римською цифрою вказують його ступінь окиснення і слово «водню». Наприклад:

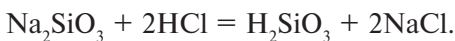
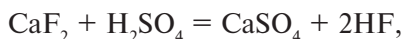
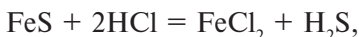
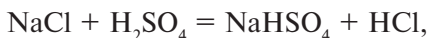
- H_2CO_3 – триоксокарбонат(IV) водню;
 HNO_2 – діоксонітрат(III) водню;
 HNO_3 – триоксонітрат(V) водню;
 $HClO$ – оксохлорат(I) водню;
 $HClO_2$ – діоксохлорат(III) водню;
 $HClO_3$ – триоксохлорат(V) водню;
 $HClO_4$ – тетраоксохлорат(VII) водню;
 $H_2Cr_2O_7$ – гептаоксодихромат(VI) водню;
 $H_4P_2O_7$ – гептаоксодифосфат(V) водню;
 H_3PO_4 – тетраоксофосфат(V) водню;
 HPO_3 – триоксофосфат(V) водню;
 H_2SO_3 – триоксосульфат(IV) водню;
 H_2SO_4 – тетраоксосульфат(VI) водню;
 H_2SO_3S – тіотриоксосульфат(VI) водню;
 $H_2S_2O_6O_2$ – пероксодисульфат(VI) водню;
 H_3IO_6 – гексаоксойодат(VII) водню.

Одержання кислот

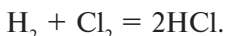
Основним способом одержання кислот є спосіб безпосереднього сполучення кислотних оксидів з водою:



Окремі кислоти одержують реакцією між сіллю та кислотою. При цьому утворюється нова сіль та нова кислота. У даному випадку більш сильна кислота витискає більш слабку з розчину її солі, або менш летка витискає більш летку кислоту:

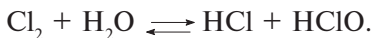


Безкисневі кислоти одержують спочатку у вигляді галогеноводнів, які розчиняють у воді, і таким чином отримують відповідну кислоту. Наприклад, хлороводень дає реакція взаємодії хлору з воднем:

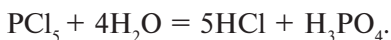


Це основний метод одержання хлороводню. Його водному розчину відповідає хлороводнева (хлоридна) кислота.

Окремі кислоти отримують взаємодією активних неметалів з водою, при цьому утворюються дві кислоти – безкиснева і киснева:



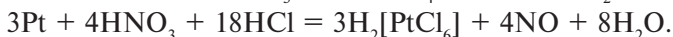
Деякі кислоти одержують гідролізом відповідних галогенідів:



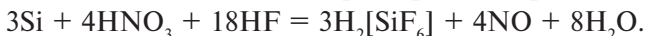
Деякі неметали при взаємодії з азотною кислотою окиснюються до нових кислот:



Комплексні кислоти одержують розчиненням благородних металів у «царській водці»:



Комплексні кислоти також характерні для кремнію:

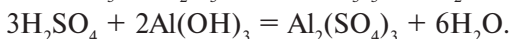
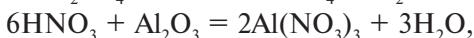
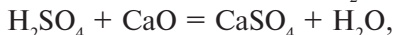
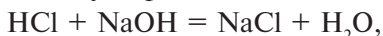


$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ – можна також одержати дією надлишку фторводневої кислоти на оксид кремнію:

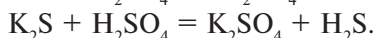
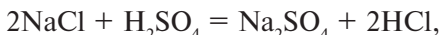


Хімічні властивості кислот

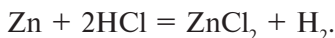
Більшість кислот — це рідини. Їх розчини мають кислий смак, змінюють синій колір лакмусу на червоний, метилоранжу — на рожевий. Найважливішими властивостями кислот є їх здатність взаємодіяти з основами, основними оксидами, амфотерними оксидами і гідроксидами з утворенням солі та води:



Кислоти взаємодіють з солями з утворенням нової кислоти і нової солі:



З металами взаємодіють з утворенням відповідних солей:



Взаємодія кислот-окисників з металами відбувається з утворенням солі, продуктів відновлення кислоти і води:



Взаємодія кислот з неметалами з утворенням нових кислот:



Солі

Солями називають складні речовини, які можна розглядати як продукти повного або часткового заміщення водню у кислотах атомами металів (групами атомів), або як продукти повного або часткового заміщення гідроксид-іонів в основах на кислотні залишки.

З точки зору теорії електролітичної дисоціації *солі* – це електроліти, які у водному розчині дисоціюють, утворюючи позитивні іони, відмінні від іона водню, та негативні іони, що відрізняються від гідроксид-іона. За складом та хімічними властивостями солі поділяють на *середні, кислі, основні, подвійні, змішані та комплексні*.

Середні солі – продукти повної нейтралізації кислоти основою. В них як катіони виступають катіони металів, групи атомів та комплексні катіони: KCl , CaSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$.

Кислими солями є солі, одержані внаслідок неповного заміщення іонів водню в молекулах багатоосновних кислот атомами металів або металоподібних груп атомів: NaHCO_3 , K_2HPO_4 , NH_4HSO_4 , KH_2PO_4 .

Основні солі – це солі, одержані внаслідок неповного заміщення гідроксид-іонів у багатокислотних основах на кислотні залишки: MgOHCl , CoOHNO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, AlOHSO_4 .

Подвійні солі утворюються при заміщенні іонів водню багатоосновної кислоти на катіони різних металів. Якщо катіони металів мають заряди +1 та +3, то такі подвійні солі, утворені сірчаною кислотою, називають *галунами*. Наприклад, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Якщо катіони металів мають заряди +1 і +2, то такі подвійні солі називають, *шьонітами*. До них належать подвійні сульфати загальної формули $\text{M}_2^{+1}\text{M}^{+2}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, прикладом яких є сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Змішані солі* можна одержати при заміщенні гідроксид-іонів багатокислотних основ на різні кислотні залишки. Наприклад, CaOCl_2 .

Комплексні солі – це сполуки, які містять комплексні іони. Наприклад, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Номенклатура солей

Традиційні та систематичні назви солей пов'язані з номенклатурою неорганічних кислот (*табл. 10*). Існують номенклатурні правила назви катіонів та аніонів.

Систематичні назви одноатомних катіонів складаються з групового слова «катіон» у називному відмінку та назви елемента, що його утворив, у родовому відмінку, в кінці назви вказують ступінь окиснення або заряд катіона:

Cu^+ – катіон міді(I),	Fe^{2+} – катіон заліза(II),
Cu^{2+} – катіон міді(II),	Fe^{3+} – катіон заліза(III).

Якщо елемент має лише один ступінь окиснення, то його можна не вказувати:

H^+ — катіон водню,
 Na^+ — катіон натрію,
 Ba^{2+} — катіон барію,
 Al^{3+} — катіон алюмінію.

Систематичні назви багатоатомних одноелементних катіонів будують аналогічно, але вказують кількість атомів елемента за допомогою префіксів, а замість ступеня окиснення елемента — загальний заряд катіона арабською цифрою у круглих дужках:

Hg_2^{2+} — катіон диртуті (2+) або катіон дигідраргіриму (2+),
 I_2^+ — катіон дийоду (1+),
 H_2^+ — катіон диводню (1+),
 O_2^+ — катіон диоксигенію (1+) або катіон діоксигенілу.

Назви багатоелементних катіонів, одержаних додаванням протонів до нейтральних молекул, складаються з назви молекули або з кореня назви елемента і суфікса *-оній* (зрідка *-аній*, *-іній*):

NH_4^+ — катіон амонію,
 PH_4^+ — катіон фосфонію,
 N_2H_5^+ — катіон гідразінію (1+),
 H_3O^+ — катіон оксонію (гідроксонію),
 H_2F^+ — катіон фторонію.

Систематичні назви моноатомних аніонів складаються з кореня назви елемента з суфіксом *-ід* (*-ид*) та групового слова «іон», що записується через дефіс:

H^- — гідрид-іон,
 F^- — фторид-іон,
 I^- — йодид-іон,
 CN^- — ціанід-іон,
 S^{2-} — сульфід-іон.

Систематичні назви одноелементних поліатомних аніонів будують аналогічно, але при цьому вказують число атомів і загальний заряд аніону:

I_3^- — трийодид (1-)-іон,
 S_4^{2-} — тетрасульфід (2-)-іон,
 S_2^{2-} — дисульфід (2-)-іон.

Розповсюдженням одноелементним поліатомним аніонам надані спеціальні назви, які використовують замість їх систематичних назв:

- O_2^{2-} – пероксид-іон,
 O_2^- – надпероксид-іон,
 O_3^- – озонід-іон,
 H^- – гідрид-іон,
 N_3^- – азид-іон.

Систематичні назви багатоелементних аніонів будують за принципом номенклатури комплексних сполук. Назву аніону складають з корня латинської назви кисню із суфіксом *-o*, за яким йде назва кислотоутворюючого елемента з суфіксом *-at*, потім у круглих дужках римськими цифрами вказують ступінь окиснення кислотоутворюючого елемента та через дефіс записують групове слово «іон». Наприклад, NO_3^- – триоксонітрат(V)-іон, SO_4^{2-} – тетраоксо-сульфат(VI)-іон.

Таблиця 10

Традиційні та систематичні назви аніонів кислот

Аніон	Традиційна назва аніона	Систематична назва аніона
BO_3^{3-}	ортоборат-іон	триоксоборат(III)-іон
BO_2^-	метаборат-іон	діоксоборат(III)-іон
CO_3^{2-}	карбонат-іон	триоксокарбонат(IV)-іон
і iO_3^{2-}	силікат-іон	триоксосилікат(IV)-іон
NO_2^-	нітрит-іон	діоксонітрат(III)-іон
NO_3^-	нітрат-іон	триоксонітрат(V)-іон
PO_3^-	метафосфат-іон	триоксофосфат(V)-іон
PO_4^{3-}	ортофосфат-іон	тетраоксофосфат(V)-іон
AsO_3^{3-}	ортоарсенат-іон	тетраоксоарсенат(V)-іон
AsO_3^{3-}	ортоарсеніт-іон	триоксоарсенат(III)-іон
AsO_2^-	метаарсеніт-іон	діоксоарсенат(III)-іон
і O_3^{2-}	сульфіт-іон	триоксосульфат(IV)-іон
і O_4^{2-}	сульфат-іон	тетраоксосульфат(VI)-іон
і O_3^{2-} (і $2O_3^{2-}$)	тіосульфат-іон	сульфідтриоксосульфат(VI)-іон
CrO_4^{2-}	хромат-іон	тетраоксохромат(VI)-іон
$Cr_2O_7^{2-}$	дихромат-іон	гептаоксодихромат(VI)-іон
Cl^-	хлорид-іон	хлорид-іон
ClO^-	гіпохлорит-іон	оксохлорат(I)-іон
ClO_2^-	хлорит-іон	діоксохлорат(III)-іон
ClO_3^-	хлорат-іон	триоксохлорат(V)-іон
ClO_4^-	перхлорат-іон	тетраоксохлорат(VII)-іон
FeO_4^{2-}	ферат-іон	тетраоксоферат(VI)-іон
$PH_2O_2^-$	гіпофосфіт-іон	діоксодигідрофосфат(I)-іон
$PH_2O_3^-$	фосфіт-іон	триоксодигідрофосфат(III)-іон

Традиційні назви середніх солей утворюють з двох слів: назви аніона кислоти у називному відмінку та назви катіона у родовому відмінку:

- CaCl_2 – хлорид кальцію;
- NaNO_3 – нітрат натрію;
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюмінію;
- Na_3PO_4 – ортофосфат або фосфат натрію;
- KClO_3 – хлорат калію.

Якщо метал виявляє різні ступені окиснення та утворює кілька різних солей, то в їх назвах ступінь окиснення металу позначається в дужках римською цифрою. Наприклад, CrSO_4 – сульфат хрому(II), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат хрому(III).

Назви кислих солей утворюють з назв аніонів кислот, металу та префікса *гідро-*, який підкреслює наявність іонів водню у складі солі. Якщо молекула солі містить не один, а кілька іонів водню, то до її назви додають числівники *ди-*, *три-*, *тетра-*, які вказують кількість атомів водню. Наприклад, Na_2HPO_4 – гідрофосфат натрію, NaH_2PO_4 – дигідрофосфат натрію.

Назви основних та оксосолей починають з префіксів *гідроксо-* або *оксо-*, що підкреслює наявність гідроксид-іонів або атомів кисню в їх складі, потім називають аніони кислот, останнім у родовому відмінку дається назва катіона. Якщо молекула основної солі містить декілька OH^- -іонів або атомів кисню, то до її назви додають числові префікси *ди-*, *три-*, *тетра-*, які вказують їх число. Наприклад, $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ – гідроксохлорид алюмінію, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигідроксохлорид алюмінію, BiONO_3 – оксид-нітрат вісмуту(III).

Назви подвійних солей утворюють з назви кислотних залишків та катіонів (кількість молекул води вказують грецьким числівником). Наприклад, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – додекагідрат сульфату алюмінію-калію, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – гексагідрат сульфату заліза(III)-амонію, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – додекагідрат сульфату хрому(III)-калію, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – гексагідрат сульфату заліза(II)-діамонію.

У хімічній літературі використовують систематичні назви солей, які складаються з систематичної назви аніона у називному відмінку та назв катіона у родовому відмінку.

- BaCO_3 – триоксокарбонат(IV) барію,
- KNO_2 – діоксонітрат(III) калію,
- KNO_3 – триоксонітрат(V) калію,
- Na_2SO_3 – триоксосульфат(IV) натрію,
- Na_2SO_4 – тетраоксосульфат(VI) натрію,

$K_2S_2O_7$	– гептаоксодисульфат(VI) калію,
$NaHSO_4$	– тетраоксосульфат(VI) водню-натрію,
$KClO$	– оксохлорат(I) калію,
$KClO_2$	– діоксохлорат(III) калію,
$KClO_3$	– триоксохлорат(V) калію,
$KClO_4$	– тетраоксохлорат(VII) калію,
K_2HPO_4	– тетраоксофосфат(V) водню-калію,
$(CuOH)_2CO_3$	– триоксокарбонат(IV) гідроксоміді(II),
$MgNH_4PO_4$	– тетраоксофосфат(V) амонію-магнію,
Na_2SO_3	– сульфідотриоксосульфат(VI) натрію,
$Hg_2(NO_3)_2$	– триоксонітрат(V) диртуті(I),
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	– гексагідрат тетраоксосульфат(VI) заліза(II)-амонію

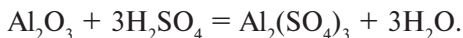
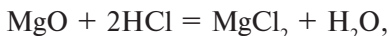
Методи одержання солей

Найважливішими методами одержання солей є:

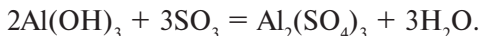
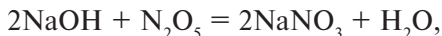
1. Взаємодія основних оксидів з кислотними або амфотерними:



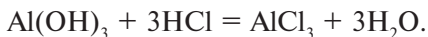
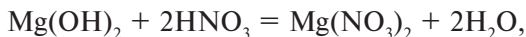
2. Взаємодія основних та амфотерних оксидів з кислотами:



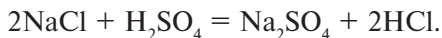
3. Взаємодія кислотних оксидів з основами або амфотерними гідроксидами:



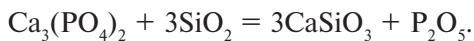
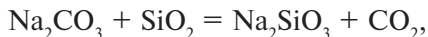
4. Взаємодія основ і амфотерних гідроксидів з кислотами:



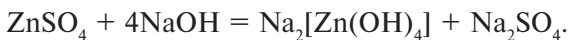
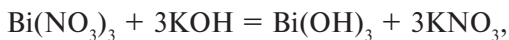
5. Взаємодія солей з кислотами:



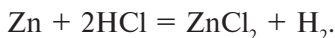
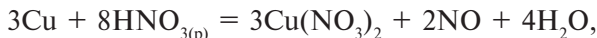
6. Взаємодія між солями і кислотними оксидами з утворенням нової солі та витісненням більш леткого оксиду:



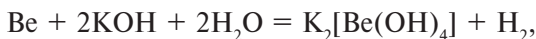
7. Взаємодія солей з основами:



8. Взаємодія металів з кислотами:



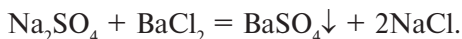
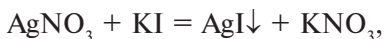
9. Взаємодія амфотерних металів і неметалів з лугами. Алюміній, берилій, цинк, олово, свинець реагують з розчинами лугів з утворенням відповідних комплексних солей та водню:



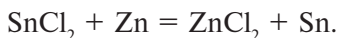
10. Деякі неметали при взаємодії з розчинами лугів утворюють дві солі:



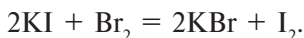
11. Взаємодія між солями з утворенням менш розчинної солі або малодисоційованої сполуки:



12. Реакції витіснення одних металів іншими з їх солей:



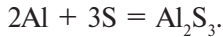
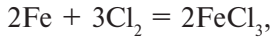
13. Взаємодія солей з неметалами:



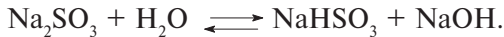
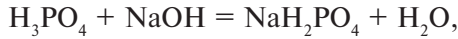
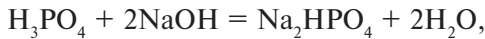
14. Термічний розклад деяких солей з утворенням нових солей:



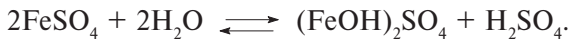
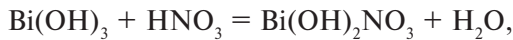
15. Взаємодія двох простих речовин:



Кислі солі одержують реакцією неповної нейтралізації багатоосновної кислоти основою або реакціями гідролізу:

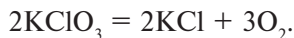


Основні солі одержують при неповній нейтралізації багато-кислотних основ кислотами або реакціями гідролізу:

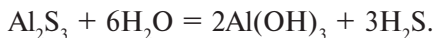
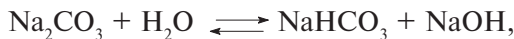
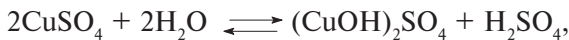


Хімічні властивості солей

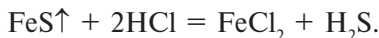
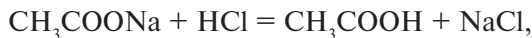
Солі – тверді кристалічні речовини, які мають високі температури плавлення. Вони поділяються на розчинні, малорозчинні та практично нерозчинні. Солі азотної та оцтової кислот добре розчиняються у воді. Солі сірчаної та соляної кислот можуть бути добре розчинними або практично нерозчинними. Солі ряду кислот підлягають термічному розкладу:



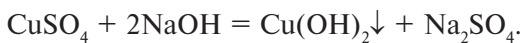
Більшість солей при розчиненні у воді підлягають гідролізу:



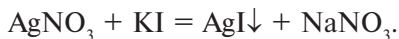
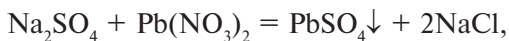
Солі вступають у реакції обміну з кислотами з утворенням нової солі та нової кислоти:



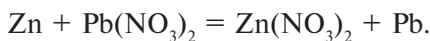
Взаємодія з лугами з утворенням солі і основи:



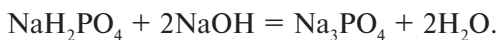
Реакція взаємодії між солями з утворенням осаду важкорозчинної солі:



Реакції заміщення з металами:



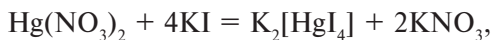
Кислі солі взаємодіють з лугами з утворенням середньої солі і води:



Основні солі взаємодіють з кислотами з утворенням середньої солі і води:



Деякі солі при взаємодії з солями утворюють комплексні солі:



Розділ 6

ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Енергетика хімічних і фазових перетворень

Хімічні реакції супроводжуються певними енергетичними ефектами: виділенням або поглинанням тепла, світла, електрики. Енергетичні зміни в системі пов'язані з перебудовою електронних структур взаємодіючих частинок (атомів, молекул, іонів): повністю розриваються або послаблюються хімічні зв'язки у вихідних речовинах і виникають інші зв'язки у продуктах реакції. Розрив зв'язків відбувається з поглинанням енергії, а утворення зв'язків – з її виділенням. Якщо утворені зв'язки у продуктах реакції більш міцні, ніж зв'язки у вихідних речовинах, то енергія виділяється внаслідок реакції, та навпаки.

Найчастіше внаслідок хімічних реакцій виділяється або поглинається теплова енергія. Розділ хімії, який вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, називають *термохімією*.

Термохімічні дослідження використовують для обчислення теплових балансів технологічних процесів, визначення енергії хімічних зв'язків, установлення зв'язку між будовою речовини та її реакційною здатністю, визначення можливості перебігу та напрямку хімічного процесу тощо.

Хімічні реакції перебігають з виділенням або поглинанням теплоти. *Реакції, які перебігають з виділенням теплоти, називають екзотермічними, з поглинанням теплоти – ендотермічними*. Так, реакції нейтралізації, горіння, розчинення деяких речовин у воді супроводжуються виділенням значної кількості теплоти; реакція окиснення азоту киснем – її поглинанням.

Кількість теплоти, яка виділяється або поглинається системою внаслідок реакції, називають тепловим ефектом хімічної реакції.

Системою в хімії називають речовину або сукупність речовин, які від оточуючого середовища обмежені видимою поверхнею розділу. Систему, яка не обмінюється масою або енергією з навколишнім середовищем і має сталий об'єм, називають *ізолюваною системою*. Прикладами термохімічних систем є розчин сульфату міді у пробірці або склянці, водень у балоні, біологічна система тощо.

Сукупність частин системи, які мають однаковий агрегатний стан, фізичні та хімічні властивості, називають фазою. Систему, яка скла-

дається з однієї фази, називають *гомогенною*, а з декількох фаз — *гетерогенною*.

Стан системи визначають рядом параметрів: масою m , температурою T , об'ємом V , тиском p , концентрацією C .

Для характеристики простих систем достатньо трьох параметрів: температури, об'єму та тиску. *Зміну всіх або окремих параметрів системи протягом часу, називають процесом.*

Стан системи та зміни, що в ній відбуваються, характеризують термодинамічними функціями, серед яких важливе значення мають *внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S , енергія Гіббса G тощо.* Термодинамічні функції називають *функціями стану*, їх значення залежать лише від початкового та кінцевого стану системи, але не залежать від шляху переходу. Для них:

$$\Delta x = x_2 - x_1,$$

де x_1 — значення даного параметру на початку процесу; x_2 — значення параметру в кінці процесу.

Наприклад, певна система за рахунок поглинання теплоти переходить із початкового стану 1 в кінцевий стан 2. Теплота Q , яка поглинається системою, витрачається на зміну внутрішньої енергії ΔU та здійснення роботи A :

$$Q = \Delta U + A \text{ (закон збереження енергії).}$$

Внутрішня енергія системи — це її повна енергія, яка складається з енергії поступального та обертального руху молекул, атомів, енергії руху електронів в атомах, внутрішньоядерної енергії тощо, тобто всіх типів енергії, крім кінетичної та потенціальної енергії системи в цілому. Під величиною A розуміють роботу проти сил зовнішнього тиску (робота розширення). Вона дорівнює добутку тиску p на зміну об'єму системи ΔV :

$$A = p\Delta V, \quad \Delta V = V_2 - V_1$$

Більшість хімічних реакцій перебігають або при сталому об'ємі, тобто в замкнутій посудині (наприклад, в автоклаві), або при постійному тиску у відкритій посудині (наприклад, у колбі). *Процеси, які перебігають при постійному об'ємі, називають ізохорними, а при постійному тиску — ізобарними.*

Тепловий ефект ізохорного процесу позначають Q_V . При ізохорному процесі $A = 0$, бо об'єм системи не змінюється ($\Delta V = 0$). Тоді переходу системи із стану 1 в стан 2 відповідає рівність:

$$Q_V = \Delta U, \text{ де } \Delta U = U_2 - U_1.$$

Отже, під час ізохорного процесу виділення або поглинання теплоти Q_V пов'язано зі зміною внутрішньої енергії:

для екзотермічного процесу $Q_V > 0$; $\Delta U < 0$;

для ендотермічного процесу $Q_V < 0$; $\Delta U > 0$.

Тобто, виділення системою теплоти пов'язано зі зменшенням її внутрішньої енергії, а поглинання – зі збільшенням.

Тепловий ефект ізобарного процесу позначають Q_p :

$$Q_p = \Delta U + A; \quad Q_p = \Delta U + p\Delta V,$$

або $Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$.

Цей вираз можна записати як $Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$. Суму внутрішньої енергії та добутку об'єму на зовнішній тиск називають ентальпією або тепловмістом системи та позначають буквою H . $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$.

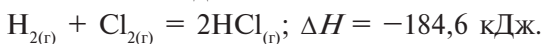
Таким чином, при ізохорному процесі тепловий ефект реакції дорівнює зміні внутрішньої енергії, а при ізобарному – зміні ентальпії системи. Q_p більше Q_v на величину роботи розширення $p\Delta V$.

Для екзотермічного процесу $Q_p > 0$; $\Delta H < 0$, тому що виділення теплоти внаслідок реакції відповідає зменшенню тепловмісту системи. Для ендотермічного процесу навпаки – $Q_p < 0$; $\Delta H > 0$.

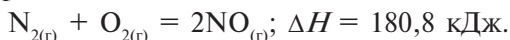
Отже, як внутрішня енергія так і ентальпія є важливими термодинамічними функціями. Математичний зв'язок між ними ($\Delta H = \Delta U + p\Delta V$) відображає зміст основного принципу термодинаміки: *кількість теплоти ΔH , наданої будь-якій системі, використовується на приріст її внутрішньої енергії і на виконання механічної роботи.*

Слід зазначити, що величини ΔH та ΔU сильно відрізняються лише для систем, які містять речовини у газоподібному стані. Для систем, речовини яких за звичайних умов знаходяться у кристалічному або рідкому стані $\Delta H \approx \Delta U$. Ця рівність вірна і у тих випадках, коли реакції, в яких приймають участь гази, перебігають без зміни числа молей речовин.

Оскільки більшість хімічних реакцій відбувається при сталому тиску, то для характеристики теплових ефектів застосовують зміну ентальпії ΔH . Її виражають в кілоджоулях і відносять до того числа молей речовини, яке визначено рівнянням реакції. У термохімії теплові ефекти зазначають у рівняннях хімічних реакцій. Ентальпія залежить від стану речовини, тому в термохімічних рівняннях позначають їх стан: г – газ, р – рідина, тв – тверда речовина, к – кристал. *Рівняння реакцій, в яких біля формул хімічної сполуки указують її агрегатний стан або кристалічну модифікацію, а також числові значення теплових ефектів, називають термохімічними.* Значення ΔH реакцій наводять у правій частині, відокремлюючи від рівняння реакцій комою або крапкою з комою. У термохімічних рівняннях між системами реагентів і кінцевих продуктів ставлять знак рівності, а не стрілки. Наприклад, реакція утворення хлороводню з водню та хлору супроводжується виділенням енергії ($\Delta H = -184,6$ кДж); відповідне термохімічне рівняння має вигляд:



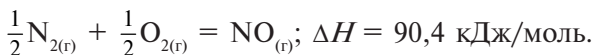
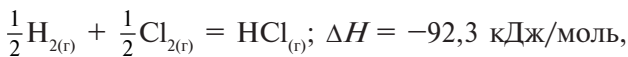
Реакція утворення оксиду азоту(II) із азоту та кисню перебігає при підвищеній температурі (поглинається 180,8 кДж). Відповідне термохімічне рівняння матиме вигляд:



З термохімічними рівняннями можна проводити всі операції, як з алгебраїчними: віднімати і додавати одне до одного, множити або ділити члени рівняння на те саме число, міняти знаки та переводити члени з однієї частини рівняння в іншу.

Щоб забезпечити можливість порівняння теплових ефектів різних реакцій, термохімічні розрахунки слід виконувати відносно одного моля сполуки, при температурі 298 К (25 °С) та тиску 101,325 кПа. *Теплові ефекти, визначені за таких умов, називають стандартними (стандартними ентальпіями) і позначають ΔH_{298}^0* . Верхній індекс — це стандартна величина теплового ефекту реакції, а нижній — стандартна температура. Оскільки стандартні теплові ефекти відносять до утворення одного моля речовини, то у термохімічних рівняннях можуть бути дробові коефіцієнти.

Відповідно до сказаного, термохімічні рівняння реакцій утворення хлороводню та оксиду азоту(II) із відповідних простих речовин мають такий вигляд:



Ці рівняння показують, що перетворення 0,5 моля газоподібного водню та 0,5 моля газоподібного хлору на 1 моль газоподібного хлороводню при тиску 101,325 кПа і температурі 298 К супроводжується виділенням 92,3 кДж теплоти. Перетворення 0,5 моля газоподібного азоту та 0,5 моля газоподібного кисню на 1 моль газоподібного оксиду азоту(II) за таких самих умов супроводжується поглинанням 90,4 кДж теплоти. Знак мінус при екзотермічних реакціях вказує, що запас енергії у продуктах реакції менший, ніж у вихідних речовинах. Знак плюс при ендотермічних реакціях вказує на те, що при поглинанні теплоти із зовнішнього середовища продукти реакції підвищили свою енергію в порівнянні з вихідними речовинами.

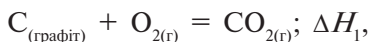
Лавуазьє і Лаплас встановили, що теплота розкладання даної сполуки чисельно дорівнює теплоті утворення, але має протилежний знак. З цього закону випливає, що чим більше теплоти виділяється під час утворення тієї або іншої сполуки, тим більше теплоти слід затратити на її розкладання. Так, у першому прикладі ΔH_{298}^0 утворення одного моля хлориду водню дорівнює $-92,3$ кДж/моль, відповідно

ΔH_{298}^0 розкладання хлориду водню складатиме +92,3 кДж/моль. У другому прикладі ΔH_{298}^0 утворення одного моля оксиду азоту(II) дорівнює +90,4 кДж/моль, а ΔH_{298}^0 розкладання одного моля оксиду азоту(II) дорівнює -90,4 кДж/моль.

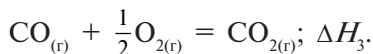
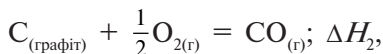
Тепловий ефект хімічних реакцій визначають експериментально або шляхом розрахунків.

В основі термохімічних розрахунків лежить закон, сформульований Г. Гессом (1840). *Тепловий ефект хімічних реакцій, які відбуваються при сталому об'ємі або при сталому тиску, не залежить від числа проміжних стадій і визначається лише початковим та кінцевим станом системи.* Отже, тепловий ефект реакції залежить лише від початкового та кінцевого станів вихідних речовин та продуктів реакції та не залежить від проміжних стадій процесу ($T_{\text{прод}} = T_{\text{вих}}$, $p_{\text{кін}} = p_{\text{вих}}$). Закон Гесса справедливий лише за умов сталого тиску або об'єму.

Утворення CO_2 можна розглядати як безпосередній результат взаємодії простих речовин графіту та кисню за рівнянням:



або як результат процесу, який відбувається через проміжну стадію утворення і згоряння CO за рівняннями:



Згідно з законом Гесса, тепловий ефект утворення CO_2 з простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO_2 через проміжну стадію утворення CO:

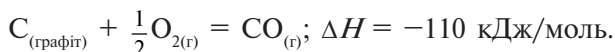
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Закон Гесса дає можливість обчислювати тепловий ефект будь-якої реакції, не проводячи безпосередніх вимірювань. У наведеному прикладі тепловий ефект реакції утворення CO з графіту і кисню виміряти практично неможливо, оскільки під час згоряння графіту утворюється суміш CO і CO_2 . Тому теплоту утворення і згоряння CO обчислюють за відомими значеннями ΔH_1 і ΔH_3 , які визначають експериментально:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3,$$

$$\Delta H_2 = -393,5 - (-283,5) = -110 \text{ кДж/моль.}$$

Отже, термохімічне рівняння утворення оксиду вуглецю(II) має вигляд:



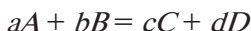
Закон Гесса поширюється не лише на хімічні реакції, але й на всі процеси, які супроводжуються тепловими ефектами: розчинення, кристалізацію тощо.

Із закону Гесса можна зробити два висновки:

1. *Зміна ентальпії реакції (тепловий ефект реакції) дорівнює різниці між сумами стандартних теплот (ентальпій) утворення продуктів реакції і стандартних теплот утворення вихідних речовин.*
2. *Зміна ентальпії реакції дорівнює різниці між сумами стандартних теплот згоряння вихідних речовин і стандартних теплот (ентальпій) згоряння продуктів реакції.*

Перший наслідок має загальне значення, а другий – важливий для органічних сполук.

При алгебраїчному складанні враховують стехіометричні коефіцієнти. Для реакції:

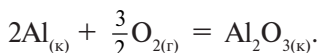
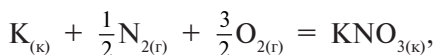


тепловий ефект визначають рівнянням:

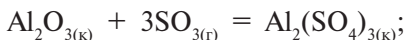
$$\Delta H = (c\Delta H_{\text{утв}}^0 C + d\Delta H_{\text{утв}}^0 D) - (a\Delta H_{\text{утв}}^0 A + b\Delta H_{\text{утв}}^0 B).$$

Теплотою (ентальпією) утворення називають тепловий ефект реакції утворення одного моля речовини із простих речовин, стійких за стандартних умов ($p = 101,325 \text{ кПа}$, $T = 298 \text{ К}$). Їх позначають $\Delta H_{\text{утв. } 298}^0$, де один із нижніх індексів вказує на теплоту утворення, а другий – на значення температури. Часто один або й обидва індекси опускають.

Стандартні ентальпії утворення відомі для великої кількості речовин і наведені в таблиці 11. Стандартні теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов (графіт, білий фосфор, ромбічна сірка, біле олово тощо), приймаються рівними нулю. Ентальпіями утворення KNO_3 та Al_2O_3 будуть теплові ефекти реакцій:



За допомогою таблиці та рівняння обчислюють тепловий ефект будь-якої реакції. Для реакції взаємодії кристалічного Al_2O_3 та газоподібного SO_3 зміну ентальпії (тепловий ефект) обчислюють так:



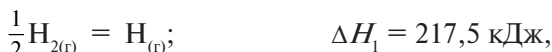
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_{\text{утв}}^0 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(к)} - (\Delta H_{\text{утв}}^0 \text{Al}_2\text{O}_{3(к)} + 3\Delta H_{\text{утв. } 3(г)}^0 \text{SO}_3) = \\ &= -3434 - (-1675,1 - 3 \cdot 395,2) = -573,3 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

За допомогою термохімічних розрахунків визначають енергію хімічного зв'язку, енергію кристалічних решіток, теплоти розчинення та гідратації тощо.

Енергія зв'язку

Значення теплот утворення сублімації, дисоціації та інших енергетичних ефектів використовують для визначення енергії зв'язку між атомами в молекулі, а також міжмолекулярних зв'язків. Так, енергію зв'язку $H - Cl$ (ΔH) в молекулі HCl можна обчислити за відомою теплою утворення HCl ($\Delta H_{\text{утв.}} = -92,3$ кДж/моль) та енергією дисоціації молекул H_2 і Cl_2 . Енергія хімічного зв'язку $H - H$ та $Cl - Cl$ відповідно дорівнює 436 і 243 кДж/моль. Енергія дисоціації молекул водню та хлору на вільні атоми складає -436 та -243 кДж/моль.

Утворення молекули HCl із простих речовин відбувається у дві стадії: дисоціація молекул H_2 і Cl_2 на атоми та утворення молекули HCl з вільних атомів:



У відповідності із законом Гесса алгебраїчна сума теплових ефектів проміжних стадій утворення HCl із простих речовин дорівнює теплоті утворення HCl (рис. 28):

$$\Delta H_{\text{утв.}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3,$$

звідси енергія утворення HCl

$$\Delta H_3 + 217,5 + 121,5 = -92,3 \text{ кДж,}$$

$$\Delta H_3 = -92,3 - 217,5 - 121,5 = -431,3 \text{ кДж,}$$

а енергія хімічного зв'язку $H - Cl$, $E = 431$ кДж/моль. Таким чином, процес утворення HCl з простих речовин є екзотермічним, оскільки енергія, яка виділяється при утворенні двох зв'язків HCl , перебиває затрату енергії для розриву зв'язків $H - H$ та $Cl - Cl$.

Аналогічно можна визначати енергію хімічного зв'язку і для інших двоатомних молекул. Для молекул, які мають в своєму складі більш ніж два атоми, застосовують поняття середньої енергії хімічного зв'язку.

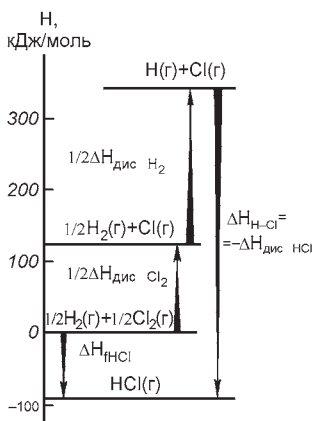
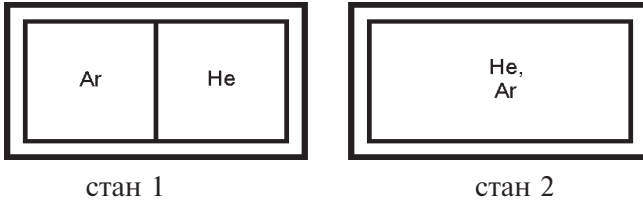


Рис. 28. Ентальпійна діаграма утворення HCl з простих речовин

Ентропія

Перебіг хімічних реакцій супроводжується тепловими ефектами: зміною ентальпії у випадку ізобарних процесів або внутрішньої енергії при ізохорних процесах. Однак величина теплового ефекту не дозволяє передбачити напрямок самоплинного перебігу процесу та його принципове здійснення. *Самоплинними* називають процеси, які відбуваються без зовнішньої дії.

Розглянемо систему з двох не взаємодіючих газів – аргону та гелію, які містяться в одній посудині під однаковим тиском, але розділені перегородкою (стан 1). Якщо видалити перегородку, то починається процес змішування газів (взаємна дифузія). Процес відбувається самоплинно та через деякий час молекули аргону та гелію будуть рівномірно розподілені в усьому об'ємі посудини (стан 2). Зворотний процес, при якому молекули Ar та He повинні самоплинно розділитися на неможливий або можливий при затраті роботи.



Система із стану 2 не може самоплинно перейти у стан 1, отже стан 2 з більшим безладом є більш ймовірним. Змішування газів пояснюється прагненням системи перейти у більш ймовірний безладний стан.

Для оцінки ступеня безладу в системі запропонована функція стану системи, яка має назву *ентропія*. Ентропію позначають літерою S , стандартну ентропію – S^0 , а її зміну $-\Delta S^0$ ($\Delta S = S_2 - S_1$). Збільшення безладу в системі вказує на позитивне значення ентропії ($\Delta S > 0$).

Таким чином, ентропія відображає рух частинок речовини і є мірою неупорядкованості системи.

Самоплинно можуть перебігати процеси у бік більш ймовірного стану, який характеризується збільшенням безладу (зменшенням порядку). Останнє твердження справедливе лише для систем, в яких не відбувається будь-яких енергетичних змін ($\Delta S > 0$). Перехід системи з менш упорядкованого стану в більш упорядкований пов'язаний із зменшенням ентропії ($\Delta S < 0$), тому подібний процес мало ймовірний.

Ентропію визначають за формулою Больцмана:

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

де R – універсальна газова стала, N_A – стала Авогадро, W – ймовірність стану системи, тобто число мікростанів, за допомогою яких здійснюється даний макростан.

Ентропію вимірюють у Дж/К, звичайно її відносять до одного моля речовини, у цьому випадку одиницями вимірювання будуть Дж/(моль·К).

На відміну від ентальпії абсолютні значення ентропії можуть бути визначені експериментально.

Усі процеси, які відбуваються із зменшенням порядку в розташуванні частинок системи, супроводжуються збільшенням ентропії. Це фазові переходи: розчинення кристалів, плавлення, випаровування тощо. Наприклад, розчинення хлориду калію у воді:

$\text{KCl}_{(к)} + \text{вода} \rightarrow \text{K}^+_{\text{водн}} + \text{Cl}^-_{\text{водн}}; \Delta H = 19 \text{ кДж/моль}, \Delta S > 0,$
плавлення льоду:

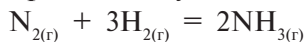
$\text{H}_2\text{O}_{(льод)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(р)}; \Delta H = 6,0 \text{ кДж/моль}, \Delta S > 0,$
випаровування води:

$\text{H}_2\text{O}_{(р)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(г)}; \Delta H = 44 \text{ кДж/моль}, \Delta S > 0,$
термічна дисоціація карбонату амонію:

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_{3(к)} \rightarrow 2\text{NH}_3(г) + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}; \Delta H = 68 \text{ кДж/моль}, \Delta S > 0.$

Наведені приклади фізичних і хімічних перетворень ілюструють поняття ентропії як кількісної міри безладу в системі. Розчинення хлориду калію супроводжується руйнуванням кристалічної решітки – виникає безладний розподіл іонів у розчині. При плавленні льоду регулярна сітка водневих зв'язків у льоді руйнується та замінюється рідкими асоціатами молекул води, зв'язаних водневим зв'язком. Процес випаровування води супроводжується заміною асоціатів окремими молекулами, які рухаються незалежно у газовому середовищі. В усіх цих випадках спостерігається зменшення порядку в системі. Отже зміна ентропії під час розчинення, плавлення, пароутворення позитивна. Зростання ентропії спостерігається також у біологічних системах при засвоєнні їжі.

Про зміну ентропії можна робити висновок на підставі зміни об'єму системи під час реакції. Так, в реакції термічної дисоціації карбонату амонію спостерігається збільшення об'єму (з його 1 моля утворюється 4 моля газоподібних продуктів), отже ентропія зростає ($\Delta S > 0$). У випадку утворення аміаку з водню та азоту:



навпаки, об'єм системи зменшується (з 4 об'ємів вихідних речовин утворюється 2 об'єми аміаку), тому в даному процесі ентропія зменшується ($\Delta S < 0$).

Якщо реакція відбувається між твердими речовинами, то зміна об'єму системи та її ентропія практично не змінюються.

В обчисленнях використовують стандартні ентропії S_{298}^0 , які визначають при 298 К і 101,325 кПа (табл. 11). Значення стандартних ентропій дозволяють встановити ряд закономірностей у зміні ентропії:

1. Ускладнення молекул зумовлює зростання ентропії. Наприклад, S_{298}^0 атомарного О, молекулярного кисню O_2 та молекули озону O_3 відповідно дорівнюють 161; 205 і 239 Дж/(моль · К).
2. Чим більша твердість речовини, тим менша її ентропія. Стандартні ентропії свинцю, вольфраму і алмазу складають відповідно 65; 33 і 2 Дж/(моль · К).
3. Ентропія речовин, які перебувають в аморфному або склоподібному стані, більша, ніж у кристалічних: S_{298}^0 $Al(OH)_{3(к)}$ дорівнює 70,1; для аморфного 83 Дж/(моль · К); S_{298}^0 $Na_2B_4O_{7(к)}$ дорівнює 190, а склоподібного 202 Дж/(моль · К).
4. У межах даної підгрупи елементів періодичної системи ентропія простих речовин зростає. Так, ентропії кристалічних миш'яку, сурми та вісмуту складають 31,15; 45,7 та 56,9 Дж/(моль · К).
5. Ентропія простих речовин і сполук елементів – це періодична властивість.

Зміну ентропії у хімічних процесах обчислюють як різницю між ентропіями кінцевого і початкового станів системи. Розрахунок ΔS аналогічний обчисленню ΔH за законом Гесса. Однак слід мати на увазі, що для простих речовин ентропія на відміну від ΔH_{298}^0 не дорівнює нулю:

$$\Delta S = \Sigma \Delta S_{298\text{прод}}^0 - \Delta S_{298\text{вих}}^0$$

Так, для реакції утворення СО із графіту та CO_2



ентропія дорівнює:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2\Delta S_{298}^0 CO - (\Delta S_{298}^0 C_{(\text{графіт})} + \Delta S_{298}^0 CO_{2(г)}) = \\ &= 2 \cdot 197,5 - (5,7 + 213,7) = 175,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Якщо початковий стан характеризується ентропією S_1 , а кінцевий – S_2 і при переході з початкового до кінцевого стану безлад збільшується, тобто $S_2 > S_1$ і $S_2 - S_1 = \Delta S > 0$, то процес відбувається самоплинно.

У природі для самоплинно перебігаючих процесів рушійними силами є прагнення перейти до стану з найменшою енергією (виді-

лити тепло при такому переході) та прагнення перейти до найбільш ймовірного стану, до стану з більшим безладом і максимумом ентропії. Якщо в процесі не відбувається енергетичних змін ($\Delta H = 0$), то фактором, який визначає напрямок процесу, є ентропія. Якщо в системі порядок не змінюється ($\Delta S = 0$), то напрямок процесу визначається зміною енергії, і процес піде в бік її зменшення ($\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$).

У хімічних процесах одночасно змінюються енергія системи та її ентропія. Зміна ентальпії системи ΔH відображає в основному взаємодію атомів у молекулі, прагнення частинок до сполучення у більш складні частинки, що зменшує ентальпію. Зміна ентропії ΔS характеризує протилежну тенденцію – прагнення до неупорядкованості частинок. Сумарний ефект цих двох протилежних тенденцій в процесах, які відбуваються при сталих T та p , відображає зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу, або енергії Гіббса:

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

Характер зміни енергії Гіббса дозволяє зробити висновок про принципову можливість чи неможливість здійснення процесу. Процес самоплинно перебігає в тому випадку, якщо $\Delta G < 0$. Про неможливість здійснення процесу за даних умов свідчить нерівність $\Delta G > 0$, якщо $\Delta G = 0$, то система перебуває у стані хімічної рівноваги.

Ентальпійний та ентропійний фактори і напрямок процесу

Відповідно до рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, самоплинному перебігу процесу сприяє зменшення ентальпії та збільшення ентропії ($\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$). Чисельне значення та знак ΔG можна знайти, якщо відомі ΔH , ΔS та їх залежність від температури. При температурах близьких до нуля за Кельвіном $T\Delta S$ наближається до нуля, тому на знак і величину ΔG впливає лише зміна ентальпії. У виразі $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ можна знехтувати $T\Delta S$. Тоді $\Delta G \approx \Delta H$.

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

При дуже високих температурах важливе значення має добуток $T\Delta S$. При цьому $|\Delta H|$ значно менша $|T\Delta S|$. За таких умов величину та знак ΔG визначає добуток $T\Delta S$.

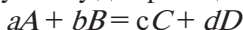
$$\Delta G \approx T\Delta S$$

Тож при високих температурах ентропійний фактор (прагнення до розриву зв'язків) сильніший за ентальпійний (прагнення до утворення зв'язків). Наведені вище рівності показують, що критерієм напрямку самоплинного перебігу реакції при низьких температурах може бути знак теплового ефекту реакції, а при високих – знак зміни ентропії, тобто при низьких температурах самоплинно можуть відбуватися екзотермічні реакції, а при високих – реакції, що супроводжуються збільшенням ентропії.

При середніх температурах на знак і величину ΔG одночасно впливають ентальпійний та ентропійний фактори.

Зміну енергії Гіббса для процесів, в яких кожна з речовин перебуває за стандартних умов, прийнято позначати ΔG_{298}^0 . Стан таких речовин називають *стандартним станом*. Стандартна енергія Гіббса це зміна ΔG при утворенні 1 моля речовини, яка знаходиться у стандартному стані. Енергія Гіббса утворення простої речовини, стійкої за стандартних умов, дорівнює нулю.

Зміна енергії Гіббса, як і зміна ентальпії та ентропії системи, не залежить від шляху процесу. Тому для реакції:



зміна стандартної енергії Гіббса ΔG^0 дорівнює різниці між сумами стандартних енергій Гіббса утворення продуктів реакції і стандартних енергій Гіббса утворення вихідних речовин:

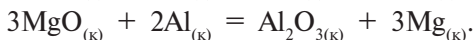
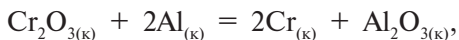
$$\Delta G^0 = (c\Delta G_{\text{утв}}^0 C + d\Delta G_{\text{утв}}^0 D) - (a\Delta G_{\text{утв}}^0 A + b\Delta G_{\text{утв}}^0 B),$$

або

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_{298}^0_{\text{Срод}} - \Delta G_{298}^0_{\text{вих}}.$$

Значення стандартних енергій Гіббса наведені у таблиці 11. Користуючись значеннями, наведеними у таблиці, можна обчислити ΔG_{298}^0 будь-якої реакції.

Розглянемо можливість перебігу двох реакцій за стандартних умов:



Для першої реакції: $\Delta G = [\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 2\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Cr}_{(\text{к})}] - [-\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 2\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Al}_{(\text{к})}] = -1582,0 + 0 - (-1050 + 0) = -1582,0 + 1050 = -532 \text{ кДж}$, $\Delta G < 0$; реакція відбувається за стандартних умов.

Для другої реакції: $\Delta G = [\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Mg}_{(\text{к})}] - [3\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{MgO}_{(\text{к})} + 2\Delta G_{\text{утв}}^0 \text{Al}_{(\text{к})}] = -1582,0 + 0 - (3 \cdot -569,6) = -1582,0 + 1708,8 = 126,8 \text{ кДж}$, $\Delta G > 0$; реакція за стандартних умов не відбувається.

Слід зазначити, що у багатьох випадках значення ΔG реакції використовують лише для приблизної оцінки напрямку реакцій. Зміна деяких параметрів (температури, концентрації тощо) спричиняє зміну висновків про можливість перебігу реакції за будь-яких умов. Критерієм принципової можливості процесу в нестандартних умовах приймають умови $\Delta G \leq 0$, критерієм принципової неможливості — $\Delta G \geq 0$.

Таблиця 11

*Стандартні ентальпії утворення ΔH_{298}^0 , стандартні ентропії S_{298}^0
і стандартні енергії Гіббса утворення ΔG_{298}^0 деяких речовин*

Речовина	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)
Ag _(к)	0	0	42,55
AgCl _(к)	-127,10	-109,80	96,11
AgBr _(к)	-100,7	-92,2	107,1
AgI _(к)	-69,9	-66,4	115,5
Al _(к)	0	0	28,35
Al ³⁺ _(р)	-530,0	-490,5	-301
Al ₂ O _{3(к)}	-1676	-1582	50,92
Al ₂ (i O) ₄ _{3(к)}	-3442,2	-3101,0	239,2
BaO _(к)	-558,1	-528-4	70,3
BaCO _{3(к)}	-1219	-1139	112
Br _{2(р)}	0	0	152,2
C(алмаз, к)	1,828	2,833	2,36
C(графіт, к)	0	0	5,74
CO _(г)	-110,52	-137,14	197,54
CO _{2(г)}	-393,51	-394,38	213,68
CaO _(к)	-635,5	-604,2	39,7
Cr ₂ O _{3(к)}	-1141	-1050	81,1
Cl ⁻ _(р)	-167,2	-	56,54
FeO _(к)	-264,8	-244,3	60,75
Fe ₂ O _{3(к)}	-822,2	-740,3	87,4
Fe ₃ O _{4(к)}	-1117,1	-1041,3	146,2
H _{2(г)}	0	0	130,52
K ₂ CO _{3(к)}	-1146,1	-1059,8	156,32

Речовина	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)
KCl _(к)	-435,9	-408,7	82,56
KClO _{3(к)}	-391,2	-289,9	142,97
MgCO _{3(к)}	-1113	-1029,3	65,7
MgO _(к)	-601,8	-569,6	26,9
MnCO _{3(к)}	-881,7	-811,4	109,5
MnO _(к)	-385,1	-363,3	61,5
MnO _{2(к)}	-521,5	-466,7	53,1
N _{2(г)}	0	0	199,9
NH _{3(г)}	-46,19	-16,71	192,6
NH ₄ Cl _(к)	-314,2	-203,2	95,8
NaOH _(р)	-470	-419,2	48,1
NaCl _(к)	-411,1	-384,0	72,12
Na ₂ CO _{3(к)}	-1131,0	-1047,5	136,4
H ₂ O _(г)	-241,82	-228,61	188,72
H ₂ O _(р)	-285,83	-237,24	70,08
P (червоний, к)	-17,6	-11,9	22,8
i (к, монокл.)	0,38	0,188	32,6
i (к, ромб.)	0	0	31,9
i O _{2(г)}	-296,9	-300,2	248,1
i O _{3(г)}	-396,1	-370,	256,4
H ₂ i O _{4(р)}	-814,2	-690,3	156,9
i iO ₂ (кварц, к)	-908,3	-854,2	42,7

Розділ 7

ХІМІЧНА КІНЕТИКА. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

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

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

Швидкість хімічної реакції

Швидкістю хімічної реакції називають число елементарних актів реакції, які відбуваються за одиницю часу в одиниці об'єму (у випадку гомогенної реакції) або на одиниці поверхні розподілу фаз (у випадку гетерогенної реакції). Кількісно швидкість реакції звичайно характеризують зміною концентрації реагуючої речовини за одиницю часу. При цьому концентрацію (C) 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 (рис. 29).

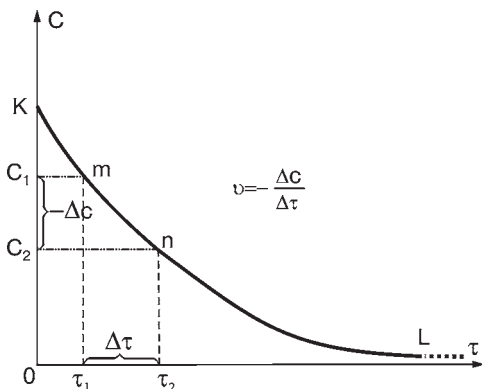


Рис. 29. Зміна концентрації речовини за час її хімічного перетворення

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 $\bar{V}_{\text{сеп}}$ за даний проміжок часу:

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

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 $\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}$ та похідна $\frac{dq}{dt}$ можуть бути як додатними, так і від'ємними. Якщо C_1 — концентрація однієї з вихідних речовин, то $C_2 < C_1$ та $\frac{dq}{dt} < 0$. 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. Іноколи 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

Необхідною умовою можливості взаємодії між двома частинками (атомами, молекулами, іонами), є їх взаємне зіткнення, тобто зближення до такої відстані, на якій електрони та атоми однієї частинки потрапляють у сферу дії електричних полів іншої частинки. Тому швидкість гомогенних реакцій залежить від числа зіткнень частинок за одиницю часу. Число таких зіткнень збільшується пропорційно збільшенню частинок речовини, що містяться в одиниці об'єму, тобто залежить від їх концентрації. На основі експериментальних даних Гульдбергом і Вааге (1864—1867) сформульований основний закон хімічної кінетики — закон діяння мас. *Швидкість хімічної реакції при постійній температурі прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у степені стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції.* Згідно з цим законом швидкість реакції:

$$A + B = AB$$

виражається співвідношенням:

$$V = kC_A C_B$$

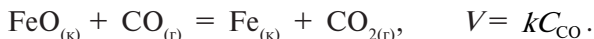
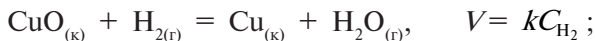
де C_A та C_B — концентрації речовин A та B , моль/л; k — коефіцієнт пропорційності, для кожної реакції при постійній температурі він є сталою величиною, яку називають *константою швидкості реакції*.

Величина k чисельно дорівнює швидкості реакції за умов, коли концентрації реагуючих речовин чи їх добуток дорівнюють одиниці. Константа швидкості залежить від природи реагуючих речовин і температури. Чим більша константа швидкості, тим більша швидкість перебігу реакції. Математичний вираз швидкості реакції відновлення 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 стикування. Концентрація твердої речовини є сталою величиною, яка входить у величину константи швидкості.



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:

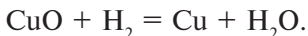


Оскільки одночасне зіткнення навіть трьох молекул малоімовірно, то реакції, в яких приймають участь більше трьох молекул, практично невідомі, а взагалі таку реакцію слід розглядати як ряд послідовних стадій.

Порядок реакції визначають сумою показників степенів концентрацій у математичному виразі закону діяння мас. У зв'язку з цим реакції поділяють на реакції першого, другого та третього порядку. Так, наведені реакції розкладу I_2 та N_2O_4 належать до реакцій першого порядку, взаємодія водню з йодом та оксиду вуглецю(II) з водою — другого, відновлення оксиду азоту(II) воднем — третього. Реакцій більш високого порядку не існує.

Молекулярність та порядок реакцій можуть не співпадати. На-

приклад, реакція відновлення оксиду міді(II) воднем є бімолекулярною реакцією першого порядку:



Вона характеризується кінетичним рівнянням реакції першого порядку:

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

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 швидкості гомогенної реакції збільшується в 2–4 рази.

Правило Вант-Гоффа виражають співвідношенням:

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

де V_{t_1} та V_{t_2} — швидкості реакцій відповідно при початковій t_1 та кінцевій t_2 температурах; γ — температурний коефіцієнт швидкості реакції, що показує, у скільки разів зростає швидкість даної реакції. Якщо $\gamma = 2$, то з підвищенням температури на 50 °C швидкість реакції зростає у $2^5 = 32$ рази, а при $\gamma = 3$ швидкість реакції зростає у $3^5 = 243$ рази.

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

$$\gamma = \frac{k(t^\circ + 10^\circ)}{k t^\circ}.$$

Таке обчислення, проведене для реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, при зміні температури від 283 °C ($k = 0,000113$) до 508 °C ($k = 3,58$), показує зростання швидкості приблизно у 30 000 разів.

Залежність константи швидкості реакції від температури більш точно виражає рівняння Арреніуса (1889):

$$k = Z e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}},$$

де Z — загальне число зіткнень між молекулами в секунду; T — температура; k — константа; R — газова стала (8,314 Дж/(моль·К)); e — основа натуральних логарифмів (2,718); $E_{\text{акт}}$ — енергія акти-

вації, кДж/моль. Оскільки в рівнянні Арреніуса температура входить до показника ступеня, то швидкість хімічної реакції дуже чутлива до зміни температури.

В організмі людини відбувається одночасно велика кількість хімічних реакцій. Підвищення температури прискорює більшість з них. Коли людина хворіє, в її організмі прискорюються реакції, які сприяють переборюванню джерела хвороби. Тобто підвищена температура є захисною функцією організму.

Великий вплив температури на швидкість хімічної реакції знаходить своє пояснення в теорії *активації*.

Енергія активації

Для здійснення хімічної реакції необхідне зіткнення реагуючих частинок, при якому стає можливим перерозподіл електронної густини та виникнення нових зв'язків. Однак далеко не кожне зіткнення призводить до хімічної взаємодії. Результативними є зіткнення між частинками, які мають деякий надлишок енергії. Такі частинки називають *активними*. Надлишкову енергію, яка необхідна для подолання сил відштовхування (енергетичного бар'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 $\sum \Delta H_{\text{вих}}$ у стан $\sum \Delta H_{\text{прод}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр. Енергетичні схеми перебігу реакцій:



наведені на рисунку 30, де по осі ординат відкладена потенціальна енергія системи, а ось абсцис є координатою реакції, яка характеризує зміни у між'ядерних відстанях.

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 ($\sum \Delta H_{\text{вих}} - \sum \Delta H_{\text{прод}}$) складає тепловий ефект реакції. Рівень

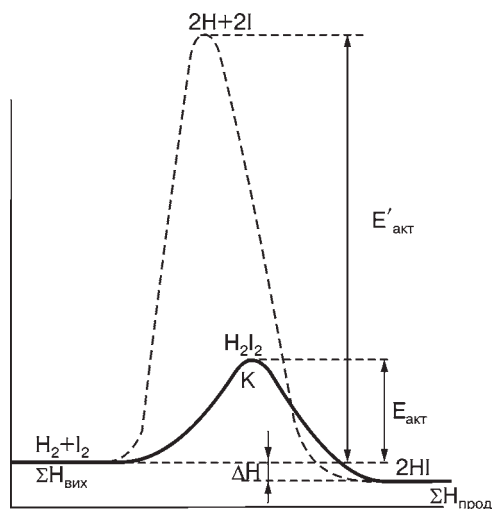


Рис. 30. Енергетична схема перебігу реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при 600—800 К

K 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.



Схема перебігу реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

Таким чином, схема перебігу реакції між воднем та йодом, приведена вище, має вигляд: *вихідні речовини* — *проміжна сполука* — *кінцеві продукти*. Активні молекули H_2 та I_2 при зіткненні об'єднуються в активований комплекс $\text{H}_2 \cdots \text{I}_2$, в якому водночас з розривом зв'язків $\text{H} - \text{H}$ та $\text{I} - \text{I}$ утворюються зв'язки $\text{H} - \text{I}$.

Внаслідок утворення активованого комплексу енергія активації реакції (168 кДж/моль) виявляється значно меншою, ніж енергія, яка необхідна для повного розриву зв'язків $\text{H} - \text{H}$ та $\text{I} - \text{I}$. Тому для здійснення більшості реакцій кожна пара частинок повинна пройти через конфігурацію, проміжну між вихідною та кінцевою. Таку конфігурацію називають *активованим комплексом*, а енергію, яка необхідна для перетворення реагуючих частинок у стан активованого комплексу, — *енергією активації*.

Величина енергії активації залежить від природи реагуючих ре-

човин, тому кожна хімічна реакція характеризується своїм значенням $E_{\text{акт}}$. У відповідності з рівнянням Арреніуса, чим більша $E_{\text{акт}}$, тим важче перебіг реакції і тим значніше вплив температури на її швидкість. Так, реакції між валентнонасиченими молекулами (прості реакції) потребують високої енергії активації (150 — 450 кДж/моль). Це означає, що більша частина зіткнень взаємодіючих частинок не призводить до перебігу хімічної реакції. Швидкість подібних реакцій досить мала, тому реакції між валентнонасиченими молекулами трапляються рідко. Навпаки, незначна енергія активації реакції свідчить про те, що більша частина зіткнень між частинками реагуючих речовин призводить до хімічної взаємодії. Такі реакції перебігають практично миттєво. Прикладом реакцій з малою величиною енергії активації можуть бути реакції між іонами протилежного знаку (0 — 80 кДж/моль) або між вільними радикалами (0 — 40 кДж/моль).

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

Радикальні реакції

Радикальні реакції перебігають через проміжне утворення вільних радикалів та атомів. Вільними радикалами є частинки, які характеризуються наявністю неспарених електронів. Їх можна уявити як уламки молекул. Наприклад, $\text{OH}\cdot$ — уламок від H_2O , $\text{NH}_2\cdot$ — уламок від NH_3 . Вільними радикалами можуть бути вільні атоми ($\text{H}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{Br}\cdot$), а також молекули NO , NO_2 .

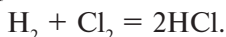
Вільні радикали надзвичайно реакційноздатні. Реакції між радикалами перебігають за ланцюговим механізмом.

Ланцюгові реакції

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

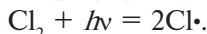
Утворення вільних радикалів відбувається при нагріванні, освітленні, під дією ядерного випромінювання, при електричному розряді.

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

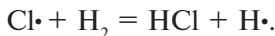


Ланцюгові реакції складаються з трьох стадій: зародження, роз-

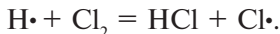
виток і обрив ланцюга. Реакція взаємодії водню з хлором спричиняється дією світла. Спочатку під дією кванту світла $h\nu$ молекула Cl_2 розпадається на атоми хлору (зародження ланцюга):



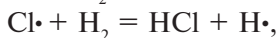
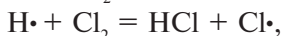
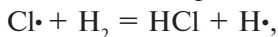
Утворені атоми хлору легко взаємодіють з молекулами водню:



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



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



.....

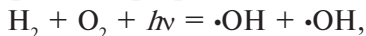
Доведено, що поглинання одного кванта світла призводить до утворення близько 100 000 молекул HCl . Закінчується ланцюг реакцій обривом ланцюга, тобто зіткненням двох вільних радикалів:



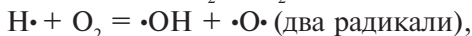
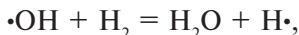
Обрив ланцюга відбувається також у випадку, коли радикали взаємодіють з будь-якими домішками або зштовхуються з стінками посудини. Таким чином, швидкість ланцюгової реакції залежить від форми посудини та наявності домішок.

Утворення хлороводню належить до типу нерозгалужених ланцюгових реакцій.

Другим типом ланцюгових реакцій є розгалужені ланцюгові реакції, внаслідок яких взаємодія вільного радикала з молекулою вихідної речовини призводить до утворення двох або більше вільних радикалів. Один з них продовжує ланцюг, а інші починають нові. До розгалужених ланцюгових реакцій належить реакція окиснення водню киснем з утворенням води. У суміші водню з киснем при нагріванні чи електричному розряді починається реакція:



потім ланцюг розгалужується:



Радикали, які утворюються в двох перших реакціях, забезпечують розвиток нерозгалуженого ланцюга. Атом кисню, який має два неспарених електрони, утворює два додаткових ланцюги радикалами $\cdot\text{OH}$ і $\cdot\text{O}\cdot$ або $\cdot\text{OH}$ і $\cdot\text{H}$, які починають розгалуження. Таке

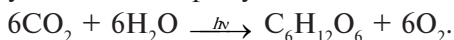
швидке утворення радикалів може призвести до вибуху.

Ланцюгові реакції досить поширені. За ланцюговим механізмом перебігають більшість реакцій окиснення вуглеводнів, процеси полімеризації, реакції одержання альдегідів, спиртів, кислот тощо. Велику роль ланцюгові реакції відіграють у біологічних процесах.

Сучасну теорію ланцюгових реакцій розробили М. М. Семенов та С. Н. Хіншельвуд.

Фотохімічні реакції

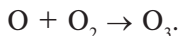
Хімічні реакції, зумовлені поглинанням реагуючими речовинами світлової енергії, називають фотохімічними. Прикладом фотохімічних реакцій є наведена раніше реакція синтезу хлороводню з водню та хлору; бромід срібла на світлі розкладається з виділенням металічного срібла, що широко використовується у фотографії; синтез рослинами складних органічних речовин в процесі їх життєдіяльності (фотосинтез); процес знебарвлення речовин під дією сонячного світла внаслідок руйнування молекул барвників тощо. Одна з найважливіших фотохімічних реакцій — фотосинтез. У зеленому листі рослин під дією сонячної енергії перебігає ряд процесів, вихідним матеріалом для яких є CO_2 , H_2O та мінеральні солі. Кінцевими продуктами синтезу є крохмаль, клітковина, білки, жири та інші складні органічні сполуки. Каталізатором процесу фотосинтезу є найважливіший природний каталізатор — хлорофіл. Процес фотосинтезу глюкози зображують схемою:



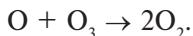
Фотохімічною реакцією є реакція утворення озону з кисню. Під дією короткохвильового ультрафіолетового випромінювання утворюються збуджені молекули кисню O_2^* , які дисоціюють на атоми:



Ці атоми вступають у вторинну реакцію з киснем з утворенням озону:



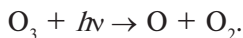
Такі процеси відбуваються у верхніх шарах атмосфери під дією випромінювання сонця. Внаслідок поглинання одного фотона утворюються дві молекули озону. Водночас молекули озону, внаслідок фотохімічної реакції, можуть з'єднуватися з атомами кисню:



Реакції фотохімічного утворення та розкладу озону призводять до фотохімічної рівноваги, завдяки якій в опромінену кисні підтримується невелика концентрація озону. Шар земної атмосфе-

ри, в якому знаходиться більша частина утвореного озону, лежить приблизно в 24 кілометрах від поверхні землі, його називають *озоновим шаром*.

Геофізичне та біологічне значення озонового шару визначають здатністю озону поглинати ультрафіолетове випромінювання ($\lambda = 250 - 260$ нм) та не пропускати його до земної поверхні:



Каталіз

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

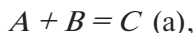
Каталізатори — це речовини, які змінюють швидкість хімічної реакції, але самі внаслідок реакції залишаються незмінними. Каталізатори частіше за все прискорюють реакцію. У цьому випадку каталіз називають *позитивним*. Каталізатори, які уповільнюють хід хімічного процесу, називають *інгібіторами* (каталіз 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, який можна схематично зобразити рівнянням:



перебігає повільно (а). Під впливом каталізатора K він поділяється на дві стадії: $A + K = AK$ перебігає швидко (б), $AK + B = AB + K$ перебігає швидко (в). AK — проміжна сполука. Швидкість реакції стадій (б) і (в) у багато разів більша за швидкість процесу (а), оскільки кожна з цих стадій характеризується меншою енергією активації, ніж для процесу (а). Енергетична діаграма перебігу реакції при відсутності (крива 1) та наявності каталізатора (крива 2) наведена на рисунку 31.

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

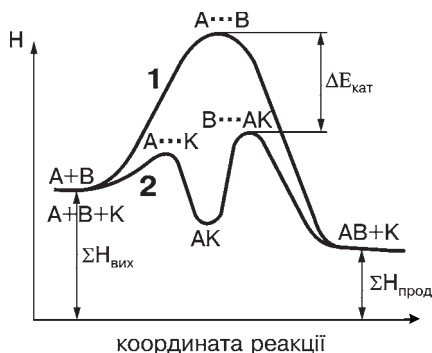


Рис. 31. Енергетична схема перебігу реакції при відсутності та наявності катализатора

Прикладом гомогенного каталізу є гомогенна реакція окиснення SO_2 до SO_3 киснем у присутності катализатора — оксиду азоту(II). Процеси гомогенного каталізу особливо важливі у біохімічних процесах, отже життєдіяльність будь-яких організмів залежить від швидкості переробки продуктів харчування в речовини, які необхідні для розвитку та функціонування організмів. Біологічні катализатори називають *ферментами*. Ферменти є речовинами білкового походження. Деякі з них складаються з одного компонента (пепсин, трипсин). Більшість ферментів мають складну будову. Ферменти — це іоноорганічні сполуки. Активними каталітичними центрами в них є іони d -елементів (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+}) або полярні групи (NH_2^- , HS^- , OH^- тощо).

Основними особливостями ферментів є винятково висока каталітична активність та хімічна специфічність. Наприклад, окиснювально-відновні реакції в організмі людини та тварин за участю ферментів, які містять іони заліза(II), перебігають у десятки тисяч разів швидше, ніж шляхом неорганічного каталізу. В останньому випадку для цього знадобилося б 10 тонн заліза, у той час як загальний його вміст в організмі людини складає 3—4 грами. Кожний фермент прискорює перебіг одного процесу: пепсин (міститься у шлунку) каталізує розщеплення білків на амінокислоти; амілаза (міститься у слині) — перетворення крохмалю на цукор; уреаза — спричиняє каталітичне розщеплення сечовини на CO_2 та NH_3 .

У разі гетерогенного каталізу реакційна суміш і катализатор утворюють дві фази. Як правило, катализатор — тверда речовина, а реагуючі речовини — гази або рідини. Гетерогенні каталітичні реакції відбуваються на поверхні катализатора. При цьому

дуже велике значення має поверхня зіткнення реакційної суміші з катализатором. Тому тверді катализатори звичайно використовують у подрібненому стані, щоб площа зіткнення між ними і реагуючими речовинами була найбільшою. У неорганічному гетерогенному каталізі катализаторами є губчата або подрібнена платина, солі міді, нікелю, ртуті, оксиди ванадію(V), алюмінію, заліза(III).

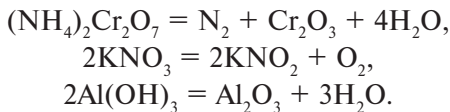
Теорія гетерогенного каталізу заснована на явищі *адсорбції*. Згідно з цією теорією поверхня катализатора неоднорідна. Вона має активні центри, на яких адсорбуються реагуючі речовини. Результатом цього є збільшення їх концентрації на даній ділянці поверхні катализатора, що призводить до збільшення швидкості реакції. Але цим не обмежується дія катализаторів. Силкові поля активних центрів послаблюють зв'язки між атомами адсорбованих молекул. Таким чином, полегшується реакція з іншою реагуючою частиною. Наприклад, молекули водню, які адсорбовані на платині, дисоціюють на окремі атоми, що мають неспарений електрон і визначаються високою хімічною активністю.

Прискорююча дія катализатора в гетерогенному каталізі, як і в гомогенному, пов'язана з тим, що реагуючі речовини утворюють проміжні сполуки, що зумовлює зниження енергії активації.

Гетерогенний каталіз широко застосовується у хімічній промисловості в таких процесах, як синтез аміаку, виробництво сірчаної та азотної кислот, одержання етилену, формальдегіду, синтетичного каучуку в реакціях крекінгу, гідрогенізації.

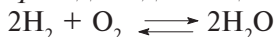
Хімічна рівновага

Хімічні реакції бувають оборотні та необоротні. Необоротні реакції перебігають тільки в одному напрямку та проходять практично до кінця. Прикладом необоротних реакцій є реакції термічного розкладу дихромату амонію, нітрату калію, гідроксиду алюмінію:



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

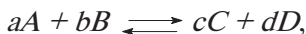
Оборотні реакції одночасно перебігають у двох взаємно протилежних напрямках і не проходять до кінця. Наприклад, реакція:



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. Оборотно́сть 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 діяння 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:

$$k[A]^a[B]^b = k_1[C]^c[D]^d$$

або

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

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

$$K = \frac{k}{k_1}, \text{ тоді}$$

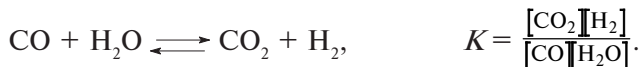
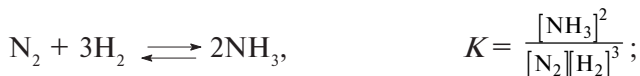
$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b},$$

де $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ — рівноважні концентрації речовин A , B , C , D ; a , b , c , d — показники степені, які чисельно дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

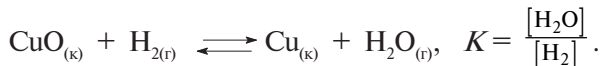
Права частина рівняння складається з рівноважних концентрацій, а ліва — з постійної за даної температури величини.

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 концен-

трації не залежать. Значення константи рівноваги знаходять на основі експериментальних даних або обчислюють. Вирази констант рівноваги деяких гомогенних реакцій наведені нижче:



Для гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги, аналогічно виразу закону діяння мас, входять концентрації лише тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазах:



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

З константою рівноваги пов'язані більшість обчислень: рівноважних, вихідних концентрацій тощо.

Рівноважна система характеризується константою рівноваги та енергією Гіббса ($\Delta G = 0$). Зв'язок між стандартною зміною енергії Гіббса та величиною константи хімічної рівноваги дає термодинаміка:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

Закон діяння мас для оборотних хімічних реакцій формують таким чином: *константа хімічної рівноваги прямо пропорційна добутку концентрацій продуктів реакції та зворотно пропорційна добутку концентрацій вихідних речовин*. Концентрації записують у степені, яка дорівнює їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє

Хімічна рівновага залишається постійною, доки не зміняться умови (концентрація, температура, а для газів — тиск), при яких вона існує. При зміні умов одна з протилежно напрямлених реакцій здатна прискорюватися більше, ніж інша, тому система ви-

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

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

1. **Вплив концентрації на зміщення хімічної рівноваги.** Константа хімічної рівноваги 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



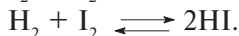
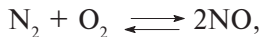
ввести додаткову кількість водню, то внаслідок його взаємодії з азотом утворюється додаткова кількість аміаку. Через деякий час знову встановиться стан хімічної рівноваги, при цьому концентрація аміаку стане вищою, а концентрація азоту нижчою, ніж до додавання водню. До зворотного результату (зростання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

$$V_1 = k[2\text{N}_2][2\text{H}_2]^3 = 16k[\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = 16 V_1,$$
$$V_2 = k_1[2\text{NH}_3]^2 = 4k_1[\text{NH}_3]^2 = 4 V_2.$$

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.

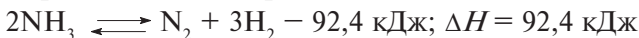
У відповідності з принципом Ле Шательє, *при збільшенні тиску рівновага зміщується в бік реакції, яка відбувається зі зменшенням числа молекул газу*. Зменшення тиску сприяє реакції, яка призводить до збільшення кількості молекул газу. Якщо реакції відбуваються без зміни числа молекул газу, то зовнішній 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.

ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. РОЗЧИНИ

Системи, в яких одна речовина рівномірно роздібнена до частинок мікроскопічних розмірів в іншій, називають *дисперсними*.

Дисперсні системи складаються із дисперсної фази та дисперсійного середовища. Прикладами дисперсних систем є дим, туман тощо. У димі дисперсною фазою є частинки сажі, в тумані — частинки води. Дисперсійним середовищем в обох випадках є повітря.

Залежно від агрегатного стану дисперсної фази дисперсні системи поділяють на грубодисперсні, колоїдні системи та справжні розчини.

Грубодисперсні системи характеризуються розміром частинок більше 100 нм. Їх поділяють на суспензії та емульсії.

Суспензії — дисперсні системи, в яких дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем — рідина, при цьому тверда речовина та рідина нерозчинні одна в одній (порошок крейди у воді). *В емульсіях дисперсною фазою та дисперсійним середовищем є рідина*. Прикладом емульсії є молоко, в якому дрібні кульки масла плавають у рідині. Суспензії та емульсії являють собою гетерогенні системи. Стійкість суспензій та емульсій залежить від розміру частинок: чим дрібніші частинки, тим довше вони існують.

Колоїдні системи характеризуються розміром частинок дисперсної фази від 1 до 100 нм. Колоїдні частинки складаються з великого числа молекул або іонів. Вони є високодисперсними (ультрамікрогетерогенними) системами, які агрегативно нестійкі. Без спеціальної стабілізації колоїдні частинки об'єднуються й осідають. Прикладами колоїдних систем є розчини желатини, клею, деяке кольорове скло, більшість основ існують у вигляді колоїдних систем.

При утворенні справжніх розчинів розчинена речовина розкладається на молекули або іони. Розчинена речовина та розчинник утворюють одну рідку фазу, в якій немає розділу між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем.

Розчинами називають однорідні (гомогенні) системи, які складаються з двох або більше компонентів, відносна кількість яких може змінюватися у широких межах без порушення однорідності.

Компонентами розчину називають розчинник та розчинені в ньому речовини. Розчинник — це середовище, в якому розчинені речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або іонів. Розчинником прийнято вважати компонент, агрегатний стан якого не змінюється при утворенні розчину або вміст якого переважає вміст інших компонентів. Поняття розчинник і розчинена речовина умовне. Наприклад, при змішуванні чистої води та твердої речовини солі одержують рідкий розчин. У даному випадку розчинником є вода. Якщо обидва компоненти до розчинення знаходились в одному агрегатному стані, то розчинником вважається компонент, взятий у більшій кількості, а якщо їх об'єми однакові, то байдуже, який із компонентів називати розчинником, а який розчиненою речовиною.

Розчини класифікують за рядом ознак:

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

— залежно від концентрації іонів водню розчини можуть бути кислотними, нейтральними та лужними;

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

Прикладом газоподібних розчинів є повітря. Воно складається з азоту, кисню, оксиду вуглецю(IV), водяної пари та благородних газів. Молекули цих речовин, незалежно від їх походження, поведуть себе як молекули газу, тобто повітря є гомогенною системою.

До твердих розчинів належить більшість металічних сплавів. Сталь, наприклад, являє собою кристалічний розчин вуглецю в залізі.

Найбільш поширеними і вивченими є рідкі водні розчини. Це пояснюється тим, що більшість хімічних реакцій перебігають у водних розчинах, оскільки лише в них є сприятливі умови для пересування та тісного зближення частинок, яке необхідне для виявлення хімічних сил. Велику роль відіграють розчини у життєдіяльності живих організмів. Процеси засвоєння їжі людиною, твариною та рослиною пов'язані з переходом харчових речовин у розчин. Розчинами є важливі фізіологічні рідини — кров, лімфа тощо. Важливе значення мають розчини у фармацевтичній практиці. Вони є найбільшою групою серед лікарських форм. Як лікарська форма розчини мають ряд переваг: вони порівняно з іншими лікарськими формами швидше всмоктуються організмом людини, відповідно швидше досягається лікувальний ефект; у формі розчину виключається подразнення слизової оболонки; розчини зручні для вживання; технологія їх приготування та дозування відрізняється простотою.

Рідкі розчини можна одержати розчиненням газу в рідині (наприклад, газувана вода є розчином оксиду вуглецю(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. Існують різноманітні способи вираження концентрації розчинів.

Масова частка — це маса розчиненої речовини в 100 г розчину. Наприклад, розчин з масовою часткою хлориду кальцію 5 % містить 5 г хлориду кальцію в 100 г розчину. Оскільки маса розчину дорівнює сумі мас розчинника та розчиненої речовини, то в наведеному прикладі кожен 100 г розчину містять 5 г хлориду кальцію та 95 г води. Масову частку розчину позначають літерою ω — та виражають у частках одиниці або у відсотках. На практиці остання застосовується найчастіше.

Зв'язок між масовою часткою ω , масою розчиненої речовини m_1 та масою розчину m_2 виражають формулою:

$$\omega = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \%$$

Вираз концентрації розчину за допомогою масової частки широко застосовується у фармацевтичній практиці. Масова частка належить до технічних концентрацій. Так, на виробництві сірчану, азотну та соляну кислоти одержують у вигляді концентрованих розчинів з масовими частками 96,63; 65,37 та 37 % відповідно. Ці розчини також характеризуються густиною (ρ , г/мл).

Мольну частку визначають відношенням кількості розчиненої речовини або розчинника до суми кількостей всіх компонентів розчину. Мольну частку позначають N_1 для розчинника; $N_2, N_3, N_4 \dots$ для розчинених речовин. Для розчину, який складається з компонентів А, Б, В:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_B}; N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_B}; N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_B},$$

де n_A, n_B, n_B — кількість кожного компоненту у даному розчині.

Сума мольних часток компонентів розчину дорівнює одиниці:

$$N_A + N_B + N_B = 1.$$

Молярну концентрацію розчину (C_M) визначають кількістю розчиненої речовини, яка міститься в одному літрі розчину. Одиниці виміру — моль/л.

$$C_M = \frac{m}{MV}, \text{ оскільки } \frac{m}{M} = n, \text{ тоді } C_M = \frac{n}{V},$$

де m і M — маса та молярна маса розчиненої речовини, V — об'єм розчину, л, n — кількість розчиненої речовини.

Співвідношення $C_M = \frac{n}{V}$ показує, що молярна концентрація є відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину.

Молярну концентрацію позначають таким чином:

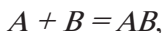
1 M — одномолярний розчин ($C_M = 1$ моль/л),

0,1 M — децимолярний розчин ($C_M = 0,1$ моль/л),

0,01 M — сантимольярний розчин ($C_M = 0,01$ моль/л),

0,001 M — мілімолярний розчин ($C_M = 0,001$ моль/л).

Молярну концентрацію розчину використовують при вивченні швидкості та механізму перебігу хімічних реакцій, при визначенні теплових ефектів реакцій, обчисленні констант дисоціації та гідролізу. Вони зручні тим, що у значній мірі спрощують обчислення. Так, при однаковій молярній концентрації рівні об'єми розчинів містять однакові кількості розчинених речовин. Відповідно, для реакції:



де 1 моль речовини A реагує з 1 молем речовини B , необхідно взяти рівні об'єми розчинів цих речовин з однаковою молярною концентрацією. Якщо взаємодіє 1 моль речовини A з 2 молями речовини B , то об'єм розчину B необхідно взяти вдвічі більший, ніж об'єм розчину A , тощо.

Моляльна концентрація (C_m або m) показує, яка кількість розчиненої речовини припадає на 1 кг розчинника в даному розчині. Одиниці виміру — моль/кг. Так, 1 m розчину NaOH означає, що у кілограмі води даного розчину знаходиться 1 моль гідроксиду натрію, тобто 40 г.

Молярна концентрація еквівалента (еквівалентна або нормальна концентрація) C_H показує кількість моль-еквівалентів розчиненої речовини, яка міститься в 1 л розчину:

$$C_H = \frac{m}{E_m V}, \text{ оскільки } \frac{m}{E_m} = n, \text{ тоді } C_H = \frac{n}{V},$$

де E_m — еквівалентна маса розчиненої речовини.

Із співвідношення $C_H = \frac{n}{V}$ випливає, що молярна концентрація еквівалента визначається відношенням числа моль-еквівалентів розчиненої речовини до об'єму розчину. Наприклад, 1н розчин сірчаної кислоти містить 1 моль-еквівалент H_2SO_4 або 49 г в 1 л розчину; 0,01н — 0,01 моль-еквівалент або 0,49 г H_2SO_4 в 1 л розчину. *Особливістю розчинів з молярною концентрацією еквівалентів є те, що розчини з однаковою концентрацією реагують між собою у рівних об'ємах, оскільки містять рівні кількості моль-еквівалентів.* Якщо розчини мають різні концентрації, то відповідно до закону еквівалентів їх об'єми обчислюють із співвідношення:

$$C_{H_1} V_1 = C_{H_2} V_2 \text{ або } \frac{C_{H_1}}{C_{H_2}} = \frac{V_2}{V_1},$$

де V_1 і V_2 — об'єми розчинів реагуючих речовин, C_{H_1} і C_{H_2} — молярні концентрації еквівалентів цих розчинів.

Таким чином, *об'єми розчинів реагуючих речовин обернено пропорційні до їх молярних концентрацій еквівалентів.* Ці властивості розчинів використовують не лише для обчислення об'ємів, але й навпаки, за об'ємами розчинів, які витрачені на реакцію, визначають їх концентрації.

Титр розчину (Т) показує, скільки грамів або міліграмів розчиненої речовини міститься в одному мілілітрі розчину. Одиниці виміру — г/мл або мг/мл.

$$T = \frac{m}{V}.$$

Так, якщо в 1 л розчину міститься 40 г гідроксиду натрію, то титр цього розчину дорівнює:

$$T = \frac{40}{1000} = 0,0400 \text{ г/мл}.$$

Між титром та молярною концентрацією еквівалента існує залежність:

$$T = \frac{C_H E_m}{1000}.$$

Розчинність

Здатність речовин розчинятися в тому чи іншому розчиннику за даних умов називають розчинністю. Якщо достатню кількість кристалічної речовини, яка розчиняється, внести у певну кількість

розчинника, то в такій системі водночас відбуваються два взаємно протилежних процеси: від поверхні кристалів речовини, що розчиняється, відриваються окремі молекули або іони. Завдяки дифузії останні рівномірно розподіляються в усьому об'ємі розчинника. Одночасно з розчиненням відбувається зворотний процес — *кристалізація*. Частинки розчиненої речовини, які перейшли в розчин, притягуються поверхнею речовини, яка ще не розчинилася, і кристалізуються. Швидкості розчинення та кристалізації залежать від концентрації розчину. Очевидно, у перший момент швидкість розчинення перевищує швидкість кристалізації. Але в міру збільшення концентрації розчиненої речовини в розчині зростає швидкість кристалізації та настає момент, коли швидкості розчинення та кристалізації стають однаковими:

$$V_{\text{розчинення}} = V_{\text{кристалізації}}$$

У системі встановлюється динамічна рівновага, при якій за одиницю часу розчиняється стільки молекул, скільки їх виділяється з розчину.

Розчин, який знаходиться в рівноважному стані з речовиною, що розчиняється, називають насиченим розчином.

Концентрацію розчиненої речовини у насиченому розчині при даній температурі називають розчинністю. Розчинність чисельно виражають такими ж способами, як і молярну концентрацію (моль/л, г/л). Часто розчинність виражають у грамах безводної речовини, яка насичує 100 г розчинника при заданій температурі. Виражену таким чином розчинність називають *коефіцієнтом розчинності*. Наприклад, при 20 °С в 100 г води розчиняється 35,9 г хлориду натрію, 31,6 г нітрату калію, 0,16 г гідроксиду кальцію. Відповідно, коефіцієнти розчинності цих сполук дорівнюють 35,9; 36,1 та 0,16. Наведені значення коефіцієнтів розчинності показують, що за даних умов найменш розчинною речовиною є гідроксид кальцію, а найбільш розчинною — хлорид натрію.

Таким чином, концентрація насиченого розчину є кількісною характеристикою здатності речовин розчинятися у даному розчиннику при заданій температурі.

Якщо в 100 г води розчиняється більше 10 г речовини, то таку речовину називають *добре розчинною*; якщо розчиняється менш 1 г речовини — *малорозчинною*; якщо розчиняється менш 0,01 г речовини — *практично нерозчинною*.

Розчинність речовин залежить від природи розчинника і речовини, яка розчиняється, а також від умов розчинення (температури, тиску, концентрації, наявності інших розчинених речовин). До цього часу не існує наукової теорії, яка дозволяла б вивести загальні закони розчинення. Звичайно користуються практично встановленим правилом «*подібне розчиняється в подібному*». Це оз-

начає, що речовини, для яких характерні іонний та полярний типи зв'язку, краще розчиняються у полярних розчинниках (вода, спирти, рідкий аміак, оцтова кислота тощо). Навпаки, речовини з неполярним або малополярним типом зв'язку добре розчиняються в неполярних розчинниках (ацетон, сірковуглець, бензол тощо).

При розчиненні твердих речовин значна кількість енергії витрачається на руйнування кристалічної решітки, тому розчинність більшості твердих речовин зростає з підвищенням температури. Однак існують тверді речовини, розчинність яких практично не змінюється або навіть зменшується з підвищенням температури. Прикладом перших є хлорид натрію, а других — сульфат та гідроксид кальцію.

Розчинність твердих речовин залежно від температури прийнято зображати графічно у вигляді кривих розчинності (рис. 32). Ці криві будують за експериментальними даними; відкладають на осі абсцис температуру, а на осі ординат — розчинність, г/100 г H_2O . За кривими розчинності можна зробити висновок про розчинність речовин. Так, хід кривих розчинності нітратів срібла, калію та свинцю показує, що з підвищенням температури розчинність цих речовин суттєво зростає. Майже горизонтальний хід кривої розчинності хлориду натрію свідчить про незначну зміну його розчинності з підвищенням температури.

Розчинність більшості твердих речовин зменшується із зниженням температури, тому при охолодженні гарячих насичених розчинів надлишок розчиненої речовини виділяється у вигляді кристалів.

Виділення речовини при охолодженні насиченого розчину називають *кристалізацією* (*перекристалізацією*). Кристалізацію з розчинів або перекристалізацію широко застосовують для очистки речовин, які розчиняються у воді або інших розчинниках.

При обережному та повільному охолодженні насиченого розчину кристалізація може не відбутися. У цьому випадку одержують *розчин, який містить значно більшу масу розчиненої речовини, ніж її може розчинитися до утворення насиченого при даній температурі розчину. Такий розчин на-*

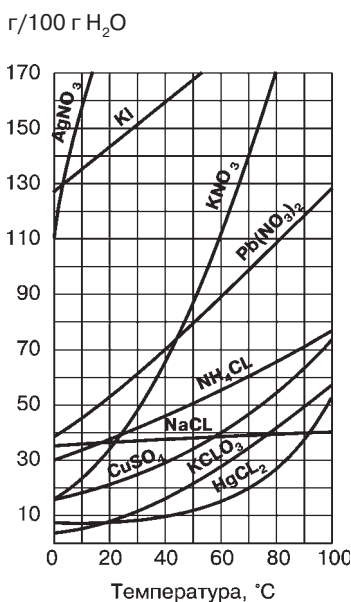


Рис. 32. Криві розчинності твердих речовин

живають пересиченим. Пересичені розчини — термодинамічно нестійкі системи. При струшуванні розчину, попаданні в нього пилу або при додаванні кристалу розчиненої речовини відбувається миттєва кристалізація. Пересичені розчини легко утворюють хлорид, сульфат і карбонат натрію, тетраборат натрію (бура) тощо.

Розчинність рідин у рідинах може бути повною чи обмеженою. Більш поширена обмежена розчинність. При повній взаємній розчинності рідини змішуються у будь-яких співвідношеннях (спирт-вода). Рідини з обмеженою взаємною розчинністю завжди утворюють два шари. Прикладом системи з обмеженою розчинністю є система анілін-вода. При змішуванні цих рідин завжди існує два шари: верхній шар складається в основному з води і містить анілін у невеликих кількостях (приблизно 13 %), нижній шар, навпаки, складається в основному з аніліну і містить близько 5 % води. Підвищення температури призводить до збільшення взаємного розчинення рідин.

Температуру, при якій обмежена взаємна розчинність рідин переходить в необмежену, називають *критичною температурою розчинення*. Для системи анілін-вода вона дорівнює 168 °С.

Правило, що подібне розчиняє подібне, часто використовують для взаємного розчинення рідин. У полярних розчинниках добре розчиняються рідини з полярним типом зв'язку (спирти добре розчиняються у воді, спиртах тощо), а в неполярних — з неполярним (вуглеводи — в вуглеводнях, йод — в бензолі).

Тиск, як правило, не впливає на взаємне розчинення рідин, оскільки розчинність рідин не супроводжується значною зміною об'єму.

Розчинність газів у рідинах досить різноманітна. На неї в значній мірі впливають температура та тиск. Розчинність газів у воді являє собою екзотермічний процес ($\Delta H < 0$), тому з підвищенням температури розчинність газів зменшується (табл. 12). Так, кип'ятінням води можна видалити з неї гази, які були розчинені.

Таблиця 12

Розчинність деяких газів у воді при тиску 101,3 кПа в залежності від температури (°С)

Газ	Розчинність, л (н. у.) / 1 л Н ₂ O			
	0	20	60	100
H ₂	0,02148	0,01819	0,01600	0,01600
O ₂	0,04884	0,03103	0,01946	0,01720
CO ₂	1,713	0,878	0,359	—
NH ₃	1176	702	—	—

Розчинення газів в органічних розчинниках часто супроводжується поглинанням теплоти ($\Delta H > 0$), у подібних випадках розчинність газів зростає з підвищенням температури.

Залежність розчинності газів від тиску виражають законом Генрі (1803): *маса газу, який розчиняється при сталій температурі в даному об'ємі рідини, прямо пропорційна парціальному тиску газу.* Закон Генрі виражають рівнянням:

$$C = kp,$$

де C — масова концентрація газу в насиченому розчині; p — парціальний тиск газу; k — коефіцієнт пропорційності, який називається константою (коефіцієнтом) Генрі.

За законом Генрі, об'єм газу, який розчиняється при сталій температурі у даному об'ємі рідини, залежить від його парціального тиску. Цей висновок впливає з закону Бойля — Маріотта (1662) про залежність об'єму газу від тиску. Розчинність газів у рідинах виражається об'ємом газу в мілілітрах, який розчиняється в 100 мл розчинника при $0\text{ }^\circ\text{C}$ (273K) і тиску 101,325 кПа.

Закон Генрі стосується лише дуже розведених розчинів при порівняно невисокому тиску і відсутності хімічної взаємодії молекул газів, що розчиняються, з розчинником або один з одним.

Механізм утворення розчинів

Самоплинний розподіл речовини, яку розчиняють, між молекулами розчинника називають *розчиненням*. Однак розчинення не можна розглядати як механічний процес, оскільки властивості розчиненої речовини та розчинника змінюються при утворенні розчину. Про це свідчить ряд факторів: об'єм розчину ніколи не дорівнює сумі об'ємів розчинника та розчиненої речовини. Розчинення звичайно супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, а інколи й зміною забарвлення розчину. В окремих випадках ці ефекти малі, але у ряді випадків вони стають дуже помітними. Наприклад, розчинення нітратів супроводжується сильним охолодженням розчину, а розчинення гідроксидів натрію, калію та сірчаної кислоти — сильним нагріванням. При змішуванні 500 мл води з 500 мл етилового спирту об'єм утвореного розчину стає рівним не 1 л, а 940 мл, тобто при розчиненні спирту у воді відбувається стиск системи (об'єм зменшується на 6 %). Це явище має назву *контракції* та обумовлено утворенням водневих зв'язків між гідроксогрупами молекул спирту та молекулами води, а також руйнуванням льодоподібних структур води. Розчинення білих кристалів CuSO_4 супроводжується утворенням блакитного розчину, а синіх кристалів CoCl_2 — рожевого. Усі ці явища обумовлені як фізичними, так і хімічними змінами в загальній системі розчину.

Вивчення розчинів сприяло появі двох теорій їх утворення: фізичної та хімічної (друга половина XIX ст.). Представники фізичної теорії розчинів, основоположником якої був Вант-Гофф, розглядали розчинення як фізичний процес. Розчинник являє собою деяке індиферентне середовище, в якому молекули розчиненої речовини рівномірно розподіляються в усьому об'ємі розчину за рахунок сил дифузії. При цьому виключається міжмолекулярна взаємодія як між частинками розчиненої речовини, так і між молекулами розчинника. Кількісне описання властивостей розведених розчинів було головною задачею фізиків. Фізики започаткували кількісну теорію, яка дала можливість визначати деякі властивості розведених розчинів за їх відомою концентрацією (закони Рауля, Вант-Гоффа, Генрі, закон розведення Оствальда, теорія електролітичної дисоціації С. Арреніуса).

Прихильники хімічної теорії розчинів прагнули вивчити природу явищ, що виникають внаслідок розчинення. Вони вважали, що між молекулами компонентів розчину має місце хімічна взаємодія, яка призводить до утворення суміші більш або менш стійких сполук частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника. Таке уявлення про розчини вперше було сформульовано Д. І. Менделєєвим на основі численних експериментальних досліджень. Для розвитку хімічної теорії розчинів важливе значення мали роботи І. О. Каблукова, М. С. Курнакова, В. О. Кістяковського. Фізична та хімічна теорії склали основу сучасної теорії розчинів.

Процес розчинення — складний фізико-хімічний процес. Залежно від природи компонентів та умов утворення розчину (концентрації, температури, тиску) можуть переважати або фізичні, або хімічні явища.

До фізичних явищ належать як простий розподіл молекул розчиненої речовини серед молекул розчинника, так і взаємодія за рахунок сил електричної природи: іон-дипольна, диполь-дипольна, взаємодія між іонами протилежного знаку. Фізичні сили діють на великих відстанях та упереджують хімічні, які діють на відстанях порядку діаметра молекул. Їх виявлення пов'язано з перебудовою електронних оболонок атомів, молекул, іонів.

Сукупність усіх процесів, які виникають внаслідок появи в розчиннику розчиненої речовини, називають *сольватацією*, для водних розчинів — *гідратацією* (І. О. Каблуков, 1891).

Сполуки змінного складу, які утворюються внаслідок взаємодії молекул розчинника з частинками розчиненої речовини, називають *сольватами*. Якщо розчинник — вода, то сольвати називають *гідратами*. Існування гідратів змінного складу в розчинах сірчаної кислоти встановив Д. І. Менделєєв ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тощо). Із розчину спирту він виділив гідрат складу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Аналогічні сполуки (сольвати) можуть утворюватися в неводних розчинах, наприклад, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{HF}$ у рідкому HF ; $\text{SO}_2 \cdot \text{BCl}_3$ у рідкому SO_2 тощо.

Розчинність — це взаємодія між частинками різної природи. Продуктами такої взаємодії можуть бути іони, молекули, або ті і другі одночасно. Не можна зрозуміти складних явищ у розчині і надати йому вірну характеристику, не враховуючи впливу всіх факторів на механізм утворення розчину.

При розчиненні іонних сполук процес сольватації починається з орієнтації диполей води відносно іонів у кристалічній решітці. Наприклад, при розчиненні хлориду калію між молекулами води діють водневий зв'язок та сили ван-дер-ваальса (орієнтаційні сили). Між іонами калію та хлору, які розташовані на поверхні кристалу хлориду калію, та молекулами води виникає іон-дипольна взаємодія. Молекули води поведуться таким чином, що до іона K^+ повертаються негативним, а до іона Cl^- — позитивним полюсом диполя. Виникає іон-дипольна взаємодія, внаслідок чого іони калію та хлору відриваються від кристала, гідратуються та дифундують до розчинника. Тож кристал хлориду калію розпадається на гідратовані іони, які утворюють з водою гомогенну систему — іонний розчин (*рис. 33*).

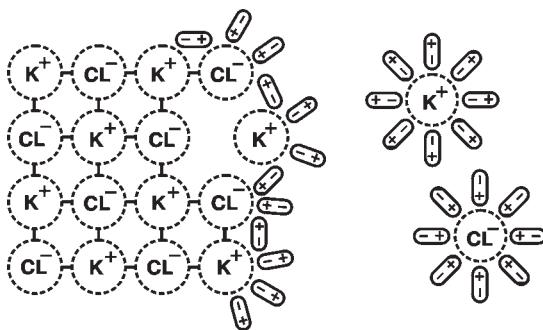
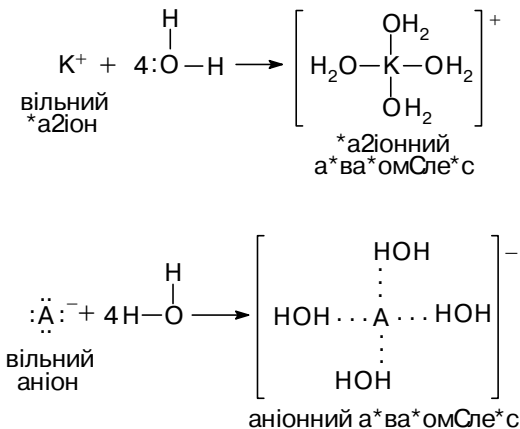


Рис. 33. Схема електролітичної дисоціації хлориду калію у водному розчині

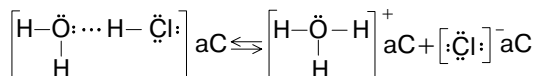
При цьому молекули води утримуються біля утворених іонів як за рахунок електростатичних сил, так і за рахунок донорно-акцепторної взаємодії. В останньому випадку позитивно заряджені іони (катиони) розчиненої речовини є акцепторами, а молекули води (розчинника) — донорами електронних пар. В результаті у водних розчинах відбувається утворення гідратованих аквакомплексів. У катіонних аквакомплексах іони зв'язані з молекулами води

за рахунок донорно-акцепторної взаємодії, а в аніонних аквакомплексах — за рахунок водневого зв'язку:



Аквакомплекси в свою чергу оточені молекулами води за рахунок водневих зв'язків.

При розчиненні речовин з ковалентним полярним типом зв'язку гідрати (сольвати) утворюються внаслідок диполь-дипольної взаємодії. Наприклад, при розчиненні HCl спочатку утворюється водневий зв'язок між молекулами води і молекулами HCl, який потім перетворюється на донорно-акцепторний за схемою:



У результаті диполь-дипольної взаємодії молекули води поляризують молекули HCl, викликаючи роз'єднання полюсів молекули. Відбувається дисоціація полярної молекули на іони (рис. 34).

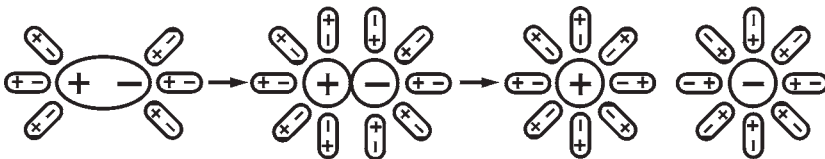


Рис. 34. Схема електролітичної дисоціації HCl під дією розчинника

Як і у випадку розчинення іонного кристала, іони H^+ та Cl^- гідратуються та переходять у розчин.

Одним із наслідків гідратації (сольватації) є здатність речовин при виділенні з розчину зв'язувати деяку кількість води: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Речо-

вини, кристали яких містять молекули води, називають *кристалогідратами*, а воду — *кристалізаційною*. Кристалогідрати у багатьох випадках нестійкі сполуки, при нагріванні вони втрачають воду. Кристалізаційна вода, наприклад, з $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ видаляється вже при кімнатній температурі, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ втрачає воду при 32°C , для зневоднення $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ потрібне досить сильне нагрівання.

Енергетичні ефекти при розчиненні. При розчиненні руйнуються зв'язки між молекулами, атомами та іонами в речовині, яка розчиняється, і у розчиннику, що пов'язано з витратою енергії (E). Процес сольватації — процес взаємодії молекул розчинника з частинками розчиненої речовини супроводжується виділенням енергії ($\Delta H_{\text{сольв}}$). Сумарний енергетичний ефект процесу розчинення являє собою алгебраїчну суму теплоти, яка поглинається та виділяється:

$$\Delta H_{\text{розч}} = -E + \Delta H_{\text{сольв}}$$

Якщо енергія розриву зв'язків у речовині, що розчиняється, E більша за енергію, яка виділяється внаслідок сольватації $\Delta H_{\text{сольв}}$, то спостерігається охолодження розчину ($\Delta H_{\text{розч}} > 0$). Якщо $\Delta H_{\text{сольв}} > E$, то розчин нагрівається ($\Delta H_{\text{розч}} < 0$). *Кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при розчиненні одного моля речовини за даних умов, називають теплотою розчинення.*

Сольвати не можна розглядати як хімічні сполуки, оскільки їх склад змінюється залежно від концентрації розчину та температури. Так, число молекул розчинника, які зв'язані з частинками розчиненої речовини, з підвищенням температури зменшується, а із зменшенням концентрації — зростає. До процесу розчинення не можна застосовувати стехіометричні закони. Однорідність розчинів споріднює їх з хімічними сполуками, а змінний склад — наближає їх до механічних сумішей.

Розділ 9

ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Найважливішими властивостями розчинів є тиск пари над розчином, температура кипіння та кристалізації, осмотичний тиск. Кількісне описання цих властивостей було зроблено для дуже розведених (ідеальних) розчинів ученими, які створили фізичну теорію розчинів. Ідеальним вважається розчин, в якому енергія взаємодії між молекулами розчиненої речовини та молекулами розчинника однакова. У середовищі ідеального розчину молекули розчиненої речовини розподіляються подібно до ідеального газу. Ідеальний розчин утворюється без теплового ефекту ($\Delta H = 0$), без зміни об'єму ($\Delta V = 0$) компонентів, які змішуються. Рушійною силою утворення ідеального розчину є зростання ентропії ($\Delta S > 0$). *Властивості ідеальних розчинів не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються лише концентрацією.* Близькі до ідеальних дуже розведені розчини.

Зниження тиску пари над розчином

Тиск насиченої пари, яка знаходиться у рівновазі з рідиною, для кожної температури величина стала. З підвищенням температури тиск пари зростає.

Якщо до рівноважної системи рідина \rightleftharpoons пара додати нелетку речовину, то внаслідок утворення розчину концентрація вільних молекул розчинника зменшиться. Система вийде із стану рівноваги. Згідно з принципом Ле Шательє у системі виникає процес, який прагне збільшити концентрацію розчинника — *конденсація* (перетворення пари на рідину). Нова рівновага встановиться при більш низькому тиску насиченої пари. Таким чином, тиск пари над розчином завжди нижчий за тиск насиченої пари над чистим розчинником при сталій температурі. Це зниження буде тим значніше, чим більша концентрація розчину.

Залежність між зниженням тиску пари над розведеним розчином неелектроліту та концентрацією розчиненої речовини встановлена Раулем (1887), її називають першим законом Рауля.

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином пропорційне мольній частці розчиненої речовини. Відносним зниженням тиску пари називають відношення:

$$\frac{p^0 - p}{p^0},$$

де p^0 — тиск насиченої пари чистого розчинника; p — тиск насиченої пари над розчином при тій самій температурі. Різницю $p^0 - p = \Delta p$ називають зниженням тиску насиченої пари. Математичним виразом першого закону Рауля є рівняння:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = N_B \text{ або } \frac{\Delta p}{p^0} = N_B.$$

Оскільки $N_B = \frac{n_B}{n_B + n_A}$, то $\frac{\Delta p}{p^0} = \frac{n_B}{n_B + n_A}$. Це рівняння виконується лише для дуже розведених розчинів, коли мольна частка розчиненої речовини являє собою малу величину ($N_B = 0,01$). При дуже малій величині N_B (≈ 0) мольна частка розчинника $N_A = 1$, тоді $p_1 = p_1^0 N_A$, тобто *тиск насиченої пари над розчином дорівнює добутку його тиску над чистим розчинником на мольну частку розчинника.*

Підвищення температури кипіння та зниження температури кристалізації розчину

Будь-яка чиста речовина плавиться, кипить та кристалізується при певній температурі. Так, вода за нормальних умов (101,325 кПа) кипить при 100 °С та замерзає при 0 °С. Температура кипіння та кристалізації розчину знаходиться у прямій залежності від величини тиску пари. Рідина починає кипіти, коли тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску.

Зниження тиску пари розчинника внаслідок розчинення в ньому нелеткої речовини потребує підвищення температури кипіння розчину для відновлення порушеної рівноваги рідина \longleftrightarrow пара. Це буде досягнуто при деякій температурі t' . Для водного розчину $t' > 100^\circ$. Цим пояснюється той факт, що температура кипіння розчину нелеткої речовини вища за температуру кипіння чистого розчинника.

З іншого боку будь-яка рідина замерзає при тій температурі, при якій вона має такий тиск пари, як і тверді кристали цієї рідини. Зниженням тиску пари розчинника над розчином пояснюється більш низька температура замерзання розчину порівняно з чистим розчинником.

Різниця між температурами кипіння розчину $t'_{\text{кип}}$ та чистого розчинника $t_{\text{кип}}$ називають *підвищенням температури кипіння*.

$$\Delta t_{\text{кип}} = t'_{\text{кип}} - t_{\text{кип}}.$$

Різниця між температурами кристалізації розчину $t'_{\text{крис2}}$ та чистого розчинника $t_{\text{крис2}}$ називають *зниженням температури кристалізації*.

$$\Delta t_{\text{крист}} = t'_{\text{крист}} - t_{\text{крист}}$$

Рауль дослідним шляхом встановив, що для розведених розчинів неелектролітів підвищення температури кипіння та зниження температури кристалізації пропорційні моляльній концентрації розчину (другий закон Рауля). Математичний вираз цього закону має вигляд:

$$\Delta t_{\text{кип}} = EC_m,$$

$$\Delta t_{\text{крист}} = KC_m,$$

де E і K — відповідно ебуліоскопічна та кріоскопічна константи розчинника: C_m — моляльна концентрація розчину, що дорівнює:

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}.$$

Значення моляльної концентрації підставляють в рівняння другого закону Рауля і одержують:

$$\Delta t_{\text{кип}} = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{M \cdot m_1},$$

$$\Delta t_{\text{крист}} = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{M \cdot m_1},$$

де m та M — маса та молекулярна маса розчиненої речовини; m_1 — маса розчинника в грамах. Якщо моляльна концентрація розчину дорівнює одиниці, то $\Delta t_{\text{кип}} = E$, а $\Delta t_{\text{крист}} = K$. Отже ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі показують підвищення температури кипіння, або зниження температури замерзання одномоляльного розчину порівняно з температурами кипіння та замерзання чистого розчинника. Ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі залежать від природи розчинника та не залежать від природи розчиненої речовини. Значення ебуліоскопічних та кріоскопічних сталих для деяких речовин наведені в таблиці 13.

Таблиця 13

Значення ебуліоскопічних та кріоскопічних констант деяких речовин

Розчинник		$t_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$	K	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	E
назва	формула				
Вода	H_2O	0	1,86	100	0,52
Бензол	C_6H_6	5,5	5,1	80,2	2,57
Оцтова кислота	CH_3COOH	16,55	3,9	118,5	3,1
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	41	7,3	182,1	3,6
Анілін	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-5,96	5,87	114,8	2,6
Етанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	—	—	78,4	1,16

На вимірюванні температур кипіння та замерзання розчинів засновані ебуліоскопічний та криоскопічний методи визначення молекулярних мас нелетких речовин. Обидва методи широко застосовують в хімії, оскільки використовуючи різні розчинники, визначають молекулярні маси різних речовин.

Осмотичний тиск

Процес розчинення пов'язаний з дифузією — самоплинним розподілом частинок розчиненої речовини у середовищі розчинника. Причиною дифузії є безладний тепловий рух частинок. У розчинах молекули розчиненої речовини від області з більшою концентрацією поступово переходять в область чистого розчинника або в область з меншою концентрацією того самого розчину. Одночасно молекули розчинника будуть проникати (дифундувати) в об'єм розчину з більшою концентрацією. Результатом такої двобічної дифузії буде вирівнювання концентрації розчиненої речовини в усьому об'ємі розчину.

Картина суттєво зміниться, якщо стикаються два розчини (наприклад, цукру в воді) різної концентрації, відділені один від одного напівпроникною перегородкою (мембраною), яка здатна пропускати молекули розчинника, але перешкоджає проходженню молекул розчиненої речовини.

Нехай розчин 1 має меншу концентрацію, ніж розчин 2 ($C_1 < C_2$). Оскільки концентрація розчинника вища у менш концентрованому розчині, то його молекули з розчину 1 крізь напівпроникну мембрану будуть переходити у розчин 2. Дійсно, розчинник може проникати крізь мембрану в двох напрямках, але швидкість його проходження з розчину 1 в розчин 2 буде більшою, ніж у зворотному напрямку. Внаслідок такого переходу рівень розчину 1 буде знижуватися, а розчину 2 — підвищуватися (рис. 35 пунктирні лінії).

Такий процес однієї дифузії через напівпроникну мембрану називають *осмосом*.

Перехід розчинника з розчину 1 у розчин 2 приведе до одночасного зростання концентрації C_1 та зменшення концентрації C_2 , тобто концентрації будуть вирівнюватися. Рівновага встановлюється при $C_1 = C_2$ та осмос припиняється тоді, коли через мембрану в обох напрямках за одиницю часу про-

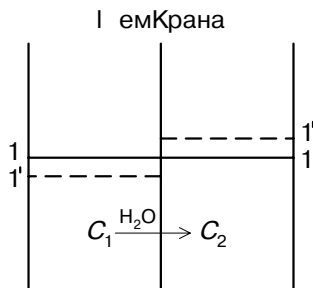


Рис. 35. Зміна концентрації речовини внаслідок осмосу

ходить однакова кількість розчинника. Тиск, який відповідає такій рівновазі, служить кількісною характеристикою явища осмосу. Його називають осмотичним тиском. *Осмотичним тиском називають тиск, який необхідно надати до розчину, щоб осмос припинився.* Осмотичний тиск вимірюють за допомогою приладу, який називають *осмометром* (рис. 36).

Очевидно, коли концентрація розчину дорівнює нулю, то і осмотичний тиск дорівнює нулю. В міру збільшення концентрації розчину зростає різниця у швидкості переходу води через мембрану в різних напрямках і, відповідно, зростає осмотичний тиск.

На основі експериментальних даних Я. Вант-Гофф (1887) довів можливість використання газових законів до розведених розчинів неелектролітів. Схожість у поведінці розведених розчинів неелектролітів і ідеальних газів проявляється у вигляді закону: *осмотичний тиск розведеного розчину дорівнює тому газовому тиску, який мала б розчинена речовина, якби вона при тій же температурі знаходилася в газоподібному стані і займала об'єм, рівний об'єму розчину.*

Для кількісної характеристики осмотичного тиску він використав рівняння газового стану $pV = nRT$. Якщо газовий тиск p замінити на осмотичний тиск π , то

$$\pi V = nRT,$$

де π — осмотичний тиск, кПа; V — об'єм розчину, л; n — кількість розчиненого неелектроліта, моль; R — універсальна газова стала; T — абсолютна температура, К.

Якщо перенести V у праву частину рівняння, то

$$\pi = \frac{n}{V} RT,$$

де $\frac{n}{V}$ — молярна концентрація розчину, моль/л. Оскільки $\frac{n}{V} = C$, то залежність осмотичного тиску від концентрації і температури виражається співвідношенням:

$$\pi = CRT.$$

Це рівняння дозволяє визначати молекулярну масу розчиненої речовини за величиною осмотичного тиску:

$$C = \frac{m}{MV},$$

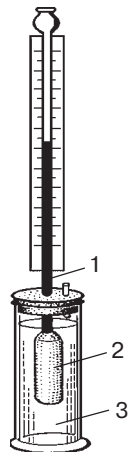


Рис. 36. Схема приладу для визначення осмотичного тиску:

- 1 — посудина з водою;
- 2 — посудина з напівпроникними стінками;
- 3 — трубка

тоді

$$\pi = \frac{m}{MV} RT.$$

Величина осмотичного тиску залежить від концентрації розчину і його температури, але не залежить від природи розчиненої речовини та природи розчинника.

Закон Вант-Гоффа використовують для будь-яких розведених розчинів неелектролітів. У концентрованих розчинах і у розчинах електролітів спостерігається відхилення від закону Вант-Гоффа.

Явище осмосу відіграє важливу роль у життєдіяльності рослин і тварин. Оболонки клітин — це мембрани, через які легко проходять молекули води, але вони майже непроникні для речовин, які розчинені у внутрішньоклітинній рідині. Проникаючи у клітини, вода створює в них надлишковий тиск, який підтримує клітини в напруженому стані (явище тургора). При випарюванні води об'єм внутрішньоклітинної рідини зменшується, оболонки клітин зморщуються (явище плазмолізу). Стіяка величина осмотичного тиску в живих організмах лежить в основі процесу всмоктування, виділення вологи, заспокоєння спраги. У клітинах організмів тварин і людини спеціальні біологічні механізми підтримують сталий осмотичний тиск (близько 0,8 Мпа). Необхідність сталості осмотичного тиску в клітинах організму людини зумовлює те, що розчини деяких ліків для внутрішньовенного введення приготують не на дистильованій воді, а на розчині хлориду натрію з масовою часткою 0,9 % (фізіологічний розчин), який має такий самий осмотичний тиск, як і плазма крові.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називають *ізотонічними*. Розчини, у рівних об'ємах яких міститься однакова кількість розчиненої речовини, називають *еквімолярними*. Згідно з законом Вант-Гоффа, усі еквімолярні розчини неелектролітів при даній температурі — *ізотонічні*. Більш концентровані розчини по відношенню до менш концентрованих називають *гіпертонічними*, а більш розбавлені — *гіпотонічними*.

Закон Вант-Гоффа дозволяє визначати молекулярні маси деяких речовин (нелетких неелектролітів).

Приклад. Осмотичний тиск розчину, в 100 мл якого міститься 5 г гемоглобіну при 27 °С, дорівнює 1,82 кПа. Визначте відносну молекулярну масу гемоглобіну.

Знаходять молярну концентрацію даного розчину за законом Вант-Гоффа:

$$C_M = \frac{\pi}{RT} = \frac{1,82}{8,31 \cdot 300} = 0,00073 \text{ моль.}$$

Вміст гемоглобіну в 1000 мл розчину дорівнює $5 \cdot 1000 / 100 = 50$ г. Знаходять молекулярну масу гемоглобіну:

$$50 \text{ г} - 0,00073 \text{ моль}$$

$$x \text{ г} - 1 \text{ моль}$$

$$M = 68500.$$

Розділ 10

ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

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

При вивченні властивостей розчинів електролітів було встановлено, що вони 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 моляльної 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.

Теорія електролітичної дисоціації

До 80-х років минулого століття більшість вчених вважали, що іони з'являються у розчинах електролітів внаслідок проходження крізь них електричного струму. Можливість появи та незалежного існування іонів у розчинах пояснює теорія електролітичної дисоціації, сформульована шведським вченим С. Арреніусом. Вивчаючи електропровідність розчинів електролітів, Арреніус прийшов до висновку, що при відсутності електричного струму в розчинах існує рівновага між іонами та недисоційованими молекулами. Позитивно та негативно заряджені іони з'являються у розчині внаслідок дисоціації (розпаду) молекул. При розведенні розчинів число молекул, які розпадаються на іони, збільшується. У дуже розведених розчинах електролітів знаходяться лише іони, які виникають внаслідок дисоціації молекул. Під дією електричного струму позитивно заряджені іони рухаються до катода, їх називають *катіонами*, а негативно заряджені іони — до анода, їх називають *аніонами*.

Дисоціація є оборотним процесом, оскільки одночасно відбувається процес розпаду молекул або кристалів на іони та зворотний процес сполучення іонів у молекули — асоціація або моляризація іонів. Тому в рівняннях дисоціації слабких електролітів записують знак оборотності. У загальному випадку рівняння дисоціації слабого електроліту має вигляд:



У випадку гідрату аміаку:

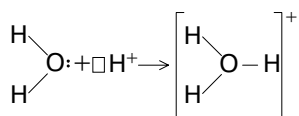


Однак Арреніус був прихильником «фізичної теорії розчинів», яка не враховувала взаємодію молекул та іонів розчиненої речовини між собою та з молекулами розчинника. Згідно з цією теорією, внаслідок теплового руху молекул відбувається їх зіткнення, що у деяких випадках спричиняє розпад молекул на складові частини, які потім зустрічаються і з'єднуються. Така «фізична» картина електролітичної дисоціації не відображає процеси, які відбуваються у розчинах електролітів.

Д. І. Менделєєв не визнавав гіпотезу Арреніуса і його пояснення причин розпаду молекул або кристалів речовини на іони, оскільки справедливо вважав, що зіткнення молекул або коливання іонів кристалічної решітки речовини, що розчиняється, не здатне спричинити появу іонів у розчині.

Об'єднавши «фізичну» теорію електролітичної дисоціації Арреніуса та хімічну теорію розчинів Д. І. Менделєєва, російський фізико-хімік І. О. Каблуков у 1891 році пояснив механізм дисоціації електролітів, згідно з яким молекули розчинника взаємодіють з молекулами та іонами речовини, яка розчиняється, утворюючи нестійкі сполуки, які називають *сольватами*. У випадку, коли розчинником є вода, процес її взаємодії з молекулами та іонами розчиненої речовини називають *гідратацією*. Внаслідок гідратації утворюються *гідратовані іони* та комплексні сполуки іонів розчиненої речовини з молекулами води, які називають *аква-комплексами*.

Іон водню у розчині завжди сполучається з молекулою води, утворюючи іон гідроксонію H_3O^+ . Механізм утворення ковалентного зв'язку у іоні H_3O^+ — донорно-акцепторний:



$$\Delta H = -711 \text{ кДж/моль}$$

У літературі описано утворення не лише іона гідроксонію, а також іонів H_9O_4^+ та H_7O_3^+ , які можна зобразити відповідно як $\text{H}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) і $\text{H}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Однак існування цих частинок у розчині не доведено. У рівняннях реакції електролітичної дисоціації для спрощення пишуть здебільшого формули іонів без гідратної оболонки.

Процес дисоціації речовини, який є результатом дії молекул розчинника, і сольватації (гідратації) її іонів відбувається одночасно. Процес розпаду на іони сполуки з іонним типом зв'язку, наприклад кристалу NaCl , можна 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 (*рис. 37*).

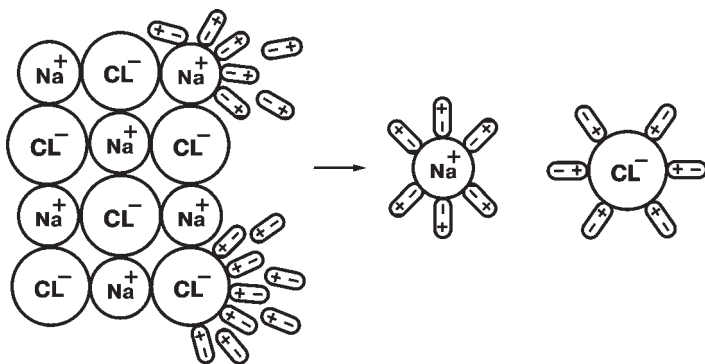


Рис. 37. Схема електролітичної дисоціації хлориду натрію у водному розчині

У випадку іонних сполук процес дисоціації записують рівнянням:



Гідратація іонів є екзотермічним процесом. Теплоту, яка виділяється при гідратації одного моля іонів за нормальних умов, називають *теплотою гідратації* та виражають 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.

Іони, оточені гідратною оболонкою, взаємодіють у розчинах. Однак така взаємодія залежить від природи та властивостей розчинника, у тому числі від його діелектричної проникності, яку позначають ϵ .

Діелектрична проникність розчинника показує у скільки разів сила взаємодії між двома зарядами у даному середовищі менша, ніж у вакуумі. Вона залежить від полярності молекул розчинника. Наприклад, при 25 °C $\epsilon_{H_2O} = 80$, $\epsilon_{HCOOH} = 58$, $\epsilon_{CH_3COCH_3} = 21$, $\epsilon_{C_6H_6} = 2,3$.

Розчинники з великим значенням діелектричної проникності сприяють дисоціації, але не викликають її. Молекули електролітів у малополярних і неполярних розчинниках не дисоціюють на іони.

Дисоціація молекул з полярним ковалентним зв'язком відбувається складніше. Наприклад, при розчиненні полярної молекули 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 поводять себе як самостійні частинки (рис. 38).

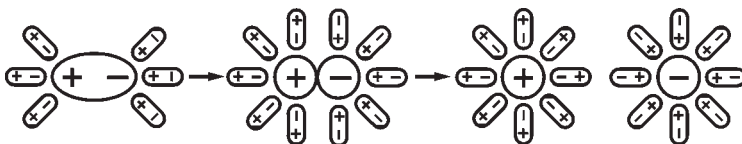
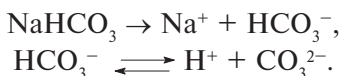


Рис. 38. Схема електролітичної дисоціації полярної молекули електроліту внаслідок дії розчинника

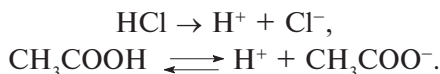
Отже, електролітична дисоціація — це розпад молекул або кристалів електроліту на іони внаслідок дії полярних молекул розчинника.

Дисоціація молекул може бути повною або частковою. Це залежить від природи хімічного зв'язку у молекулі. Сполуки, які містять одночасно іонний та полярний ковалентний зв'язок, спочатку дисоціюють за іонним, потім за полярним ковалентним зв'язком. Наприклад, гідрокарбонат натрію спочатку відщеплює катіон натрію, потім катіон водню і практично не дисоціює за малополярним ковалентним зв'язком кисню з вуглецем:

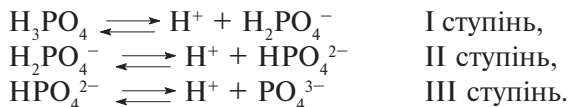


Дисоціація кислот, основ, солей

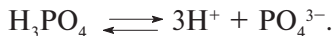
Згідно з теорією електролітичної дисоціації, кислотами називають сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів водню:



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 водню та аніонів відповідної кислоти. Основність кислоти визначають числом іонів водню, 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 водню. 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:



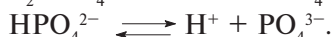
Амфотерні гідроксиди дисоціюють у водному розчині одночасно за типом кислот та основ. Вони відщеплюють катіони водню і гідроксид-іони:



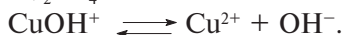
Солями називають сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку.



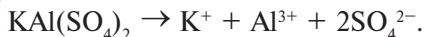
Кислі солі дисоціюють ступінчасто: спочатку відщеплюють катіони металу, а потім — іони водню:



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:



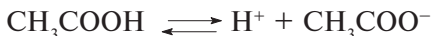
Ступінь та константа дисоціації

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 °С дорівнює $4,3 \cdot 10^{-2}$ або 4,3 %. Це означає, що із 1000 розчинених молекул оцтової кислоти 43 молекули розпадаються на іони за схемою:



та утворюють відповідну кількість іонів водню і ацетат-іонів, а 957 молекул кислоти знаходяться у розчині у недисоційованому стані.

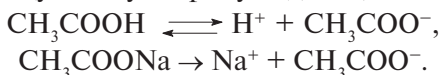
Із збільшенням концентрації розчину ступінь дисоціації електроліту зменшується. Так, у 0,1 М розчині оцтової кислоти він дорівнює 1,3 %, тобто стає майже втричі меншим, ніж у 0,01 М розчині.

Природа розчиненої речовини суттєво впливає на значення ступеня дисоціації. Так, ступінь дисоціації 0,1 М розчину хлорнуватистої кислоти HClO при 18 °С набагато 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 °С ступінь дисоціації збільшується, при подальшому підвищенні температури — зменшується. Тобто при підвищенні температури у розчинах слабких електролітів значення ступеня дисоціації проходить через максимум. Величина ступеня дисоціації електроліту, крім хімічної природи розчиненої речовини, концентрації розчину та його температури, залежить від природи розчинника. Так, розчин хлорводню 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 водню. Навпаки, якщо до розчину оцтової кислоти додати розчин гідроксиду натрію, рівновага дисоціації зміститься праворуч, оскільки гідроксид-іони утворюють з катіонами водню кислоти слабкий електроліт — воду:



Ступінь електролітичної дисоціації визначають експериментально за значенням електропровідності розчинів електролітів різних концентрацій або за величиною ізотонічного коефіцієнта:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

де i — ізотонічний коефіцієнт, α — ступінь дисоціації електроліту, n — число іонів, на яке дисоціює молекула електроліту.

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 притяжіння 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 (*рис. 39*).

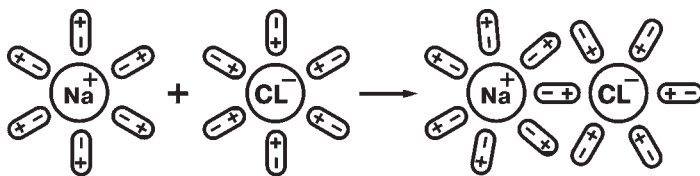


Рис. 39. Схема утворення іонної пари

У розчинах слабких електролітів ступінь дисоціації менший за 30 %. 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 , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HMnO_4 і усі розчинні солі.

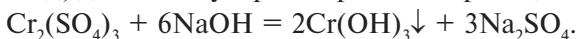
До слабких електролітів належать малорозчинні основи, амфотерні гідроксиди, слабкі мінеральні кислоти — H_2S , HCN , H_2CO_3 , H_3BO_3 , H_2SiO_3 і малорозчинні солі. До слабких електролітів належать майже усі органічні кислоти, вода, гідрат аміаку.

До електролітів середньої сили належить малочисельна група сполук. Це деякі органічні кислоти, такі як мурашина HCOOH та щавлева $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, мінеральні кислоти — H_2SO_3 , H_3PO_4 , HNO_2 , основи — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та солі — CdCl_2 , ZnCl_2 .

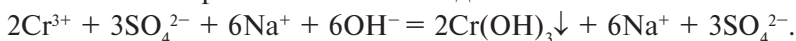
Іонні рівняння реакцій

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.

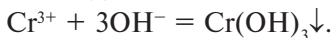
Наприклад, для молекулярного рівняння реакції:



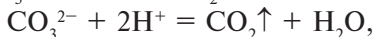
Повне іонне рівняння має вигляд:



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:

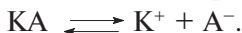


Рівновага у розчинах слабких електролітів

Слабкі електроліти у розчинах лише частково дисоціюють на іони. Тобто, лише незначна кількість молекул розчиненої речовини розпадається на іони. Процес дисоціації є оборотним, оскільки

ки через деякий час у розчині встановлюється рівновага між молекулами речовини та іонами, на які вони розпадаються. Число дисоційованих за одиницю часу молекул розчиненої речовини дорівнює числу молекул, утворених із іонів внаслідок взаємодії.

Такий рівноважний процес підлягає закону діяння мас, тому записують вираз для константи рівноваги, яку для процесу дисоціації кислот та основ називають *константою дисоціації* (константою іонізації). Перевага віддається терміну «константа дисоціації», оскільки іонізація молекул слабого електроліту відображає лише процес зміщення електронної хмари полярного ковалентного зв'язку, внаслідок дії молекул розчинника, тобто процес іонізації зв'язку, який зумовлює наступну дисоціацію (розпад) молекул на іони. Для рівняння дисоціації слабого електроліту КА:



Вираз для константи дисоціації має вигляд:

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]},$$

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. Константна дисоціація не залежить від концентрації електроліту. Вона змінюється залежно від температури, природи розчинника та розчиненої речовини. Константа дисоціації має розмірність концентрації — моль/л. Для рівняння електролітичної дисоціації оцтової кислоти:



вираз для константи дисоціації має вигляд:

$$K_d = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

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 водню і ацетат-іонів дорівнює:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = \alpha C_M$$

а концентрація недисоційованих молекул

$$[CH_3COOH] = C_M - \alpha C_M = (1 - \alpha)C_M$$

Якщо підставити значення рівноважної концентрації відповідних іонів та молекул у вираз для константи дисоціації, одержують:

$$K_d = \frac{\alpha C_M \alpha C_M}{1 - \alpha C_M} = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha}$$

Оскільки у розчинах слабких електролітів середніх концентрацій ступінь дисоціації досить малий, то $1 - \alpha \approx 1$. Тоді

$$K_d = \alpha^2 C_M$$

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.

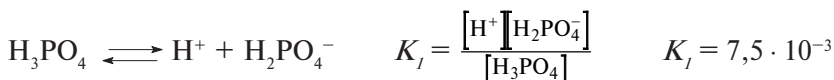
Користуючись математичним виразом закону розведення Оствальда, обчислюють кислотність середовища слабкого електроліту:

$$[\text{H}^+] = \alpha C_M \text{ або } [\text{H}^+] = C_M \sqrt{\frac{K_d}{C_M}} = \sqrt{K_d q_M}$$

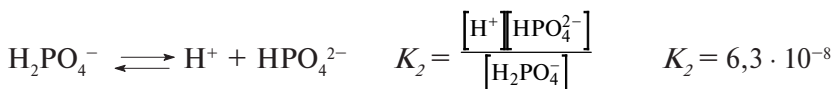
Аналогічно

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_d q_M}$$

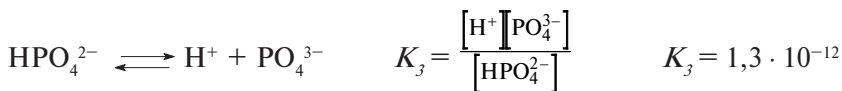
Оскільки багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, для кожного ступеня їх дисоціації можна записати вираз константи дисоціації та обчислити її значення. Так, ортофосфорна кислота має три ступені дисоціації і відповідно три константи дисоціації:



I ступінь,



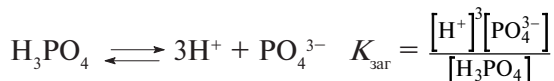
II ступінь,



III ступінь.

У розчинах багатоосновних кислот та багатокислотних основ найбільша концентрація іонів зумовлена першим ступенем дисоціації. Тому за першим ступенем дисоціації у розчинах багатоосновних кислот утворюється найбільша концентрація іонів водню. Відповідно $K_1 > K_2 > K_3$, тобто перша константа дисоціації більша за другу, а друга більша за третю.

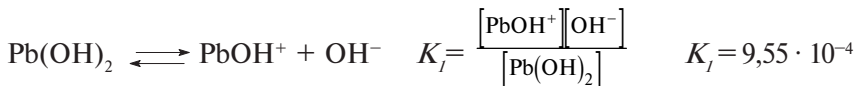
Сумарна константа дисоціації ортофосфорної кислоти має вигляд:



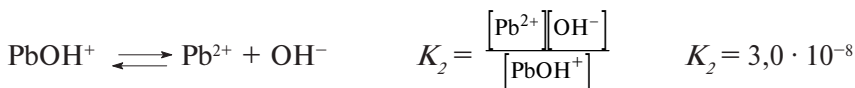
і дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації:

$$K_{\text{Д зар}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,3 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-12} = 6,1 \cdot 10^{-22}.$$

Багатокислотні основи також дисоціюють ступінчато:



I ступінь,



II ступінь.

Іноді замість констант дисоціації кислот і основ використовують значення pK , тобто десяткові логарифми їх констант дисоціації з протилежним знаком:

$$pK = -\lg K_{\text{д}}$$

Наприклад, $pK \text{H}_3\text{PO}_4 = -\lg 6,1 \cdot 10^{-22} = 22 - 0,78 = 21,22$.

Іноколи константу дисоціації кислот записують з індексом a , а основ — з індексом b . Наприклад, константу дисоціації оцтової кислоти записують $K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$, відповідно $pK_a = 4,7$.

Константи дисоціації деяких слабких електролітів наведені у таблиці 14.

Таблиця 14

Константи дисоціації кислот та основ у водних розчинах при 25 °С

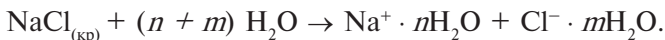
Назва кислоти	Формула	Константа дисоціації кислоти ($K_{\text{д}}$)	$pK_{\text{д}}$ а $-\lg K_{\text{д}}$
Азотиста	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	4,59
Борна (мета)	HBO_2	$7,5 \cdot 10^{-10}$	9,12
Борна (орто)	H_3BO_3	$K_1 5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Борна (тетра)	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_1 5,8 \cdot 10^{-4}$ $K_2 2,0 \cdot 10^{-8}$	3,74 7,70
Бромнуватиста	HBrO	$2,1 \cdot 10^{-9}$	8,68
Кремнієва (мета)	H_2iO_3	$K_1 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 1,6 \cdot 10^{-12}$	9,66 11,80
Мурашина	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74

Назва кислоти	Формула	Константа дисоціації кислоти (K_a)	$pK_a - \lg K_a$
Пероксоднева	H_2O_2	$K_1 2,6 \cdot 10^{-12}$	11,58
Сірчиста	$H_2i O_3$	$K_1 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 6,3 \cdot 10^{-8}$	1,80 7,21
Сірководнева	H_2i	$K_1 6,0 \cdot 10^{-8}$ $K_2 1,0 \cdot 10^{-14}$	7,22 14,00
Вугільна	H_2CO_3	$K_1 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 4,7 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,33
Оцтова	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Хлорнуватиста	$HClO$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Фосфорна (орто)	H_3PO_4	$K_1 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 1,3 \cdot 10^{-12}$	2,12 7,20 11,89
Ціаноднева	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
Щавлева	$H_2C_2O_4$	$K_1 5,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 5,4 \cdot 10^{-5}$	1,27 4,27
Назва основи	Формула	Константа дисоціації основи (K_b)	$pK_b - \lg K_b$
Аміак (розчин)	$NH_3 \cdot H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Гідразин (розчин)	$N_2H_4 \cdot H_2O$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гідроксид алюмінію	$Al(OH)_3$	$K_3 1,4 \cdot 10^{-9}$	8,86
Гідроксид барію	$Ba(OH)_2$	$K_2 2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Гідроксид заліза(II)	$Fe(OH)_2$	$K_2 1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Гідроксид заліза(III)	$Fe(OH)_3$	$K_2 1,8 \cdot 10^{-11}$ $K_3 1,35 \cdot 10^{-12}$	10,74 11,87
Гідроксид кальцію	$Ca(OH)_2$	$K_2 4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Гідроксид магнію	$Mg(OH)_2$	$K_2 2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Гідроксид міді(II)	$Cu(OH)_2$	$K_2 3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Гідроксид свинцю(II)	$Pb(OH)_2$	$K_1 9,55 \cdot 10^{-4}$ $K_2 3,0 \cdot 10^{-8}$	3,02 7,52
Гідроксид срібла(I)	$AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Гідроксид хрому(III)	$Cr(OH)_3$	$K_3 1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Гідроксид цинку	$Zn(OH)_2$	$K_2 4 \cdot 10^{-5}$	4,4

Властивості розчинів сильних електролітів

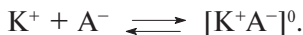
Згідно з теорією, сформульованою у 1923 році П. Дебаєм та Е. Гюккелем, сильні електроліти при розчиненні у воді повністю дисоціюють на іони. Це твердження є основним положенням теорії розчинів сильних електролітів.

Процес дисоціації сильних електролітів є необоротним:



Недисоційовані молекули у такому розчині відсутні, оскільки іони кристалічної решітки речовини при розчиненні повністю переходять у гідратовані іони. У цьому випадку ступінь дисоціації електроліту дорівнює одиниці. Однак фізико-хімічні властивості концентрованих розчинів сильних електролітів не відповідають уявленням про їх повну дисоціацію. Експериментально визначений ступінь дисоціації таких розчинів менший за одиницю і наближається до неї лише у дуже розведених розчинах, коли їх концентрація має значення $10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л. Це пояснюється тим, що внаслідок повної дисоціації сполук, концентрація іонів у розчинах сильних електролітів велика, що спричиняє значну міжіонну електростатичну взаємодію. Іони у розчині не можуть рухатися незалежно, а взаємодіють між собою і молекулами розчинника. Така взаємодія підсилюється із збільшенням концентрації розчинів. У розчинах сильних електролітів спостерігається деяка упорядкованість розміщення іонів — кожен іон оточений переважно іонами протилежного знака. Тобто, навколо кожного іона утворюється іонна сфера, яка є наслідком електростатичної взаємодії центрального іона з іонами протилежного знака. Утворення іонної сфери є однією з причин зменшення рухливості іонів і їх хімічної активності, що формально зменшує ступінь дисоціації електролітів.

Хімічна активність та електропровідність розчинів сильних електролітів також зменшується внаслідок існування у розчинах тісних іонних пар:



Іонні пари (іонні асоціати) на відміну від молекул зберігають заряди іонів, відстань між іонами більша за міжатомну відстань у молекулах і іонних кристалах.

Міжіонна взаємодія і утворення іонних асоціатів впливають на властивості розчинів сильних електролітів. Внаслідок зниження хімічної активності іонів, розчини електролітів у хімічних реакціях поведуть себе так, як розчини меншої концентрації. Оскільки ефективна концентрація розчинів сильних електролітів не відпо-

відає їх реальній концентрації, а менша за останню, то замість концентрації використовують активність іонів. Це поняття введено у 1907 році американським вченим Дж. Льюїсом. *Активність іонів позначають a , вона означає ефективну, умовну концентрацію, згідно з якою іони діють у хімічних реакціях.* Наприклад, активність іонів Na^+ та Cl^- у 1 М розчині NaCl дорівнює 0,65 моль/л.

Відношення активності іонів до концентрації розчинів називають *коефіцієнтом активності* та позначають f :

$$f = \frac{a}{C_M}, \text{ звідси } a = fC_M$$

У дуже розведених розчинах сильних електролітів f наближається до 1. Так, коефіцієнт активності водного розчину HCl з молярною концентрацією $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л дорівнює 0,991.

Для розчинів сильних електролітів за значенням активності іонів на основі закону діючих мас обчислюють константи дисоціації. Наприклад, для соляної кислоти:



де a_{H^+} , a_{Cl^-} , a_{HCl} — активність іонів H^+ , Cl^- та молекул HCl .

Коефіцієнт активності іонів є функцією не лише концентрації розчинів, він залежить також від природи електроліту, температури та іонної сили розчину.

Іонна сила розчину дорівнює напівсумі добутку молярних концентрацій усіх присутніх у розчині іонів на квадрати їх зарядів:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_i z_i^2) = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2,$$

де C_1 , C_2 , C_i — концентрації іонів у розчині, z_1 , z_2 , z_i — їх заряди.

Іонна сила характеризує електростатичну взаємодію іонів у розчині. Експериментально встановлено, що із збільшенням іонної сили розчину коефіцієнт активності зменшується.

За значенням іонної сили розведених розчинів сильних електролітів обчислюють коефіцієнти активності іонів за формулою:

$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{\mu},$$

де z — заряд іона, μ — іонна сила розчину.

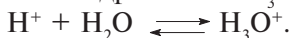
Визначення іонної сили розчинів сильних електролітів необхідне для проведення біологічних досліджень. Такі сильні електроліти, як NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , містяться у крові та лімфі живих істот. Тому при вивченні дії розчинів сильних електролітів на організм, слід застосовувати розчини однакової іонної сили.

Дисоціація води. Іонний добуток води

Експериментально встановлено, що чиста вода проводить електричний струм. Це свідчить про те, що молекули води частково дисоціюють на іони:



У воді та водних розчинах іони водню 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 водню і гідроксид іону.

На основі закону діяння мас константа електролітичної дисоціації води має вигляд:

$$K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K_{D\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}, \text{ при } 22 \text{ }^\circ\text{C},$$

де $[\text{H}_2\text{O}]$ — рівноважна концентрація недисоційованих молекул води.

Одним із способів визначення ступеня електролітичної дисоціації води є метод електропровідності. Визначений таким чином, він дорівнює $1,8 \cdot 10^{-9}$. Таке значення ступеня дисоціації води є показником того, що число молекул, які розпадаються на іони, надзвичайно мале. Тому рівноважну концентрацію води можна вважати сталою величиною $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, 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 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,89 \cdot 10^{-14}$, при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6 \cdot 10^{-14}$, при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_{\text{H}_2\text{O}} = 74 \cdot 10^{-14}$.

У чистій воді концентрація гідроксид-іонів дорівнює концентрації іонів водню. При $22 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 чистої води додати кислоти, то $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, а $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л. Навпаки, якщо до води додати лугу, то $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, а $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л. Однак добуток цих величин при 22 °С — величина стала і дорівнює 10^{-14} .

Концентрація іонів водню у розчині характеризує його кислотність. Кислотність середовища позначають водневим показником рН. *Водневим показником рН називають десятковий логарифм концентрації іонів водню зі знаком мінус:*

$$pH = -\lg[H^+] \text{ або } [H^+] = 10^{-pH},$$

де $[H^+]$ — молярна концентрація іонів водню у розчині.

За допомогою рН кислотність середовища позначають так: нейтральне — рН = 7, кисле — рН < 7, лужне — рН > 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 за формулами:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \text{ та } [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Оскільки рН + рОН = 14, то рН = 14 — рОН та рОН = 14 — рН.

Рівновага у розчинах малорозчинних сполук. Добуток розчинності

У гетерогенній системі малорозчинної сполуки, яка складається з осаду та насиченого розчину електроліту, з однаковою швидкістю безперервно здійснюються два процеси: під дією полярних молекул розчинника за одиницю часу іони речовини переходять у розчин і в такій 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 діяння мас, таку рівновагу характеризують величиною константи рівноваги:

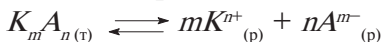
$$K_p = \frac{[Cu^{2+}][S^{2-}]}{[CuS]},$$

де $[CuS]$ — концентрація речовини в осаді, яка при переході іонів у розчин практично не змінюється, тому її вважають сталою величиною.

Оскільки $[CuS] = \text{const}$, 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:

$$DP_{K_m A_n} = [K^{n+}]^m [A^{m-}]^n.$$

Наприклад, для малорозчинної сполуки:



$$DP_{Ag_2S} = [Ag^+]^2 [S^{2-}].$$

Таким чином, у насиченому розчині малорозчинної сполуки добуток рівноважних концентрацій його іонів у степені стехіометричних коефіцієнтів при даній температурі є величина стала. Значення добутку розчинності деяких малорозчинних електролітів наведені у таблиці 15.

Таблиця 15

Добуток розчинності малорозчинних електролітів при 25 °С

Речовина	Добуток розчинності (DP)	Речовина	Добуток розчинності (DP)
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CdI	$7,9 \cdot 10^{-27}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	CuI	$6 \cdot 10^{-36}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ I	$6 \cdot 10^{-50}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	FeI	$5 \cdot 10^{-18}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	HgI	$1,6 \cdot 10^{-52}$
BaI ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnI	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	PbI	$1 \cdot 10^{-27}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	i ni	$1 \cdot 10^{-24}$
CaI ₂ O ₄	$1,3 \cdot 10^{-10}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
Cd(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-14}$	ZnI	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Добуток розчинності характеризує розчинність речовини, тобто чим більше значення добутку розчинності, тим більша при даній температурі розчинність малорозчинного електроліту. Якщо розчинність CaSO₄ позначити S_{CaSO_4} (моль/л), то рівняння дисоціації має вигляд:



Рівноважні концентрації іонів у розчині дорівнюють концентрації розчиненої сполуки:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S \text{ або } DP = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2.$$

Тому

$$S_{\text{CaSO}_4} = \sqrt{DP}.$$

Якщо малорозчинний електроліт дисоціює з утворенням трьох іонів у розчині



то вираз його добутку розчинності має вигляд:

$$DP_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}].$$

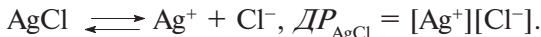
Оскільки розчинність Ag_2CrO_4 позначають $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$, то $[\text{CrO}_4^{2-}] = S$, а $[\text{Ag}^+] = 2S$ та $DP_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = (2S)^2 S = 4S^3$.

За значенням добутку розчинності Ag_2CrO_4 , обчислюють розчинність цієї солі:

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt[3]{\frac{dP}{4}}.$$

Так визначають розчинність малорозчинної сполуки у моль/л. Щоб визначити розчинність у г/л, її перемножують на молярну масу речовини, яка розчиняється: $S \text{ г/л} = S \text{ моль/л} \cdot M_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$.

Із поняття добутку розчинності визначають умови утворення і розчинення осаду. Якщо добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині дорівнює добутку розчинності малорозчинного електроліту, то гетерогенна система знаходиться у стані рівноваги:



Малорозчинний електроліт випадає в осад, коли добуток рівноважних концентрацій іонів більший за значення добутку розчинності:

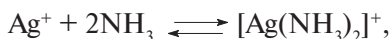
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > DP_{\text{AgCl}}.$$

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:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < DP_{\text{AgCl}}.$$

Осад розчиняється, коли один з його іонів утворює малорозчинну сполуку, слабкий електроліт, комплексний іон, або приймає участь у окиснювально-відновній реакції. Наприклад, у випадку, коли до гетерогенної системи, яка складається з осаду AgCl і насиченого розчину його іонів, додати концентрований розчин NH_3 , який з катіоном срібла утворює комплексний іон:



то внаслідок комплексоутворення зменшується концентрація катіонів срібла у розчині, що спричиняє додаткове розчинення осаду.

Сучасні теорії кислот та основ

Перша спроба створення теорії кислот та основ належить Арреніусу, який визначав кислоти як водневмісні сполуки, що дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів водню, а основи — як сполуки, що містять гідроксид-іон і відщеплюють його у водному розчині. Речовини, які дисоціюють з утворенням іонів H^+ та OH^- , є *амфотерними*. Відповідно з константою дисоціації кислот K_a та основ K_b характеризується кількісна міра кислотності чи основності сполук. Теорію кислот та основ Арреніуса використовують і в наш час, але вона обмежена лише водними розчинами і стосується основ, які містять гідроксид-іон. Основні властивості таких сполук як аміак, алкіламіни, анілін, піридин не можна пояснити, користуючись теорією Арреніуса. На основі цієї теорії неможливо також пояснити властивості деяких сполук у неводних розчинах. Так, хлорид амонію NH_4Cl у водному розчині дисоціює з утворенням іонів NH_4^+ та Cl^- , тобто поводить себе як сіль. Однак у рідкому аміаці хлорид амонію виявляє властивості кислоти, розчиняє метали та виділяє водень. Азотна кислота, розчинена у безводній сірчаній кислоті, виявляє властивості основи. Для пояснення подібних фактів використовують більш загальну протонну (протолітичну) теорію кислот і основ, запропоновану у 1923 році незалежно датським вченим Бренстедом і англійським — Лоурі.

Згідно з цією теорією, кислотами є речовини (молекули чи іони), які у даній реакції відщеплюють протони. Відповідно, основами є речовини (молекули чи іони), які приєднують протони. Тобто кислота — це донор протонів, а основа — їх акцептор. Тому кислоти та основи називають *протолітами* (від слова протон). Якщо для кислот протонна теорія і теорія Арреніуса співпадають, тільки протонна теорія поширює визначення кислот на неводні розчини, то для визначення основ ці дві теорії відрізняються. Згідно з протонною теорією NaOH вважають основою тому, що гідроксид-іон OH^- здатний приєднувати протон за реакцією $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$. Тобто, основою вважають власне не NaOH , а гідроксид-іон OH^- .

Кислота відщеплює протон і перетворюється на супряжену їй основу. Наприклад, у рівняннях $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ і $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ молекули HCl і HCN — кислоти, а аніони Cl^- та CN^- — відповідні їм основи. Навпаки, в реакції $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$

аміак є основою, а амоній катіон — супряжена цій основі кислота. Природньо, що чим сильніша кислота, тим слабша супряжена з нею основа і навпаки.

Співвідношення між кислотою та основою згідно з протонною теорією зображають схемою:



У системі, яка складається з двох здатних взаємодіяти з протонном речовин, основою завжди є та речовина, яка міцніше його зв'язує. Наприклад, у ряді сполук $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ здатність речовин утримувати протон зменшується. Тому у водному розчині аміаку вода поводить себе як кислота, а аміак — як основа:

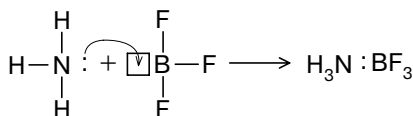


Навпаки, у водному розчині фтороводневої кислоти вода реагує як основа:



Обмеженість протолітичної теорії кислот та основ полягає у тому, що поняття «кислота» пов'язане лише з відщепленням протона. Однак такі речовини як BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , SnBr_4 , які не здатні приєднувати або відщеплювати протон, у реакціях виявляють властивості кислот.

Тому разом з протолітичною теорією використовують *електронну теорію* кислот та основ, створену американським вченим Льюїсом. В основі цієї теорії лежить уявлення про донори та акцептори електронних пар. З точки зору електронної теорії кислотою є частинка (молекула чи іон), яка приєднує електронну пару. Відповідно, основою — частинка (молекула чи іон), яка здатна віддавати за донорно-акцепторним механізмом електронну пару для утворення ковалентного зв'язку:



основа *исло2а

Протолітична та електронна теорії кислот та основ є сучасними і більш загальними теоріями, які на відміну від теорії Арреніуса пояснюють кислотні та основні властивості сполук, що не містять катіонів водню та гідроксид-іонів.

Розділ 11

ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Реакцію обмінної взаємодії речовин з водою називають гідролізом. Гідролізу підлягають хімічні сполуки, які належать до різних класів: солі, солеподібні бінарні ковалентні сполуки, 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 (катіон або аніон) вступає у хімічну взаємодію з молекулами води з утворенням слабкого або малорозчинного електроліту. Внаслідок такої взаємодії рівновага дисоціації води зміщується праворуч:

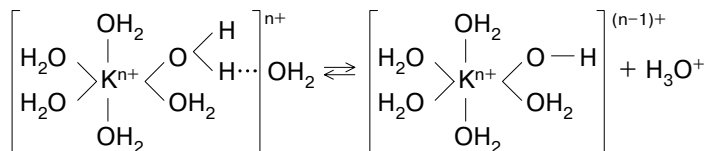


Залежно від природи вихідної солі, у розчині накопичуються іони H^+ або OH^- -іони, тому в розчині створюється кисле або лужне середовище.

Механізм гідролізу

Гідроліз солей розглядають як результат поляризаційної взаємодії іонів солі з їх гідратною оболонкою. Чим сильніша поляризуюча дія іонів, тим інтенсивніше відбувається гідроліз.

Катіони — акцептори електронних пар — зв'язуються у розчині з молекулами води за рахунок донорно-акцепторної взаємодії. Чим більший заряд та менший розмір катіона, тим сильніша його акцепторна здатність: міцніший зв'язок $\text{Me}^{n+} - \text{OH}_2$ та сильніше поляризується зв'язок $\text{O} - \text{H}$ координованої молекули води. Водночас стає сильнішим водневий зв'язок між молекулою води і молекулами H_2O розчинника. Це призводить до розриву зв'язку $\text{O} - \text{H}$ у молекулі води і до перетворення водневого зв'язку $\text{H} \cdots \text{OH}_2$ на ковалентний. Продукти такої взаємодії — іон гідроксонію H_3O^+ та гідроксо-аквакомплекс утворюються за схемою:



Для гідратованого катіона хрому(III) подібне рівняння має вигляд:



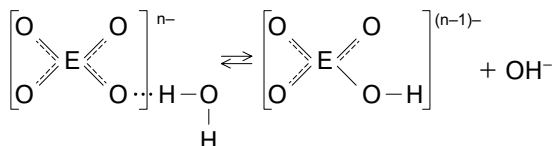
або умовно



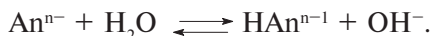
Внаслідок обмінної взаємодії у розчині утворюється надлишок іонів гідроксонію H_3O^+ , тобто середовище стає кислим.

Такий механізм гідролізу характерний для дво- та тризарядних катіонів: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} .

Аніони — донори електронних пар зв'язуються з молекулами води водневим зв'язком. Поляризаційна взаємодія аніонів з молекулами води може привести до повного відриву протона від молекули води та приєднання його до аніона. В цьому процесі водневий зв'язок $\text{A} \cdots \text{H} - \text{OH}$ перетворюється на ковалентний $\text{A} - \text{H}$ за схемою:



або спрощено



Обмінна взаємодія карбонат-іона з водою має вигляд:



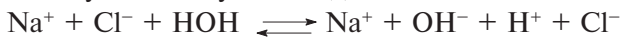
Взаємодія аніонів з молекулами води тим сильніша, чим більший негативний заряд та менший розмір аніона. Відомо, що енергія водневого зв'язку між аніонами EO_4^{n-} та молекулами води у ряді $\text{ClO}_4^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-} - \text{SiO}_4^{4-}$ зростає від 7,1 до 35,6 кДж/моль, завдяки чому збільшується їх здатність до гідролізу. Водночас у ряді однозарядних іонів $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ за мірою збільшення їх розмірів здатність до утворення водневого зв'язку, тобто здатність до гідролізу зменшується.

Таким чином, продукти гідролізу та рН розчинів гідролізованих солей визначають природою катіонів та аніонів. Продуктами гідролізу можуть бути слабкі кислоти та основи, малорозчинні

та легко леткі сполуки. Реакція гідролізу завжди напрямлена у бік утворення таких сполук. Якщо продукти гідролізу — розчинні речовини, то гідроліз відбувається оборотно; у випадку утворення малорозчинних та летких речовин — гідроліз необоротний.

Залежно від акцепторної здатності катіонів та донорної здатності аніонів солі 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:



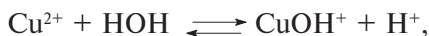
єдиною малодисоційованою сполукою є вода. Внаслідок цього рівновага реакції практично повністю зміщена ліворуч і розчин не містить помітного надлишку H^+ чи OH^- -іонів. Середовище розчину солей такого типу нейтральне ($\text{pH} = 7$).

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 кислій 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,

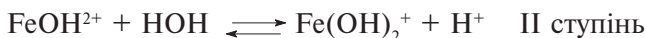


До утворення слабкої основи гідроліз зазвичай не доходить через накопичення у розчині H^+ -іонів.

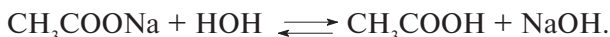
Якщо катіон багатозарядний, а аніон однозарядний, то з великою кількістю води гідроліз може відбуватися ступінчасто з утворенням різних продуктів. Це стосується хлоридів алюмінію, хрому(III), заліза(III) тощо.



У більш рідких випадках, наприклад, при додаванні декількох кристалів хлориду заліза(III) до киплячої води, відбувається III ступінь гідролізу з утворенням гідроксиду заліза(III):

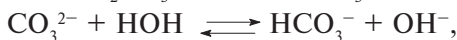


3. *Солі, утворені сильною основою та слабкою кислотою* (CH_3COONa , KCN , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , Na_2S , K_3PO_4 тощо), гідролізуються за аніоном. Прикладом такої реакції є взаємодія ацетату натрію з водою:

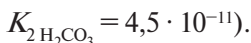


Наведені рівняння показують, що внаслідок гідролізу солі накопичується деякий надлишок гідроксид-іонів, тому $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$. Отже розчини солей, утворених сильною основою та слабкою кислотою, мають лужну реакцію: $\text{pH} > 7$. Оскільки оцтова кислота більш сильний електроліт, ніж вода, то рівновага реакції зміщена ліворуч. Сіль гідролізована у незначній мірі.

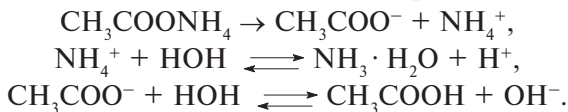
Солі, утворені сильною основою та слабкою багатоосновною кислотою, гідролізуються з утворенням кислої солі та сильної основи:



Гідроліз таких солей відбувається переважно за I ступенем, оскільки утворені OH^- -іони перешкоджають перебігу гідролізу за II ступенем з утворенням слабкої кислоти та сильної основи. Гідроліз не відбувається за II ступенем ще й тому, що продукт реакції HCO_3^- менш дисоційований, ніж H_2CO_3 ($K_{1\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$,



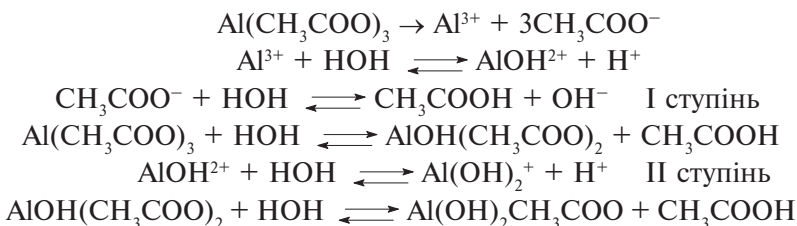
4. *Солі, утворені слабкою основою та слабкою кислотою* $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Al_2S_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ та інші, найбільш гідролізовані. У цьому випадку гідролізу підлягають як катіон, так і аніон солі з утворенням малодисоційованих або малорозчинних 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.

Солі, утворені слабкою багатокислотою основою та слабкою одноосновною кислотою, підлягають гідролізу з утворенням основних солей за схемами:



Оцтова кислота — слабкий електроліт, але вона існує в розчині, тому реакція розчину даної солі буде кислою.

Сульфіді алюмінію, хрому(III), заліза(III), а також карбонати алюмінію, хрому(III), заліза(III) в розчині не існують. При їх взаємодії з водою відбувається повний гідроліз:



Реакція необоротна, оскільки утворений гідроксид алюмінію важко розчинний.

Ступінь та константа гідролізу

Кількісною характеристикою гідролізу солей є *ступінь гідролізу* h та *константа гідролізу* K_f .

Ступінь гідролізу солі h є *відношення концентрації гідролізованої солі* n *до її загальної концентрації у розчині* C_M :

$$h = \frac{n}{C_M} \cdot 100 \text{ \%}.$$

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 °С 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 діяння мас, ступінь гідролізу при розведенні розчинів зростає. Наприклад, при 25 °С для реакції



ступінь гідролізу залежно від концентрації солі складає:

C , моль/л	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
h , %	1,7	2,9	4,9	11,3	16,0	34,0

Великий вплив на ступінь гідролізу має температура. Це пов'язано з тим, що при нагріванні помітно зростає ступінь дисоціації води, внаслідок чого зростає концентрація H^+ та OH^- -іонів. Для реакції



при концентрації солі 0,01 моль/л ступінь гідролізу залежно від температури складає:

t °С	0	25	50	75	100
h , %	4,6	9,4	17	28	40

При кип'ятінні розчину ацетату алюмінію гідроліз перебігає до кінця, тобто сіль перетворюється на гідроксид алюмінію та оцтову кислоту. Аналогічно за таких умов гідролізується хлорид заліза(III).

Оскільки гідроліз є оборотним процесом, то до нього застосовують закон діяння мас і його можна характеризувати константою гідролізу. Іонне рівняння гідролізу солі, утвореної сильною основою та слабкою кислотою, має вигляд:



$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Концентрація води в розведених розчинах — це практично стала величина, її переносять до сталої K . Добуток двох сталих величин є константою гідролізу:

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Помноживши чисельник і знаменник рівняння на $[\text{H}^+]$, одержують

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]},$$

де $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_{\text{ДCH}_3\text{COOH}}}$; $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$, тоді

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{ДCH}_3\text{COOH}}}.$$

Отже, константа гідролізу бінарних солей, утворених сильною основою та слабкою кислотою, дорівнює частці від ділення іонного добутку води на константу дисоціації слабкої кислоти.

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к, сл}}}.$$

Одержане співвідношення показує, що чим слабша кислота, тобто чим менша константа її дисоціації, тим більша константа гідролізу утвореної нею солі.

Значення константи гідролізу характеризує здатність даної солі підлягати гідролізу; чим більша константа гідролізу, тим більша міра (при однакових температурі та концентрації солі) перебігу гідролізу.

За аналогією з попереднім випадком можна показати, що константа гідролізу солі, утвореної слабкою основою та сильною кислотою, дорівнює:



$$K_r = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Помноживши чисельник і знаменник рівняння на концентрацію $[\text{OH}^-]$, одержують:

$$K_r = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]},$$

$$\text{де } \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{d_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}}}}, \text{ тоді}$$

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{п}}}{K_{d_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}}}}.$$

Таким чином, константа гідролізу бінарної солі, утвореної слабкою основою та сильною кислотою, дорівнює:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{п}}}{K_{d_{\text{осн}}}}.$$

Отже, чим слабша основа, тим більше підлягають гідролізу утворені нею солі.

Аналогічний висновок можна зробити для солі, утвореної слабкою основою та слабкою кислотою, константа гідролізу якої пов'язана з константами дисоціації основи та кислоти співвідношенням:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{п}}}{K_{d_{\text{осн}}} K_{d_{\text{кисл}}}}.$$

Зв'язок між K_r та h розглядають на прикладі гідролізу солі слабкої основи та сильної кислоти NH_4Cl . Іонне рівняння гідролізу має вигляд:



Якщо вихідна молярна концентрація солі у розчині C , моль/л, а ступінь гідролізу h , то $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = C \cdot h$; $[\text{H}^+] = C \cdot h$, концентрація негідролізованої солі складатиме $C - Ch$. Підставляють ці значення концентрацій у вираз K_r даної солі і одержують:

$$K_r = \frac{qh \cdot Ch}{C - Ch} = \frac{C^2 h^2}{C(1 - h)} \text{ або}$$

$$K_r = \frac{Ch^2}{1 - h} \text{ закон розведення Оствальда.}$$

При h значно менше нуля рівняння K_r має вигляд:

$$K_r = Ch^2, \text{ або } h = \sqrt{\frac{K_r}{C_M}}.$$

$$\text{Оскільки } K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{п}}}{K_{d_{\text{осн}}}}, \text{ то } h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{п}}}{C \cdot K_{d_{\text{осн}}}}}.$$

Аналогічно записують ступінь гідролізу солі, утвореної сильною основою і слабкою кислотою:

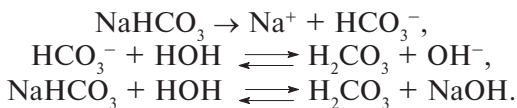
$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{О}}}{C \cdot K_{d_{\text{кисл}}}}}$$

Закон розведення Оствальда паказує, що:

- зі зменшенням концентрації солі ступінь гідролізу зростає;
- чим слабша кислота або основа, яка утворила сіль, тим більший ступінь гідролізу.

Гідроліз кислих солей. Рівновага у розчинах амфолітів

У водному розчині гідрокарбонату натрію встановлюється рівновага:



Рівняння гідролізу характеризується константою гідролізу:

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

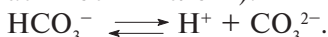
Перемноживши чисельник і знаменник рівності на $[\text{H}^+]$, одержують:

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}.$$

Вираз $\frac{[\text{H}_2\text{Cn}_3]}{[\text{mCn}_3][\text{m}^+]}$ = $\frac{1}{K_{1 \text{H}_1\text{Cn}_3}}$, тоді $K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{n}}}{K_{1 \text{H}_2\text{Cn}_3}}$.

$$K_{1 \text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}; K_r = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

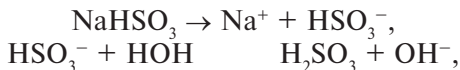
Іон HCO_3^- виявляє амфотерні властивості: може відщеплювати та приєднувати протон. Поряд із здатністю до гідролізу іон HCO_3^- під дією полярних молекул води здатний відщеплювати протон (виявляти властивості кислоти):



Ця рівновага характеризується другою константою дисоціації вугільної кислоти $K_{2 \text{H}_2\text{CO}_3}$:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$

Порівняння $K_{r \text{NaHCO}_3}$ та $K_{2 \text{H}_2\text{CO}_3}$ ($2,2 \cdot 10^{-8} > 4,7 \cdot 10^{-11}$) свідчить про те, що у розчині HCO_3^- переважає тенденція приєднувати протон від молекули води, тобто продуктів гідролізу (OH^- -іонів) у розчині більше, ніж продуктів дисоціації кислоти (H^+). Тому розчин NaHCO_3 має лужне середовище. У водному розчині NaHSO_3 реакція середовища кисла, на це вказує порівняння константи гідролізу солі NaHSO_3 та константи дисоціації сірчистої кислоти за другим ступенем:





$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HSO}_3^-]} \text{ або}$$

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_1 \text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13}.$$

Дисоціація гідросульфит-іона характеризується константою дисоціації — $K_2 \text{H}_2\text{SO}_3$:

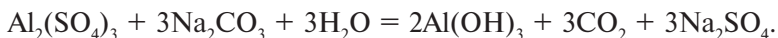
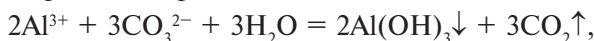


$$K_2 \text{H}_2\text{SO}_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 6,3 \cdot 10^{-8}.$$

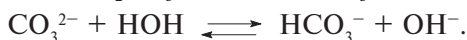
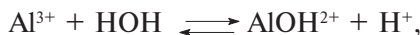
Оскільки $K_{r\text{NaHSO}_3} < K_2 \text{H}_2\text{SO}_3$ ($5 \cdot 10^{-13} < 6,3 \cdot 10^{-8}$), то в розчині солі NaHSO_3 продуктів гідролізу (OH^- -іонів) менше, ніж продуктів дисоціації кислоти (H^+), тобто процес дисоціації HSO_3^- переважає над його гідролізом ($\text{pH} < 7$). Аналогічно гідролізуються усі кислі солі, аніони яких є амфолітами.

Сумісний гідроліз

Взаємодія у розчині двох солей, одна з яких утворена слабкою основою і сильною кислотою, а друга — сильною основою і слабкою кислотою, призводить до утворення осаду слабкої основи та малодисоційованої кислоти. Якщо змішати розчини солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і Na_2CO_3 , то реакція перебігає за схемою:



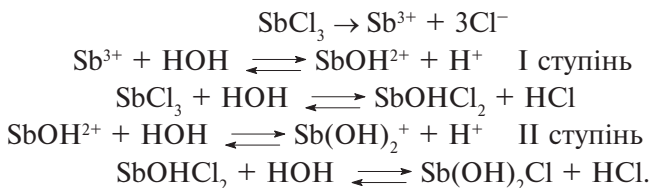
Пояснення цього факту обумовлено поведінкою солей у розчині:



При змішуванні розчинів цих солей H^+ і OH^- -іони нейтралізують один одного, що призводить до взаємного підсилення гідролізу обох солей. *Взаємодію розчинів двох солей, які взаємно підсилюють гідроліз одна одної, називають сумісним гідролізом.*

Особливі випадки гідролізу

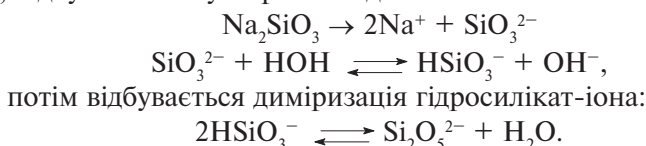
Гідроліз солей сурми(III), вісмуту(III), олова(IV) і деяких інших відбувається за катіоном у дві стадії з утворенням осадів оксосолей:



Утворена сіль хлорид дигідроксурми(III) $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ відщеплює воду з утворенням нерозчинної оксосоли:



Гідроліз силікату натрію, на відміну від інших подібних солей, відбувається з утворенням диметасилікат-іона:



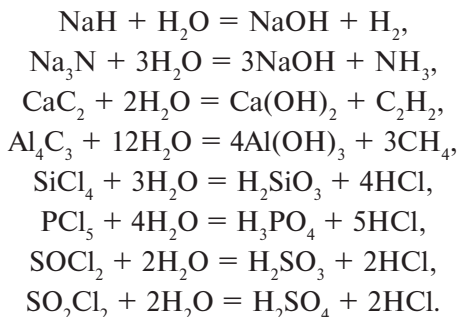
Сумарне рівняння гідролізу має вигляд:



Наведені схеми гідролізу солей є умовними. В дійсності гідроліз перебігає через складні процеси комплексоутворення, полімеризації тощо, тому механізм гідролізу для багатьох випадків вивчений недостатньо.

Гідроліз сполук з ковалентним зв'язком

Солеподібні сполуки з ковалентним зв'язком гідролізуються необоротно. Продуктами гідролізу є сильні і слабкі основи та кислоти. Оскільки ці сполуки не є електролітами, то рівняння гідролізу записують лише у молекулярному вигляді:



Зміщення рівноваги гідролізу

Гідроліз більшості солей є оборотною реакцією, відповідно рівновага цього процесу залежить від усіх тих факторів, які впливають на рівновагу реакцій іонного обміну. Наприклад, вона зміщується в бік розкладу вихідної солі при умові, що одержані продукти малорозчинні або леткі. Додаванням до системи надлишку однієї з утворених під час реакції речовин (кислоти або лугу), відповідно з принципом Ле Шательє, зміщують рівновагу в бік вихідної солі. Так, рівновага гідролізу ацетату натрію практично повністю зміщується ліворуч при підлученні розчину. Для запобігання гідролізу хлориду олова(II) воду перед розчиненням в ній солі підкислюють.

Додавання надлишку води (розведення розчину), навпаки, сприяє підсиленню гідролізу. Якщо до розчину гідролізованої солі додати реактив, який зв'язує утворені при гідролізі H^+ або OH^- -іони, то за принципом Ле Шательє рівновага зміщується у бік підсилення гідролізу. У цьому випадку гідроліз може перебігати до кінця з утворенням слабких основи та кислоти.

Якщо розглядати солі як продукт нейтралізації кислоти основою, то гідроліз — реакція, зворотня нейтралізації. Якщо реакція нейтралізації перебігає з виділенням тепла (екзотермічна реакція), то гідроліз солей — реакція ендотермічна. Тому підвищення температури призводить до збільшення ступеня гідролізу, тобто рівновага реакції зміщується праворуч.

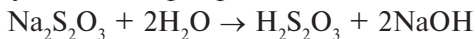
Отже, для запобігання гідролізу солей слід працювати з їх концентрованими розчинами або на холоді. До розчину слід додавати надлишок одного з утворених продуктів гідролізу (кислоту або основу). Підсиленню гідролізу сприяють розведення розчину вихідної солі та підвищення температури.

Гідроліз має велике значення для багатьох процесів, які перебігають у живих організмах. Так, біологічна роль солей NaHCO_3 і Na_2HPO_4 , які входять до складу крові, полягає у підтримуванні концентрації іонів водню шляхом зміщення рівноваги:



Якщо в крові створюється надлишок H^+ -іонів, то вони зв'язуються OH^- -іонами та наведені рівноваги зміщуються праворуч, а при надлишку OH^- -іонів — ліворуч. Завдяки цьому рН крові здорової людини дуже незначно змінюється відносно середнього значення 7,35. У живих істот у процесі життєдіяльності відбувається також гідроліз жирів, білків, вуглеводів.

Процес гідролізу має велике значення у фармації. У водних розчинах солі слабких кислот та сильних основ легко гідролізуються, що призводить до утворення малорозчинних сполук, які спричиняють помутніння розчину, що недопустимо для ін'єкційних розчинів. Гідролітичні процеси підсилюються у кислому середовищі, яке може утворитися при розчиненні у воді CO_2 . Для пригнічення реакції гідролізу до розчинів таких солей додають 0,1 н розчин гідроксиду або гідрокарбонату натрію. Наприклад, розчин тіосульфату натрію має середовище близьке до нейтрального, і при незначному зниженні рН розкладається з виділенням сірки:



Для стабілізації розчину (рН 7,8–8,4) додають 20 г гідрокарбонату натрію на 1 л розчину.

Гідроліз широко використовують для одержання таких цінних продуктів як глюкоза, крохмаль, мило, гліцерин, харчові органічні кислоти тощо.

Суттєвий вплив гідроліз має на геохімічні процеси. Руйнування гірських порід обумовлено гідролізом алюмосилікатів, які входять до їх складу.

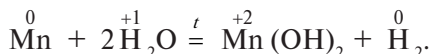
Розділ 12

ОКИСНЮВАЛЬНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

За зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу реагуючих речовин та продуктів їх взаємодії, хімічні реакції ділять на дві групи. До першої групи належать реакції, які перебігають без зміни ступеня окиснення елементів. Продукти реакції у даному випадку утворюються внаслідок перегрупування атомів чи іонів. До них належать реакції:

обміну	$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$
полімеризації	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$
комплексоутворення	$\text{HgI}_2 + 2\text{KI} = \text{K}_2[\text{HgI}_4]$
сполучення (деякі реакції)	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$
термічного розкладу (деякі реакції)	$\text{MnCO}_3 = \text{MnO} + \text{CO}_2$

До другого типу належать реакції, які перебігають зі зміною ступеня окиснення елементів. Такі реакції називають окиснювально-відновними:



У 1905–1914 роках російські хіміки Л. В. Писаржевський, А. І. Михайленко, С. О. Даїн, М. О. Шілов сформулювали теорію окиснювально-відновних реакцій.

Окиснювально-відновними називають реакції, які супроводжуються переходом електронів від одних молекул або іонів до інших, внаслідок чого змінюються ступені окиснення елементів.

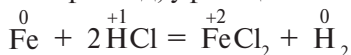
Основні поняття окиснювально-відновних процесів

Речовину, яка містить елемент, що віддає електрони, називають відновником.

Процес віддачі електронів атомами, молекулами, простими чи складними іонами, внаслідок якого збільшується ступінь окиснення елементів, називають *окисненням*. Умовно приймають, що у процесі окиснення відновник віддає електрони, а у процесі відновлення — окисник їх приєднує, при цьому будову частинок, природу хімічного зв'язку та механізм процесу не враховують.

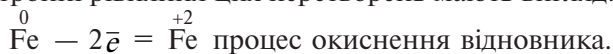
Речовину, яка містить елемент, що приєднує електрони, називають окисником.

Процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном, який спричиняє зменшення ступеня окиснення елементів, називають *відновленням*. Наприклад, у реакції:



залізо та водень змінюють ступінь окиснення. Залізо є відновником, оскільки у реакції кожен атом заліза віддає два електрони, внаслідок чого його ступінь окиснення збільшується — відбувається процес окиснення заліза. Окисником реакції є катіони водню, які приєднують електрони, зменшують ступінь окиснення від +1 до 0, внаслідок чого іони водню відновлюються.

Електронні рівняння цих перетворень мають вигляд:



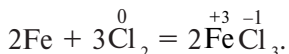
Процеси відновлення та окиснення елементів перебігають одночасно і загальне число електронів, відданих відновником, дорівнює загальному числу електронів, які приймає окисник.

Окиснювально-відновні властивості простих речовин та сполук елементів

Окиснювально-відновна активність простих речовин залежить від конфігурації валентних електронів їх атомів, тому активність визначають за положенням елементів у періодичній системі.

У головних підгрупах елементів періодичної системи із збільшенням атомного номера елемента відновні властивості простих речовин зростають, а окиснювальні — зменшуються. Це зумовлено збільшенням числа енергетичних рівнів у елементах підгрупи і, відповідно, збільшенням їх атомних радіусів, внаслідок чого зовнішні електрони атомів утримуються слабше.

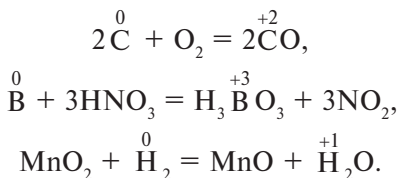
У межах періоду із збільшенням порядкового номера елемента зростає число зовнішніх електронів, енергетичний рівень стає більш стійким, тому атоми елементів легше приєднують електрони, ніж віддають. Відповідно відновні властивості простих речовин у межах періоду зменшуються, а окиснювальні — зростають і стають максимальними у галогенів, серед яких найбільш активним є фтор. Внаслідок окиснювально-відновних реакцій галогени відновлюються до відповідних галогенід-іонів:



Оскільки метали мають у зовнішньому енергетичному рівні від одного до трьох електронів, їх прості речовини можуть бути лише відновниками. Отже, прості речовини елементів I А, II А груп, усіх побічних підгруп, лантаноїдів та актиноїдів виявляють лише відновні властивості. Внаслідок реакції вони окиснюються до відповідних катіонів. Тому метали називають елементами-відновниками:



Для неметалів характерним є процес приєднання електронів, тому їх називають елементами-окисниками. Однак лише фтор має виключно окиснювальні властивості, він лише приєднує електрони. Інші неметали можуть не лише приймати, але і віддавати електрони та виявляти окиснювально-відновну двоїстість. Як відновники, неметали окиснюються до сполук, в яких мають позитивні ступені окиснення:



Однак відновні властивості неметалів проявляються слабше, ніж окиснювальні. Як окисники, неметали відновлюються до сполук, в яких проявляють негативні ступені окиснення.

Таким чином, залежно від положення елементів у періодичній системі їх окиснювально-відновні властивості змінюються від виражених відновних у лужних металів до окиснювальних у галогенів.

У елементів середніх груп періодичної системи мало виражені окиснювальні та відновні властивості, вони виявляють слабо виражену окиснювально-відновну двоїстість.

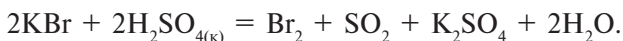
Оскільки електронегативність елементів характеризує неметалічні властивості їх простих речовин, за значенням електронегативності можна оцінювати окиснювально-відновні властивості простих речовин елементів. Елементи-окисники мають велике значення електронегативності: $\chi = 3,5 - 4,0$. Елементи-відновники мають електронегативність меншу за одиницю $\chi \leq 1$. Елементи, які в однаковій мірі проявляють окиснювальні та відновні властивості, мають значення електронегативності $\chi \approx 2$, що відповідає поділу елементів на метали та неметали.

Катіони металів у вищому ступені окиснення мають лише окиснювальні властивості, оскільки атоми цих елементів уже віддали

валентні електрони і тепер спроможні лише приймати їх. Найбільші окиснювальні властивості мають катіони малоактивних металів. Це катіони Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pb^{4+} , Sn^{4+} , які відновлюються внаслідок реакції до відповідних елементів або катіонів у нижчому ступені окиснення.

Катіони лужних і лужноземельних металів — слабкі окиснювачі. У нижчому ступені окиснення катіони металів мають окиснювально-відновну двоїстість, з більш вираженими відновними властивостями. Так, катіони Fe^{2+} , Cu^+ , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Sn^{2+} є сильними відновниками, вони здатні віддавати електрони і утворювати катіони у вищому ступені окиснення.

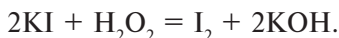
Неметали у нижчому ступені окиснення мають лише відновні властивості. Наприклад, Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} -іони мають завершену електронну конфігурацію ns^2np^6 , тому вони лише віддають електрони, окиснюючись до атомів відповідних елементів:



Залежно від ступеня окиснення елементів, складні речовини мають відновні або окиснювальні властивості. Якщо елементи (метали або неметали) знаходяться у сполуці у вищому ступені окиснення, то сполука або іон має лише окиснювальні властивості та відновлюється внаслідок реакції до сполуки, яка містять елемент у нижчому ступені окиснення. Так, оксиди Mn_2O_7 , N_2O_5 , CrO_3 , Cl_2O_7 , PbO_2 є сильними окисниками. Аніони солей або кислот, які містять елемент (метал або неметал), у вищому ступені окиснення мають сильні окиснювальні властивості. Наприклад, сполуки, які містять SO_4^{2-} , NO_3^- , BiO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , SeO_4^{2-} , ClO_3^- -іони, є сильними окиснювачами, здатними окиснювати малоактивні метали та неметали:



Якщо до складу сполук входять елементи, які знаходяться у проміжному ступені окиснення, то такі речовини мають окиснювально-відновну двоїстість. Пероксид водню H_2O_2 , нітрит натрію NaNO_2 , сульфит натрію Na_2SO_3 , діоксид марганцю MnO_2 , оксид хрому(III) Cr_2O_3 у реакціях виявляють окиснювально-відновну двоїстість. Наприклад, H_2O_2 у реакції з KMnO_4 є відновником, а при взаємодії з KI виявляє окиснювальні властивості:



Найважливіші окисники та відновники

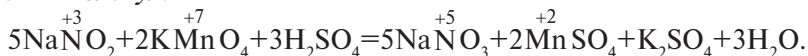
Відновники	Окиснена форма відновника
Метали	У кислому середовищі утворюють катіони: $Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$ У нейтральному середовищі утворюють оксиди і гідроксиди: $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ $Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + H_2$ У лужному середовищі утворюють гідросокомплекси: $Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$
Неметали з малим значенням електро-негативності	$H_2 - 2\bar{e} = 2H^{+1}$ $C - 4\bar{e} = C^{+4}$ у формі CO_2 $i - 4\bar{e} = i^{+4}$ у формі і O_2 у надлишку кисню та у формі і O_3^{2-} у лужному середовищі $i - 6\bar{e} = i^{+6}$ у формі і O_4^{2-} у кислому середовищі дією сильних окисників
Катіони металів у нижчому ступені окиснення	Утворюють катіони у вищому ступені окиснення або входять до складу аніонів: $Fe^{+2} - \bar{e} = Fe^{+3}$ $Cr^{+3} - 3\bar{e} = Cr^{+6}$ у формі $Cr_2O_7^{2-}$ у кислому середовищі у формі CrO_4^{2-} у лужному середовищі $Mn^{+2} - 2\bar{e} = Mn^{+4}$ у формі MnO_2 у нейтральному середовищі $Mn^{+2} - 4\bar{e} = Mn^{+6}$ у формі MnO_4^{2-} у лужному середовищі $Mn^{+2} - 5\bar{e} = Mn^{+7}$ у формі MnO_4^- у кислому середовищі
Аніони неметалів (аніони безкисневих кислот)	$2Br^- - 2\bar{e} = Br_2$ $i^{-2} - 2\bar{e} = i^0$ дією $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $H_2iO_{4(k)}$, O_2 $i^{-2} - 6\bar{e} = i^{+4}$ у формі і O_2 у надлишку кисню $i^{-2} - 8\bar{e} = i^{+6}$ у формі і O_4^{2-} дією сильних окисників $HNO_{3(дим)}$, хлорна вода
Молекули та іони, які мають атом неметала у проміжному ступені окиснення	$i^{+4} - 2\bar{e} = i^{+6}$ у формі і O_4^{2-} дією сильних і середньої сили окисників $H_2O_2 - 2\bar{e} = O_2 + 2H^+$ у кислому середовищі H_2O_2 окиснюється до O_2 $N^{+3} - 2\bar{e} = N^{+5}$ у кислому середовищі NO_2^- окиснюється до NO_3^- $i_2O_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} = i + iO_4^{2-} + 2H^+$ за недостатчею сильних окисників хлорної та бромної води $i_2O_3^{2-} + 5H_2O - 8\bar{e} = 2iO_4^{2-} + 10H^+$ у надлишку хлорної та бромної води $2i_2O_3^{2-} - 2\bar{e} = i_4O_6^{2-}$ у реакції із слабкими окисниками I_2 , $FeCl_3$
Окисники	Відновлена форма окисників
Неметали з великим значенням електро-негативності	Приєднують електрони з утворенням відповідних аніонів: $Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$ $O_2 + 4\bar{e} = 2O^{2-}$ у формі H_2O у кислому середовищі, у формі OH^- у лужному середовищі $i + 2\bar{e} = i^{-2}$ у присутності сильних відновників
Катіони металів у вищому ступені окиснення	Приєднують електрони та утворюють катіони у нижчому ступені окиснення або атоми відповідних елементів: $Fe^{+3} + 1\bar{e} = Fe^{+2}$ $Cu^{+2} + 2\bar{e} = Cu^0$

Окисники	Відновлена форма окисників
Іон водню H^+	$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ у реакціях з металами, які розміщені в електрохімічному ряді напруг до водню
Іони та молекули, які містять елемент у вищому або високому ступені окиснення	Елемент приєднує електрони і понижує ступінь окиснення: $Cr^{+6} + 3\bar{e} = Cr^{+3}$ у кислому середовищі у формі солі катіона Cr^{3+} $Mn^{+7} + 5\bar{e} = Mn^{+2}$ у кислому середовищі у формі солі катіона Mn^{2+} $Mn^{+7} + 3\bar{e} = Mn^{+4}$ у нейтральному середовищі у формі MnO_2 $Mn^{+7} + \bar{e} = Mn^{+6}$ у сильно лужному середовищі у формі MnO_4^{2-} $i^{+6} + 2\bar{e} = i^{+4}$ у формі і O_2 у реакції концентрованої H_2O_4 з неметалами та малоактивними металами Pb, Cu, Hg, Ag $i^{+6} + 6\bar{e} = i^0$ та $i^{+6} + 8\bar{e} = i^{-2}$ у реакції з активними металами $N^{+5} + \bar{e} = N^{+4}$ у формі NO_2 у реакції концентрованої HNO_3 з неметалами та малоактивними металами Cu, Hg, Ag $N^{+5} + 3\bar{e} = N^{+2}$ у формі NO при взаємодії розведеної HNO_3 з малоактивними металами $N^{+5} + 4\bar{e} = N^{+1}$ у формі N_2O при взаємодії розведеної HNO_3 з активними металами $N^{+5} + 8\bar{e} = N^{-3}$ у формі NH_4NO_3 при взаємодії дуже розведеної HNO_3 з активними металами при нагріванні
Іони та молекули, які містять елемент у проміжному ступені окиснення	$H_2O_2 + 2\bar{e} = 2OH^-$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2O$ пероксид водню H_2O_2 відновлюється до гідроксид-іонів OH^- у лужному середовищі, до H_2O у кислому середовищі $N^{+3} + \bar{e} = N^{+2}$ у формі NO при взаємодії нітритів у кислому середовищі

Типи окиснювально-відновних реакцій

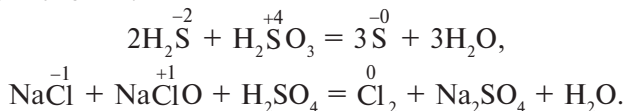
Розрізняють три основних типи окиснювально-відновних реакцій: міжмолекулярний, внутрішньомолекулярний та диспропорціонування (дисмутації або самоокиснення-самовідновлення).

Міжмолекулярними називають окиснювально-відновні реакції, в яких елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу різних молекул:

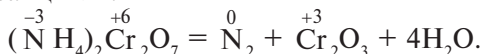


У наведеному рівнянні реакції змінюють ступінь окиснення азот, що входить до складу нітриту натрію, та марганець, який міститься у молекулі перманганату калію. Елементи, що окиснюються та відновлюються, входять до складу різних молекул. До міжмолекулярних окиснювально-відновних реакцій також належать реакції між речовинами, які містять один елемент у різних

ступенях окиснення. Після реакції цей елемент має однаковий ступінь окиснення:

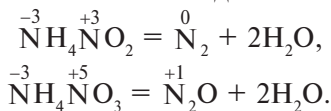


Окиснювально-відновні реакції, внаслідок яких змінюють ступінь окиснення два різних елементи, що входять до складу однієї молекули, називають внутрішньомолекулярними реакціями. Реакції термічного розкладу сполук є внутрішньомолекулярними окиснювально-відновними реакціями:



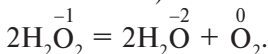
У наведеному рівнянні реакції змінюють ступінь окиснення атоми двох елементів, що входять до складу однієї молекули: відновлюється хром, який зменшує ступінь окиснення від +6 до +3, і окиснюється азот, який збільшує ступінь окиснення від -3 до 0.

До внутрішньомолекулярних окиснювально-відновних реакцій належать також реакції розкладу речовин, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення. Після реакції утворюється сполука, у якій цей елемент має однаковий ступінь окиснення:

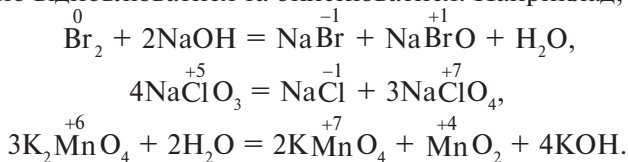


Іноді ці реакції виділяють у окрему групу та називають реакціями *контрдиспропорціонування*, або *контрдисмутації*.

Реакціями диспропорціонування (дисмутації) називають окиснювально-відновні реакції, внаслідок яких одночасно збільшується і зменшується ступінь окиснення одного елемента. Наприклад, внаслідок розкладання пероксиду водню, атоми кисню одночасно збільшують ступінь окиснення від -1 до 0 (окиснюються) та зменшують його від -1 до -2 (відновлюються):



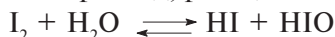
У даній реакції окисником і відновником є кисень, який входить до складу молекули H_2O_2 у ступені окиснення -1. Подібні реакції можуть відбуватися в тому випадку, коли речовина містить елемент у проміжному ступені окиснення, тоді його атоми можуть одночасно відновлюватися та окиснюватися. Наприклад,



Фактори, що впливають на перебіг окиснювально-відновних реакцій

Окиснювально-відновні реакції відбуваються лише за певних умов: кислотності середовища, температурі, концентрації реагуючих речовин, наявності каталізатора, а для газоподібних речовин, крім вищесказаного, ще й в залежності від тиску.

Окиснювально-відновні реакції здійснюються у різному середовищі: кислому (надлишок H^+ -іонів), лужному (надлишок OH^- -іонів) та нейтральному (водному). Вплив кислотності середовища у деяких випадках окиснювально-відновної взаємодії має настільки велике значення, що визначає напрямок перебігу реакції або можливість її здійснення. Наприклад, реакція:



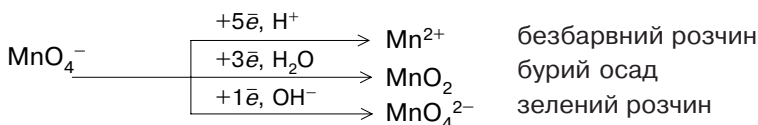
у лужному середовищі перебігає праворуч, а у кислому — ліворуч. Окиснювальні властивості сполуки хрому(VI) проявляють у кислому середовищі, а відновні сполуки хрому(III) — у лужному. Так, хромат калію у нейтральному середовищі не окиснює нітрит натрію навіть при кип'ятінні. При підкисленні цього розчину реакція відбувається при кімнатній температурі:



Залежно від кислотності середовища змінюються продукти реакції, тобто процес окиснення або відновлення буде протікати по-різному. Наприклад, перманганат-іон у кислому середовищі відновлюється до катіона Mn^{2+} , у нейтральному до MnO_2 , а у лужному середовищі реакція відбувається з утворенням манганат-іона MnO_4^{2-} :

Окиснена форма

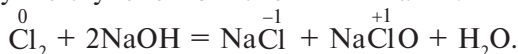
Відновлена форма



Для створення кислого середовища використовують розведenu сірчану кислоту, оскільки азотна кислота будь-якої концентрації є сильним окисником, а соляна — має відновні властивості. Лужне середовище створюють за допомогою розчинів гідроксиду калію або натрію.

Аналогічно на перебіг окиснювально-відновних реакцій впливає температура: деякі реакції відбуваються лише при нагріванні або залежно від температури утворюються різні продукти взаємодії. Наприклад, при кімнатній температурі концентрована азотна кислота не взаємодіє з залізом, хромом, алюмінієм, а концен-

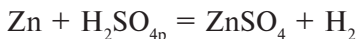
трована сірчана із свинцем. При нагріванні реакційного середовища указані реакції перебігають бурхливо. При кімнатній температурі у лужному середовищі галогени диспропорціонують з утворенням сполук із ступенем окиснення -1 та $+1$:



При кип'ятінні реакційної суміші галогени окиснюються сильніше, утворюючи сполуки із ступенем окиснення -1 та $+5$:



Вплив концентрації реагуючих речовин на окиснювально-відновний процес проявляється при взаємодії кислот з металами та неметалами. Так, розведена сірчана кислота окиснює іоном водню усі метали, розміщені у електрохімічному ряді напруг до водню:



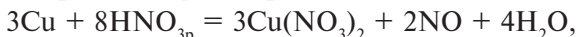
та не взаємодіє з металами, які знаходяться у ряді напруг після водню. Концентрована сірчана кислота окиснює сульфат-іоном малоактивні метали — мідь, ртуть, срібло, розміщені у ряді напруг після водню:



Неметали легше окиснюються концентрованою азотною кислотою:

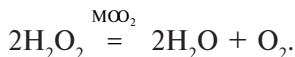


При взаємодії азотної кислоти з металами, залежно від її концентрації, утворюються різні продукти відновлення нітрат-іона:

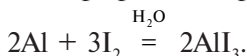


При взаємодії азотної кислоти з активними металами продуктами відновлення нітрат-іона можуть бути N_2 , N_2O , NH_4NO_3 .

Вплив каталізатора на окиснювально-відновну взаємодію розглянемо на прикладі реакції диспропорціонування пероксиду водню та взаємодії алюмінію з йодом. Без каталізатора реакція розкладання пероксиду водню відбувається повільно. При наявності каталізатора, наприклад, діоксиду марганцю MnO_2 реакція відбувається миттєво:



На взаємодію алюмінію з йодом впливає додавання невеликої кількості води. Без каталізатора реакція практично не перебігає:



Складання рівнянь окиснювально-відновних реакцій

Для складання рівнянь окиснювально-відновних реакцій необхідно знати емпіричні формули речовин, які вступають в реакцію, та продуктів реакції. Продукти реакції визначають експериментально або на основі властивостей елементів.

Окиснювально-відновна реакція можлива лише у тому випадку, коли реакційне середовище має окисник і відновник, тобто речовини, до складу яких входять елементи, здатні зменшувати або збільшувати ступінь окиснення.

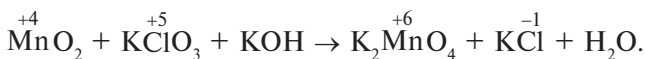
Щоб вірно записати рівняння окиснювально-відновної реакції, слід дотриматися закону збереження маси речовин. Тобто у лівій та правій частинах рівняння реакції повинно знаходитися однако-ве число атомів одностипових елементів. Також необхідно дотриматися закону збереження зарядів: у іонному рівнянні реакції сумарний заряд іонів лівої частини рівняння реакції повинен дорівнювати сумарному заряду іонів — продуктів реакції. При цьому сума зарядів іонів кожної частини рівняння може мати позитивне, негативне значення або дорівнювати нулю.

У рівнянні реакції першим записують відновник, а потім окисник. Останньою записують речовину, яка утворює реакційне середовище. Праворуч у рівнянні реакції спочатку записують продукт окиснення відновника, потім продукт відновлення окисника. Останніми записують інші продукти, які утворилися внаслідок реакції.

Для визначення коефіцієнтів у рівнянні окиснювально-відновної реакції використовують два методи: метод електронного балансу та електронно-іонний метод (метод напівреакцій).

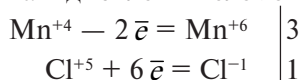
Метод електронного балансу є універсальним, його застосовують для знаходження коефіцієнтів у рівняннях окиснювально-відновних реакцій, які перебігають у будь-якому агрегатному стані — твердому, газоподібному або у розчині. *Цей метод базується на врахуванні зміни ступенів окиснення елементів вихідних речовин і продуктів реакції.*

Розглянемо використання методу електронного балансу на прикладі окиснення діоксиду марганцю хлоратом калію у присутності гідроксиду калію у випадку, коли суміш твердих речовин взаємодіє при підвищеній температурі у розплаві. Спочатку записують схему реакції, в якій вказують вихідні речовини та продукти взаємодії. Потім обчислюють ступені окиснення усіх елементів і знаходять серед них ті, які внаслідок реакції його змінили. Значають ці елементи, вказуючи їх ступінь окиснення до та після реакції. Визначають окисник та відновник:

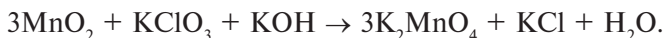


Внаслідок реакції марганець і хлор змінили ступінь окиснення. Атом марганцю віддав два електрони, за рахунок чого збільшив свій ступінь окиснення від +4 до +6, тому діоксид марганцю — відновник, який окиснюється до манганату калію K_2MnO_4 . Атом хлору приєднав шість електронів, зменшив ступінь окиснення від +5 до -1, тому хлорат калію KClO_3 — окисник, який відновився до хлориду калію.

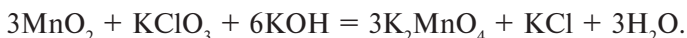
Записують електронні рівняння (схеми), які відображають процеси окиснення та відновлення елементів:



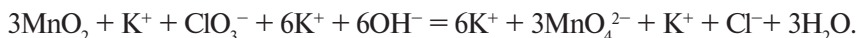
Оскільки число електронів, які віддає відновник, повинно дорівнювати числу електронів, що приєднує окисник, знаходять найпростіші співвідношення числа молей окисника та відновника, які задовольняють цій умові. У наведеному прикладі атом хлору приймає шість електронів, які повинні віддати 3 атоми марганцю. Тому праворуч від електронних рівнянь записують співмножники 1 і 3, за допомогою яких урівнюють число електронів, відданих марганцем і приєднаних хлором. Співмножники 3 і 1 є стехіометричними коефіцієнтами для відновника та окисника у рівнянні окиснювально-відновної реакції:



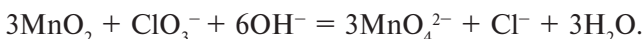
Потім знаходять коефіцієнти для інших речовин, які приймають участь у реакції. Спочатку урівнюють число усіх катіонів, крім катіона водню H^+ , потім — число аніонів. Щоб урівняти число катіонів калію, необхідно до реакції взяти шість молекул KOH . Відповідно шість іонів водню, які містять молекули гідроксиду калію, утворюють три молекули води:



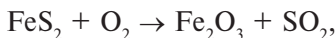
Для перевірки знайдених коефіцієнтів, досить обчислити число атомів кисню у лівій та правій частинах рівняння. Ліворуч речовини містять $6 + 3 + 6 = 15$ атомів кисню, праворуч $12 + 3 = 15$ атомів кисню. Перепишують рівняння окиснювально-відновної реакції в іонній формі:



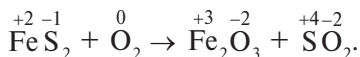
Після скорочення однакових іонів у лівій та правій частинах рівняння, одержують скорочене іонне рівняння окиснювально-відновного процесу:



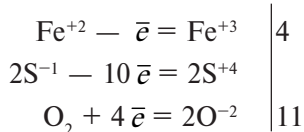
Якщо число елементів, які внаслідок реакції змінюють ступінь окиснення більше двох, то обчислюють загальне число електронів, які віддають відновники та приймають окисники. Так визначають коефіцієнти у рівнянні реакції окиснення дисульфиду заліза киснем. Спочатку записують формули вихідних речовин і продуктів реакції:



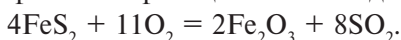
потім знаходять атоми, які змінили ступінь окиснення, визначають окисник та відновник:



У наведеному рівнянні окиснювально-відновної реакції атом заліза віддає електрон, внаслідок чого збільшує ступінь окиснення від +2 до +3. Два атоми сірки, які входять до складу молекули FeS_2 , віддають 10 електронів, по 5 електронів кожний і змінюють ступінь окиснення від -1 до +4. Тому атоми заліза та сірки виявляють відновні властивості. Окисником у цій реакції є молекулярний кисень, кожний атом якого приймає два електрони та зменшує ступінь окиснення від 0 до -2. Записують електронні рівняння окиснювально-відновних процесів і знаходять коефіцієнти для відновника та окисника:



Молекулярне рівняння реакції має вигляд:

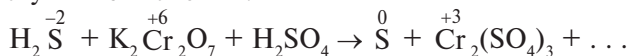


Перевіряють знайдені коефіцієнти у рівнянні реакції, обчислюючи число атомів кисню у лівій і правій частинах рівняння: $11 \cdot 2 = 6 + 16$, тобто $22 = 22$.

Іонно-електронний метод (метод напівреакцій) використовують для складання рівнянь окиснювально-відновних реакцій, які перебігають у розчинах електролітів. *Згідно з іонно-електронним методом враховують взаємодію іонів, які реально існують у розчині.* За цим методом процеси окиснення та відновлення речовин розглядають окремо і записують їх у вигляді іонних напівреакцій. Прості речовини, слабкі електроліти, малорозчинні та газоподібні сполуки записують у рівнянні у вигляді молекул. Потім рівняння напівреакцій підсумовують у загальне іонне рівняння. При складанні рівнянь окиснювально-відновних реакцій за іонно-електронним методом слід дотриматися певних правил. Розглянемо їх на прикладі складання рівняння взаємодії сірководню H_2S з дихроматом калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у сірчаноокислому середовищі. Експериментально

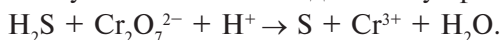
встановлено, що внаслідок взаємодії оранжевий розчин дихромату калію стає зеленим та утворюється осад. Така зміна реакційного середовища свідчить, що дихромат-іон відновився до катіона хрому(III), а сірководень окиснився до сірки, яка утворила осад.

При визначенні коефіцієнтів у рівнянні реакції за іонно-електронним методом послідовність дій така ж, як і за методом електронного балансу. Спочатку складають схему реакції, у якій вказують вихідні речовини та продукти взаємодії, обчислюють ступені окиснення всіх елементів і визначають, які з них внаслідок реакції змінили ступінь окиснення:

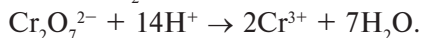


Три крапки у схемі реакції свідчать про те, що внаслідок взаємодії утворюються ще інші продукти реакції, які не приймають участь у окиснювально-відновному процесі.

У даній реакції відновником є сірководень, атом сірки якого віддає два електрони і збільшує ступінь окиснення від -2 до 0 , а окисником — дихромат калію, атом хрому якого приймає три електрони і зменшує ступінь окиснення від $+6$ до $+3$. Складають іонну схему реакції, в якій записують лише ті іони і молекули, які приймають участь у окиснювально-відновному процесі:



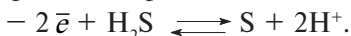
Дотримуючись закону збереження маси речовин, складають рівняння напівреакцій окиснення відновника та відновлення окисника таким чином, щоб число атомів кожного елемента у лівій і правій частинах рівняння було однаковим. Тобто, за допомогою коефіцієнтів урівнюють число атомів усіх, крім кисню, елементів у лівій і правій частинах рівняння реакції. Потім урівнюють число атомів кисню у лівій та правій частинах напівреакції. Якщо реакція перебігає у кислому середовищі, то надлишкові атоми кисню зв'язують іонами водню. До тієї частини напівреакції, яка містить більше атомів кисню, додають катіони водню. На кожний надлишковий атом кисню додають два іони водню, а у протилежну частину рівняння реакції — відповідну кількість утворених молекул H_2O :



Дотримуючись закону електронейтральності, урівнюють сумарний заряд іонів лівої та правої частин напівреакції додаванням чи відніманням відповідного числа електронів у лівій частині напівреакції. Слід зазначити, що у деяких підручниках електрони записують у ту частину напівреакції, де відбувається процес відновлення окисника. Однак автори дотримуються таких правил складання рівнянь окиснювально-відновних реакцій, які використовують при

наступному вивченні даної теми у курсах аналітичної, органічної та фізичної хімії. Сумарний заряд іонів кожної частини напівреакції обчислюють як алгебраїчну суму їх зарядів.

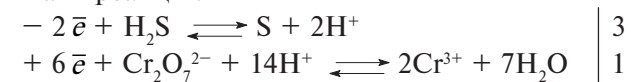
У напівреакції окиснення сірководню вихідна речовина електронейтральна, тому її заряд дорівнює нулю. Продукти взаємодії у цій напівреакції мають два позитивних заряди $2+$, зумовлені наявністю іонів водню 2H^+ . Щоб дотриматися умови збереження зарядів, слід у ліву частину записати два електрони із знаком мінус. Потім у рівнянні записують оборотні стрілки, оскільки окиснювально-відновний процес є термодинамічною рівновагою:



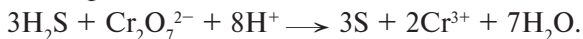
У напівреакції відновлення дихромат-іона вихідні речовини мають дванадцять позитивних зарядів $12+$, а продукти реакції — шість позитивних зарядів $6+$, тому ліворуч у рівняння напівреакції додають шість електронів:



Для складання загального іонного рівняння реакції знаходять такі співвідношення молекул окисника і відновника, щоб число відданих відновником електронів дорівнювало числу електронів, прийнятих окисником. Для цього знаходять найменше кратне для числа відданих і прийнятих електронів, та визначають відповідні співмножники, на які у рівняннях напівреакцій перемножують коефіцієнти біля молекул та іонів. Потім записують іонне рівняння, підсумовуючи іони і молекули лівої та правої частин напівреакцій:

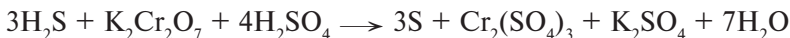
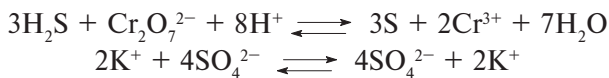


Скорочують однакові іони і молекули. У даному випадку ліву та праву частини рівняння скорочують на шість H^+ і одержують скорочене іонне рівняння:



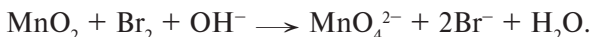
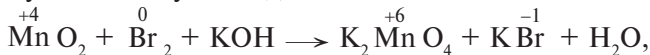
За киснем перевіряють вірність складеного рівняння: число атомів кисню у лівій та правій частинах рівняння дорівнює 7. Заряд іонів правої частини рівняння дорівнює $(2-) + (8+) = 6+$, відповідно лівої частини $2(3+) = 6+$.

На основі іонного записують молекулярне рівняння реакції таким чином: для кожного катіону підбирають аніон, який знаходиться у розчині, а для кожного аніона — відповідний катіон. Для указаних іонів дотримуються закону збереження маси, тобто їх число у лівій та правій частинах рівняння повинно бути однаковим:



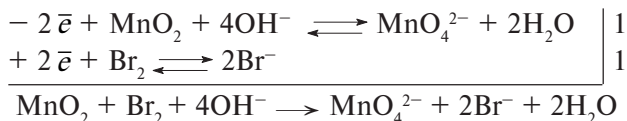
Якщо окиснювально-відновна реакція відбувається у лужному або нейтральному середовищах, то надлишкові атоми кисню у лівій або правій частинах напівреакції зв'язують молекулами води, додаючи на кожний надлишковий атом кисню молекулу H_2O , а у протилежну частину напівреакції записують вдвічі більше гідроксид-іонів OH^- . Наприклад, при взаємодії діоксиду марганцю з бромом у лужному середовищі забарвлення розчину із оранжевого стає зеленим і зникає темно-коричневий осад. Це свідчить про відновлення броду (оранжеве забарвлення) до бромід-іонів (безбарвний розчин) і про утворення сполуки манганат-іона, яка зумовлює появу зеленого забарвлення розчину.

Записують схему окиснювально-відновного процесу в молекулярному та іонному вигляді:



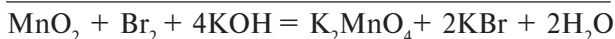
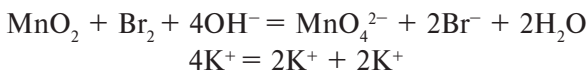
У даній реакції змінюють ступені окиснення марганець від +4 до +6 та бром від 0 до -1. Тому відновником є MnO_2 , а окисником — Br_2 .

Записують рівняння напівреакцій окиснення відновника та відновлення окисника:

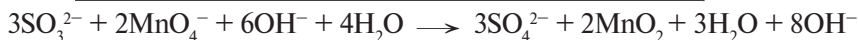
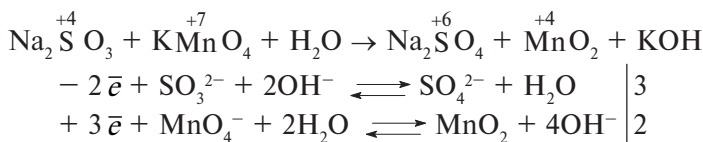


У першій напівреакції діоксид марганцю MnO_2 містить лише два атоми кисню, а продукт реакції MnO_4^{2-} — чотири. Тому у праву частину напівреакції додають дві молекули H_2O , а ліворуч записують чотири гідроксид-іони OH^- .

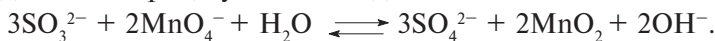
На основі іонного молекулярне рівняння реакції записують так:



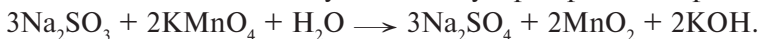
Якщо окиснювально-відновна реакція відбувається у нейтральному середовищі, наприклад, при взаємодії сульфиту натрію Na_2SO_3 з перманганатом калію KMnO_4 , надлишкові атоми кисню також зв'язують молекулами H_2O , а у протилежну частину напівреакції записують вдвічі більше гідроксид-іонів:



Після скорочення молекул H_2O та OH^- -іонів у лівій та правій частинах рівняння реакції, скорочене іонне рівняння окиснювально-відновного процесу має вигляд:

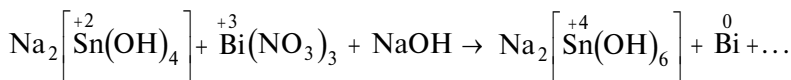


На основі іонного записують молекулярне рівняння реакції:



Слід звернути увагу на особливі випадки знаходження коефіцієнтів у рівняннях окиснювально-відновних реакцій.

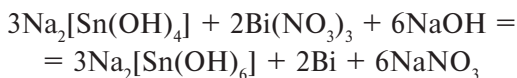
1. Наприклад, у реакції якісного визначення катіонів Sn^{2+} , використовують взаємодію солей олова(II) і вісмуту(III) у лужному середовищі. Експериментально встановлено, що внаслідок реакції утворюється чорний осад металічного вісмуту, а сполука олова(II) окиснюється до сполуки олова(IV), яка у лужному середовищі знаходиться в розчині у вигляді гідросокомплексу:



У наведеному прикладі відновником є хлорид олова(II), у лужному середовищі утворює гідросокомплекс $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, а окисником — нітрат вісмуту(III). Записують напівреакції окиснення відновника та відновлення окисника. Рівняння напівреакції окиснення катіону Sn^{2+} записують таким чином: у лівій частині напівреакції тетрагідроксостанат(II)-іон, праворуч — гексагідроксостанат(IV)-іон. Потім, щоб дотриматися закону збереження маси речовин, у ліву частину напівреакції записують два OH^- -іони:



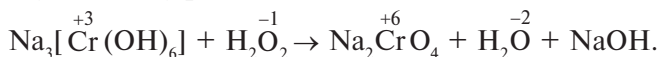
На основі іонного рівняння реакції записують молекулярне:



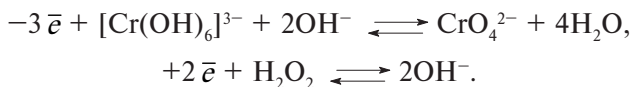
2. У реакції якісного визначення катіона хрому(III) використовують взаємодію його солей з пероксидом водню у лужному середовищі. Експериментально встановлено, що внаслідок взаємодії

зелене забарвлення розчину, зумовлене наявністю гексагідроксохромат(III)-іона, стає жовтим, що свідчить про появу у розчині хромат-іона CrO_4^{2-} .

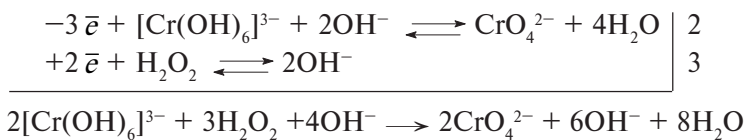
Записують схему реакції:



Відновником у даній реакції є гексагідроксохромат(III) натрію, окисником — пероксид водню. Записують напівреакції окиснення гексагідроксохромат(III)-іона та відновлення пероксиду водню:



У першому рівнянні реакції спочатку урівнюють число атомів кисню у тій його частині, де відсутні гідроксид-іони. Тобто у праву частину напівреакції на чотири надлишкові атоми кисню додають чотири молекули H_2O , ліворуч — гідроксид-іони у кількості, яка дорівнює різниці між подвійним числом молекул H_2O і числом гідроксид-іонів, які входять до складу комплексного іона, тобто $2 \cdot 4 - 6 = 2$. Таким чином, у ліву частину першої напівреакції додають два гідроксид-іони. Записують напівреакцію відновлення пероксиду водню у лужному середовищі, з утворенням гідроксид-іонів. Урівнюють віддані відновником і приєднані окисником електрони, знаходять найменше кратне та відповідні співмножники для коефіцієнтів біля окисника та відновника:



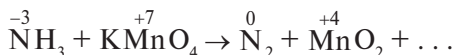
Скорочують ліву та праву частини рівняння на чотири гідроксид-іони:



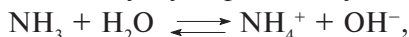
На основі іонного рівняння реакції записують молекулярне:



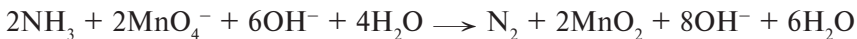
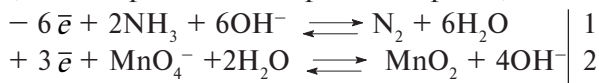
3. Експериментально встановлено, що у реакції окиснення водного розчину аміаку перманганатом калію внаслідок взаємодії зникає малинове забарвлення перманганат-іона, з'являється бурий осад MnO_2 та виділяється газ. Схема реакції має вигляд:



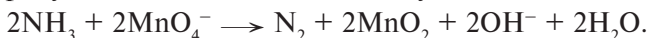
Відновником у даній реакції є аміак, який окиснюється перманганатом калію до вільного азоту. Оскільки у водному розчині відбувається гідроліз аміаку з утворенням лужного середовища:



перманганат-іон за цих умов відновлюється до діоксиду марганцю, який випадає у осад. Записують іонно-електронні рівняння напівреакцій та скорочене іонне рівняння реакції:

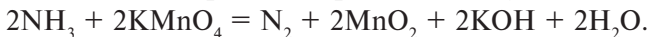


Скорочують однакові іони та молекули:



Оскільки реакція відбувається у лужному середовищі, у лівій частині першої напівреакції шість іонів водню зв'язують присутніми у водному розчині гідроксид-іонами, а праворуч у рівняння напівреакції записують шість молекул H_2O .

На основі іонного рівняння реакції записують молекулярне:



ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІ

Електрохімія — розділ хімії, в якому вивчають закономірності взаємного перетворення електричної та хімічної енергії. Подібні перетворення здійснюються лише в електрохімічних системах, складовими частинами яких є:

1. Електроліт, який забезпечує проходження електричного струму (провідник другого роду) й містить речовини, здатні окиснюватись або відновлюватись на електродах.

2. Два електроди, які забезпечують контакт з електролітом та обмін електронами з учасниками реакції.

3. Зовнішній ланцюг (провідник першого роду) — металічний провідник, який сполучає електроди.

Електрохімічні реакції є окиснювально-відновними гетерогенними реакціями, які перебігають на електродах, тобто на межі поділу двох фаз. Електроди бувають активними та інертними. *Активними називають електроди, матеріал яких приймає участь в електрохімічних перетвореннях. Внаслідок цього маса таких електродів з часом змінюється.*

Інертні електроди в електродних перетвореннях участі не приймають. Вони служать лише для здійснення контакту електроліту з зовнішнім ланцюгом.

Електролітами можуть бути водні або неводні розчини однієї або декількох речовин, розплавлена сіль або газ.

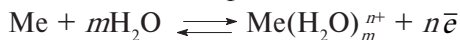
Електрохімічну систему, яка виробляє електричну енергію за рахунок хімічних перетворень, називають хімічним джерелом струму. В цьому випадку електрод, який посилає електрони у зовнішній ланцюг, називають негативним електродом — анодом. Електрод, який приймає електрони із зовнішнього ланцюга, називають позитивним електродом — катодом.

Електрохімічну систему, в якій за рахунок зовнішньої електричної енергії здійснюються хімічні перетворення, називають *електролізером* або *електролітичною ванною*. В такому разі *електрод, який приймає електрони від учасників реакції, називають анодом. Електрод, який віддає електрони реагуючим речовинам, називають катодом. Частина електроліта, яка примикає до анода, називають анолітом; а до катода — католітом.*

У будь-якій електрохімічній системі на аноді відбувається окиснення, а на катоді — відновлення.

Електродні потенціали

Відомо, що кристалічна решітка металу складається з позитивно заряджених іонів Me^{n+} та відносно вільних електронів (електронного газу). При зануренні металічної пластинки у воду під впливом її полярних молекул катіони металу переходять до рідкої фази. На межі «метал — розчин» досить швидко встановлюється рухома окиснювально-відновна рівновага:



або спрощено



Виникає подвійний електричний шар подібний електричному конденсатору великої ємності. Обкладками конденсатора є з одного боку надлишкові негативні заряди на металі, а з іншого — надлишкові катіони в розчині близько до поверхні металу (рис. 40, а).

Різницю потенціалів, яка виникає між металом та водним середовищем у стані рівноваги, називають *рівноважним електродним потенціалом* або *потенціалом електрода*.

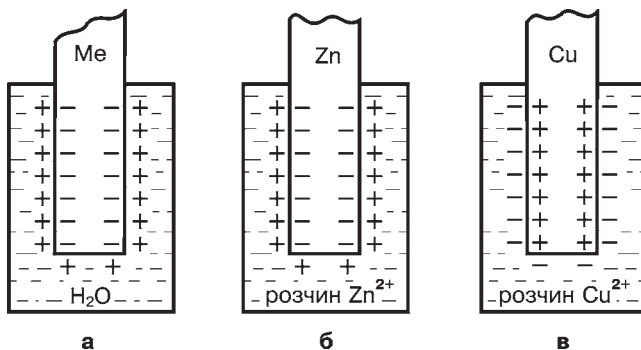


Рис. 40. Утворення подвійного електричного шару при зануренні:

- а) металу у воду; б) активного металу у розчин його солі;
в) малоактивного металу у розчин його солі

При зануренні металу у розчин його солі виникає подвійний електричний шар, але в цьому випадку можливі два механізми його утворення. Якщо концентрація катіонів металу в розчині не досягає рівноважної або метал досить активний, то рівновага процесу окиснення металу зміщується праворуч, металічна пластинка заряджується негативно (рис. 40, б). Якщо концентрація катіонів

металу в розчині перевищує рівноважну або метал малоактивний, то рівновага зміщується ліворуч, металічна пластинка заряджується позитивно (рис. 40, в).

Різниця потенціалів, яка виникає між металом та рідкою фазою, також є *електродним потенціалом* E . Потенціал металу в розчині його солі записують як $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ (в чисельнику — окиснена форма, в знаменнику — відновлена, риска — поверхня розділу). Потенціалу приписують той знак, який виникає на металі в подвійному електричному шарі.

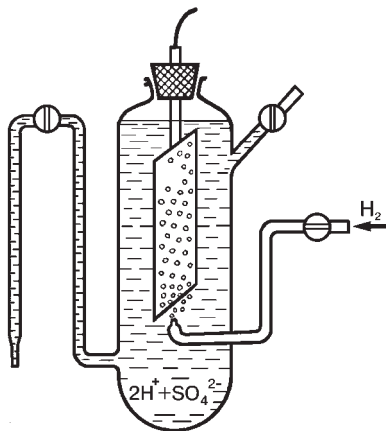
Електродний потенціал залежить від природи металу, концентрації його іонів у розчині, температури та рН середовища. Цю залежність виражають рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

де E — електродний потенціал металу, В; E^0 — електродний потенціал за концентрацією іонів металу, рівній одиниці, В; R — універсальна газова стала, яка дорівнює 8,314 Дж/К·моль; T — температура, К; n — заряд іона металу; F — стала Фарадея, яка дорівнює 96500 Кл.; $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ — концентрації окисненої та відновленої форм реагуючих речовин, для металічного електрода $[\text{Ox}] = C_{\text{Me}^{n+}}$; $[\text{Red}] = \text{const}$.

Підставляють у рівняння Нернста чисельні значення сталих величин, замінюють натуральний логарифм на десятковий і одержують спрощений вид рівняння при $T = 298\text{K}$:

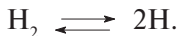
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}.$$



Потенціал, який виміряно за стандартних умов ($C_{\text{Me}^{n+}} = 1$ моль/л; $p = 101,325$ кПа; $T = 298$ К), називають *стандартним електродним потенціалом* (E^0).

Абсолютне значення потенціалу окремого електрода виміряти неможливо, оскільки він реалізується в різних фазах. Його вимірюють відносно величини потенціалу іншого електрода. Такі електроди називають *електродами порівняння*. Найчастіше для цієї мети використовують стандартний водневий електрод (рис. 41).

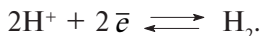
Він складається з платинової пластинки, яка покрита електролітично осадженою платиною (платиновою чорною). Електрод занурений у водний розчин сірчаної кислоти з $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л та омивається струменем газоподібного водню під тиском 101,325 кПа. Молекули з утворенням водню, які поглинаються пористою поверхнею платини, частково дисоціюють до атомів, тому на поверхні платини встановлюється рівновага:



Рівновага на межі електрода з розчином:



Водневий електрод можна зобразити схемою $2\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}$. На ньому перебігає реакція:



Потенціал стандартного водневого електрода умовно приймають за нуль $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$. Якщо $C_{\text{H}^+} \neq 0$, то рівняння для електродного потенціалу водневого електрода має вигляд:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg C_{\text{H}^+}$$

або

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН}.$$

Систему, яка складається з металу, зануреного в розчин своєї солі, називають *гальванічним напівелементом*. Для визначення електродного потенціалу металу з'єднують водневий електрод у гальванічний елемент з даним напівелементом, тобто металічною пластинкою, зануреною в 1 М розчин її солі, і визначають електрорушійну силу (ЕРС). Електрорушійна сила цього гальванічного елемента дорівнює різниці потенціалів електродів, з яких він складається (рис. 42). Оскільки потенціал водневого електрода дорівнює нулю, то величина стандартного електродного потенціалу металу дорівнює електрорушійній силі гальванічного елемента.

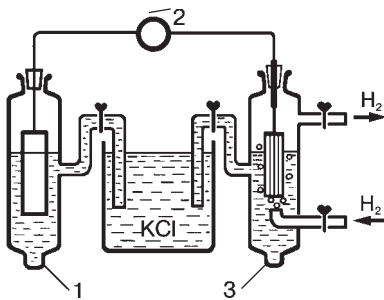


Рис. 42. Гальванічний ланцюг для вимірювання електродного потенціалу:

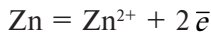
1 — вимірюваний електрод; 2 — потенціостат; 3 — водневий електрод

ЕРС, виміряна при температурі 298 К, є величиною стандартного електродного потенціалу металу E^0 .

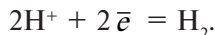
Для визначення електродного потенціалу цинку складають гальванічний ланцюг, з двох напівелементів: стандартного водневого та цинкового електрода у розчині його солі з концентрацією (активністю) іонів цинку 1 моль/л. У даному випадку гальванічний елемент записують:



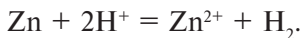
Електрони у зовнішньому ланцюзі рухаються від цинкового електрода до водневого. На цинковому електроді протікає процес окиснення цинку:



на водневому — процес відновлення водню:

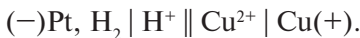


При роботі даного гальванічного елемента протікає реакція.



Стандартний електродний потенціал цинкового електрода чисельно дорівнює ЕРС такого гальванічного елемента і складає $-0,763$ В.

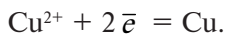
Аналогічно вимірюють електродний потенціал міді. Мідну пластинку занурюють у розчин солі міді з концентрацією (активністю) іонів міді 1 моль/л та з'єднують із стандартним водневим електродом. Гальванічний елемент має вигляд:



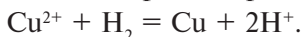
Електрони у зовнішньому ланцюзі рухаються від водневого електрода до мідного. На водневому електроді:



на мідному — відновлення катіонів міді:



У гальванічному елементі протікає реакція.



ЕРС даного елемента, відповідно, стандартний електродний потенціал міді дорівнюють $+0,337$ В.

З наведених прикладів можна зробити висновок, що стандартні потенціали електродів, які посилають електрони до водневого електрода, мають знак «мінус», а електроди, які приймають електрони від водневого електрода, — знак «плюс».

Більшість стандартних електродних потенціалів визначають експериментально. Але для лужних і лужноземельних металів значення E^0 обчислюють лише теоретично. Це пояснюється тим, що дані метали взаємодіють з водою.

Ряд стандартних електродних потенціалів

Залежність електродного потенціалу від природи металу визначають величиною E^0 . У зв'язку з цим усі метали розміщують у порядку зростання величин їх стандартних електродних потенціалів. Цей ряд називають *рядом стандартних електродних потенціалів* або *електрохімічним рядом напруг* (табл. 17).

Таблиця 17

Стандартні електродні потенціали металів

Електрод	Електродна реакція	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons K	-2,925
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons Rb	-2,925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons Cs	-2,923
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Mg	-2,363
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3 \bar{e} \rightleftharpoons Al	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Mn	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3 \bar{e} \rightleftharpoons Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Ni	-0,250
i n ²⁺ /i n	i n ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons i n	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Pb	-0,126
2H ⁺ /H ₂	2H ⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons H ₂	0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Cu	+0,337
Hg ₂ ²⁺ /2Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons 2Hg	+0,788
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons Ag	+0,799
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Pt	+1,2
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3 \bar{e} \rightleftharpoons Au	+1,498

Стандартний електродний потенціал є мірою хімічної активності металу. Положення того або іншого металу в ряді напруг характеризує відновну здатність металів та окиснювальну здатність їх іонів у водних розчинах.

Чим менша алгебраїчна величина потенціалу, тим вища відновна здатність цього металу і нижча окиснювальна здатність його іонів. З ряду стандартних електродних потенціалів видно, що найсильнішим відновником є металічний літій, а найслабшим — золото.

Метали, які розміщені у ряді напруг зліва від водню, витисняють його із води. Однак це не означає, що витиснення відбуватиметься в усіх випадках. Лужні та лужноземельні метали (до магнію) взаємодіють з водою на холоді, магній витисняє водень лише з гарячої води. Метали, розміщені між магнієм і кадмієм, звичайно не витисняють водень із води. Це пояснюється захисною дією оксидних плівок, які утворюються на їх поверхні. Метали, розміщені у ряді напруг правіше від водню, не витисняють водень із води.

Усі метали, розміщені у ряді напруг лівіше від водню, витисняють його із розведених кислот, аніони яких не виявляють окиснювальних властивостей. Однак свинець не взаємодіє з розведеною сірчаною кислотою, оскільки на поверхні свинцю утворюється шар малорозчинної солі — сульфату свинцю.

Метали здатні витискати один одного з розчинів солей. При цьому кожний метал витисняє всі наступні за ним у ряді напруг метали. Однак слід пам'ятати, що метали, розміщені у ряді напруг до магнію, витисняють водень не лише з води, але й з будь-якого розчину. Тому взаємне витиснення металів із розчинів їх солей відбувається лише у випадку металів, які розміщені у ряді напруг після магнію.

Із стандартних електродних потенціалів витікає: чим більша різниця стандартних електродних потенціалів двох елементів, тим більша ЕРС, побудованого з них гальванічного елемента.

Потенціали окиснювально-відновних реакцій

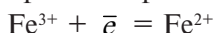
Якщо занурити платину або інший інертний електрод (електрод, який не надсилає у розчин свої іони) у розчин електроліту, в якому знаходиться окиснена та відновлена форми даної речовини, то різниця потенціалів між інертним електродом та рідкою фазою є окиснювально-відновним потенціалом системи.

Його обчислюють за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ок. сн.}]}{[\text{Відн.}]},$$

де E — окиснювально-відновний потенціал даної системи, В; E^0 — стандартний окиснювально-відновний потенціал, В; [Окисн.] і [Відн.] — концентрації окисненої і відновленої форм, моль/л; n — кількість електронів, які віддає відновник або приймає окисник.

Якщо платиновий електрод занурити у розчин солі заліза(III), то електродний процес виражають рівнянням:



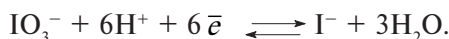
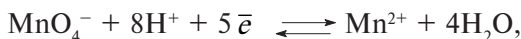
При цьому у розчині водночас знаходяться окиснена Fe^{3+} та відновна Fe^{2+} форми. Їх концентрації — змінні величини. Окиснювально-відновний потенціал цієї системи дорівнює

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Для порівняння потенціалів системи беруть відношення $\frac{[\text{Ок. сн.}]}{[\text{Відн.}]} = 1$, тоді $E = E^0$. Величини окиснювально-відновних потенціалів вимірюють відносно стандартного водневого електрода.

Потенціал окиснювально-відновної системи, виміряний по відношенню до стандартного водневого електрода, за умови, коли відношення концентрацій (активностей) окисненої та відновленої форм дорівнює 1, називають стандартним електродним окиснювально-відновним потенціалом.

Більшість окисників і відновників є аніонами кисневмісних кислот, реакції їх відновлення (окиснення) перебігають у кислому, нейтральному або лужному середовищі:



Якщо в окиснювально-відновній реакції беруть участь іони водню, то величина окиснювально-відновного потенціалу залежить не лише від концентрації окисника та відновника, а й від концентрації іонів водню:

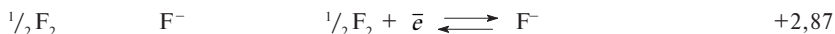
$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = E^0_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{н к. сн.}][\text{m}^+]^8}{[\text{в ідн.}]}$$

Концентрацію іонів водню підносять до степеня, який дорівнює його стехіометричному коефіцієнту в рівнянні напівреакції.

Стандартні електродні потенціали для багатьох окиснювально-відновних систем визначені експериментально (табл. 18).

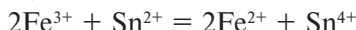
**Стандартні електродні потенціали деяких окиснювально-відновних систем
у водних розчинах при 25 °С**

Окиснена форма	Відновлена форма	Електродна реакція	E^0 , В
Pb i O $_4$	Pb + i O $_4^{2-}$	Pb i O $_4$ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Pb + i O $_4^{2-}$	-0,356
i	i^{2-}	i + 2 \bar{e} \rightleftharpoons i^{2-}	-0,51
CrO $_4^{2-}$ + 4H $_2$ O	Cr(OH) $_3$ + 5OH $^-$	CrO $_4^{2-}$ + 4H $_2$ O + 3 \bar{e} \rightleftharpoons Cr(OH) $_3$ + 5OH $^-$	-0,13
2H $^+$	H $_2$	2H $^+$ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons H $_2$	0,00
NO $_3^-$ + H $_2$ O	NO $_2^-$ + 2OH $^-$	NO $_3^-$ + H $_2$ O + 2 \bar{e} \rightleftharpoons NO $_2^-$ + 2OH $^-$	+0,01
i n $^{4+}$	i n $^{2+}$	i n $^{4+}$ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons i n $^{2+}$	+0,15
Cu $^{2+}$	Cu $^+$	Cu $^{2+}$ + \bar{e} \rightleftharpoons Cu $^+$	+0,153
i O $_4^{2-}$ + 2H $^+$	i O $_3^{2-}$ + H $_2$ O	i O $_4^{2-}$ + 2H $^+$ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons i O $_3^{2-}$ + H $_2$ O	+0,22
[Fe(CN) $_6$] $^{3-}$	[Fe(CN) $_6$] $^{4-}$	[Fe(CN) $_6$] $^{3-}$ + \bar{e} \rightleftharpoons [Fe(CN) $_6$] $^{4-}$	+0,36
$1/2$ O $_2$ + H $_2$ O	2OH $^-$	$1/2$ O $_2$ + H $_2$ O + 2 \bar{e} \rightleftharpoons 2OH $^-$	+0,401
$1/2$ I $_2$	I $^-$	$1/2$ I $_2$ + \bar{e} \rightleftharpoons I $^-$	+0,536
MnO $_4^-$	MnO $_4^{2-}$	MnO $_4^-$ + \bar{e} \rightleftharpoons MnO $_4^{2-}$	+0,564
MnO $_4^-$ + 2H $_2$ O	MnO $_{2(тв.)}$ + 4OH $^-$	MnO $_4^-$ + 2H $_2$ O + 3 \bar{e} \rightleftharpoons MnO $_{2(тв.)}$ + 4OH $^-$	+0,57
Fe $^{3+}$	Fe $^{2+}$	Fe $^{3+}$ + \bar{e} \rightleftharpoons Fe $^{2+}$	+0,771
2Hg $^{2+}$	Hg $_2^{2+}$	2Hg $^{2+}$ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Hg $_2^{2+}$	+0,910
NO $_3^-$ + 3H $^+$	HNO $_2$ + H $_2$ O	NO $_3^-$ + 3H $^+$ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons HNO $_2$ + H $_2$ O	+0,94
NO $_3^-$ + 4H $^+$	NO + 2H $_2$ O	NO $_3^-$ + 4H $^+$ + 3 \bar{e} \rightleftharpoons NO + 2H $_2$ O	+0,96
HNO $_2$ + H $^+$	NO + H $_2$ O	HNO $_2$ + H $^+$ + \bar{e} \rightleftharpoons NO + H $_2$ O	+1,00
$1/2$ Br $_2$ (р)	Br $^-$	$1/2$ Br $_2$ + \bar{e} \rightleftharpoons Br $^-$	+1,065
IO $_3^-$ + 6H $^+$	$1/2$ I $_2$ + 3H $_2$ O	IO $_3^-$ + 6H $^+$ + 5 \bar{e} \rightleftharpoons $1/2$ I $_2$ + 3H $_2$ O	+1,195
O $_2$ + 4H $^+$	2H $_2$ O	O $_2$ + 4H $^+$ + 4 \bar{e} \rightleftharpoons 2H $_2$ O	+1,229
Cr $_2$ O $_7^{2-}$ + 14H $^+$	2Cr $^{3+}$ + 7H $_2$ O	Cr $_2$ O $_7^{2-}$ + 14H $^+$ + 6 \bar{e} \rightleftharpoons 2Cr $^{3+}$ + 7H $_2$ O	+1,33
$1/2$ Cl $_2$	Cl $^-$	$1/2$ Cl $_2$ + \bar{e} \rightleftharpoons Cl $^-$	+1,36
ClO $_3^-$ + 6H $^+$	Cl $^-$ + 3H $_2$ O	ClO $_3^-$ + 6H $^+$ + 6 \bar{e} \rightleftharpoons Cl $^-$ + 3H $_2$ O	+1,44
PbO $_2$ + 4H $^+$	Pb $^{2+}$ + 2H $_2$ O	PbO $_2$ + 4H $^+$ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Pb $^{2+}$ + 2H $_2$ O	+1,455
MnO $_4^-$ + 8H $^+$	Mn $^{2+}$ + 4H $_2$ O	MnO $_4^-$ + 8H $^+$ + 5 \bar{e} \rightleftharpoons Mn $^{2+}$ + 4H $_2$ O	+1,51
PbO $_2$ + 4H $^+$ +1,685	Pb i O $_4$ + 2H $_2$ O	PbO $_2$ + 4H $^+$ + i O $_4^{2-}$ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Pb i O $_4$ + 2H $_2$ O	
H $_2$ O $_2$ + 2H $^+$	2H $_2$ O	H $_2$ O $_2$ + 2H $^+$ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons 2H $_2$ O	+1,77
Co $^{3+}$	Co $^{2+}$	Co $^{3+}$ + \bar{e} \rightleftharpoons Co $^{2+}$	+1,82
i O $_8^{2-}$	$2i$ O $_4^{2-}$	i O $_8^{2-}$ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons $2i$ O $_4^{2-}$	+2,01



Напрямок окиснювально-відновних реакцій

За величиною стандартних електродних потенціалів можна визначити *EPC* окиснювально-відновної реакції та напрямок її самоплинного перебігу. Якщо *EPC* величина позитивна, то реакція перебігає самоплинно у прямому напрямку ($EPC > 0$). Якщо *EPC* величина негативна, то реакція перебігає у зворотному напрямку ($EPC < 0$). Так, реакція:

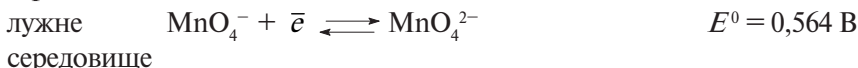
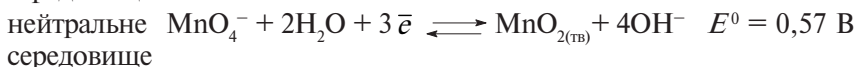
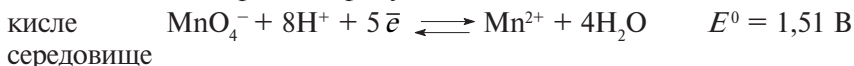


перебігає зліва направо, оскільки її *EPC* дорівнює:

$$EPC = E_{ок.}^0 - E_{від.}^0$$

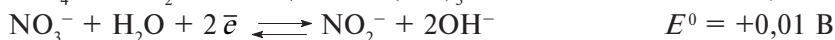
$$EPC = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = 0,771 - 0,15 = 0,621 \text{ В.}$$

За величиною стандартних електродних потенціалів можна зробити висновок про глибину перебігу окиснювально-відновного процесу. Наприклад, перманганат-іон залежно від середовища відновлюється до різних продуктів:



Із значень потенціалів витікає, що окиснювальні властивості перманганат-іона виявляються в найбільшій мірі у кислому середовищі.

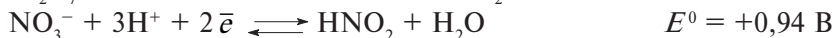
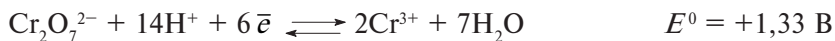
Змінюючи концентрацію іонів водню можна змінити напрямок хімічної реакції. Наприклад, реакція відновлення хромат-іона нітрит-іоном у нейтральному середовищі не перебігає у прямому напрямку навіть при підвищеній температурі:



$$EPC = E_{CrO_4^{2-} + 4H_2O/Cr(OH)_3 + 5OH^-}^0 - E_{NO_3^- + H_2O/NO_2^- + 2OH^-}^0 =$$

$$= -0,13 - 0,01 = -0,14 \text{ В,} \quad EPC < 0$$

При підкисленні суміші хромат-іон переходить у дихромат і реакція перебігає зліва направо:



$$EPC = E^0_{Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{3+} + 7H_2O} - E^0_{NO_3^- + 3H^+ / HNO_2 + H_2O} = 1,33 - 0,94 = 0,39 \text{ В}, \quad EPC > 0$$

Із значень стандартних електродних потенціалів та EPC наведених реакцій можна зробити висновок, що дихромат-іон відновлюється нітрит-іоном лише у кислому середовищі.

Електродні окиснювально-відновні потенціали називають *редокс-потенціалами* (від початкових складів слів *reductio* — відновлення та *oxydatio* — окиснення).

Гальванічні елементи

Перебіг окиснювально-відновних реакцій супроводжується переходом електронів від відновника до окисника. Окиснювально-відновні реакції можна здійснити таким чином, що окиснювальна та відновна напівреакції будуть просторово розділені, а електрони будуть переходити від відновника до окисника по провіднику електричного струму (зовнішньому ланцюгу). Цей напрямлений потік електронів є електричним струмом. При такому здійсненні окиснювально-відновної реакції її енергія буде перетворюватися на електричну енергію.

Прилади, які перетворюють енергію хімічної реакції на електричну, називають гальванічними елементами. Їх називають також хімічними джерелами електричної енергії.

Гальванічний елемент складається з двох електродів, виготовлених з різних металів та занурених у розчини електролітів. На одному електроді відбувається окиснення, на другому — відновлення. Електрони передаються від відновника до окисника по зовнішньому ланцюгу. Як активний матеріал негативного електрода (анода) використовують метали: цинк, кадмій, залізо, свинець та інші, а як активний матеріал позитивного (катода) — оксиди марганцю, свинцю, нікелю, хлорид міді тощо.

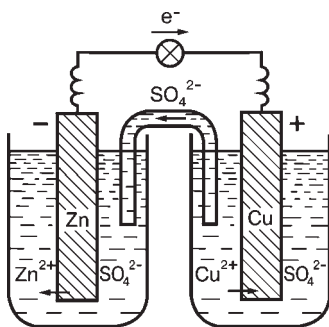
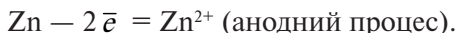


Рис. 43. Схема гальванічного елемента Якобі-Даніеля

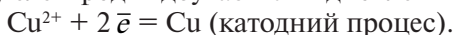
Електролітами є концентровані водні розчини кислот, лугів, солей, а іноді — неводні розчини, розплави або тверді електроліти. Так, наприклад, мідно-цинковий гальванічний елемент (елемент Якобі-Даніеля) складається із мідного та цинкового електродів, занурених у розчини їх солей (рис. 43).

Обидва розчини стикаються один з одним, але для попередження змі-

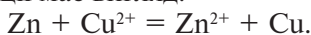
шування їх розділяють діафрагмою, яка виготовлена з пористого матеріалу. При роботі елемента, тобто при замкнутому ланцюгу, цинк окиснюється:



На мідному електроді відбувається відновлення іонів міді:



Електрони від негативно зарядженого анода (Zn) по зовнішньому ланцюгу переходять до позитивно зарядженого катода (Cu). Сумарне рівняння реакції має вигляд:



Гальванічний елемент зображують відповідною електрохімічною схемою:



Причиною виникнення електричного струму в гальванічному елементі є різниця електродних потенціалів катода та анода, яку називають електрорушійною силою гальванічного елемента (*EPC*) і вимірюють у вольтах, В.

$$EPC = E_K - E_A,$$

де E_K , E_A — електродні потенціали катода та анода.

Для елемента Якобі—Данієля:

$$\begin{aligned} EPC &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = (E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0,059/2 \cdot \lg C_{\text{Cu}^{2+}}) - \\ &- (E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,059/2 \cdot \lg C_{\text{Zn}^{2+}}) = (0,34 + 0,059/2 \cdot \lg C_{\text{Cu}^{2+}}) - \\ &- (-0,76 + 0,059/2 \cdot \lg C_{\text{Zn}^{2+}}) = 1,1 + 0,0295 \cdot \lg C_{\text{Cu}^{2+}} / C_{\text{Zn}^{2+}} \end{aligned}$$

Якщо $C_{\text{Cu}^{2+}} = C_{\text{Zn}^{2+}}$, $EPC = 1,1$ В.

Оскільки елемент Якобі—Данієля втрачає електроліт, то частіше використовують сухі елементи. Їх застосовують в електротехніці.

Акумулятори

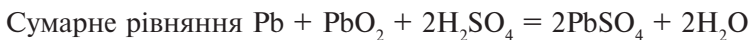
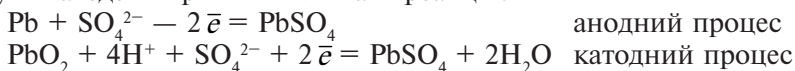
Акумуляторами називають прилади багаторазової та оборотної дії. Вони здатні перетворювати накопичену хімічну енергію на електричну та навпаки. За складом електроліту акумулятори поділяють на кислотні та лужні.

Серед хімічних джерел струму багаторазової дії більш поширений *свинцевий акумулятор* (кислотний). Він складається із двох перфорованих свинцевих пластин, одна з яких заповнена губчатим свинцем (анод), а друга — оксидом свинцю(IV) (катод). Електролітом є розчин сірчаної кислоти з масовою часткою 25 — 30 %.

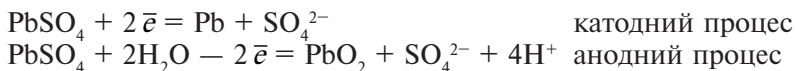
Схема акумулятора: $(-)\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2(+)$.

Використання свинцевого акумулятора як джерела струму називають *розрядом акумулятора*. Процес розряду акумулятора може

бути наведений рівняннями напівреакцій:



Якщо в процесі роботи *ЕРС* свинцевого акумулятора змінюється до 1,8 В, його перезаряджають. Джерелами постійного струму є анод, приєднаний до катода, та катод, приєднаний до анода. При зарядженні акумулятора відбуваються реакції:



ЕРС зарядженого свинцевого акумулятора складає:

$$\begin{aligned} \text{ЕРС} &= E_{\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} / \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{PbSO}_4 / \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}} \\ &= 1,685 - (-0,356) = 2,041 \text{ В} \end{aligned}$$

Процеси розрядження та зарядження акумулятора — оборотні:



Електроліз

Окиснювально-відновні реакції, які перебігають під дією постійного електричного струму на електродах гальванічної ванни, називають електролізом. Для здійснення електролізу необхідні джерело постійного електричного струму та електролітична комірка, до складу якої входять два електроди — катод і анод. Електрод, приєднаний до негативного полюса, називають *катодом*, а до позитивного полюса — *анодом*. Обидва електроди занурюють у розчин або розплав електроліту. Посудину, в якій відбувається електроліз, називають *електролізером* (електролітична ванна).

Проходження електричного струму крізь розчин або розплав електроліту обумовлює хімічні реакції на поверхні розділу електрод—розчин (розплав електроліту). Це окиснювально-відновні реакції. При електролізі, як і в гальванічному елементі, на катоді протікає процес відновлення, а на аноді — окиснення.

При електролізі можуть бути використані активні та інертні електроди. У більшості випадків електродами є метали, але використовують також неметалічні електроди, наприклад, графітові. Аноди можуть бути *активними (розчинними)* та *інертними (нерозчинними)*. Активний анод при окисненні надсилає до розчину іони. Інертні електроди виготовляють із графіту, вугілля, платини. В процесі електролізу такі електроди хімічно не змінюються, а служать лише для передачі електронів до зовнішнього ланцюга.

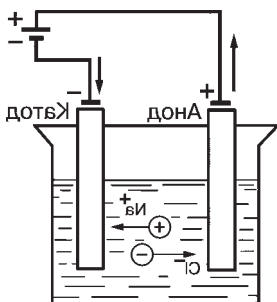
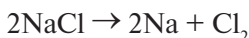
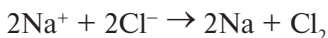


Рис. 44. Схема електролізу розплаву хлориду натрію

Розрізняють електроліз розплавів та розчинів електролітів. У розчині або розплаві будь-якого електроліту є позитивні та негативні іони, які рухаються безладно. Якщо в такий розплав (розчин) занурити вугільні електроди та пропустити постійний електричний струм, то рух іонів стає упорядкованим. Як приклад, розглянемо схему електролізу розплаву хлориду натрію (рис. 44).

У розплаві хлориду натрію протікає процес дісоціації: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. При пропусканні крізь розплав постійного електричного струму катіони Na^+ рухаються до негативного електрода — катода, аніони Cl^- — до позитивного електрода — анода. На катоді виділяється металічний натрій, на аноді — газоподібний хлор.

Схема електролізу розплаву хлориду натрію:



Електроліз розплавів солей використовують у промисловості для одержання лужних, лужно-земельних металів та алюмінію.

Електроліз розчинів електролітів більш складний внаслідок можливої участі в електродних процесах молекул води.

Для встановлення послідовності розряду іонів на електроді застосовують ряд стандартних електродних потенціалів.

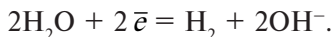
Катодні процеси

У першу чергу на катоді відновлюються катіони металів з найбільшим значенням стандартних електродних потенціалів. Катіони металів, які розміщені у ряді напруг праворуч від водню, мають великі позитивні значення стандартних електродних потенціалів (від Cu^{2+} до Pt^{2+}). При електролізі розчинів їх солей на катоді відбувається лише відновлення катіонів металів:

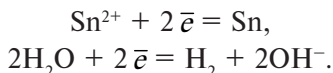


Катіони металів, що мають малі (негативні) значення електродних потенціалів, не відновлюються на катоді з водних розчинів. До них належать катіони лужних, лужно-земельних металів і катіон

алюмінію. Катодним процесом у даному випадку є процес відновлення води з виділенням водню:



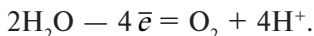
Катіони металів, розміщені у ряді напруг між алюмінієм і воднем, розряджуються на катоді разом з молекулами води. Наприклад, катодними процесами при електролізі розчину хлориду олова(II) є одночасно дві реакції:



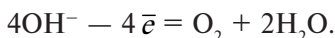
Анодні процеси

Характер анодного процесу залежить від природи аніона, присутності молекул води та матеріалу анода.

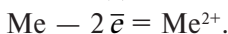
При використанні інертних анодів у першу чергу окиснюються аніони безкисневих кислот у порядку зростання їх стандартних електронних потенціалів, причому такий потенціал не повинен перевищувати +1,5 В. Аніони безкисневих кислот та їх солей окиснюються на інертному аноді до елементного стану в такій послідовності: S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- . При електролізі водних розчинів, які містять аніони кисневмісних кислот (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} тощо), на аноді окиснюються молекули води:



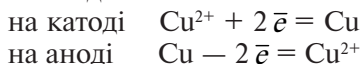
У лужних розчинах на інертному аноді окиснюються гідроксид-іони:



При використанні розчинних анодів, виготовлених із міді, цинку, срібла, нікелю та інших металів, електрони до зовнішнього ланцюга анод посилає внаслідок окиснення металу:



Прикладом електролізу з активним (розчинним) анодом є електрохімічне рафінування міді, при якому анод є пластиною міді, що підлягає очищенню, а катод — пластина з хімічно чистої міді. Електролітом є водний розчин сульфату міді. Схема електродних процесів має вигляд:



Електроліз із розчинними анодами використовують у промисловості для одержання чистих (рафінованих) металів.

Кількісно процеси електролізу описують у відповідності з законами Фарадея.

Перший закон Фарадея: маса речовини, яка виділяється при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла крізь електроліт:

$$m = kQ = kIt,$$

де Q — кількість електрики, Кл; k — електрохімічний еквівалент, г/А·с; I — сила струму, А; t — час, с.

Електрохімічним еквівалентом називають масу речовини, яка виділяється на електроді при пропусканні одиниці кількості електрики. За одиницю кількості електрики прийнятий 1 Кл = 1 А·с.

Другий закон Фарадея: при пропусканні однакової кількості електрики крізь розчини або розплави різних електролітів маси речовин, які виділилися на електродах, пропорційна їх еквівалентним масам.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_{m_1}}{E_{m_2}}.$$

Враховуючи перший закон Фарадея, записують:

$$\frac{k_1 Q}{k_2 Q} = \frac{E_{m_1}}{E_{m_2}} \Rightarrow \frac{E_{m_1}}{k_1} = \frac{E_{m_2}}{k_2} = \text{const} = F.$$

Відношення еквівалентної маси будь-якої речовини до його електрохімічного еквівалента є постійною Фарадея, яка дорівнює 96500 Кл або 26,8 А·год.

Таким чином, кількість електрики, що дорівнює $1F$, відновлює на катоді та окиснює на аноді 1 моль-еквівалент будь-якої речовини, незалежно від її природи.

Обидва закони поєднують загальною формулою:

$$m = \frac{E_m Q}{F} = \frac{E_m I t}{96\,500}.$$

Хоча закони Фарадея є загальними та точними законами електролізу, на практиці часто зустрічаються випадки так званих уявних відхилень від них. Виміряні кількості електрики та маси речовин, що прореагували, часто не відповідають приведеним закономірностям. Таке може бути лише в випадку, коли враховують не всі реакції, які перебігають в електрохімічній системі. Такі відхилення від законів Фарадея називають *уявними*. Наприклад, при проходженні електричного струму крізь розчини солей багатьох металів поряд з виділенням металу на катоді утворюється газоподібний водень. Якщо цього не враховувати, то маса одержаного металу не відповідає кількості пропущеної електрики. До уявних відхилень від законів Фарадея може привести наявність в системі іонів різної валентності, а також взаємодію продуктів електролізу з електролітом або матеріалом електрода.

Показником ефективності електролізу є вихід за струмом (BC), який визначають відношенням маси речовини, фактично одержаної

ної за даних умов ($m_{\text{практ}}$), до маси речовини, теоретично обчисленої на основі законів Фарадея ($m_{\text{теор}}$):

$$BC = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%.$$

Електроліз широко застосовується у металургійній та хімічній промисловості. Електролізом розплавів одержують лужні, лужноземельні метали та алюміній. Електролізом водних розчинів солей одержують цинк, кадмій, мідь та деякі інші метали. Електрохімічне рафінування металів використовують для одержання чистих металів (міді, олова, свинцю, срібла).

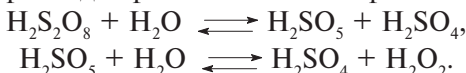
Процеси електроосадження використовують для покриття поверхні одного металу іншим. За допомогою електролізу одержують металічні копії художніх виробів тощо.

Електроліз використовують у хімічній промисловості для одержання ряду хімічних сполук: пероксиду водню, перманганату калію, хлорату калію тощо. Електрохімічне одержання пероксиду водню засновано на анодному окисненні сірчаної кислоти (або сульфату амонію) до пероксодисірчаної кислоти (або пероксодисульфату) з подальшим їх гідролізом та відгонкою утвореного пероксиду водню.

Основні реакції

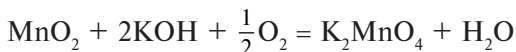


Гідроліз пероксодисірчаної кислоти перебігає в дві стадії:



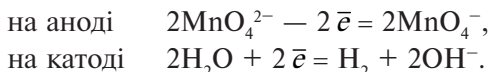
Дезинфікуючий засіб — перманганат калію у промисловості одержують двома способами: комбінованим (напівелектрохімічним) та електрохімічним.

Комбінований спосіб заснований на сплавленні піролюзиту MnO_2 з KOH у присутності кисню:



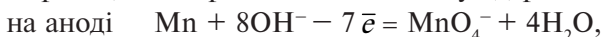
з подальшим електрохімічним окисненням манганату калію.

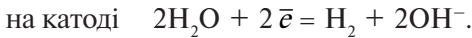
Основні реакції



Електроліт — лужний розчин K_2MnO_4 . Електроди виготовлені з нікелю або сталі. Утворений малорозчинний KMnO_4 випадає на дно електролізера.

Основні реакції електрохімічного способу одержання KMnO_4



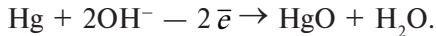


Як електроліт використовують розчин КОН. Анод виготовлено з феромарганцю (сплав марганцю з залізом).

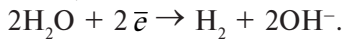
Електрохімічний синтез оксиду ртуті(II) (антисептичний засіб) здійснюється при електролізі водних розчинів карбонату, гідроксиду калію, а також суміші цих речовин з хлоридом калію.

Утворення HgO відбувається внаслідок розчинення ртутного анода:

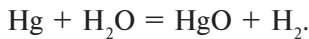
На аноді



На катоді (Fe або Ni) виділяється водень:



Сумарний процес електролізу:



КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

В умовах експлуатації та зберігання металічні вироби руйнуються (кородують). Руйнування металів під дією навколишнього середовища називають корозією. Корозія — це самоплинний необоротний окиснювально-відновний процес, який відбувається на межі розділу фаз і супроводжується виділенням енергії та зростанням ентропії системи ($\Delta G < 0$; $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$). Причиною корозії металів є їх термодинамічна нестійкість у різних середовищах. При цьому метали окиснюються з утворенням оксидів, гідроксидів, солей, тобто переходять до більш стійкого стану. Відмінною особливістю корозійних процесів є їх складність та багатостадійність.

Зміна поверхні металу внаслідок корозійних процесів залежить від властивостей металу та умов їх перебігу. Види корозійних пошкоджень визначають характером руйнування (*рис. 45*).

1. Суцільна (рівномірна та нерівномірна), коли корозією пошкоджена приблизно в однаковій мірі вся поверхня металу чи сплаву (*рис. 45, а*).

2. Місцева — пошкодження локальні — може бути у вигляді плям або глибоких поразок, які називають виразками або крапками. Місцева корозія пошкоджує лише незначну частину поверхні, процес корозії поширюється головним чином у глибину металу (*рис. 45, б, в*).

3. Пітінг — пошкодження проникає всередину металу (*рис. 45, в*).

4. Селективна пошкоджує не чистий метал, а металічний

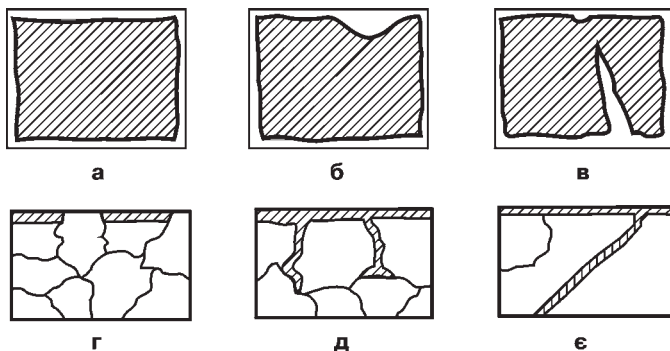


Рис. 45. Види корозійних пошкоджень

сплав. У хімічну взаємодію у першу чергу вступає більш активний компонент такого сплаву. Наприклад, знецинкування латуні (рис. 45, г).

5. Інтеркристалітна (міжкристалітна) характеризується руйнуванням металу за межами зерен (рис. 45, д). Міжкристалітна корозія залежить від природи металу. Їй піддаються мідні сплави (латунь, бронза тощо), а також деякі сталі.

6. Транскристалітна корозія — розсікає метал тріщиною крізь зерна (рис. 45, є).

За механізмом перебігу розрізняють хімічну та електрохімічну корозію.

Хімічна корозія

Руйнування металу при окисненні його в навколишньому середовищі без виникнення електричного струму називають хімічною корозією. Хімічна корозія перебігає при взаємодії металу з газами та неелектролітами. При дії на метал сухих газів (кисню, азоту, галогенів) або газових сумішей (сірководню, оксидів сірки та азоту), корозійний процес супроводжується переходом електронів від металу до оксидника. Продукти корозії утворюються безпосередньо на кородованих ділянках і електричний струм у системі не виникає.

Принципову можливість спонтанного перебігу хімічної корозії визначають величиною стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу відповідної реакції (ΔG^0). Процес хімічної корозії можливий, якщо $\Delta G^0 < 0$. Негативні значення ΔG^0 указують на високу реакційну здатність металу та термодинамічну стійкість корозійних продуктів.

Взаємодія металів з киснем при підвищеній температурі призводить до утворення на поверхні металу оксидної плівки. На поверхні таких металів як хром, нікель, мідь оксидна плівка дуже тонка, тому зовнішній вигляд металу не змінюється. При товщині

плівок 5–10 нм метал зовні змінюється, він втрачає свій металічний блиск. У магнію, алюмінію, свинцю товщина плівок досягає 20–40 нм. Ці метали набувають забарвлення своїх оксидів. Швидкість окиснення металу залежить від власної хімічної реакції та швидкості дифузії окисника крізь плівку. Чим більша суцільність плівки, тим вища захисна її дія. Товщина оксидної плівки змінюється в залежності від часу, температури та інших факторів.

При хімічній взаємодії заліза з киснем на його поверхні утворюється оксидна плівка. Зовнішній шар її містить заліза оксид Fe_2O_3 — гематит ($\Delta G^0 = -740,9$ кДж/моль), внутрішній шар плівки, де доступ кисню утруднений, утворений з FeO — в'юститом ($\Delta G^0 = -244,3$ кДж/моль) і проміжний шар складається з магнетиту Fe_3O_4 . Безводний Fe_2O_3 має кубічну структуру таку саму, як у заліза. Тому цей оксид може захистити залізо від подальшої корозії. У процесі старіння Fe_2O_3 , особливо при контакті з вологою, плівка стає пористою, тим самим відкривається доступ кисню до поверхні металу. Найчастіше хімічна корозія відбувається при високих температурах, тому її називають *високотемпературною (газовою) корозією*.

До хімічної корозії належить корозія металів у неелектролітах (бензолі, мазуті, бензині, рідкій сірці тощо). У цих середовищах корозію зумовлює хімічна реакція між металом та корозійним середовищем.

Швидкість хімічної корозії залежить від температури, природи металу та навколишнього середовища. З підвищенням температури інтенсивність корозії зростає.

Електрохімічна корозія

Руйнування металу в середовищі електроліту з виникненням електричного струму називають електрохімічною корозією. У цьому випадку нарівні з хімічними процесами (віддачею електронів) перебігають і електричні (перенесення електронів від однієї ділянки до іншої).

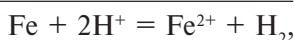
Електрохімічна корозія металів відбувається на межі розділу фаз «метал—електроліт». Цей вид корозії не залежить від типу електроліту та його кількості (корозію може спричинити навіть шар вологи товщиною в декілька десятків мілімікронів). Єдина умова, яка необхідна для здійснення процесу,— це можливість сумісного перебігу анодної реакції іонізації металу та катодної реакції відновлення іонів або молекул, що окиснюють метал.

Електрохімічну корозію спричиняють домішки інших металів, неметалічних речовин або неоднорідність поверхні. У цих випадках при стиканні металу з електролітом на металічній поверхні виникають гальванічні мікроелементи. При цьому метал з найбільш

негативним значенням електродного потенціалу руйнується — його іони переходять у розчин, а електрони — до менш активного металу, на якому відбувається відновлення іонів водню (воднева деполяризація) або відновлення розчиненого в електроліті кисню (киснева деполяризація). Наприклад, при контакті заліза з міддю у кислому розчині виникає гальванічний елемент:

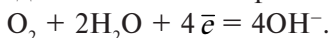


$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В}$. Більш активний метал — залізо окиснюється і переходить у розчин у вигляді іонів Fe^{2+} . Іони водню рухаються до міді (катоду) і відновлюються. Рівняння реакції на електродах мають вигляд:

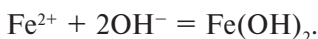


або в молекулярній формі $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$.

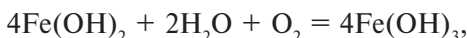
Таким чином, при корозії заліза у кислому середовищі продуктами корозії є солі заліза. Корозія заліза у нейтральному середовищі супроводжується окисненням заліза — анодний процес. Катодним процесом є процес відновлення кисню розчиненого у воді:



Утворені гідроксид-іони з'єднуються з іонами Fe^{2+} , які перейшли у розчин:



Гідроксид заліза(II) у присутності води і кисню переходить у гідроксид заліза(III):



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ поступово втрачає воду та переходить у сполуку FeOON (іржа):



Внаслідок нерівномірного доступу кисню до вологої металічної поверхні утворюється особлива гальванопара: ділянка усередині краплі, якої не досягає кисень, виступає анодом, а ділянка по краях краплі — катодом. Корозія з кисневою деполяризацією найбільш поширена.

Особливостями електрохімічної корозії вважають: розподіл на два одночасно перебігаючих, незалежних електродних процеси — анодний і катодний; залежність швидкості електрохімічної корозії від величини електродного потенціалу металу; можливість локалізації електродних реакцій на різних ділянках поверхні металу, який кородує.

Швидкість корозії оцінюють гравіметричним методом, тобто

обчислюють показник зміни маси металевого зразка після відділення продуктів корозії:

$$V_{\text{кор}} = \frac{(m_0 - m_1)}{St},$$

де $V_{\text{кор}}$ — швидкість корозії, $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$; m_0 — маса вихідного зразка, г ; m_1 — маса зразка після віддалення продуктів корозії, г ; S — площа зразка, м^2 ; t — час випробування, рік .

Із зовнішніх факторів на швидкість, вид та характер розвитку корозійного процесу найбільш суттєво впливають кислотність та температура корозійного середовища.

За впливом дії кислотності середовища на швидкість корозії метали поділяють на п'ять груп:

- 1 — благородні метали Pt, Au, Pd та Ti, на корозію яких рН не впливає;
- 2 — амфотерні метали Zn, Al, Pb, Sn, стійкі у нейтральному середовищі, але нестійкі в кислому та лужному;
- 3 — метали Mo, W, Ta, стійкі в кислому та нейтральному середовищах, але сильно кородують в лужному;
- 4 — метали Ni, Co, Cd слабо кородують в нейтральному та лужному середовищах, але швидкість їх корозії зростає в сильнокислому середовищі;
- 5 — метали Cu, Fe, Mn, нестійкі в кислому середовищі, помірно кородують в нейтральному, але в лужному середовищі їх стійкість підвищується.

Якщо корозійний процес відбувається з водневою деполяризацією, то з підвищенням температури швидкість корозії зростає.

Швидкість корозійних процесів, які перебігають з кисневою деполяризацією, з підвищенням температури знижується внаслідок зниження розчинності кисню. Крім того, підвищення температури іноді призводить до пасивування металу.

Захист від корозії

Методи захисту від корозії досить різноманітні. Найважливіші з них: захист поверхні металу покриттями, створення сплавів з антикорозійними властивостями, електрохімічні методи (протекторний захист та електрозахист), зміна складу середовища.

Захисні покриття поділяють на дві групи — *металічні* та *неметалічні*. Неметалічні покриття бувають органічними (лаки, фарби, бітуми, пластмаси, епоксид, гума тощо) і неорганічними (цемент, оксид, силікат, фосфат, сульфід тощо). Металічні покриття можуть бути анодними та катодними. Якщо потенціал покриття більш негативний, ніж металу, який захищають, його називають *анод-*

ним. Якщо потенціал покриття більш позитивний — катодним. Наприклад, залізо покрите цинком (оцинковане залізо) — покриття анодне, оскільки $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$, $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В}$. Залізо покрите оловом (лужене залізо) — покриття катодне, оскільки $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В}$, $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$.

Анодне покриття захищає метал. При пошкодженні цинкового захисного шару (в присутності вологи) виникає гальванічна пара залізо — цинк. Електрони переходять від цинку до заліза і зв'язуються молекулами кисню. Цинк розчиняється, залізо залишається захищеним. З порушенням катодного покриття корозія металу прискорюється.

Одним із способів зниження швидкості корозії заліза є легування його хромом, нікелем, кобальтом, міддю та іншими металами. Ці домішки підвищують схильність сплавів до пасивації, зменшуючи таким чином швидкість їх саморозчинення.

При використанні металічних виробів та конструкцій у сильно агресивних середовищах найчастіше застосовують протекторний та електрохімічний захист.

Протектор виготовлений з більш активного металу, ніж метал конструкції. При захисті сталевих виробів роль протектора найчастіше відіграють Mg, Al, Zn та їх сплави. У процесі корозії протектор стає анодом і руйнується, тим самим він запобігає руйнуванню основного металу.

На цьому принципі базується й електрозахист. Конструкція, яка знаходиться у середовищі електроліту, також поєднується з іншим металом, але через зовнішнє джерело струму. При цьому конструкцію, що захищають, приєднують до катода, а метал — до анода джерела струму. У цьому випадку під дією джерела струму електрони переходять від анода до катода. Анод руйнується, а на катоді відбувається відновлення окисника.

Щоб уповільнити корозію металічних виробів, до електроліту додають спеціальні речовини, які називають *інгібіторами*.

За своєю природою інгібітори корозії бувають іонними (катіонного типу — катапін, аніонного — тіосечовина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) або в вигляді молекулярних сполук (антранілова кислота).

Останнім часом розроблені леткі або атмосферні інгібітори. Ними обробляють папір, яким обгортають металічні вироби. Пари інгібіторів адсорбуються на поверхні металу, утворюючи на ній захисну плівку.

Розділ 14

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Основні положення координаційної теорії

З кінця XIX століття в хімії відомо ряд сполук, утворення яких неможливо пояснити, користуючись основними положеннями теорії хімічного зв'язку. Наприклад, молекула CoCl_3 – хлориду кобальту(III) приєднує від однієї до шести молекул аміаку з утворенням стійких сполук $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. У складну молекулу об'єднуються ціаніди $\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CN})_3$ і KCN з утворенням $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$, $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$.

Від кристалогідратів типу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і подвійних солей $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ ці сполуки відрізняються тим, що при розчиненні у воді повністю не дисоціюють на іони, а утворюють стійкі складні частинки, які називають *комплексними іонами*. Сполуки такого складу, на відміну від звичайних речовин, називають комплексними сполуками. *Комплексна сполука* – це продукт сполучення звичайних, здатних самостійно існувати речовин. Таке визначення комплексним сполукам дав відомий російський вчений Л. А. Чугаєв.

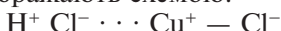
Сульфат хрому(III) та сульфат калію або натрію при їх спільній кристалізації з води також утворюють складні сполуки $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Такі сполуки називають *галунами*. При розчиненні у воді галуни повністю розпадаються на складові частини. Тому їх не відносять до комплексних сполук. Не вважають комплексними сполуками і *шеніти* – подвійні сульфати, які містять катіони одно- та двовалентних металів. Наприклад, до шенітів належить сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Як і галуни, шеніти повністю дисоціюють у водному розчині.

При утворенні комплексних сполук значно змінюються або зовсім не виявляються властивості їх складових частин. Так, у водному розчині $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ аналітичними реакціями неможливо визначити присутність катіона Co^{3+} та аміаку, тобто *комплексні сполуки незмінно існують як у кристалічному стані, так і в розчині*.

Щоб пояснити, чому одні молекули приєднують інші, швейцарський хімік А. Вернер запропонував поняття головної та побічної валентностей. Наприклад, осад хлориду міді(I) CuCl – розчиняється у концентрованому розчині хлороводневої кислоти з утворенням комплексної сполуки:



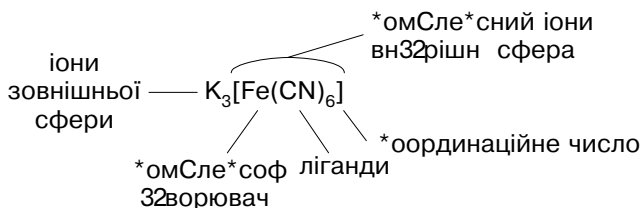
За Вернером утворення такої комплексної сполуки можна пояснити таким чином: катіон міді(І) приєднує хлорид-іон та утворює електронейтральну молекулу CuCl . За рахунок побічної валентності катіон міді(І) може додатково приєднати ще один хлорид-іон і утворити при цьому комплексний іон, який складається з катіона міді та двох хлорид-іонів. Зовні комплексного іона знаходяться іони зовнішньої сфери. У комплексній сполуці $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ до зовнішньої сфери належить іон водню. Комплексну сполуку за Вернером зображують схемою:



А. Вернер сформулював теорію комплексоутворення у 1893 році, коли ще не була відома будова атома, тому пояснити природу головної та побічної валентності він не міг. Зараз вважають, що головна валентність зумовлена утворенням іонного або ковалентного зв'язку за обмінним механізмом, а побічна – утворенням ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом. Тому *комплексними слід вважати сполуки, які містять хоча б один ковалентний зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом.*

За Вернером кожна сполука містить *комплексний іон*, який складається з центрального атома – *комплексоутворювача*, та розміщених навколо нього *лігандів*. Лігандами є нейтральні молекули або іони. Число лігандів перевищує число зв'язків, які може утворити центральний атом своїми неспареними електронами. *Загальне число зв'язків* комплексоутворювача з лігандами, незалежно від їх механізму, називають його *координаційним числом*. Центральний атом та ліганди, що його оточують, складають *внутрішню сферу комплексу* або *комплексний іон*. При зображенні комплексної сполуки внутрішню сферу комплексу обмежують квадратними дужками. Наприклад, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ або $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. За межею комплексного іона розміщені іони зовнішньої сфери. Зовнішню сферу комплексу утворюють катіони та аніони. Найчастіше це катіони лужних, лужноземельних металів і катіон амонію або аніони безкисневих, кисневмісних кислот і гідроксид-іон. Існують комплексні сполуки, які не мають іонів зовнішньої сфери. Заряд їх комплексного іона дорівнює нулю. Наприклад, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ тощо.

Будову комплексної сполуки зображують схемою:



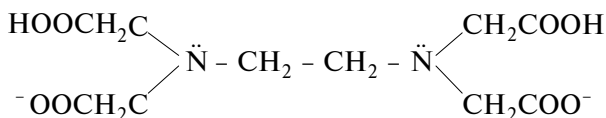
На основі будови комплексних сполук сформульовано їх сучасне визначення: *комплексними називають складні сполуки, які містять комплексний іон, що складається з комплексоутворювача та координованих навколо нього лігандів і який здатний самостійно існувати у розчині.*

Комплексоутворювачем можуть бути атоми практично всіх елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва або їх іони. Однак лужні та лужноземельні метали та їх катіони утворюють дуже нестійкі комплекси. Необхідною умовою комплексоутворювача є наявність вільних, енергетично вигідних атомних орбіталей. Тому найбільш типовими комплексоутворювачами є *d*- і *f*-елементи та їх катіони. Атоми та катіони цих елементів мають малий атомний радіус та великий заряд ядра, тому вони легко поляризують аніони та молекули лігандів, утворюючи при цьому комплексні іони. Типовими комплексоутворювачами є атоми елементів Cr, Co, Ni, Fe, Mn та катіони Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} тощо.

Катіони *s*- та *p*-елементів також здатні бути комплексоутворювачами. Це катіони металів Be^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} та атоми неметалів Si, B, P, N у певному ступені окиснення. Наприклад, кремній у $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, бор у $\text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$ та $\text{Na}[\text{BF}_4]$, фосфор у $\text{K}[\text{PF}_6]$, азот у NH_4Cl . Слід зазначити, що хлорид амонію вважають комплексною сполукою умовно. Він є перехідною речовиною між звичайними сполуками та комплексними.

Лігандами можуть бути нейтральні молекули або аніони кислот. Необхідною вимогою до лігандів є наявність у їх складі хоча б одного атома з однією або декількома неподіленими електронними парами. Розрізняють моно-, бі- та полідентатні ліганди. *Монодентатними* називають ліганди, які займають у внутрішній сфері комплексу одне координаційне місце. Такі ліганди утворюють один хімічний зв'язок з комплексоутворювачем. До монодентатних лігандів належать одноатомні іони S^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , складні іони OH^- , CN^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- та нейтральні молекули H_2O , NH_3 , NH_2OH , CH_3NH_2 , C_6H_6 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Прикладами бідентатних лігандів є аніони шавлевої, вугільної, сірчаної кислот: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Слід зазначити, що SO_4^{2-} -іон проявляє властивості моно- та бідентатного ліганда. Бідентатними лігандами можуть бути нейтральні молекули, які мають два донорних атома, наприклад, гідрозин $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$, етилендіамін $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, який скорочено позначають En. Молекула або іон бідентатного ліганда утворюють з центральним атомом два хімічних зв'язки. До полідентатних лігандів належить дво-зарядний або чотиризарядний аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти:



Цей іон скорочено позначають ЕДТА²⁻, він має шість донорних атомів — чотири атоми кисню та два атоми азоту.

Для однакових лігандів координаційне число комплексоутворювача збільшується з ростом його заряду. Згідно з *емпіричним правилом Вернера* координаційне число центрального атома часто в два рази більше, ніж абсолютне значення його ступеня окиснення.

Таблиця 20

Можливі координаційні числа комплексоутворювача

Ступінь окиснення комплексоутворювача	Характерні координаційні числа	Координаційні числа, які рідко трапляються
+1	2	3
+2	4	6
+3	6	4
+4	6	8

Нижче наведені координаційні числа, характерні для деяких комплексоутворювачів:

Координаційне число	2	4	6	8
Комплексоутворювачі	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺	Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Au ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , Pd ²⁺ , i n ²⁺ , Zn ²⁺	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Al ³⁺ , Pt ⁴⁺ , Pb ⁴⁺ , i n ⁴⁺	Ca ²⁺ , i r ²⁺ , Ba ²⁺

Координаційні числа центрального атома у різних комплексних сполуках змінюються від 2 до 12. Однак вони часто приймають значення 4 та 6. Сполуки з великими координаційними числами — 8 і більше трапляються рідко. Координаційне число комплексоутворювача, зв'язаного з монодентатними лігандами, дорівнює кількості лігандів. Наприклад, для комплексу K₄[Fe(CN)₆] координаційне число катіона Fe²⁺ дорівнює 6. При наявності у внутрішній сфері комплексу бідентатних лігандів, координаційне число комплексоутворювача обчислюють із врахуванням, що кожний ліганд з центральним атомом утворює два хімічних зв'язки, тобто займає два координаційних місця. Наприклад, у комплексі Na₃[Co(C₂O₄)₃] координаційне число катіона Co³⁺ дорівнює 6.

Координаційне число комплексоутворювача залежить від співвідношення радіусів комплексоутворювача та лігандів. Наприклад, катіон Al³⁺ утворює комплексні іони [AlF₆]³⁻ та [AlCl₄]⁻. Тобто ліганди, які мають більший розмір, дають менше координаційне

число, оскільки шість хлорид-іонів не можуть розміститися у просторі навколо катіона Al^{3+} .

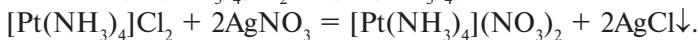
До аналогічних результатів приводить збільшення іонного радіуса комплексоутворювача для однакових лігандів. Наприклад, $Na_3[AlF_6]$, але $Na[BF_4]$.

Щоб правильно записувати формули комплексних сполук, необхідно вміти обчислювати *заряд комплексного іона, який дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача та лігандів*. Наприклад, заряд комплексного іона $[Ag(CN)_2]^x$, утвореного катіоном срібла(I), дорівнює $x = (1+) + 2(1-) = 1-$. Формула комплексного іона $[Ag(CN)_2]^-$.

Ступінь окиснення комплексоутворювача обчислюють із врахуванням, що молекула комплексу електронейтральна, тому алгебраїчна сума зарядів усіх її складових частин дорівнює нулю. Наприклад, у сполуці $K_2[HgI_4]$ ступінь окиснення ртуті обчислюють таким чином: $2(+1) + x + 4(-1) = 0$, де $x = +2$. Ступінь окиснення ртуті дорівнює +2.

Поведінка комплексних сполук у розчинах

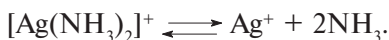
Розрізняють первинну та вторинну дисоціацію комплексних сполук. У розчині кожна молекула комплексної сполуки розпадається на комплексний іон та іони зовнішньої сфери. Оскільки комплексні іони зв'язані з катіонами та аніонами зовнішньої сфери за допомогою іонного зв'язку, первинна дисоціація комплексних сполук перебігає за типом сильних електролітів. Процес дисоціації необоротний. Тому іони зовнішньої сфери повністю взаємодіють з реагентами, які утворюють з ними важкорозчинні сполуки:



Комплексні іони, у свою чергу, підлягають вторинній дисоціації, внаслідок якої відщеплюють ліганди. Оскільки ліганди з комплексоутворювачем зв'язані ковалентним зв'язком, така дисоціація перебігає за типом слабких електролітів. Процес дисоціації є ступінчастим і оборотним:



Сумарний процес дисоціації комплексного іона виражають рівнянням реакції:



Завдяки вторинній дисоціації у розчині комплексної сполуки можна виявити невелику кількість катіонів Ag^+ та молекул аміаку.

Оскільки дисоціація комплексних іонів є оборотним процесом, до стану їх рівноваги застосовують закон діяння мас і записують вираз для константи рівноваги. Для комплексних сполук такі константи називають *константами нестійкості*. Кожному із рівнянь ступінчастої дисоціації катіона діамінсрібла(I) відповідає константа нестійкості:

$$K_{\text{нест } 1} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

$$K_{\text{нест } 2} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}$$

Комплексний іон відщеплює першу молекулу аміаку легше ніж другу, тому $K_{\text{нест } 1} > K_{\text{нест } 2}$.

Процес дисоціації комплексного іона виражають також загальною константою нестійкості:

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

Загальна константа нестійкості комплексного іона дорівнює добутку ступінчастих констант:

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = K_{\text{нест } 1} \cdot K_{\text{нест } 2}.$$

В аналітичній хімії використовують константу стійкості комплексного іона. Це величина, обернена константі нестійкості:

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}$$

Величина константи нестійкості комплексного іона залежить від його природи та температури і не залежить від концентрації розчину. Визначені при сталій температурі константи нестійкості комплексних іонів наведені у довідниках з хімії. Чим менше значення константи нестійкості комплексного іона та більше константи стійкості, тим міцнішим буде комплексний іон. Комплексні іони, для яких $K_{\text{нест}} < 10^{-5}$, вважають стійкими. Якщо $10^{-5} < K_{\text{нест}} < 10^{-1}$, то комплекси належать до сполук проміжної стійкості, комплексні сполуки з $K_{\text{нест}} > 10^{-1}$ є подвійними солями. Подвійні солі відрізняються від комплексних сполук лише дисоціацією комплексного іона: у подвійних солях вона перебігає практично повністю, у комплексних сполуках – незначно.

Користуючись значенням констант нестійкості комплексних іонів можна передбачити напрямок перебігу реакцій у розчинах

комплексних сполук. Оскільки рівновага у розчинах електролітів завжди зміщена в бік утворення найбільш слабого електроліту, у розчинах утворюється комплекс з меншою константою нестійкості. Наприклад, при додаванні до розчину дитіосульфатоаргентат(I) натрію ціаніду калію утворюється більш стійка комплексна сполука диціаноаргентат(I) натрію. Тобто під дією ціанід-іонів руйнується дитіосульфатоаргентат(I)-іон:



$$K_{\text{нест}} = 1,0 \cdot 10^{-13}, \quad K_{\text{нест}} = 1,0 \cdot 10^{-21}.$$

Класифікація та номенклатура комплексних сполук

Залежно від заряду комплексного іона комплексні сполуки поділяють на катіонні $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, аніонні $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та нейтральні $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ комплекси. Якщо заряд внутрішньої сфери комплексу позитивний, як у випадку $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, комплекс називають *катіонним*. Відповідно негативний заряд комплексного іона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ зумовлює появу *аніонного комплексу*. Комплексну сполуку, яка не має іонів зовнішньої сфери і заряд її комплексного іона дорівнює нулю, називають *нейтральним комплексом*. Нейтральними є комплекси карбонілів металів $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, деякі комплекси платини $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, кобальту $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ та інших *d*-елементів.

Залежно від кислотності середовища водного розчину комплексних сполук їх поділяють на *комплексні кислоти*, *комплексні основи* та *комплексні солі*. Розчини *комплексних кислот* мають кисле середовище, оскільки вони дисоціюють з утворенням іонів водню:



Комплексні основи у розчині відщеплюють гідроксид-іони, внаслідок чого їх розчини мають лужне середовище:



Комплексні солі дисоціюють з утворенням катіонів та аніонів, причому одна з частинок є комплексним іоном:



Нейтральні комплекси є неелектролітами, вони практично не дисоціюють у розчині.

При класифікації комплексних сполук велику увагу приділяють природі лігандів. За природою лігандів розрізняють такі типи комплексних сполук:

розрізняють комплекси з *містковими* лігандами, які зв'язують одночасно два комплексоутворювачі, наприклад, $[\text{Cl}_2\text{AlCl}_2\text{AlCl}_2]$ та *кластерні* сполуки, в яких центральні атоми зв'язані безпосередньо. Наприклад, $[(\text{CO})_5\text{Mn} - \text{Mn}(\text{CO})_5]$ або $[(\text{CO})_4\text{Co} - \text{Co}(\text{CO})_4]$.

Серед багатоядерних комплексів найбільш поширені ізополіта гетерополісполуки.

Ізополісполуки – багатоядерні сполуки з комплексними аніонами, в яких комплексоутворювачами є атоми одного елемента, а лігандами (в тому числі містковими) є атоми кисню O^{2-} . Наприклад, дифосфорна кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ є ізополікислотою, її зображують $\text{H}_4[\text{O}_3\text{POPO}_3]$. Дихромат калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – калієва сіль дихромової ізополікислоти – $\text{K}_2[\text{O}_3\text{CrOCrO}_3]$.

Гетерополісполуки – багатоядерні комплексні сполуки, в яких комплексоутворювачі є атомами різних елементів, а лігандами (в тому числі містковими) є атоми кисню O^{2-} . Наприклад, $\text{H}_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]$ та $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.

Для назви комплексних сполук застосовують номенклатуру, створену Міжнародним союзом по чистій (теоретичній) та прикладній хімії – IUPAC.

Комплексні сполуки читають справа наліво, тобто першим називають аніон, а потім катіон.

У комплексних іонах першими справа наліво читають ліганди у тому порядку, як вони записані, незалежно від їх заряду. Аніонним лігандам дають закінчення *-о*, нейтральні ліганди називають як відповідні молекули, за винятком H_2O – аква, NH_3 – амін, CO – карбоніл, NO – нітрозил. Нижче наведені назви деяких лігандів:

Аніонні ліганди	Назва	Аніонні ліганди	Назва
F^-	фторо-	i CN^-	тіоціанато-
Cl^-	хлоро-	NO_2^-	нітро-
Br^-	бromo-	$\text{i }_2\text{O}_3^{2-}$	тіосульфато-
I^-	йодо-	CO_3^{2-}	карбонато-
i ^{2-}	сульфідо-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалато-
OH^-	гідроксо-	NO_3^-	нітрато-
CN^-	ціано-	i O_4^{2-}	сульфато-

Число лігандів кожного виду вказують числовими префіксами: *ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека-*. Якщо ліганди складні і їх назви уже містять приставки *ди-, три-* тощо, то для позначення їх числа 2, 3, 4 використовують префікси *біс-, трис-, тетракіс-*. Назву складного ліганда інколи заключають у круглі

дужки. Наприклад, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ називають нітрат дихлоробіс(етилендіамін)кобальту(III).

У нейтральних комплексах спочатку називають ліганди, а потім комплексоутворювач. Записують назву такої координаційної сполуки у називному відмінку одним словом. Наприклад, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородіамінплатина, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ – тринітротриамінкобальт.

Якщо координаційна сполука є катіонним комплексом, то спочатку у називному відмінку називають аніон, потім у родовому – комплексний катіон. Комплексний катіон читають справа наліво, вказуючи ліганди та їх число. Останнім називають комплексоутворювач, для якого у круглих дужках римськими цифрами вказують його ступінь окиснення. Назви аніона та катіона записують окремо. Наприклад, катіонний комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ називають хлорид хлоропентаамінкобальта(III).

Якщо комплексна сполука є аніонним комплексом, то спочатку називають в називному відмінку комплексний аніон, потім у родовому – катіон зовнішньої сфери. Комплексоутворювач називають, додаючи до кореня латинської назви елемента суфікс *-ат*. Ступінь окиснення центрального атома вказують у дужках римськими цифрами. Наприклад, аніонні комплекси $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ відповідно називають тетрахлороаурат(III) водню та тетранітродіамінкобальтат(III) калію.

Деякі комплексні сполуки мають спеціальні назви:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – жовта кров'яна сіль

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – червона кров'яна сіль

Хімічний зв'язок у комплексних сполуках

У наш час для пояснення утворення, будови та властивостей комплексних сполук використовують три теорії: метод валентних зв'язків (ВЗ), теорію кристалічного поля (ТКП), метод молекулярних орбіталей (МО).

Відповідно до методу ВЗ ліганди та комплексоутворювач з'єднані у комплексних сполуках двоелектронним ковалентним зв'язком, який здійснюється за донорно-акцепторним механізмом. Донором електронних пар є ліганди, а акцептором – комплексоутворювач, який має вільні атомні орбіталі. Ковалентний зв'язок виникає внаслідок перекривання заселених електронною парою атомних орбіталей ліганда та вакантних атомних орбіталей центрального атома. Зв'язок здійснюється гібридизованими атомними орбіталями комплексоутворювача. Явище гібридизації пояснює, чому різні за формою та енергією атомні орбіталі комплексоутворювача утворюють ковалентні зв'язки однакової енергії та довжи-

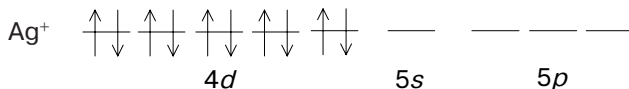
ни. Гібридизовані орбіталі мають електронну хмару витягнутої форми, яка при взаємодії з орбіталами лігандів сприяє утворенню більшої площі їх перекривання, внаслідок чого зміцнюється зв'язок у комплексних сполуках. Тип гібридизації атомних орбіталей визначає електронна конфігурація комплексоутворювача, його координаційне число, природа і електронна будова лігандів. Гібридизація атомних орбіталей комплексоутворювача, в свою чергу, визначає геометрію комплексу.

Таблиця 21

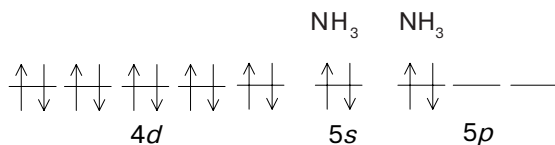
Геометрична будова комплексних іонів

Координаційне число комплексоутворювача	Тип гібридизації АО комплексоутворювача	Геометрична будова комплексного іона	Комплексні іони
2	sp	лінійна	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
4	sp^3	тетраедрична	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$
	dsp^2	квадратна	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
6	d^2sp^3	октаедрична	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]^0$
	sp^3d^2	октаедрична	$[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$

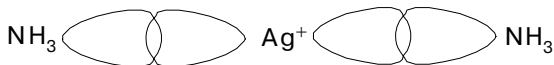
За методом валентних зв'язків утворення лінійного комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ можна пояснити таким чином: катіон срібла Ag^+ з конфігурацією валентних електронів $4d^{10}5s^05p^0$ є акцептором двох електронних пар, які для утворення хімічного зв'язку надають молекули аміаку. Ці електронні пари повинні займати дві вільні атомні орбіталі комплексоутворювача з найменшою енергією. Згідно з електронно-графічною формулою катіона Ag^+ це $5s$ - та одна $5p$ -орбіталь, які знаходяться у стані sp -гібридизації



Гібридизовані орбіталі комплексоутворювача взаємодіють з орбіталами молекул аміаку, які містять неподілені електронні пари з утворенням лінійного комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

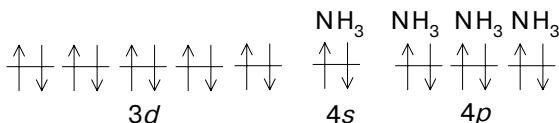


Перекривання орбіталей центрального атома з орбіталами молекул аміаку зображають таким чином:

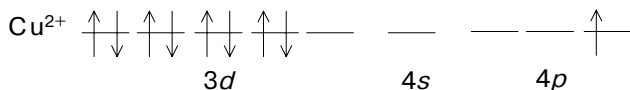


Комплекс діамантний, оскільки всі його електрони спарені, і зовнішньоорбітальний – у його утворенні приймають участь sp -гібризовані орбіталі зовнішнього енергетичного рівня.

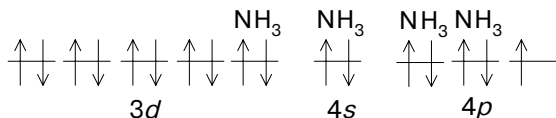
Аналогічно утворюється комплексний іон $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Конфігурація валентних електронів катіона $\text{Zn}^{2+} 3d^{10}4s^04p^0$. Оскільки координаційне число центрального атома дорівнює 4, у процес комплексоутворення вступають його sp^3 гібризовані атомні орбіталі з утворенням комплексного іона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



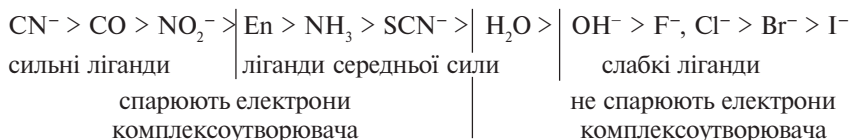
При утворенні комплексного іона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ електронна конфігурація комплексоутворювача–катіона $\text{Cu}^{2+} 3d^94s^0$. Тому іон міді утворює комплекс у збудженому стані, коли неспарений електрон переходить з $3d$ - на $4p$ -підрівень. У процес комплексоутворення вступають dsp^2 гібризовані орбіталі центрального атома



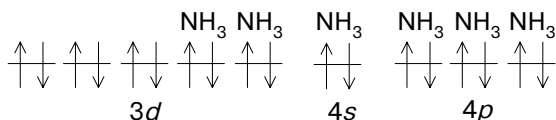
з утворенням комплексного іона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Парамагнітні властивості катіона тетраамінміді(II) виражені дуже слабо, оскільки він містить лише один неспарений електрон. Гібридизація атомних орбіталей комплексоутворювача внутрішньоорбітальна, оскільки для утворення комплексу в процес гібридизації вступають атомні орбіталі зовнішнього та передзовнішнього енергетичних рівнів. Слід зазначити, що донорно-акцепторний механізм ковалентного зв'язку у комплексному іоні це не просто передача неподіленої електронної пари ліганда для спільного користування з комплексоутворювачем, а взаємодія електронів ліганда та орбіталей центрального атома. При утворенні комплексного іона електрони лігандів зміщуються на орбіталі комплексоутворювача і впливають на розподіл його електронів на валентних орбіталах. За здатністю впливати на власні валентні електрони комплексоутворювача ліганди розміщують у спектрохімічний ряд:

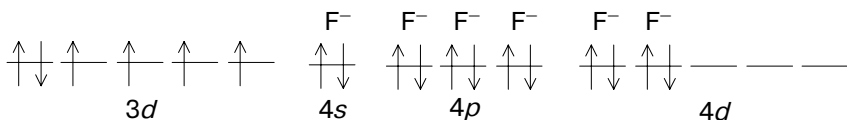


Ліганди сильного та середнього поля спарюють електрони центрального атома. Спектрохімічний ряд лігандів створений на основі дослідження спектрів комплексів і квантовомеханічних розрахунків. Враховуючи спектрохімічний ряд лігандів, розглянемо утворення комплексних іонів $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ і $[CoF_6]^{3-}$. Електронна конфігурація валентних електронів комплексоутворювача – катіона Co^{3+} $3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$. Молекула аміаку є лігандом середньої сили, який у даному випадку спарює валентні електрони комплексоутворювача, тому шість валентних електронів катіона Co^{3+} розміщуються на трьох $3d$ -орбіталях. Потім шість $d^3 sp^3$ гібридизованих орбіталей комплексоутворювача взаємодіють з неподіленими електронними парами шести молекул аміаку з утворенням комплексного іона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$:



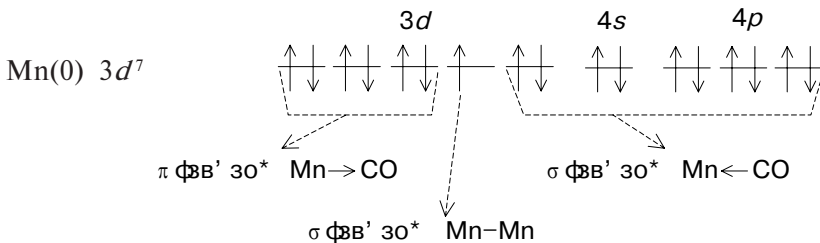
Комплексний іон діаманітний, він має октаедричну форму, в якій усі зв'язки $Co - NH_3$ напрямлені від центрального атома до вершин октаедра. В утворенні комплексного іона приймають участь d -орбіталі передзовнішнього енергетичного рівня комплексоутворювача, тому такий комплекс називають внутрішньоорбітальним. У комплексному іоні усі електрони спарені, це пояснює його діаманітні властивості.

Оскільки фторид-іон є лігандом слабкого поля, механізм утворення комплексного іона $[CoF_6]^{3-}$ зовсім інший. Електрони комплексоутворювача не спарюються при взаємодії з лігандами. Тому в процес комплексоутворення вступають $sp^3 d^2$ гібридизовані орбіталі центрального атома з утворенням зовнішньоорбітального парамагнітного комплексного іона $[CoF_6]^{3-}$:



Ліганд, донорний атом якого має неподілені пари електронів та вільні орбіталі, може одночасно бути донором і акцептором електронних пар. Такі властивості виявляє молекула оксиду вуглецю(II) у карбонілах металів. Як ліганд, завдяки електронній

парі атома вуглецю, CO виявляє σ -донорні, а за рахунок π розп орбіталей – акцепторні властивості. Карбоніли d -елементів мають теоретичне і практичне значення. Хімічний зв'язок у карбонілах металів включає σ - і π -зв'язки. Наприклад, Mn^0 утворює нейтральний комплекс – декакарбонілдимарганцю $[Mn_2(CO)_{10}]$. Конфігурація валентних електронів марганцю $3d^54s^2$. Під дією лігандів сильного поля – молекул CO, $3d$ -електрони марганцю спарюються, а його $4s$ -електрони переходять на $3d$ -орбіталь з утворенням електронної конфігурації $3d^7$:



$Mn(0)$ за рахунок п'яти вільних dsp^3 гібридизованих орбіталей приєднує п'ять молекул CO з утворенням комплексного радикала $\cdot Mn(CO)_5$. Стійкість зв'язку $Mn - CO$ збільшується за рахунок дативної π -взаємодії $Mn \rightarrow CO$, в якій приймають участь $3d$ -електронні пари атома марганцю та p розп орбіталі молекул CO. Крім цього, неспарені електрони атома марганцю утворюють зв'язок $Mn - Mn$, тому радикали $Mn(CO)_5$ об'єднуються у молекулу $[Mn_2(CO)_{10}]$.

Метод валентних зв'язків пояснює утворення карбонілів металів, магнітні властивості речовин, значення координаційних чисел, геометричну будову комплексних іонів. Головною перевагою методу є його наукова обґрунтованість: кожній валентності відповідає двоелектронний зв'язок. Однак метод має недоліки, оскільки не всі зв'язки у комплексах двоелектронні, він не надає інформації про оптичні властивості комплексних сполук, їх забарвлення, спектри поглинання. Тому для пояснення властивостей хімічного зв'язку в комплексних сполуках часто використовують ще один метод – *теорію кристалічного поля*.

Згідно з теорією кристалічного поля зв'язок між лігандами та комплексоутворювачем – іонний. Він виникає внаслідок електростатичної взаємодії різноіменно заряджених комплексоутворювача і лігандів. При взаємодії центрального атома та лігандів внаслідок впливу електростатичного поля лігандів змінюється енергія атомних орбіталей комплексоутворювача.

Розглянемо основні положення теорії кристалічного поля на прикладі утворення одноядерних комплексних іонів d -елементів. У d -елементів валентними є електрони зовнішнього і другого зовні енергетичного рівнів. У катіонів d -елементів валентні електрони розміщені на d -орбіталях передзовнішнього рівня. d -Орбіталі по-різному орієнтовані у просторі відносно атомного ядра. Орбіталь d_z спрямована вздовж осі z , $d_{x^2-y^2}$ – вздовж осей x та y , тоді як орбіталі d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} розміщені між осями (рис. 4б). Орбіталі d_z та $d_{x^2-y^2}$ позначають e_g або d_γ , а орбіталі d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} позначають t_{2g} або d_ϵ . У атомі або іоні усі d -орбіталі мають однакову енергію, тобто вони п'ятикратно вироджені. Якщо уявити, що комплексоутворювач поміщають у сферичне поле лігандів, то між d -електронними хмарами центрального атома і негативно зарядженими лігандами діють сили відштовхування, які спричиняють збільшення енергії d -електронів. Оскільки комплексоутворювач знаходиться на однаковій відстані від лігандів, які розміщені на сфері, енергія його d -електронів збільшується на однакову величину і виродження не знімається, їх енергія залишається однаковою. Якщо помістити комплексоутворювач не у сферичне, а реальне тетраедричне або октаедричне оточення лігандів, то енергія d -орбіталей змінюється і стає різною. Наприклад, у октаедричному оточенні негативно заряджених іонів або полярних молекул d_z та $d_{x^2-y^2}$ електрони напрямлені до вершин октаедра, тому більше відштовхуються від лігандів. Електрони, які розміщені на d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбіталях, відштовхуються менше, оскільки вони більше віддалені від лігандів.

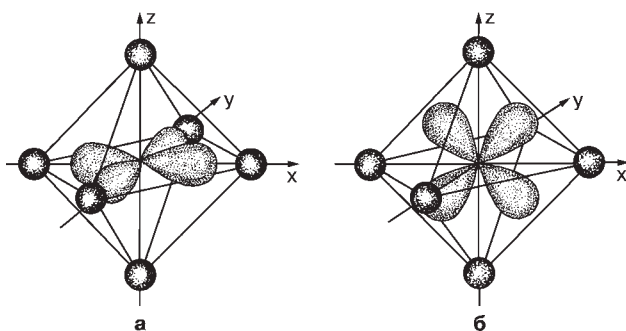


Рис. 4б. Орбіталі $d_{x^2-y^2}$ (а) і d_{xz} (б) в октаедричному полі лігандів

Середня енергія d -орбіталей залишається такою, як у сферичному полі лігандів, але вони утворюють два підрівні – двократно вироджений верхній e_g (d_γ) і трикратно вироджений нижній t_{2g} (d_ϵ).

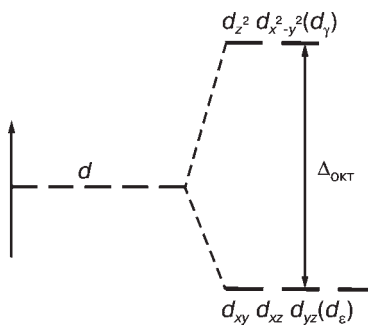


Рис. 47. Розщеплення енергії d -орбіталей комплексоутворювача у полі лігандів октаедричного комплексу

ного комплексоутворювача та однакової конфігурації комплексного іона значення Δ тим більше, чим сильніше поле, утворене лігандами. За здатністю спричиняти розщеплення енергії d -орбіталей, ліганди розміщують у спектрохімічний ряд.

Для тетраедричного оточення лігандів розщеплення енергії d -орбіталей має протилежний характер, тобто d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбіталі мають більшу енергію, а d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ — меншу.

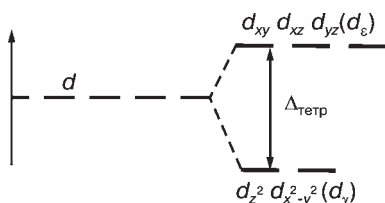


Рис. 48. Розщеплення енергії d -орбіталей комплексоутворювача у полі лігандів тетраедричного комплексу

лігандів слабкого поля енергія міжелектронного відштовхування більша, ніж енергія розщеплення, і п'ять d -орбіталей послідовно заповнюються спочатку одним, а потім другим електроном.

У випадку лігандів сильного поля енергія розщеплення Δ більша за енергію міжелектронного відштовхування, тому спочатку повністю заповнюються орбіталі з меншою енергією, а потім — орбіталі з більшою. Порядок заповнення атомних орбіталей комплексоутворювача у октаедричному полі лігандів визначають таким чином:

— якщо комплексоутворювач містить від одного до трьох d -електронів, вони незалежно від сили лігандів, згідно з правилом Хунда, послідовно заселяють орбіталі d_e енергетичного підрівня;

Різницю енергії d_e та d_t підрівнів називають *енергією розщеплення* і позначають $\Delta_{\text{окт}}$, $\Delta_{\text{тетр}}$ або просто Δ . Значення Δ залежить від природи комплексоутворювача, його радіуса і заряду, а також від природи лігандів. Із збільшенням ступеня окиснення комплексоутворювача (збільшенням заряду його іона) енергія розщеплення збільшується, оскільки ліганди сильніше притягуються до центрального атома і спричиняють більше розщеплення енергії його d -орбіталей. Для пев-

d -Електрони комплексоутворювача заселяють d_e та d_t орбіталі відповідно до принципу найменшої енергії, принципу Паулі та правила Хунда. Однак характер розподілу електронів на d -орбіталях комплексоутворювача залежить також від співвідношення величин енергії розщеплення Δ та енергії відштовхування електронів. У випадку

— якщо на d -орбіталях комплексоутворювача знаходиться від 4 до 7 електронів, їх розподіл на d_e та d_γ підрівнях залежить від сили лігандів. У випадку лігандів слабого поля електрони спочатку по одному заселяють орбіталі d_e та d_γ підрівнів. У випадку лігандів сильного поля електрони спочатку спарюються на орбіталях d_e підрівня. Наприклад, у ектаедричних комплексах, утворених катіоном Co^{3+} з лігандами слабого поля — фторид іонами $[\text{CoF}_6]^{3-}$ та лігандами середнього поля — молекулами аміаку $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, d -електрони комплексоутворювача розподіляються так:

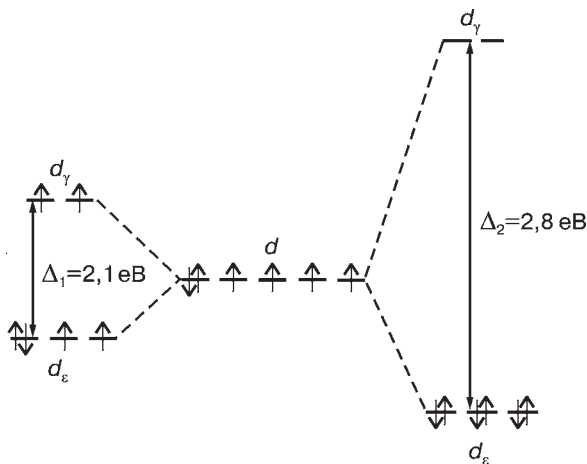


Рис. 49. Розподіл d -електронів катіона Co^{3+} у октаедричних комплексах $[\text{CoF}_6]^{3-}$ та $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Оскільки у октаедричному полі лігандів слабого поля — фторид-іонів, значення енергії розщеплення d -орбіталей комплексоутворювача невелике, розподіл електронів на d -орбіталях центрального атома такий, як у катіона Co^{3+} . При утворенні комплексного іона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ на d -орбіталях комплексоутворювача знаходяться 4 неспарених електрони, тому комплекс є високоспіновим, парамагнітним.

У випадку лігандів середньої сили — молекул NH_3 , енергія розщеплення більша, тому енергетично вигідно, щоб d -електрони комплексоутворювача знаходилися лише на орбіталях з меншою енергією. У цьому випадку відсутні неспарені електрони, комплекс низькоспіновий, діамагнітний.

Крім магнітних властивостей теорія кристалічного поля пояснює забарвлення комплексних сполук. При збудженні атома електрон поглинає квант енергії $h\nu = \Delta$ і переходить із d -орбіталі з меншою енергією на d -орбіталь з більшою. Оскільки значення енергії

розщеплення, в основному, відповідає енергії квантів видимого світла, то у видимій області спектра з'являється забарвлення комплексного іона. Однак не всі комплексні сполуки забарвлені. Якщо комплексоутворювач не має d -електронів або має стійку d^0 чи d^{10} електронну конфігурацію, то перехід електронів не відбувається і тому такі комплекси безбарвні.

Таким чином, теорія кристалічного поля пояснює магнітні, оптичні, енергетичні властивості комплексних іонів. Разом з тим, оскільки в теорії кристалічного поля враховується лише електростатична дія лігандів на електрони комплексоутворювача, а ліганди вважають незмінними частинками, її використання обмежене описанням лише іонного зв'язку. Тому, користуючись теорією кристалічного поля, неможливо пояснити будову та властивості багатьох комплексних сполук.

Ізомерія комплексних сполук

Речовини, які мають однаковий якісний і кількісний склад, але різну будову, а тому і різні фізичні та хімічні властивості, називають ізомерами. Ізомерія поширена серед комплексних сполук. Розрізняють просторову ізомерію, яка включає геометричну та оптичну ізомерію і структурну ізомерію, яку поділяють на гідратну, іонізаційну та координаційну ізомерію.

Оптичну (дзеркальну) ізомерію у 1911 році відкрив А. Вернер. Будова оптичних ізомерів відрізняється як предмет і його дзеркальне відображення. Такі ізомери здаються абсолютно однаковими, але ніякими переміщеннями у просторі не можна добитися, щоб вони співпали між собою. Найпростішим оптичним ізомером є комплексний іон, який має тетраедричну конфігурацію, та у вершинах тетраедра знаходяться чотири різних монодентатних ліганди або два несиметричних бідентатних, як у випадку нейтрального комплексу дигліцинат цинку $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$. Комплексна сполука $[\text{Pt}(\text{En})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{3+}$ також має два оптичні ізомери (рис. 50).

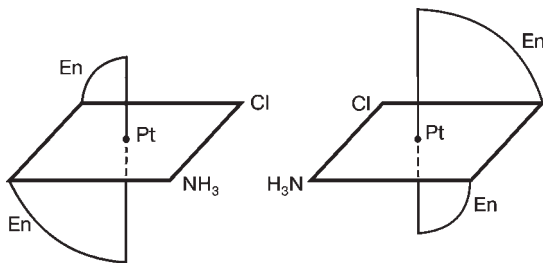
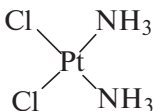


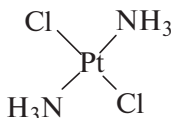
Рис. 50. Дзеркальні ізомери $[\text{Pt}(\text{En})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{3+}$

Розчини дзеркальних ізомерів виявляють оптичну активність: вони обертають поляризований промінь світла у протилежному напрямку на однаковий кут. Один із оптичних ізомерів обертає площину поляризації світла ліворуч (*ℓ*-ізомер), інший праворуч (*d*-ізомер).

Геометричні ізомери відрізняються розміщенням лігандів відносно один одного. Наприклад, у нейтральному комплексі $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ два іони хлору чи дві молекули аміаку можуть займати суміжне положення у плоскому квадратному комплексі та знаходяться по один бік від комплексоутворювача:



Цей ізомер називають *цис-дихлородіамінплатина*, він виявляє протипухлинну активність. У *транс-ізомері* цього комплексу однакові ліганди займають протилежне положення, вони розміщені по діагоналі. Він не проявляє біологічну активність:

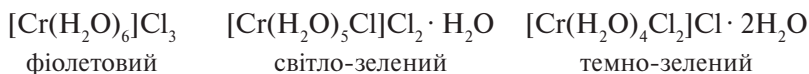


Цис-транс-ізомерія властива також октаедричним комплексам. Наприклад, при випарюванні розчину *транс*- $[\text{CoCl}_2(\text{En})_2]\text{Cl}$, забарвленого у зелений колір, утворюються фіолетові кристали більш стійкого за цих умов *цис*- $[\text{CoCl}_2(\text{En})_2]\text{Cl}$.

Для комплексних іонів з координаційним числом центрального атома два або три та тетраедричних комплексів геометрична ізомерія неможлива.

У випадку *цис-транс-ізомерії* міцність зв'язку ліганда з комплексоутворювачем залежить від природи ліганда, який знаходиться у *транс-положенні*. Російський вчений І. І. Черняєв експериментально визначив, що у ряді лігандів NO_2^- , Vg^- , Cl^- , NH_3 , H_2O ліганд, який розміщений ліворуч, сильніше зв'язаний з комплексоутворювачем, тому легко заміщує *транс-ліганд*, якщо він розміщений у ряді лігандів праворуч (правило *транс-впливу Черняєва*). Згідно з цим правилом можна передбачити, що під дією аміаку на комплексну сполуку, яка містить комплексний іон $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, утворюється *цис-ізомер* $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, а під дією хлорид-іонів на комплексний іон $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — *транс-ізомер* цього комплексу. Теоретичне правило Черняєва має велике значення для здійснення напрямленого синтезу координаційних сполук.

Гідратна ізомерія зумовлена перерозподілом молекул води між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Класичним прикладом гідратної ізомерії є аквакомплекс катіона хрому(III). Експериментально встановлено існування трьох сполук складу $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, які відрізняються забарвленням та електропровідністю:



Такі формули ізомерів підтверджують дією розчину нітрату срібла на розчин відповідної комплексної сполуки. У випадку фіолетового ізомера усі хлорид-іони утворюють осад хлориду срібла, розчин темно-зеленого кольору при взаємодії з AgNO_3 утворює лише один моль осаду AgCl .

Іонізаційна ізомерія зумовлена перерозподілом лігандів – кислотних залишків між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Наприклад, розчин комплексної сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ має червоно-фіолетове забарвлення, а розчин $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ – червоне. Із розчину червоно-фіолетового ізомера при дії BaCl_2 випадає осад BaSO_4 . Із розчину червоного ізомера, навпаки, осад BaSO_4 не утворюється, а при дії AgNO_3 випадає осад AgBr .

Координаційна ізомерія зумовлена обміном лігандами двох комплексуювачів. Вона характерна для координаційних сполук, які містять комплексний катіон та комплексний аніон. Наприклад, координаційними ізомерами є комплексні сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ та $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Ізомерія зв'язку характерна для комплексних сполук, які містять ліганд з двома різними атомами, здатними зв'язуватися з комплексуювачем. Наприклад, ліганд NO_2^- може координуватися через атом азоту, тоді його називають нітро-, та через атом кисню, тоді його називають нітрито-. Наприклад, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ називають – хлорид нітропентаамінкобальту(III), а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ – хлорид нітрітопентаамінкобальту(III).

Використання комплексних сполук

В організмі людини міститься лише три проценти металів від загальної її маси, але вони повністю забезпечують його життєдіяльність. Іони лужних і лужноземельних металів – калію, натрію, кальцію, магнію у розчині (крові, лімфі, тканинних рідинах) знаходяться у вигляді акваіонів і забезпечують передачу нервових імпульсів.

Комплексні сполуки металів побічних підгруп з органічними лігандами приймають участь в окиснювально-відновних процесах організму як каталізатори. Серед перехідних металів вміст заліза в організмі людини найбільший. Залежно від природи лігандів, залізо утворює комплексні сполуки у ступені окиснення +2 (міоглобін, гемоглобін) та +3 (каталаза, оксидаза).

Гемоглобін – один із найскладніших природних комплексів, містить гем, комплекс катіона заліза(II) з порфірином (рис. 51).

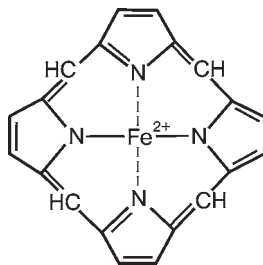


Рис. 51. Схема будови гемоглобіну

Білкова частина молекули гемоглобіну (глобін) утворена чотирма поліпептидними ланцюжками. Без глобіну гем не може здійснювати свої біологічні функції. Гемоглобін приєднує кисень і розносить його по кровоносній системі з легенів до кожної клітини тіла.

Хлорофіл зелених рослин, який є родоначальником усього живого, за будовою нагадує гемоглобін, але комплексоутворювачем у цій сполуці є катіон Mg²⁺.

Наявність у організмі комплексних сполук кобальту підсилює обмін речовин, активізує синтез білків у м'язах, збільшує кількість вітамінів і заліза. Катіон кобальту(II) є комплексоутворювачем у молекулі вітаміну B₁₂.

Ряд комплексних сполук, як лікарські препарати, використовують у медичній практиці. Так, комплекс платини(II) цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂] сповільнює ріст злоякісних пухлин. Протипухлинну дію спричиняє також комплекс іридію (NH₄)₂[IrCl₆]. Комплекси золота з α-тіоспіртами використовують для лікування туберкульозу та прокази. Препарат коамід – комплексну сполуку хлориду кобальту(II) з амідом нікотинової кислоти використовують для лікування анемії, закритих переломів. Він також спричиняє протипухлинну дію та сповільнює ріст саркоми. Препарат ферамід – комплексна сполука катіона заліза(II) з амідом нікотинової кислоти, застосовують для підвищення вмісту заліза в організмі.

Для якісного та кількісного визначення катіонів металів Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ тощо в аналітичній хімії використовують також комплексні сполуки.

За допомогою комплексних сполук одержують та очищають платинові метали, золото, срібло, мідь, хром, нікель, кобальт та розділяють рідкоземельні елементи.

ЧАСТИНА II
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

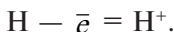
Розділ 1
ХІМІЯ s-ЕЛЕМЕНТІВ. ВОДЕНЬ

s-Елементами періодичної системи Д. І. Менделєєва називають елементи, в атомах яких валентними електронами є електрони s-підрівня зовнішнього рівня. До них належать елементи ІА і ІІА груп та гелій.

Періодична система містить всього 14 s-елементів. s-Елементи виявляють лише позитивні ступені окиснення +1 для ІА групи і +2 для ІІА групи.

Водень

Водень — хімічний елемент І групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва. Електронна конфігурація атома водню в основному стані $1s^1$. У зв'язку з цим його формально відносять до s-елементів і він є аналогом лужних металів. Як і лужні метали, водень може віддавати один електрон, утворюючи позитивно заряджений іон H^+ :



У твердому стані при $-259^\circ C$ проводить електричний струм, у розчинах утворює гідратований позитивний однозарядний іон H_3O^+ .

Виходячи з того, що для утворення стійкого двохелектронного стану атома водню не вистачає одного електрона, як і в атомах галогенів, водень необхідно віднести до VIIA групи. Дійсно, у гідридах лужних і лужноземельних металів водень, подібно до галогенів, виявляє ступінь окиснення -1 . Водень схожий на галогени як за агрегатним станом, так і за складом молекули E_2 .

У зв'язку з тим, що водень не має дійсних елементів-аналогів внаслідок особливості будови його атома, цей елемент вивчають окремо.

Поширення у природі

Водень — один з найпоширеніших елементів не тільки на нашій планеті, але і у Всесвіті. З кожних 100 атомів, які входять до складу земної кори, 17 є атомами водню. В атмосфері Сонця вміст водню складає 75—85%. У вільному стані на Землі він зустрічається досить

рідко. В атмосферу водень потрапляє при розкладанні деяких органічних речовин мікроорганізмами. Основна маса водню в земній корі міститься у вигляді хімічних сполук — води, вуглеводнів нафти і горючих газів. Водень входить до складу речовин, з яких складаються рослинні та тваринні організми.

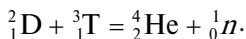
Ізотопи водню

Водень має три ізотопи, тобто існує три види атомів, які мають однаковий заряд ядра (+1) і різну масу. Легкий ізотоп водню ${}^1_1\text{H}$ — *протій* містить в ядрі протон. Назва «протій» походить від слова «протос» — первинний, оскільки це головний ізотоп водню. Його вміст у природі серед інших ізотопів складає 99,98 %.

Ізотоп ${}^2_1\text{D}$ називають *дейтерієм*. До складу ядра важкого ізотопу дейтерію крім протону входить нейтрон. Частка дейтерію в природних ізотопах водню складає 0,02 %. Воду, у складі якої замість протію міститься дейтерій D_2O , називають *важкою* і використовують в ядерній енергетиці.

Ізотоп ${}^3_1\text{T}$ називають *тритієм*. Його масове число дорівнює 3,0170. До складу ядра тритію окрім протону входить два нейтрони. Він безперервно утворюється у верхніх шарах атмосфери при ядерних реакціях, під дією космічних променів. Радіоактивний ізотоп тритій має період напіврозкладу 12,4 року.

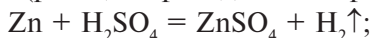
Тритій має важливе значення при здійсненні реакцій термоядерного синтезу. Його, зокрема, використовують у водневій бомбі. Реакція, яка перебігає при термоядерному вибухові, має вигляд:



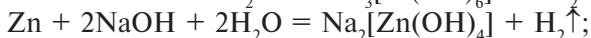
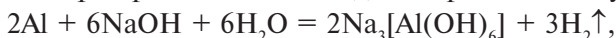
Ця реакція супроводжується виділенням надзвичайно великої кількості енергії.

Одержання

У лабораторних умовах водень одержують різними шляхами: взаємодією металу (найчастіше цинку) з соляною чи розведеною сірчаною кислотою (реакцію проводять в апараті Кіппа):



взаємодією амфотерних металів з водними розчинами лугів:

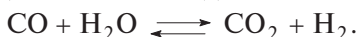


електролізом води. Для збільшення електропровідності води до неї додають луги чи сульфат лужного металу.

У промисловості водень одержують: як побічний продукт при виробництві хлору і гідроксидів лужних металів електролізом розчинів їх хлоридів; паровою конверсією метану чи легких вуглеводнів нафти над нікелевим каталізатором при температурі 800—850 °С:

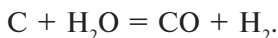


потім у окремому реакторі при 300—350 °С монооксид вуглецю відновлює воду над залізним та мідним каталізаторами:



Діоксид вуглецю, який при цьому утворюється, поглинають розчином лугу:

газифікацією твердого палива шляхом взаємодії водяної пари з розжареним вугіллям:



З утвореної суміші CO і H₂, яка має назву *водяний газ*, водень виділяють глибоким охолодженням.

Фізичні властивості

За звичайних умов молекулярний водень — безбарвний газ, без смаку і запаху. З усіх відомих газів він найлегший: у 14,32 рази легший за повітря.

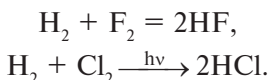
Водень — газ, який важко скраплюється. Лише при температурі –240 °С і під тиском водень перетворюється на безбарвну рідину.

У зв'язку з тим, що зв'язок у молекулі водню ковалентний неполярний, він дуже мало розчиняється у полярних розчинниках. Так, при н. у. в 100 об'ємах H₂O розчиняється лише 2,15 об'єму H₂. Водень добре розчиняється у багатьох металах: нікелі, платині, паладії та ін. Пояснюється це тим, що молекули водню мають малі розміри, тому добре дифундують усередину металу, при цьому більша його частина переходить до атомного стану і включається в міжатомний простір кристалічної решітки металу. Внаслідок цього підвищується реакційна здатність водню. Тому роздріблені метали використовують як каталізатори реакції гідрогенізації.

Хімічні властивості

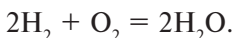
Атоми водню в молекулі зв'язані міцним ковалентним зв'язком, для розриву якого необхідна енергія 436 кДж/моль. Розпад молекули H₂ на окремі атоми відбувається лише при температурі, вищій за 2000 °С.

За звичайних умов у газоподібному водні активних молекул небагато, тому молекулярний водень хімічно малоактивний. Він здатний безпосередньо сполучатися лише з найбільш активним неметалом — фтором і при освітленні з хлором:



З бромом реакція відбувається менш енергійно, а з йодом не перебігає до кінця навіть при високій температурі.

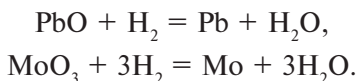
Суміш водню з киснем при підпалюванні або опромінюванні ультрафіолетовими променями вибухає:



Наведену суміш називають *гримучим газом*.

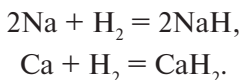
Механізм взаємодії H_2 і O_2 досить складний. Швидкість цієї реакції залежить від температури. Якщо суміш H_2 і O_2 зберігати при кімнатній температурі, то, як показують розрахунки, знадобляться мільярди років, щоб реакція синтезу H_2O завершилась. При 300°C реакція закінчується за декілька діб, а при 580°C — за декілька годин. При 700°C реакція перебігає майже миттєво, з вибухом.

При нагріванні водень відновлює оксиди багатьох металів, наприклад:

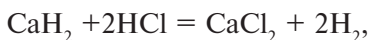
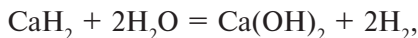


При дії на H_2 при зниженому тиску «тихого» електричного розряду утворюється атомарний водень. Він існує протягом секунди. Щоб з двох атомів знову утворилася молекула H_2 , необхідні мільйони зіткнень. Атомарний водень має високу хімічну активність. За звичайних умов він сполучається з азотом, сіркою, фосфором і миш'яком. В той час як молекулярний водень з азотом реагує в присутності каталізатора при $500\text{--}550^\circ\text{C}$, з фосфором молекулярний водень взагалі не реагує.

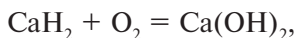
Пропускання водню над нагрітими металами приводить до утворення гідридів. Найлегше ця реакція перебігає з лужними та лужноземельними металами:



Гідриди лужних і лужноземельних металів — це тверді кристалічні речовини, зв'язок в яких близький до іонного. Водень в них виявляє ступінь окиснення -1 . Ці гідриди енергійно реагують з водою та хлороводневою кислотою:



окиснюються киснем повітря:



при цьому кожний гідрид-іон H^- віддає по два електрони двом атомам кисню, набуває ступеня окиснення +1.

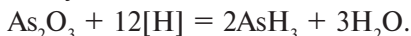
Використання

Водень у великих кількостях використовують в хімічній промисловості для одержання аміаку, хлориду водню, метилового спирту та інших речовин. Реакцією гідрогенізації олій у харчовій промисловості одержують маргарин.

У багатьох країнах світу проводяться інтенсивні пошуки, на-прявлені на використання водню в двигунах внутрішнього згоряння. Як джерело водню пропонують використовувати прості та комплексні гідриди. У зв'язку з тим, що при згорянні водню утворюється лише вода і атмосфера залишається чистою, водень вважають екологічно чистим паливом.

Воднево-кисневе полум'я має температуру близько 2800 °С. Його використовують для плавлення тугоплавких металів у автогенному зварюванні.

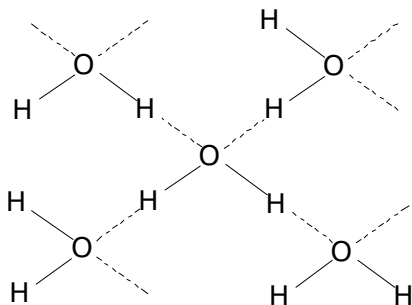
Водень як відновник використовують у фармацевтичному і токсикологічному аналізі. Так, на відновленні атомарним воднем оксидів миш'яку базується реакція Марша — якісна реакція виявлення сполук миш'яку:



Вода

Найважливішою і поширеною сполукою водню є вода H_2O . Поверхня земної кулі на $\frac{3}{4}$ вкрита водою. Вона відіграє особливу роль у різноманітних процесах життєдіяльності людини. Більше половини маси живих організмів складає вода. Усі рідкі середовища організму людини, в яких відбуваються важливі біохімічні процеси, є розчинами. Багато лікарських препаратів використовують у вигляді водних розчинів. Суттєвий вплив на властивості цих розчинів мають фізичні та хімічні властивості води.

Щоб уявити структуру води, необхідно порівняти її з будовою льоду. Лід — це нескінченна решітка з атомів кисню, кожен з яких має тетраедричне оточення з чотирьох інших, і кожна пара атомів кисню зв'язана водневим зв'язком. Це можна зобразити схемою:



Так як водневий зв'язок довший за ковалентний, структура льоду досить крихка і має багато вільних порожнин. Цим пояснюється надзвичайно мала густина льоду — $0,9 \text{ г/см}^3$.

При плавленні льоду частина водневих зв'язків руйнується, і в рідині з'являються молекулярні асоціати, які містять до 100 молекул води. При нагріванні води від 0 до $4 \text{ }^\circ\text{C}$ відбувається подальше руйнування тетраедричної структури, яке приводить до збільшення густини води. Вода має максимальну густина при температурі $+4 \text{ }^\circ\text{C}$. Вище і нижче цієї температури густина води зменшується.

Чиста вода прозора і безбарвна. Вона не має ні запаху, ні смаку. Маса 1 мл води при $4 \text{ }^\circ\text{C}$ складає $1,0 \text{ г}$. Вода замерзає при температурі $0 \text{ }^\circ\text{C}$, закипає при температурі $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (нормальний тиск). Вода є найаномальнішою речовиною у природі. У пароподібному стані вона знаходиться у вигляді окремих молекул H_2O . Висока температура плавлення і кипіння пояснюється тією енергією, яку необхідно витратити на розрив частини водневих зв'язків при плавленні та всіх водневих зв'язків при кипінні.

Хімічні властивості води визначаються полярністю її молекул. Вода є досить реакційноздатною речовиною. Вона вступає в окиснювально-відновні реакції, може приймати участь у реакціях обміну, функціонувати як ліганд у комплексних сполуках. Докладніше подібні реакції води будуть розглянуті при вивченні хімії окремих елементів.

Природна вода містить певну кількість неорганічних та органічних домішок. Неорганічні або мінеральні речовини являють собою солі лужних і лужноземельних металів, а також магнію, кальцію і заліза. Вода, яка містить значну кількість солей кальцію і магнію, називають *твердою*.

До води, яка використовується у медичній і фармацевтичній практиці, ставляться особливі вимоги, пов'язані в першу чергу з її чистотою.

Для приготування рідких лікарських форм використовують *воду очищену* (Aqua purificata).

Вода очищена повинна бути безбарвною, прозорою, без запаху, смаку. Вона не повинна містити нітратів, нітритів, хлоридів, сульфатів, слідів аміаку та інших домішок, її рН може змінюватися в межах 5,0—7,0. Із методів одержання води очищеної найбільш поширеним є метод дистиляції (перегонки).

Питну воду, яка містить велику кількість органічних речовин, а також для знезараження від мікроорганізмів і продуктів їх життєдіяльності, перед дистиляцією обробляють розчином перманганату калію з масовою часткою 1 %:



Активний кисень, який при цьому виділяється, окиснює органічні речовини.

Розділ 2 МЕТАЛИ

Розташування металів у періодичній системі

Усі прості речовини у природі поділяють на метали і неметали. Якщо провести діагональ від бору до астату в довгоперіодній формі таблиці Д. І. Менделєєва, то вона стає межею між металічними і неметалічними елементами. Ліворуч від діагоналі розташовані *s*-, *p*-, *d*- і *f*-метали. У правій верхній частині періодичної системи, яка заштрихована, знаходяться елементи з неметалічним характером. Амфотерні елементи, як і передбачається, розташовані біля цієї межі.

<i>H</i>										<i>(H)</i>						<i>He</i>
Li	Be															
Na	Mg															
K	Ca	Sc	Ti...Zn	Ga	Ge											
Rb	Sr	Y	Zr...Cd	In	Sn	Sb										
Cs	Ba	La—Lu	Hf...Hg	Tl	Pb	Bi	Po									
Fr	Ra	Ac—Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun							

Розподіл елементів на метали і неметали базується на суттєвій різниці в характері фізичних і хімічних властивостей речовин, які вони утворюють. Оскільки на ці властивості дуже впливає характер хімічного зв'язку, вивчення металів починають з їх внутрішньої будови.

Внутрішня будова металів

Кристалічна решітка металів складається з позитивно заряджених іонів, між якими рухаються електрони. Усуспільнені валентні електрони зв'язують усі атоми кристала в єдине ціле. Такий зв'язок називають *металічним*. Металічний зв'язок ненапрявлений та ненасичений, внаслідок чого метали мають кристалічну решітку з великими координаційними числами (к. ч. = 8—12), тобто з більш компактною структурою.

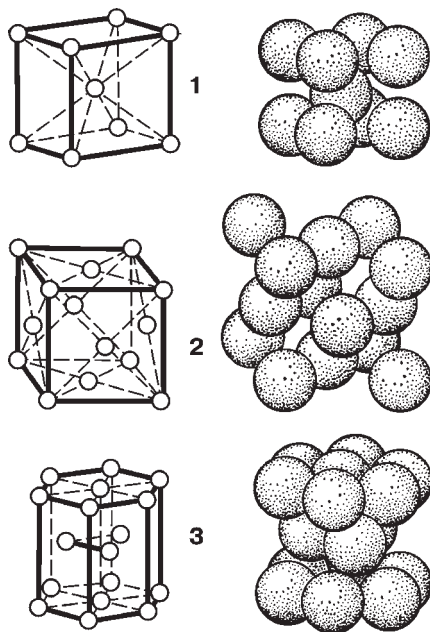


Рис. 52. Типи просторових кристалічних решіток металів:

1 - об'ємноцентрична кубічна;

2 - гранецентрична кубічна;

3 - гексагональна решітка щільної структури

Розрізняють три основні типи кристалічних решіток металів (рис. 52):

1. *Об'ємноцентрична кубічна* з координаційним числом 8 (Na, K, Rb, Cs, Cr, Mo, W).
2. *Гранецентрична кубічна* з координаційним числом 12 (Ag, Au, Cu, Li, Al, Ni, Pd, Pt).
3. *Гексагональна* з координаційним числом 12 (Zn, Cd, Be, Mg, Ru, Os).

Усі метали є полікристалами, тобто агрегатами, які складаються з великої кількості безладно з'єднаних монокристалів. У процесі кристалізації (з переходом металу з рідкого стану до твердого) при зростанні кристалів їх правильна форма порушується. Кристали неправильної форми у полікристалічному агрегаті називаються *зернами*

або *кристалітами*. Різниця окремих зерен — в різній просторовій орієнтації кристалічної решітки. При повільному відводі тепла при кристалізації можна одержати метал, який є одним з кристалів, так званий *монокристал*. Монокристали великих розмірів (масою у декілька сотень грамів) виготовляють для наукових досліджень, а також для деяких спеціальних галузей техніки. Властивості монокристалів одного напрямку відрізняються від властивостей другого. Різницю властивостей залежно від напрямку називають *анізотропією*. Усі кристали анізотропні.

Для багатьох металів характерний *поліморфізм*, тобто *здатність приймати різні кристалічні форми у твердому стані*. Перехід однієї кристалічної форми в іншу відбувається при зміні температури. Поліморфні модифікації металів позначають грецькими літерами. Залізо, наприклад, існує у вигляді чотирьох поліморфних модифікацій (α , β , γ , δ), кожна з яких має свій інтервал термодинамічної стійкості:



Поліморфні модифікації металів відрізняються одна від одної внутрішньою структурою та фізичними властивостями.

α -Залізо та β -залізо мають кубічну об'ємноцентричну решітку, яка зумовлює магнітні властивості: α -залізо – феромагнетик, β -, γ -, δ -залізо – парамагнетики. γ -Залізо має кубічну гранецентричну структуру. У δ -заліза та у α -заліза структури однакові, але параметри решітки різні, це обумовлено тепловим розширенням.

Класифікація металів

Метали розподіляють на дві великі групи – чорні і кольорові.

Чорні метали мають темно-сірий колір, велику густину (крім лужноземельних), високу температуру плавлення, відносно високу твердість і в багатьох випадках є поліморфними. В свою чергу їх поділяють на:

1. *Залізні метали* – залізо, кобальт, нікель (феромагнетики) і близький до них за властивостями марганець. Кобальт, нікель і марганець використовують як добавки до сплавів заліза, а також як основи для відповідних сплавів, які мають властивості високолегованих сталей.
2. *Тугоплавкі метали*, температура плавлення яких вища, за температуру плавлення заліза (1536 °С) (наприклад, молібден, вольфрам). Їх використовують як добавки до легованих сталей, а також як основи для відповідних сплавів.
3. *Уранові метали* – актиноїди, використовують в сплавах для атомної енергетики.
4. *Рідкісноземельні метали* – лантан, церій, неодим, празеодим та інші лантаноїди, а також схожі на них за властивостями ітрій і скандій. Ці метали мають близькі хімічні, але різні фізичні властивості. Застосовуються як присадки до сплавів інших елементів.
5. *Лужні та лужноземельні метали* у вільному стані не використовують, за виключенням спеціальних випадків (наприклад, як теплоносії в атомних реакторах).

Кольорові метали частіше всього мають характерне забарвлення: червоне, жовте, біле; значну пластичність, малу твердість, відносно низьку температуру плавлення. Крім цього, у них відсутній поліморфізм.

Кольорові метали поділяють на:

1. *Легкі метали* – берилій, магній, алюміній, які мають малу густину.
2. *Благородні метали* – срібло, золото, метали платинової групи (платина, паладій, іридій, осмій, родій та рутеній). До них можна віднести також «напівблагородну» мідь. Усі ці метали стійкі до корозії.

3. *Легкоплавкі метали* – цинк, кадмій, ртуть, олово, свинець, вісмут, калій, сурма та елементи з ослабленими металічними властивостями – галій, германій.

Фізичні властивості металів

Електропровідність

Висока електропровідність металів обумовлена присутністю в кристалах вільних електронів, які напрямлено пересуваються в електричному полі. Метали – провідники I роду, які проводять електричний струм без хімічних змін. Кращими провідниками електрики є срібло (електропровідність при 293 К дорівнює $62 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) та мідь ($58 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), гіршими – свинець ($4,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) та ртуть ($1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$).

З підвищенням температури електропровідність металів знижується, тому що посилюється безладний тепловий рух позитивних іонів кристалічної решітки, який гальмує напрямлений потік електронів. Наявність домішок у металах також призводить до зменшення їхньої електропровідності.

При охолодженні електропровідність зростає і для деяких металів близько абсолютного нуля вона прагне до нескінченості. Це явище називають *надпровідністю*.

Теплопровідність

Метали мають високу теплопровідність. Передача тепла у кристалічній решітці металів здійснюється за допомогою електронів, які зтикаються з іонами, що коливаються. При цьому відбувається енергетичний обмін. Найбільшу теплопровідність мають метали з кращою електропровідністю: срібло ($427 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), мідь ($398 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

Металічний блиск

Більшість металів майже повністю відбиває світло усіх довжин хвиль видимої частини спектра і має білий або сіро-чорний колір. Мідь поглинає зелений, а золото – блакитний колір і світлові промені, які відбивають ці метали, мають червоний і жовтий колір.

Відбивна здатність металів викликана розсіюванням електромагнітних хвиль вільними електронами.

Метали з високою електро- і теплопровідністю мають також високу відбивну здатність. Найбільшу відбивну здатність мають золото і срібло.

Магнітні властивості

В залежності від магнітних властивостей метали поділяють на *парамагнітні*, які втягуються в магнітне поле, і *діамагнітні*, які виштовхуються з магнітного поля. Парамагнетизм обумовлений наявністю в атомах неспарених електронів, діамагнетизм – їх відсутністю. Високі парамагнітні властивості мають *d*-елементи, в атомах яких *d*-підрівень частково заповнений електронами. До них належать ванадій, титан, ніобій, молібден та ін. Слабкі парамагнітні властивості мають лужні, лужноземельні метали та алюміній. Метали *p*-сімейства, а також ІВ і ПІВ груп, які мають повністю заповнені *d*-підрівні – діамагнітні.

Залізо, кобальт, нікель і деякі лантаноїди здатні згущати магнітні силові лінії та зберігати стан намагнічування. Їх називають *ферромагнетиками*.

Температура плавлення та кипіння

За температурою плавлення метали поділяють на *тугоплавкі* (температура плавлення перевищує 1500 °С) і *легкоплавкі* (температура плавлення нижча за 1000 °С). Найбільш тугоплавким є вольфрам (3390 °С), найнижча температура плавлення у ртуті (–39 °С).

У розплаві метали зберігають електропровідність і блиск – ознаки металічного зв'язку, у пароподібному стані відбувається його руйнування. Киплять метали при дуже високих температурах (платина – 4350 °С, мідь – 2877 °С).

У періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва із зростанням порядкового номера в періоді температури плавлення і кипіння металів підвищуються. Максимальної величини вони досягають у елементів VІВ і VІІВ груп, які мають найбільшу кількість неспарених електронів (виключенням є марганець, який має особливу кристалічну решітку).

Густина

Метали, густина яких менша 5 г/см³, називають *легкими*, інші – *важкими*. Найлегший метал – літій (0,5 г/см³), найважчий – осмій (22,5 г/см³).

Густина металу визначається величиною атомної маси, атомного радіуса, а також характером зв'язку між атомами. Із збільшенням порядкового номера елемента у періодичній системі Д. І. Менделєєва густина металів зростає. Найбільша вона у металів VІ періоду, які розміщені у VІІВ та ІВ групах (осмій, платина, золото). Вони мають велику атомну масу при відносно невеликих атомних радіусах.

Механічні властивості

Механічні властивості металів, які є полікристалічними системами, залежать від розмірів, форми, розміщення монокристалів, від неоднорідності та дефектів структури, а також від умов кристалізації і методу термічної обробки.

Металічний зв'язок характеризується міцністю і відсутністю напрямленості. Під дією навантаження одна площина кристалічної решітки металу зміщується відносно іншої, але зв'язок між площинами зберігається за рахунок усупільнених електронів. Внаслідок цього метали деформуються без порушення кристалічної решітки. Тому вони мають високу міцність і пластичність.

Міцність – опір металів руйнуванню. Механічно міцні метали деформуються тільки під дією великого навантаження.

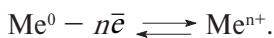
Пластичність – здатність металів зберігати форму після припинення дії деформуючих сил. Пластичність дозволяє витягувати метали у дріт, прокатувати у листи, кувати, пресувати, штампувати. Найбільшу пластичність мають золото, мідь, срібло. Один грам золота можна витягнути у дріт довжиною 2 км. Із золота виготовляють фольгу товщиною $8 \cdot 10^{-5}$ мм. Збільшенню пластичності металів сприяє зменшення в них кількості домішок.

Хімічні властивості металів

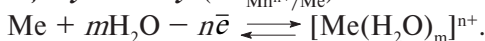
Хімічні властивості металів зумовлені особливостями будови їх атомів: порівняно великими розмірами атомів, значним віддаленням зовнішніх електронів від ядра та слабким зв'язком з ним.

Характерна хімічна властивість усіх металів – їх відновна активність, тобто здатність атомів легко віддавати валентні електрони і перетворюватися у позитивні іони.

Про можливість перетворення газоподібних атомів металу в іони можна зробити висновок за величиною *потенціалу іонізації*. Чим менша ця величина, тим легше відбувається процес віддачі електронів металом:



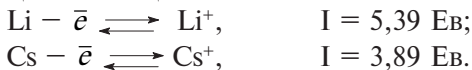
Якщо іонізація відбувається у водному розчині, то процес переходу твердого або рідкого металу в катіони за стандартних умов (298К, 101325Па) визначають величиною *стандартного електродного потенціалу металу* ($E^0_{\text{Mn}^{n+}/\text{Me}}$):



Метали, які розташовані в порядку зростання стандартних електродних потенціалів, утворюють електрохімічний ряд напруг:

Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Стандартні електродні потенціали літію і цезію відповідно дорівнюють $E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,05 \text{ В}$, $E^0_{\text{Cs}^+/\text{Cs}} = -2,92 \text{ В}$. Таким чином, у водному розчині літій окиснюється легше, ніж цезій. У газоподібному стані, навпаки, цезій легше віддає електрон, ніж літій, тому що його потенціал іонізації менший:



Ця уявна суперечність пояснюється з урахуванням енергії гідратації обох іонів. Іон літію має значно менший радіус (0,068 нм), ніж іон цезію (0,165 нм), тому процес гідратації іона літію відбувається інтенсивніше і супроводжується значним виділенням енергії.

Оксиди та гідроксиди металів

Більшість металів, за виключенням благородних, безпосередньо взаємодіють з киснем із утворенням оксидів. Хімічні властивості оксидів визначаються залежно від положення металу в періодичній системі. У головних підгрупах періодичної системи Д. І. Менделєєва із зростанням порядкового номера елемента збільшується атомний радіус, посилюється основний характер оксидів і гідроксидів. У побічних підгрупах атомний радіус як правило зменшується, що призводить до послаблення основних властивостей оксидів і гідроксидів. У межах періоду посилюються їх кислотні властивості.

У металів, які проявляють у сполуках різні ступені окиснення, з їх збільшенням посилюються кислотні властивості сполук. Наприклад, CrO – основний, Cr_2O_3 – амфотерний, CrO_3 – кислотний оксид.

Хімічні зв'язки між металом і киснем в основних оксидах та гідроксидах іонні, або ковалентні полярні, у кислотних — ковалентні.

Таблиця 22

Типи гідроксидів

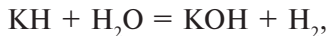
Ступінь окиснення металу	Емпірична формула	Хімічний характер	Приклади
+ 1	MeOH	основний	NaOH , KOH , TlOH
+2	Me(OH)_2	основний амфотерний	Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , Mn(OH)_2 , Cu(OH)_2 , Fe(OH)_2 , Zn(OH)_2 , і n(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Be(OH)_2
+3	Me(OH)_3	основний амфотерний	La(OH)_3 , Tl(OH)_3 Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Au(OH)_3

Ступінь окиснення металу	Емпірична формула	Хімічний характер	Приклади
+4	$\text{Me}(\text{OH})_4$ H_4MeO_4 H_2MeO_3	основний амфотерний	$\text{Th}(\text{OH})_4$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{U}(\text{OH})_4$ $\text{Ti}(\text{OH})_4 \approx \text{H}_2\text{TiO}_3$, $\text{In}(\text{OH})_4 \approx \text{H}_2\text{InO}_3 \approx \text{H}_4\text{InO}_4$
+5	HMeO_3	кислотний	HVO_3
+6	H_2MeO_4	кислотний	H_2WO_4 , H_2MoO_4 , H_2CrO_4 , H_2MnO_4 , H_2FeO_4
+7	HMeO_4	кислотний	HMnO_4 , HReO_4

Гідриди металів

Гідридами називають сполуки металів з воднем. За характером хімічного зв'язку їх поділяють на три групи.

До першої групи належать *солеподібні гідриди* – гідриди лужних і лужноземельних металів з іонним типом зв'язку (NaN , KN , CaH_2 , BaH_2). Одержують їх безпосередньою взаємодією металів з воднем при підвищеній температурі. Це білі кристалічні речовини з високими температурами плавлення. Характерною особливістю таких сполук є здатність енергійно взаємодіяти з водою з виділенням водню:



тобто гідрид-іон має відновні властивості. При електролізі розплавів солеподібних гідридів водень виділяється на аноді.

До другої групи належать *гідриди з ковалентним зв'язком* – гідриди алюмінію та металів IVA, VA груп (AlH_3 , GeH_4 , BiH_3 , SnH_4). Це леткі сполуки. Їх термічна стійкість у групах періодичної системи Д. І. Менделєєва зверху донизу зменшується, тому що зростає атомний радіус металу, зменшується його відносна електронегативність, зменшується міцність зв'язку $\text{Me}-\text{H}$. Ковалентні гідриди IVA групи важко розчиняються у воді.

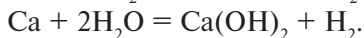
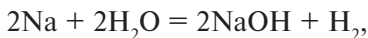
Третя група – *гідриди впровадження* (гідриди з переважно металічним характером зв'язку). Їх утворюють *d*-елементи IVB, VB, VIIB груп. За своїми властивостями та зовнішнім виглядом вони нагадують метали, мають високу електро- та теплопровідність.

Взаємодія металів з водою

Метали розчиняються у воді, витискуючи водень, якщо електродний потенціал металу більш негативний, ніж електродний потенціал водневого електроду при $\text{pH} = 7,2$. Нерозчинність цілого ряду електронегативних металів, наприклад, алюмінію

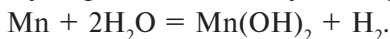
($E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,67 \text{ В}$), хрому ($E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,74 \text{ В}$) у воді пов'язана з утворенням на їх поверхні щільної плівки оксидів.

При кімнатній температурі у воді розчиняються лужні та лужноземельні метали:

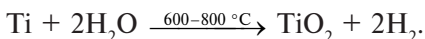
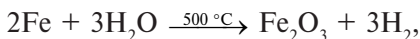


Магній ($E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ В}$) практично не взаємодіє з холодною водою, але повільно витискує водень з води при кип'ятінні. Аналогічно поведуть себе лантаноїди та уран.

Марганець ($E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18 \text{ В}$) у компактному стані не взаємодіє з водою, але у порошкоподібному стані розкладає її:



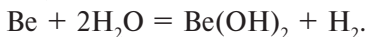
При високій температурі цілий ряд металів (Fe, Ti, Zr, Hf та інші) реагують з парою води. При цьому виділяється водень і утворюються оксиди металів:



Взаємодія металів з лугами

При взаємодії металів з лугами окисником є вода, а внаслідок реакції утворюються гідроксиди, які розчиняються у надлишку луку. В лугах розчиняються метали, які мають негативний електродний потенціал і утворюють амфотерні гідроксиди. До таких металів належать берилій, цинк, алюміній, індій, галій, олово, свинець. Процес розчинення їх у лугах відбувається у дві стадії:

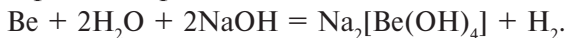
1. Метал, який не має оксидної плівки, взаємодіє з водою з утворенням гідроксиду:



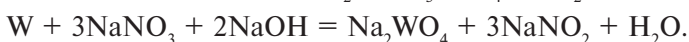
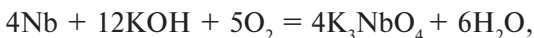
2. Утворений гідроксид взаємодіє з лугом:



Сумарне рівняння реакції:



Цілий ряд металів, які мають високу хімічну стійкість, розчиняються в розплавлених лугах у присутності окисників (Nb, Ta, Mo, W, платинові метали). Внаслідок цих реакцій, як правило, утворюються солі, в яких метали виявляють вищі ступені окиснення:



Взаємодія металів з кислотами

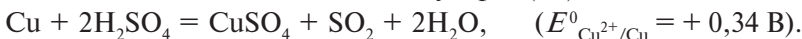
При взаємодії металів з кислотами, аніони яких не виявляють окиснювальних властивостей, окисником є катіон водню кислоти. До таких кислот належать усі безкисневі кислоти, а також розведена сірчана кислота. Метали, які мають негативний електродний потенціал, витискують при цьому водень:



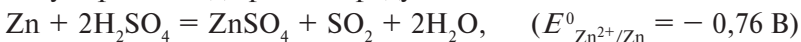
Якщо утворена внаслідок взаємодії сіль нерозчинна у воді, то на поверхні металу утворюється захисна плівка і реакція припиняється. Наприклад, свинець ($E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ В}$) практично нерозчинний у соляній і розведеній сірчаній кислотах внаслідок утворення малорозчинних солей PbCl_2 і PbSO_4 .

При взаємодії металів з кислотами-окисниками ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$, HNO_3 , HMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SeO_4) водень не виділяється. Продукти відновлення кислоти залежать від її концентрації та величини електродного потенціалу металу.

Концентрована сірчана кислота при взаємодії з малоактивними металами відновлюється до оксиду сірки(IV):



При її взаємодії з більш активними металами можливе відновлення сульфат-іона до різних продуктів:



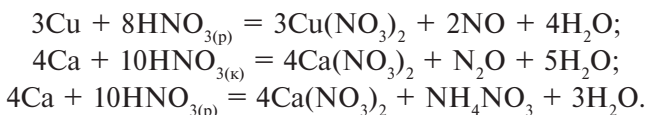
Таблиця 23

Взаємодія азотної кислоти з металами

Концентрація кислоти	Метали	Продукти відновлення кислоти
$\text{HNO}_{3(\text{к})}$	важкі метали	NO_2
$\text{HNO}_{3(\text{к})}$	Fe, Cr, Al, Au, Pt, Ir, Ta	не взаємодіє
$\text{HNO}_{3(\text{к})}$	лужні, лужноземельні	N_2O
$\text{HNO}_{3(\text{р})}$	лужні, лужноземельні, і n, Fe, Al	NH_3 (NH_4NO_3)
$\text{HNO}_{3(\text{р})}$	важкі метали	NO

Відновлення нітрат-іона відбувається сильніше, чим більше розведена азотна кислота та активніше метал:





Одержання металів із руди

Метали, які знаходяться в природі у вільному стані, називають *самородними*. Це малоактивні метали, які розташовані в електрохімічному ряді напруг після водню, наприклад, золото та платина. Самородні метали також необхідно добувати, тобто відділяти їх від пустої породи.

Активні метали знаходяться у природі тільки у вигляді сполук і одержують їх шляхом хімічної переробки руди. Легкі метали, як правило, знаходяться у вигляді хлоридів, сульфатів, карбонатів, фосфатів. Руди важких металів – це їх оксиди, сульфіди, карбонати.

Найбільш поширені *руди-оксиди*: *магнітний залізняк (магнетит)* Fe_3O_4 , *червоний залізняк (гематит)* Fe_2O_3 , *бурий залізняк (лімоніт)* $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *червона мідна руда (куприт)* Cu_2O , *олов'яний камінь (каситерит)* SnO_2 , *піролюзит* MnO_2 , *боксит* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Найважливіші *руди-сульфіди*: *залізний або сірчаний колчедан (пірит)* FeS_2 , *мідний блиск* Cu_2S , *свинцевий блиск* PbS , *цинкова обманка* ZnS , *срібний блиск* Ag_2S , *кіновар* HgS .

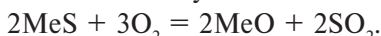
До *руд-карбонатів* належать: *кальцит* CaCO_3 , *магнезит* MgCO_3 , *залізний шпат* FeCO_3 , *цинковий шпат* ZnCO_3 , *малахіт* $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Процес відновлення металів із руди при високій температурі за допомогою відновників називається *пірометалургією*. Чим активніший метал, тим сильніший відновник необхідно використовувати для його виділення. Вибір відновника визначається можливістю перебігу окиснювально-відновної реакції ($\Delta G < 0$). Залежно від відновника пірометалургія поділяється на декілька видів.

Карботермія – відновлення оксидів металів вуглицем. За допомогою цього методу одержують більшість металів *d*-електронного сімейства (Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Ni), а також Pb і Sn:



Якщо руди містять сульфіди металів (ZnS, PbS), то їх попередньо піддають окиснювальному випалюванню:



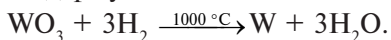
Карбонати розкладаються при нагріванні на оксид металу і оксид вуглецю(IV):



Незважаючи на те, що вуглець (у вигляді коксу) може бути потенційним відновником оксидів майже усіх металів, існують

причини, які перешкоджають його широкому використанню. Наприклад, висока вартість нагрівання, необхідного для перебігу реакцій, складність пригнічення побічних реакцій та інше.

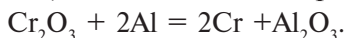
Відновлення воднем. Водень є порівняно м'яким відновником. За його допомогою одержують такі метали як Мо, W, Re і т. п.



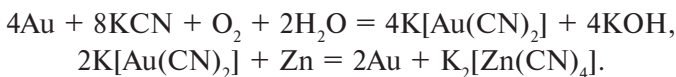
При цьому метали найчастіше утворюються у дрібнодисперсному стані та мають високу реакційну здатність. Залізо і нікель, одержані таким чином, використовують як каталізатори.

Металотермія – витиснення більш активними металами (Al, Mg) менш активних з їх сполук (оксидів, галогенідів, сульфідів).

Для одержання таких металів як хром, марганець, залізо, ванадій широко використовують алюміній. Процес відновлення оксидів цих металів алюмінієм, який супроводжується виділенням великої кількості тепла, називають *алюмотермією*:



Гідрометалургія – вилучення металів із руд і концентратів за допомогою хімічних реагентів з послідовним виділенням металів з розчинів. Наприклад, одержання золота або срібла ціанідним способом



Руди, які містять мідь, обробляють розчином сірчаної кислоти та одержують розчинний у воді сульфат міді. Мідь у вільному стані виділяють із розчину електролізом.

Електрометалургія – катодне відновлення металів при електролізі розчинів і розплавів їх солей. Найбільш активні метали ІА та ІІА груп одержують електролізом розплавів солей або гідроксидів. Малоактивні метали – електролізом водних розчинів солей.

Вибір режиму електролізу здійснюється на основі значень електродних потенціалів відповідних реакцій.

Металічні сплави

Сплави – системи, які складаються з двох або декількох металів або металів і неметалів. Сплави мають найрізноманітніші властивості, тому в техніці їх використовують частіше, ніж чисті метали.

Сплави зберігають високу електропровідність, теплопровідність та інші металічні властивості. Однак їх властивості відрізняються від властивостей окремих металів. Слід мати на увазі, що температури плавлення сплавів нижчі за температури плавлення вихідних компонентів. Наприклад, сплав Вуда (Bi–Pb–Sn–Cd) плавиться

при 75 °С, а температура плавлення найбільш легкоплавкого компонента – олова 232 °С.

Як правило, сплави більш тверді за вихідні метали. Наприклад, твердість латуні (Cu–Zn) складає 150 умовних одиниць, а вихідних компонентів – міді та цинку – відповідно 40 і 50.

Питомий електричний опір сплавів звичайно вище, ніж у вихідних чистих металів. Наприклад, у ніхрома (Ni–Cr) опір $1,1 \cdot 10^{-4}$, у хрому $1,5 \cdot 10^{-5}$, у нікеля $7 \cdot 10^{-6}$ Ом · см.

Легуючі добавки нікелю, хрому, марганцю, молібдену, ванадію та інших металів дозволяють одержувати неіржавіючі кислотостійкі сталі, які використовують для виготовлення хімічної апаратури. Сплави одержують різними способами: сплавленням, електролізом розчинів і розплавів, спіканням металевих порошків, конденсацією пари металів та іншими.

Властивості сплавів визначаються їх складом, природою хімічної взаємодії між компонентами, температурою кристалізації.

Матеріали обладнання хіміко-фармацевтичної промисловості

Обладнання хіміко-фармацевтичних виробництв експлуатується в жорстких умовах: високі температури та тиск, механічні навантаження та агресивне середовище. Металічні матеріали, з яких виготовляють технологічну апаратуру, повинні задовольняти комплекс вимог, перш за все мати високу корозійну стійкість.

Чорні метали

Основними промисловими металами є чавун і сталь, які є сплавами заліза з вуглецем. У чавунах міститься 2,14–6,67 % вуглецю, у сталях – 0,08–2,14 %.

Для виготовлення хімічної апаратури використовують леговані чавуни. Для роботи у лужних середовищах використовують чавуни, які містять до 20 % нікелю та 5–6 % міді. Високохромисті чавуни (28–30 % хрому) стійкі до дії азотної, фосфорної, оцтової кислот, хлоровмісних сполук. Крім того, вони мають високу зносостійкість (до 1100 °С).

Сталі поділяють на низьколеговані (сумарний вміст легуючих компонентів ≤ 3 %), середньолеговані (3–10 %), високолеговані (>10 %). Легуючі елементи впливають на механічні та фізико-хімічні властивості сталі.

Хром підвищує міцність, твердість і зносостійкість. Параметри кристалічної решітки хрому аналогічні параметрам α -залі-

за, тому вони розчиняються один в одному у необмежених кількостях.

Нікель зміцнює сталь і водночас надає їй високу пластичність і в'язкість. Параметри кристалічної решітки нікелю аналогічні параметрам γ -заліза.

Молибден підвищує міцність і твердість сталі, надає їй жаростійкості, але знижує пластичність і в'язкість.

Вольфрам підвищує міцність і твердість сталі, сприяє утворенню дрібнозернистої структури.

Ванадій підвищує твердість та пружність сталі.

Марганець поліпшує механічні характеристики.

Кремній підвищує міцність і пружність сталі без погіршення її в'язкості.

Алюміній підвищує твердість сталі.

Титан сприяє утворенню дрібнозернистої структури, тим самим поліпшує механічні та технологічні властивості сталі.

Кольорові метали

Мідь має високу електро- і теплопровідність, корозійну стійкість, а також добрі механічні та технологічні властивості. При низьких температурах міцність міді зростає, тому з неї виготовляють апарати глибокого охолодження. Високі технологічні характеристики мають сплави міді з цинком (латуні) і оловом (бронзи).

Титан та його сплави мають малу густину та високу міцність, корозійну стійкість, значну теплостійкість і парамагнітні властивості, тому вони є перспективними конструкційними матеріалами для хіміко-фармацевтичної промисловості. З цих матеріалів виготовляють фільтри, автоклави, ємкості, відповідальні деталі компресорів і насосів, теплообмінники, які працюють в агресивних середовищах, трубопроводи, які призначені для перекачування агресивних рідин або газів.

Тугоплавкі метали (хром, молибден, вольфрам, ніобій, тантал) використовують як конструкційні матеріали тільки за умов високого ступеня їх очистки від домішок, які підвищують крихкість. З ніобію, танталу та їх сплавів виготовляють теплообмінники, мішалки, нагрівачі, реактори, адсорбери, вентилі, трубопроводи, фільтри.

Використання металічних матеріалів у медицині

Чорні метали. Із чавуну виготовляють базові деталі медичного обладнання: основи медичних столів і крісел, хрестовини стопок різних приладів і апаратів. Із сталі – більшість медичних інструментів і деталі медичної апаратури.

Міцність сталі визначається вмістом вуглецю. Маловуглецеві сталі (до 0,5 % вуглецю) використовують для менш відповідальних виробів, а більш міцні – інструментальні ($\leq 0,7$ % вуглецю) – для виготовлення хірургічних інструментів.

Більшість медичних інструментів виготовляють з легованих неіржавіючих сталей. Сталь 9X18 (0,9 % вуглецю і 18 % хрому) використовують для виготовлення ріжучих інструментів у нейрохірургії та офтальмології; сталь ЕІ–515 (1 % вуглецю, 13 % хрому, 1,6 % молібдену) – для скальпелів; сталь ХВЧ (4 % вольфраму) – для зубних борів. Ці сталі – загартовані, твердість інструментів забезпечується за рахунок карбідів заліза, хрому і вольфраму, які утворюються при термообробці.

Кольорові метали. Найбільш поширеними у виготовленні медичних інструментів і обладнання є сплави міді, алюмінію, магнію, нікелю, хрому.

Мідь марки М1 (99,9 % міді) має високу пластичність, її використовують для виготовлення гнучких медичних інструментів (гнучкі зонди, ложки). Сплави міді з цинком—латуні – для стерилізаторів, катетерів, зондів, ватотримачів. Із нейзильберу (сплав міді з цинком, нікелем, кобальтом) виготовляють інструменти, які повинні мати високу корозійну стійкість (трахеотомічні трубки, канюлі, глазні ложки та ін.).

Для виготовлення деталей складної форми, але невеликої маси використовують сплав алюмінію з кремнієм – силумін, який добре ллється і має малу густину.

Тантал з домішкою ніобію широко використовують як шовний матеріал у вигляді скоб для зшиваючих апаратів. Цей сплав є нейтральним до тканин організму людини.

Широке використання у медицині знаходить титан та його сплави внаслідок їх високої корозійної стійкості у біологічних середовищах. Вони відрізняються високою міцністю, використовуються для виготовлення інструментів, призначених для сполучення кісток.

Розділ 3
ЕЛЕМЕНТИ ІА ГРУПИ

Загальна характеристика елементів ІА групи

До ІА групи періодичної системи належать *s*-елементи: літій Li, натрій Na, калій K, рубідій Rb, цезій Cs і францій Fr, які називають *лужними металами*.

Атоми *s*-елементів ІА групи на останньому енергетичному рівні містять один валентний ns^1 електрон, мають найбільші атомні радіуси у періоді, тому вони характеризуються найнижчими значеннями енергії іонізації. У лужних металів найбільш сильно виражені металічні властивості. Їх атоми легко віддають валентний електрон, виявляють ступінь окиснення +1. У підгрупі зверху донизу атомний радіус збільшується, енергія іонізації зменшується, що обумовлює збільшення металічних властивостей елементів, а також основних властивостей їх оксидів та гідроксидів. Деякі властивості елементів ІА групи наведені у таблиці 24.

Таблиця 24

Властивості елементів ІА групи

	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>
Атомна маса	6,94	22,99	39,1	85,47	132,9
Валентні електрони	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Металічний радіус, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,267
Радіус іона E^+ , нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, еВ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
Густина, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,52	1,89
Температура плавлення, °С	180,0	97,8	63,5	38,7	28,5
Температура кипіння, °С	1340,0	882,5	758,5	696,0	706,0
Стандартний електродний потенціал $E^0_{Me^{+1}/Me}$, В	-3,045	-2,714	-2,924	-2,925	-2,923

Літій відрізняється від інших елементів ІА групи малими розмірами і найменшою, у порівнянні з ними, активністю. У цьому відношенні він нагадує розміщений по діагоналі від Li елемент

IIA групи — магній. Великий показник енергії гідратації катіонів літію пояснює більш негативну величину ($-3,045$ В) стандартного електродного потенціалу літію, порівняно з натрієм.

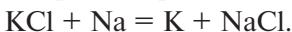
Поширення у природі

У вільному стані лужні метали не зустрічаються. Значна кількість солей натрію і калію розчинена у морській воді. Існує багато мінералів, які містять натрій і калій у вигляді солей: хлоридів, сульфатів, нітратів, карбонатів. Натрій і калій найбільш поширені у природі елементи, вміст кожного з них складає приблизно 2,5 %.

Літій знаходиться в основному у вигляді алюмосилікатів і алюмофосфатів ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, LiAlPO_4F). Рубідій і цезій є супутниками калієвих мінералів. Вміст у земній корі Rb — $1,5 \cdot 10^{-2}$ %; Cs — $3,7 \cdot 10^{-4}$ %.

Одержання

Літій і натрій одержують електролізом розплавів солей або легкоплавких сумішей типу $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$. Калій, рубідій і цезій важко одержати електролізом, оскільки вони мають низькі температури плавлення і легко випаровуються. Ці метали одержують обробкою розплавлених хлоридів паром натрію:

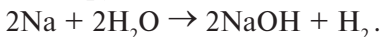


Очищають лужні метали методом перегонки.

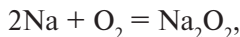
Фізичні та хімічні властивості

Усі лужні метали дуже м'які, мають низькі температури плавлення. Літій, натрій, калій і рубідій мають сріблястий колір, цезій — золотисто-жовтий. У зв'язку з тим, що лужні метали на повітрі легко окиснюються, їх зберігають у склянках під шаром гасу. Скляні банки, у свою чергу, поміщають у металічну тару. Простір між ними заповнюють азбестом.

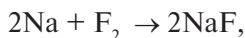
При окисненні лужних металів киснем повітря при звичайній температурі літій, натрій, калій вкриваються плівкою оксидів, пероксидів та карбонатів, а цезій — плівкою пероксиду. З водою натрій реагує бурхливо, рубідій і цезій — з вибухом:



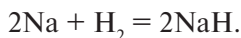
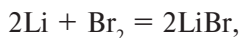
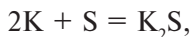
В атмосфері кисню лужні метали згоряють. При цьому літій утворює оксид, натрій пероксид, а інші метали — надпероксиди EO_2 , наприклад:



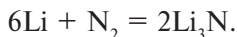
За звичайних умов лужні метали горять в атмосфері фтору і хлору



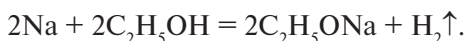
а при незначному нагріванні взаємодіють з сіркою, бромом, воднем та іншими неметалами, утворюючи відповідні сульфіди, броміди, гідриди:



Літій реагує з азотом на холоді, інші лужні метали при дії на азот електричного розряду:

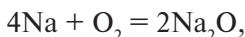


Слід пам'ятати, що працювати з лужними металами необхідно з великою обережністю, так як вони легко спалахують, бурхливо реагують з водою та іншими речовинами. Тому метал виймають із склянки з гасом пінцетом, висушують фільтрувальним папером і відрізають необхідну кількість металу. Залишки лужних металів знищують в етиловому спирті:



Сполуки лужних металів

Оксиди натрію, калію, рубідію та цезію можна одержати при недостатчі кисню або взаємодією металів з пероксидами:



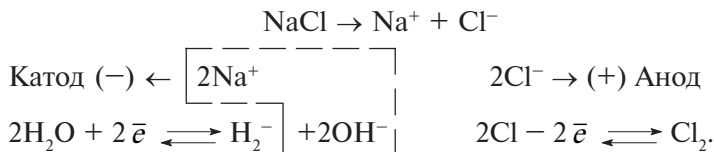
Оксиди літію і натрію безбарвні, оксиди калію та рубідію — жовті, оксид цезію — оранжевий. Ці оксиди інтенсивно взаємодіють з водою з утворенням відповідних гідроксидів, наприклад:



Гідроксиди лужних металів MeOH — безбарвні, легкоплавкі, дуже гігроскопічні кристалічні речовини, розчинні у воді та спиртах. У водних розчинах дисоціюють майже повністю, тому належать до найбільш сильних основ (лугів):



Гідроксиди одержують електролізом водних розчинів хлоридів лужних металів. Схематично процес електролізу NaCl має вигляд:



Іони натрію рухаються до катоду, а хлорид-іони — до аноду. Натрій — дуже активний метал, потенціал виділення у нього значно менший, ніж у водню, тому його не можна виділити з водного розчину у вигляді металу. На катоді виділяється водень, у прикатодному просторі утворюється гідроксид натрію. Розчин NaOH упарюють і одержують твердий луг. Побічними продуктами виробництва є водень і хлор.

Крім наведеного методу гідроксиди натрію та калію можна одержати вапняним способом. В його основі лежить реакція взаємодії розчину соди або поташу з гашеним вапном:



Оброблена сода стає їдкою, тому гідроксид натрію, який одержують таким способом, називають *каустичною содою* (каустичний в перекладі з грецької означає «їдкий»). Технічні назви NaOH і KOH — *їдкий натр* та *їдке калі*.

Використання лужних металів та їх сполук

Серед лужних металів найбільше використовують натрій. Його застосовують для одержання пероксиду натрію, в органічних синтезах, у металотермії для витиснення таких металів, як титан, тантал і цирконій із їх хлоридів, як теплоносій у ядерних реакторах, як осушувач деяких органічних розчинників (бензол, діоксан).

Із калію одержують KO_2 , який застосовують як джерело кисню для дихання в автономних системах (підводні човни, батискафи, космічні кораблі):



Рубідій і цезій використовують для виготовлення фотоелементів. Велике промислове значення має карбонат натрію. Його

використовують в багатьох галузях промисловості: хімічній, миловарній, паперовій, текстильній, харчовій та ін. Карбонати натрію виробляють у вигляді Na_2CO_3 (*кальцинована сода*), у вигляді кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*кристалічна сода*) чи у вигляді гідрокарбонату NaHCO_3 (*питна сода*).

Біологічна роль лужних металів

Літій відноситься до біогенних елементів. Він входить до складу крові, тканин і органів людини. Найбільша кількість літію концентрується у м'язах. Солі літію приймають участь у водно-електролітному обміні у мозку.

Іони K^+ і Na^+ є одним з основних компонентів рідких середовищ організму. Концентрації неорганічних іонів усередині та на поверхні клітини знаходяться у динамічній рівновазі. Клітини контактують з рідиною, яка постачає їм все необхідне. Від оточуючого середовища клітина відокремлена мембраною, крізь яку в одному напрямку проходять поживні речовини, в іншому — продукти життєдіяльності клітини. Мембрани клітин проникні для іонів K^+ , внаслідок чого внутрішньоклітинна концентрація K^+ значно вища, ніж іонів Na^+ . У плазмі крові концентрація іонів натрію перевищує вміст у ній іонів калію.

Розподіл концентрації катіонів K^+ і Na^+ має важливе фізіологічне значення. Різниця їх концентрацій призводить до виникнення різниці потенціалів з обох боків клітинної мембрани. Завдяки існуванню цього потенціалу нервові волокна здатні передавати імпульси, а м'язи — скорочуватися. Катіони K^+ і Na^+ відіграють важливу роль у підтриманні осмотичного тиску в клітині.

Порушення співвідношення вмісту K^+ і Na^+ у живих клітинах організму приводить до різних захворювань. Серцева м'яза реагує на підвищений вміст калію зменшенням процесів збудження і провідності. Добова потреба організму людини в натрії 4–7 г. Доросла людина на добу споживає калію в середньому 2–3 мг на 1 кг маси. Більшу частину калію, необхідного для організму, людина одержує з рослинною їжею.

Калій — один із важливих елементів для життєдіяльності рослин. Він приймає участь у процесі фотосинтезу, недостача його у ґрунті призводить до зниження крохмалю у зерні та відмирання листя рослин. При недостачі калію у ґрунті для одержання високих врожаїв вносять калійні добрива (KCl , KNO_3 , KPO_3).

Лікарські засоби

Літій карбонат — Li_2CO_3 . Використовують для профілактики і лікування деяких нервово-психічних розладів.

Натрію хлорид — NaCl . Водний розчин хлориду натрію з масовою часткою 0,9 % називають *ізотонічним розчином*. Використовують при значній втраті рідини в організмі внаслідок блювоти, поносу, шоку, опіків, до і після операцій для підтримання об'єму плазми крові. Розчини більш високої концентрації (5 % і 10 %) називають *гіпертонічними* і використовують зовнішньо для вилучення гнійних ексудатів із ран.

Натрію гідрокарбонат — NaHCO_3 . Використовують при підвищенні кислотності шлункового соку, як відхаркуючий засіб у мікстурах, для полоскань при нежиті, кон'юнктивітах, стоматитах.

Інші препарати, які містять катіон натрію (NaI , NaBr , Na_2HAsO_4 , NaNO_2 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$), буде розглянуто у відповідних розділах підручника.

Розділ 4
ЕЛЕМЕНТИ ІІА ГРУПИ

Загальна характеристика елементів ІІА групи

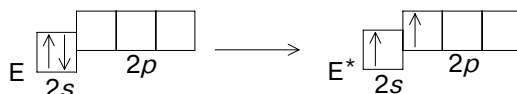
ІІА групу періодичної системи очолюють типові *s*-елементи берилій Ве і магній Mg. Їх електронні аналоги — кальцій Ca, стронцій Sr, барій Ва — об'єднують під загальною назвою *лужноземельні елементи*. Ця назва пов'язана із прийнятим ще за часів алхіміків звичаєм називати усі малорозчинні у воді сполуки «землями». Оскільки землі CaO, SrO і BaO при змочуванні водою утворювали лужне середовище, ці оксиди стали називати лужними землями, а елементи — лужноземельними. Найважчий елемент ІІА групи радій Ra не має стабільних ізотопів, тому його відносять до радіоактивних елементів. Деякі властивості елементів ІІА групи наведені у таблиці 25.

Таблиця 25

Властивості елементів ІІА групи

	<i>Be</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Ra</i>
Атомна маса	9,01	24,31	40,08	87,62	137,34	[226]
Валентні електрони	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Металічний радіус атома, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Радіус іона E^+ , нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138	0,144
Енергія іонізації						
$E^0 \rightarrow E^+$, eВ	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
$E^+ \rightarrow E^{2+}$, eВ	18,21	15,03	11,87	11,03	10,00	10,15
Відносна електронегативність	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89	—
Температура плавлення, °С	1284	651	851	757	710	700
Стандартний електродний потенціал $E^0 \rightarrow E^{2+} + 2e^-$, В	-1,85	-2,36	-2,87	-2,89	-2,91	-2,92

У атомів елементів ІІА групи на зовнішньому енергетичному рівні міститься два спарених *s*-електрони. У незбудженому стані атоми



виявляють нульову валентність. Для утворення двох ковалентних зв'язків необхідно перевести атом у збуджений стан. Тому молекули EX_2 є лінійними, оскільки атомні орбіталі елементів знаходяться у стані sp -гібридації. При цьому елементи виявляють ступінь окиснення +2.

У ряді s -елементів II групи періодичної системи закономірно змінюються основні характеристики: зростають атомні та іонні радіуси, величини енергії іонізації зменшуються, металічні властивості елементів та основні властивості оксидів і гідроксидів збільшуються.

Поширення у природі та спосіб одержання

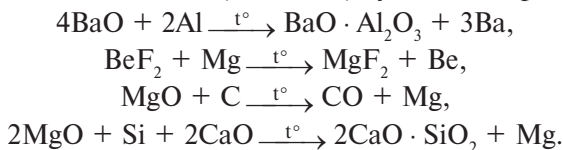
Елементи ІІА групи хімічно активні, тому знаходяться у природі лише у вигляді сполук.

Берилій зустрічається у вигляді мінералу *берилу*. Берил — алюмосилікат берилію $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (або, що те ж саме, $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$), має колір, який залежить від домішок. Монокристали берилу, що містять хром, відомі як коштовне каміння — смарагди, які містять домішку $\text{Fe}(\text{III})$ — блакитно-зелені аквамарини.

Магній найчастіше зустрічається у вигляді осадових порід — *магнезиту* MgCO_3 і *доломіту* $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Кальцій у земній корі знаходиться у вигляді силікатів $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а також таких гірських порід як крейда, мрамур, вапняк, яким відповідає загальна формула CaCO_3 .

Найбільш відомі мінерали стронцію і барію є сульфатами: SrSO_4 — *целестин* і BaSO_4 — *барит*.

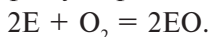
Найважливіший спосіб одержання металів ІІА групи є електроліз розплаву їх хлоридів у суміші з NaCl (Be), KCl (Mg , Ca) і CaF_2 (Ca). Використовують також відновлення оксидів і фторидів металів алюмінієм, магнієм, вуглецем і кремнієм:



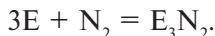
Фізичні та хімічні властивості

У вільному стані елементи ІІА групи — сріблясто-білі, легкі метали; вони значно твердіші за лужні. На повітрі Ca , Sr і Ba швидко вкриваються плівкою з оксидів і карбонатів, а при тривалому зберіганні руйнуються. Зберігають лужноземельні метали під шаром гасу.

Метали ІІА групи — сильні відновники. Вони досить легко реагують з більшістю неметалів. При нагріванні усі лужноземельні метали згоряють на повітрі з утворенням оксидів:



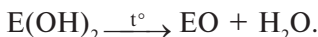
Метали цієї групи з азотом взаємодіють при нагріванні, утворюючи нітриди:



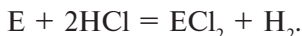
З водою берилій практично не взаємодіє, магній повільно розчиняється у киплячій воді, а інші метали інтенсивно розкладають воду:



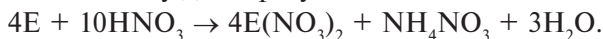
Гідроксиди елементів ІІА групи $E(OH)_2$ більш слабкі основи, ніж гідроксиди лужних металів. Основні властивості гідроксидів збільшуються від $Be(OH)_2$ до $Ba(OH)_2$. Вони термічно менш стабільні, ніж гідроксиди лужних металів, і втрачають воду до того, як почнеться плавлення:



Із кислот неокисників лужноземельні метали витісняють водень:



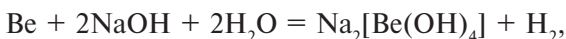
Розведена азотна кислота відновлюється активними металами ІІА групи в основному до нітрату амонію:



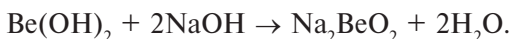
Особливі властивості берилію та його сполук

Берилій помітно відрізняється від інших елементів ІІА групи високою енергією іонізації. Він здатний віддавати електрони, але у жодній кристалічній решітці не існує у вигляді двозарядного іона, навіть у BeF_2 , хоча ступінь окиснення берилію у сполуках +2. Для нього характерні ковалентні зв'язки у сполуках і комплекси як катіонного, так і аніонного типу, в яких координаційне число берилію дорівнює 4.

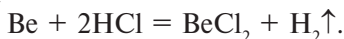
Хімія берилію схожа з хімією алюмінію (діагональна схожість у періодичній системі). Подібно до алюмінію він реагує з кислотами і лугами, тобто має типові амфотерні властивості. Металічний берилій і його гідроксид розчиняються у сильних основах з утворенням тетрагідроксоберилат(ІІ)-іону:



При сплавленні з лугами утворюються берилати лужних металів.



Берилій легко розчиняється в кислотах:



Концентрована азотна кислота (при звичайній температурі) пасивує берилій, як і алюміній.

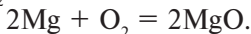
Використання берилію

Металічний берилій має підвищену проникність для рентгеновських променів, його використовують для виготовлення вікон рентгеновських трубок. Берилієві бронзи (до 2,5 % Be) мають високу пружність, але внаслідок дефіциту берилію їх застосовують у виключних випадках. В атомних реакторах берилій використовують як уповільнювач і відбивач нейтронів. Головною перешкодою для використання берилію та його сполук є їх токсичність. Особливо небезпечна пара берилію та його оксиду. Їх вдихання викликає біль у легенях і серці, при великих дозах настає бериліоз — загальне отруєння організму. При контакті з шкірою розчинні сполуки берилію викликають дерматити. Тому при роботі з металічним берилієм і його сполуками необхідно дотримуватися відповідних застережень.

Магній

Електронна конфігурація Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. У збудженому стані атом магнію має два неспарених електрони. Тому, віддаючи ці електрони більш електронегативному атому, магній утворює сполуки у ступені окиснення +2. Іон магнію Mg^{2+} має значну поляризуючу дію і здатний до утворення як іонних, так і ковалентних полярних зв'язків, а за рахунок вільної $3d$ -орбіталі ще й координаційних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом (к. ч. = 6). Як комплексоутворювач, магній входить до складу чотирьохпірольного кільця порфірину і утворює систему хлорофілу.

Магній — сріблясто-білий метал, відносно стійкий у сухому повітрі внаслідок утворення на його поверхні захисної плівки MgO. При підпалюванні згоряє сліпучим полум'ям, утворюючи MgO і невелику кількість Mg_3N_2 :



Магній хімічно активний, але з холодною водою взаємодіє дуже повільно. Киплячу воду розкладає з виділенням водню:



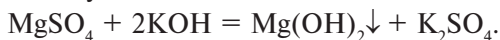
Легко розчиняється у кислотах неокисниках, крім HF і H_3PO_4 , які утворюють на поверхні магнію малорозчинні солі MgF_2 і $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Розчини сильних лугів практично не діють на магній.

Оксид магнію MgO (палена магnezія) — білий тугоплавкий порошок. Одержують його прожарюванням карбонату магнію (магнезиту):



MgO на відміну від BeO не розчиняється в лугах, що підтверджує його основні властивості. При зберіганні на повітрі магній поступово перетворюється на суміш: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 і $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.

Гідроксид магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$ одержують із розчинних солей магнію дією розчинів лугів:



Гідроксид магнію погано розчиняється у воді ($DP_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6 \cdot 10^{-10}$), є основою середньої сили ($K_{D\text{Mg}(\text{OH})_2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$), не розчиняється в лугах. З кислотами утворює солі, катіонами яких є $[\text{Mg}(\text{OH})_6]^{2+}$.

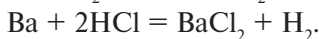
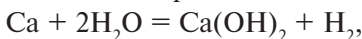
Сульфат магнію кристалізується у вигляді гептагідрату — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Його можна представити як комплексну сіль — $[\text{Mg}(\text{OH})_6]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Це біла кристалічна речовина добре розчинна у воді.

Лужноземельні метали

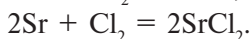
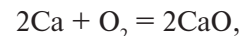
Елементи підгрупи кальцію — кальцій, стронцій та барій — схожі між собою. На зовнішньому енергетичному рівні усі вони містять два електрони. Відносна електронегативність і стандартні електродні потенціали цих елементів практично однакові. Від Ca до Ba незначно зростає хімічна активність елементів. Як і лужні метали, лужноземельні утворюють солеподібні гідриди, їх гідроксиди є сильними основами. Катіони лужноземельних металів є слабкими комплексоутворювачами. У своїх сполуках Ca , Sr і Ba виявляють ступінь окиснення +2, характер зв'язку в їх сполуках іонний.

Фізичні та хімічні властивості

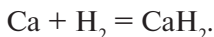
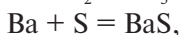
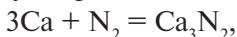
Кальцій, стронцій і барій — білі блискучі метали, які окиснюються на повітрі. Усі вони активніші за берилій і магній, з води і розчинів кислот неокисників витискують водень. Активність взаємодії у ряді Ca-Sr-Ba помітно зростає:



Метали підгрупи кальцію за звичайних умов взаємодіють з киснем і галогенами:



З менш активними неметалами (азот, халькогени, водень) вони реагують при незначному нагріванні:

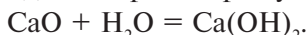


Сполуки лужноземельних елементів

Неорганічні сполуки кальцію, стронцію і барію — кристалічні речовини з високою температурою плавлення. Їх оксиди в техніці одержують термічним розкладом відповідних природних карбонатів. *Оксид кальцію* CaO (*негашене вапно*) одержують випалюванням вапняку:



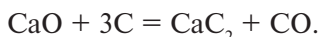
Оксид кальцію — біла тугоплавка речовина, яка має всі властивості основних оксидів і енергійно реагує з водою:



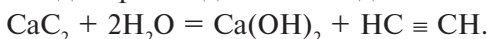
Ця реакція має назву «гашення» негашеного вапна.

Гідроксид кальцію Ca(OH)_2 (*гашене вапно*) — сильна основа, помітно розчинна у воді ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л). У ряді Ca-Sr-Ba основний характер гідроксидів збільшується. Гашене і негашене вапно використовують у будівництві. Якщо при гасінні вапна воду замінити на розчин NaOH , то одержують так зване *натронне вапно*. Тверде подріблене натронне вапно (суміш Ca(OH)_2 і NaOH), а також розчин гідроксиду барію (баритова вода) широко використовують у хімічних лабораторіях для поглинання вуглекислого газу.

З інших сполук кальцію широке застосування знаходить *карбід кальцію* CaC_2 . Технологія його добування ґрунтується на реакції оксиду кальцію з вугіллям:



Реакція відбувається з поглинанням великої кількості теплоти. Її проводять в електричних печах при температурі понад 1900°C . Карбід кальцію водою розкладається з виділенням ацетилену:



Оксиди і гідроксиди лужноземельних металів взаємодіють з кислотами з утворенням відповідних солей. Як правило ці солі безбарвні. Їх розчинність залежить від природи аніонів. Солі з такими аніонами як Cl^- , Br^- , I^- і NO_3^- добре розчинні; з аніонами F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} навпаки — малорозчинні у воді.

Серед галогенідів лужноземельних металів у фармацевтичній практиці найбільше значення має *хлорид кальцію* CaCl_2 . Із розчинів хлорид кальцію виділяється у вигляді гексагідрату $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Нагріванням при температурі понад 260°C одержують безводний CaCl_2 , який, у зв'язку з його гігроскопічністю, використовують як осушувач. Хлорид кальцію кристалічний має широке медичне застосування.

Хлорид барію використовують для боротьби із шкідниками сільського господарства та як важливий реактив на сульфат-іон SO_4^{2-} у хімічних лабораторіях.

Карбонати лужноземельних металів практично нерозчинні у воді. Найбільше значення серед них має *карбонат кальцію* CaCO_3 . У вигляді крейди його використовують як наповнювач для мінеральних фарб і замазки. Карбонат кальцію, з якого виробляють зубні порошки і зубні пасти, готують з штучної крейди. Застосування природного продукту для цих цілей недопустимо, тому що він має грубі абразивні властивості. Карбонат кальцію у вигляді вапняку використовують для будівельних робіт, а також як вихідну сировину для одержання важливих будівельних матеріалів — вапна і цементу. Із мarmуру в лабораторних умовах одержують вуглекислий газ (в апаратах Кіппа).



На відміну від карбонатів *гідрокарбонати* лужноземельних металів добре розчинні у воді. Вони утворюються внаслідок взаємодії карбонатів з оксидом вуглецю(IV) і водою:

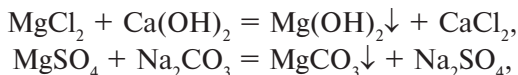


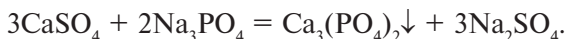
Наявність у природній воді розчинних солей кальцію і магнію зумовлює *твердість води*. За наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію і магнію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ твердість води може бути *тимчасовою*, її називають *карбонатною твердістю*. При кип'ятінні гідрокарбонати розкладаються:



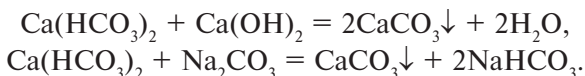
Тимчасова твердість при цьому усувається. *Постійна*, або *некарбонатна*, *твердість* води зумовлена вмістом хлоридів і сульфатів кальцію і магнію. Ці солі не випадають в осад при кип'ятінні, тому для їх усунення необхідно проводити спеціальну очистку води.

Для пом'якшення води (усунення твердості) застосовують два методи: *осадження* та *іонний обмін*. Для осадження кальцію і магнію використовують гідроксид кальцію, карбонат натрію і фосфат натрію:



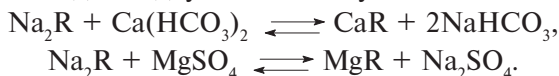


Тимчасову твердість можна усунути вапняним чи содовим методом:

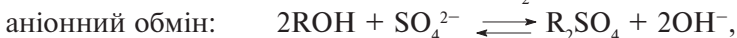


Широке застосування в техніці одержав метод усунення твердості води шляхом іонного обміну. У цьому методі використовують здатність деяких високомолекулярних сполук — *іонітів* — обмінювати радикали, які входять до їх складу, на іони, що знаходяться у розчині.

Якщо як іоніт використовувати *катіоніт* (наприклад, алюмосилікат загальної формули $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$), між алюмосилікатом і твердою водою відбувається наступний обмін:



Для пом'якшення води використовують *іонобмінні смоли*. Пропускаючи природну воду послідовно крізь систему катіонітів і аніонітів, одержують воду, яка не містить сульфатів магнію і кальцію:



де R — складний органічний радикал.

Велике значення в народному господарстві та медицині мають сульфати лужноземельних металів.

Сульфати стронцію і барію кристалізуються без води. Безводний сульфат кальцію CaSO_4 називають *ангідритом*. При нагріванні *природний гіпс* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ втрачає значну частину води і перетворюється на *алебастр* $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Алебастр енергійно приєднує воду і при цьому тужавіє:



Залежно від умов випалювання природного гіпсу, час на утворення кристалічної структури $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ коливається від декількох хвилин до декількох годин. Такий гіпс використовують у будівельній техніці, а також для накладення гіпсових пов'язок при переломах кісток.

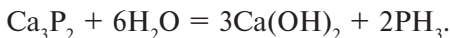
Сульфіди кальцію, стронцію та барію — це тверді білі речовини, які практично повністю гідролізуються водою:



Гексагідрат гідросульфїду кальцію $\text{Ca}(\text{HS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ використовують у косметологічній практиці для видалення волосся (депіляції).

Тверді розчини сульфідів лужноземельних і деяких важких металів застосовують для покриття предметів, які світяться у темряві.

Фосфіди лужноземельних металів Ca_3P_2 , Sr_3P_2 , Ba_3P_2 одержують прямим синтезом з елементів. У водному розчині ці солеподібні сполуки гідролізуються. Так, фосфід кальцію Ca_3P_2 з водою утворює гідроксид кальцію і фосфін:



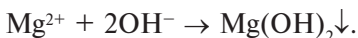
Якісні реакції на катіони елементів IIIA групи

Леткі сполуки лужноземельних металів забарвлюють полум'я пальника у характерні кольори:

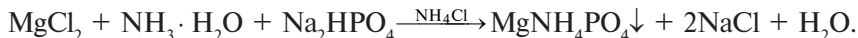
Ca — у цегляно-червоний, Sr — у карміново-червоний, Ba — у жовто-зелений. Цим користуються для попереднього якісного виявлення відповідних катіонів.

Якісні реакції на катіон Mg^{2+}

Утворення малорозчинного гідроксиду магнію. При дії лугів на розчині солей магнію утворюється білий аморфний осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

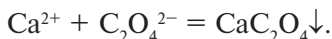


Утворення малорозчинного фосфату магнію-амонію:



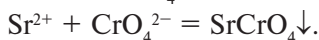
Якісна реакція на катіон Ca^{2+}

Розчинні солі кальцію утворюють з розчином оксалату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ білий дрібнокристалічний осад CaC_2O_4 :



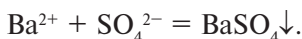
Якісна реакція на катіон Sr^{2+}

Хромат калію K_2CrO_4 виділяє з концентрованих розчинів солей стронцію жовтий осад SrCrO_4 :



Якісна реакція на катіон Ba^{2+}

Сірчана кислота і розчинні сульфати утворюють з солями барію білий кристалічний осад BaSO_4 , нерозчинний у розведеній соляній кислоті:



Біологічне значення і використання у медичній практиці

Про біологічне значення магнію відомий дієтолог Р. Дж. Вільямс писав: «Дефіцит магнію, навіть незначний, може бути причиною серцевих хвороб, але серйозна недостача цього мінерала веде до пагубних наслідків, як правило, до серцевих інфарктів». Цей елемент має спазмолітичні та судинорозширюючі властивості, тонізує м'язові оболонки серця, знижує рівень холестерину, активізує діяльність серцевих м'язів. Організм людини масою 60 кг містить 420–840 г кальцію. Близько 99 % його кількості припадає на кісткову і зубну тканини. Основну масу кальцію людина споживає з продуктами харчування (молоко, овочі, злаки). Як показали медичні дослідження, кальцій необхідний для здійснення передачі нервових імпульсів, скорочення кісткових м'язів і м'язів серця, для формування кісткової тканини, спікання крові.

Недостача кальцію в організмі приводить до багатьох захворювань. В сучасній фармації нараховується близько двадцяти лікарських препаратів, які містять катіон кальцію. Аніони цих сполук складають залишки органічних і неорганічних кислот. Найбільш широке використання має *кальцію хлорид* CaCl_2 , який застосовують при алергічних захворюваннях, підвищеному виділенні кальцію з організму, як кровоспинний засіб. Хлорид кальцію допомагає боротися з набряками, запаленнями, знімає спазми серцево-судинної системи.

Схожий за властивостями з кальцієм стронцій також приймає участь в обміні речовин, і відкладається у кістковій тканині замість кальцію. Найбільшу небезпеку для організму людини виявляють радіоактивні ізотопи стронцію, особливо ^{90}Sr , які утворюються внаслідок ланцюгової ядерної реакції. Період його напіврозпаду 27,7 року. Електрони, які випромінюють ізотопи стронцію, активно впливають на живу тканину організму, спричиняючи руйнування кровотворних органів, виникнення пухлинних клітин.

Сульфат барію BaSO_4 використовують як рентгеноконтрастну речовину при рентгеноскопії шлунку. Розчинні солі барію дуже токсичні, а сульфат барію внаслідок низької розчинності ($\text{ДР} = 1 \cdot 10^{-10}$ моль/л) після рентгеноскопії виводиться з організму в незмінному стані.

У медичній практиці крім лужноземельних металів використовують також сполуки магнію.

Магнію оксид MgO і *магнію гідроксокарбонат* $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ застосовують як засіб при підвищеній кислотності шлунку.

Магнію сульфат $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — гірка чи англійська сіль. Використовують як заспокійливий, протисудомний і послаблюючий засіб.

Розділ 5

ЕЛЕМЕНТИ IIIA ГРУПИ

Загальна характеристика p-елементів

У *p*-елементів валентними електронами є *s*- та *p*-електрони зовнішнього енергетичного рівня.

Періодична система елементів містить 30 *p*-елементів, які складають IIIA–VIIIA групи. Властивості *p*-елементів у періодичній системі закономірно змінюються. У періоді атомні радіуси із зростанням атомного номера зменшуються, а енергія іонізації, без урахування вторинної періодичності, збільшується.

При переході від IIIA до VIIA групи спостерігається підсилення окиснювальної активності нейтральних атомів, зростають величини спорідненості до електрону та електронегативності.

У групах зверху вниз із зростанням атомної маси *p*-елементів збільшуються атомні радіуси, енергія іонізації зменшується, що приводить до зростання металічних властивостей простих речовин, а також підсилення основних властивостей оксидів та гідроксидів, які вони утворюють.

Загальна характеристика елементів IIIA групи

До *p*-елементів III групи належать типові елементи — бор В, алюміній Al і елементи підгрупи галію — галій Ga, індій In і талій Tl.

Деякі властивості елементів IIIA групи наведені у таблиці 25.

Таблиця 25

Властивості елементів IIIA групи

	<i>B</i>	<i>Al</i>	<i>Ga</i>	<i>In</i>	<i>Tl</i>
Атомна маса	10,81	26,98	69,72	114,82	204,37
Валентні електрони	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Атомний радіус, нм:					
металічний	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
ковалентний	0,088	0,126	0,127	0,144	0,147
Радіус іона E^{3+} , нм	0,020	0,057	0,062	0,092	0,105
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, eВ	8,298	5,986	5,998	5,786	6,11
Відносна електронегативність	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44

	<i>B</i>	<i>Al</i>	<i>Ga</i>	<i>In</i>	<i>Tl</i>
Густина, г/см ³	2,34	2,70	5,90	7,31	11,9
Температура плавлення, °С	2074	660,2	29,8	156,6	303,0
Температура кипіння, °С	2550	2327	2237	2075	1460
Стандартний електродний потенціал $E^0 \rightarrow E^{3+} + 3e^-$, В	—	-1,663	-0,65	-0,336	+0,71

Атоми елементів IIIA групи містять три ns^2np^1 електрони. Така електронна конфігурація дає можливість існування сполук, в яких елементи — одновалентні. Алюміній утворює такі сполуки лише при високій температурі у газовій фазі:



При переході від Al до Ga і далі до In і Tl все більш важливу роль відіграє одновалентний стан елемента. Так, сполуки Tl⁺ є більш стійкими, ніж Tl³⁺.

У зв'язку з тим, що для переведення електрона з ns - на np -підрівень потрібна незначна енергія — 0,17 кДж/моль для бору і 1,34 кДж/моль для алюмінію, найбільш характерний ступінь окиснення елементів IIIA групи +3.

Бор — єдиний неметал у IIIA групі. Алюміній, галій та індій мають амфотерні властивості. Талій — типовий метал. За багатьма характеристиками бор суттєво відрізняється від інших елементів IIIA групи, тому його хімічні властивості розглядають окремо.

Бор

При вивченні хімії бору слід згадати про правило «діагональної схожості» у періодичній системі. Згідно з цим правилом перший елемент головної підгрупи за хімічними властивостями схожий з другим елементом наступної головної підгрупи. Хімічні та фізичні властивості бору (простой речовини) і його складних сполук схожі не з алюмінієм — його найближчим електронним аналогом, а з кремнієм, розташованим у періодичній системі по діагоналі від бору. Нижчі гідриди бору і кремнію малостійкі та газоподібні. Близькі за властивостями їх оксиди і гідроксиди. Однакова здатність бору і кремнію утворювати численні полімерні структури. Галогеніди бору і кремнію легко гідролізуються, утворюючи відповідні кисневмісні кислоти. Так, BF_3 і SiF_4 аналогічно поведуть себе в реакції гідролізу, відрізняючись від інших галогенідів елементів IIIA групи.

Електронна формула бору $1s^22s^22p^1$. При збудженні один із спарених $2s^2$ -електронів бору легко переходить на $2p$ -орбіталь. Тому бор

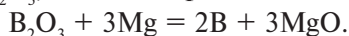
у збудженому стані має sp^2 -гібридизовану конфігурацію атомних орбіталей, яка відповідає тривалентності. Молекули BE_3 неполярні та мають будову плоского трикутника з валентним кутом 120° . Рідше бор виявляє валентність чотири, надаючи вакантну $2p$ -орбіталь неподіленій електронній парі донора, при цьому утворюється четвертий ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом (BF_4^-). Наслідком цього стає тетраедричне розташування σ -зв'язків, що відповідає sp^3 -гібридизації його атомних орбіталей.

Внаслідок малого розміру атома бору енергія іонізації бору набагато більша, ніж у його аналогів по групі. Так, перший потенціал іонізації бору в 1,4 раза більший, ніж у алюмінію. Тому бор не утворює простих катіонів B^{3+} . З бору починається та сама діагональ «від бору до астату», біля якої розташовані амфотерні елементи і яка є межею металів і неметалів.

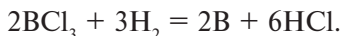
Поширення в природі та одержання

Вміст бору в земній корі $3 \cdot 10^{-4} \%$. В природі у вільному стані бор не зустрічається, а знаходиться у вигляді кисневмісних сполук: борної кислоти H_3BO_3 , тетраборату натрію $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бури) і ряду більш складних мінералів.

При одержанні бору з борної кислоти останню нагрівають з утворенням оксиду B_2O_3 , з якого бор відновлюється металотермічно:



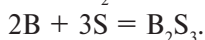
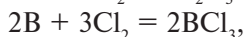
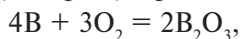
При цьому утворюється аморфний бор, забруднений домішками. Після обробки продуктів реакції соляною кислотою (для вилучення MgO) залишається бор у вигляді темно-бурого порошку. Більш чистий кристалічний бор одержують відновленням його хлориду воднем:



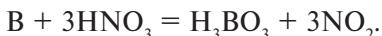
Фізичні та хімічні властивості

Чистий бор сірувато-чорного кольору, тугоплавкий ($t_{пл} = 2074^\circ C$). Він має густину $2,34 \text{ г/см}^3$. За твердістю бор поступається лише алмазу і нітриду бору (BN).

У звичайних умовах кристалічний бор дуже інертний і реагує тільки з концентрованими окиснюючими агентами. Аморфний бор більш активний. При високих температурах в інтервалі $400\text{--}700^\circ C$ він взаємодіє з киснем, хлором, сіркою:



Вище 900 °С з азотом утворює нітрид BN — високоякісний матеріал для виготовлення вогнетривів, який за властивостями нагадує графіт. Концентрована азотна кислота поступово окиснює бор до борної кислоти:

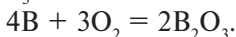


Кристалічний бор не реагує навіть з киплячими лугами. Аморфний бор поступово розчиняється у розчинах лугів з утворенням відповідних метаборатів:

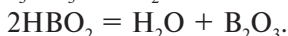


Сполуки бору

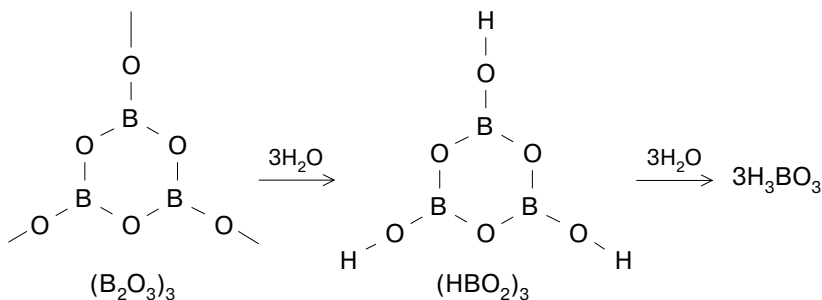
Оксид бору B_2O_3 . На повітрі при температурі близько 700 °С бор згоряє з утворенням B_2O_3 :



Оксид бору зручніше одержувати прожарюванням ортоборної кислоти:



Спочатку утворюється метаборна кислота HBO_2 , яка при подальшому нагріванні утворює оксид бору. B_2O_3 є гігроскопічною речовиною. При взаємодії з водою відбувається реакція, зворотна прожарюванню ортоборної кислоти. Гідратацію B_2O_3 можна зобразити у вигляді схеми:

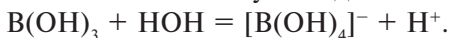


У надлишку води завжди утворюється ортоборна кислота.

Ортоборна кислота

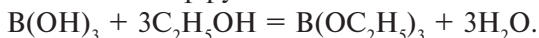
Ортоборна (борна) кислота — біла кристалічна речовина з $t_{\text{пл}} = 171$ °С, має шарувату структуру, в якій молекули міцно з'єднані водневими зв'язками. Борна кислота добре розчинна у воді та етиловому спирті.

H_3BO_3 — дуже слабка кислота ($K_{\text{дл}} = 7,3 \cdot 10^{-10}$). Незважаючи на наявність трьох гідроксильних груп, у водних розчинах вона поводить себе як одноосновна кислота. На відміну від звичайних кислот її кислотні властивості пояснюються не відщепленням протона, а приєднанням OH^- -іонів із молекули води:



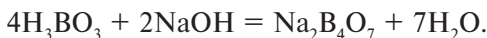
Додаткова гідроксильна група приєднується за донорно-акцепторним механізмом і надає більш стійкого стану атому бору.

За певних умов борна кислота може бути трьохосновною. Так, у присутності концентрованої сірчаної кислоти, як водовіднімаючого засобу, вона реагує з етиловим (метиловим) спиртом з утворенням борноетилового ефіру:



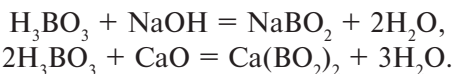
Пара утвореного ефіру горить блідо-зеленим полум'ям, за цією ознакою якісно виявляють борати.

При нейтралізації H_3BO_3 утворюються не ортоборати, які містять ортоборат-іон (BO_3^{3-}), а тетраборати, метаборати чи солі інших поліборних кислот:

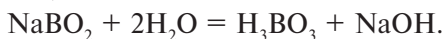


Неможливість утворення ортоборатів пояснюється дуже малою дисоціацією H_3BO_3 . У зв'язку з цим солі, які б могли при цьому утворитися, практично повністю гідролізуються.

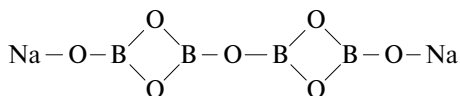
Безводні метаборати одержують сплавленням H_3BO_3 з лугами чи оксидами металів:



Метаборати активних металів у воді гідролізуються з утворенням лужного середовища:



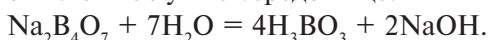
Тетраборна кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ у вільному стані невідома. Її солі — тетраборати — добре відомі, оскільки зустрічаються в природі. Найбільш поширена натрієва сіль $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — *тетраборат натрію (бура)*. Будова тетраборату натрію наведена нижче:



Буру одержують нейтралізацією ортоборної кислоти гідроксидом натрію. Вона виділяється з розчину у вигляді кристалогідратів:



Тetraборати лужних металів розчинні у воді. Внаслідок гідролізу їх розчини мають сильне лужне середовище:



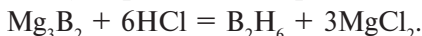
При підкисленні водних розчинів тетраборату натрію утворюються білі лусочки ортоборної кислоти:



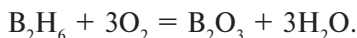
Гідриди бору

Бор утворює ряд молекулярних гідридів, які називають *боранами*. Найпростіший бороводень BH_3 — боран — у звичайних умовах не існує і димеризується у *диборан* B_2H_6 . Диборан — газ, інші гідриди — рідкі чи тверді речовини, з характерним неприємним запахом, дуже токсичні. За способом добування і властивостями борани дещо нагадують силани.

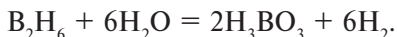
Бор безпосередньо не взаємодіє з воднем, тому його гідриди одержують непрямими методами. Наприклад, при дії соляної кислоти на борид магнію утворюється найпростіший бороводень B_2H_6 :



Диборан самозаймається і згорає на повітрі з утворенням B_2O_3 і H_2O :



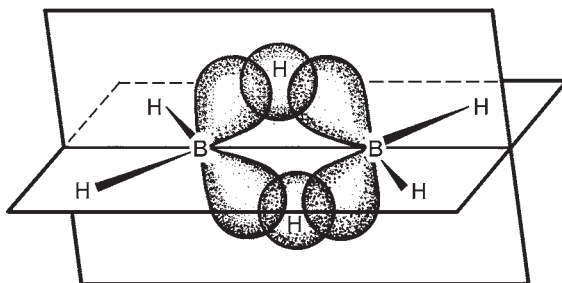
Він легко гідролізується водою з утворенням борної кислоти і молекулярного водню:



Будова боранів не схожа на будову інших гідридів, наприклад вуглеводнів. Для утворення звичайних хімічних зв'язків необхідно як мінімум два електрони. Однак у жодного з диборанів немає кількості електронів, достатньої для утворення двоцентрових зв'язків. Наприклад, у B_2H_6 в утворенні восьми зв'язків мають участь 16 електронів. Насправді у молекулі диборану міститься лише 12 електронів.

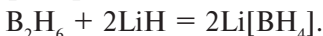
Для пояснення механізму утворення зв'язків $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ у диборані використовують уявлення про двоелектронні трицентрові зв'язки.

Геометрична структура B_2H_6 така: дві групи BH_2 розташовані в одній площині.



Два атоми водню розміщені над та під цією площиною і утворюють так звані «місткові» зв'язки.

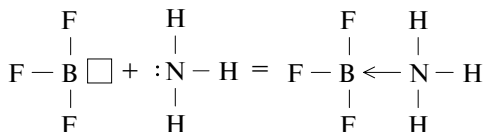
Борани є вихідними речовинами для одержання інших бороводневих сполук. У середовищі ефіру B_2H_6 реагує з гідридодом літію, утворюючи борогідрид:



Борогідриди — кристалічні речовини. Завдяки їх високій реакційній здатності вони знайшли широке застосування у неорганічному і органічному синтезі як відновники, каталізатори процесів полімеризації.

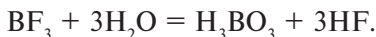
Галогеніди бору

При кімнатній температурі з фтором і при нагріванні з іншими галогенами бор утворює галогеніди загальної формули BG_3 . У галогенідах бору атомні орбіталі бору знаходяться у стані sp^2 -гібридизації. Завдяки наявності вакантної $2p$ -орбіталі у атома бору його галогеніди здатні виступати в ролі акцептора електронної пари:

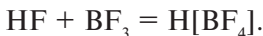


Донорами неподіленої електронної пари можуть бути не лише аміак, а й молекули води, спиртів, ефірів. У продуктах приєднання координаційне число бору дорівнює 4, а атомні орбіталі бору знаходяться у стані sp^3 -гібридизації.

Галогеніди бору активно взаємодіють з водою з утворенням двох кислот — борної та галогеноводневої, наприклад:



Фторид водню, який виділяється внаслідок гідролізу з BF_3 , утворює міцний комплекс $[BF_4]^-$ — тетрафтороборат(III)-іон:



Фтороборна кислота $H[BF_4]$ існує лише у розчинах. Це дуже сильна кислота (сильніша за H_2SO_4 і HNO_3).

Алюміній

Електронна формула атома алюмінію у незбудженому стані $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

У порівнянні з бором атомний радіус алюмінію більший, а енергія іонізації менша, тому металічні властивості з переходом до алю-

мінію зростають. На відміну від неметалу бору алюміній є амфотерним елементом. Так, металічний алюміній, його оксид та гідроксид розчиняються як у кислотах, так і в лугах.

Природні сполуки та одержання алюмінію

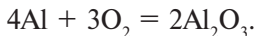
Алюміній — один з найпоширеніших елементів. Він займає перше місце серед металів і третє місце після кисню і кремнію. У зв'язку з високою хімічною активністю алюміній у вільному стані в природі не зустрічається. Найбільш доступні поклади гідратів оксиду алюмінію типу *бокситів* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а також поклади *кріоліту* Na_3AlF_6 . Проте більша частина алюмінію міститься в алюмосилікатах, з яких в основному сформована земна кора. Їм відповідають такі мінерали як *каолін* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і *нефелін* $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Алюміній одержують електролітично у значних кількостях з бокситу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (де $n = 1-3$). Він є найбільш цінною алюмінієвою рудою, яка містить більш 50 % Al_2O_3 . Боксит, в якому присутні домішки заліза, міді та кремнію, очищають розчиненням у водному розчині NaOH з наступним переосадженням у вигляді $\text{Al}(\text{OH})_3$ за допомогою CO_2 . Гідроксид алюмінію нагрівають до утворення Al_2O_3 , який розчиняють у розплаві кріоліту Na_3AlF_6 для зниження температури плавлення електроліту і поліпшення перебігу процесу. Проводять електроліз при 800–1000 °С. Одержаний за таким методом алюміній містить 98,5–99,8 % основної речовини. Шляхом електролітичного рафінування можна одержати алюміній з чистотою 99,9 %.

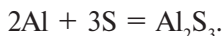
Фізичні та хімічні властивості алюмінію

Алюміній — сріблясто-білий метал, відносно легкий ($d = 2,7 \text{ г/см}^3$). Завдяки високій пластичності, легко піддається прокату, штампуванню і волочінню. При виробництві готових лікарських засобів широко використовують алюмінієву фольгу як пакувальний матеріал.

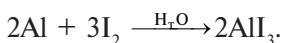
На повітрі алюміній вкривається дуже міцною тонкою плівкою Al_2O_3 (приблизно 10^{-6} см). Це пояснює його стійкість за звичайних умов до дії кисню, води і багатьох інших реагентів. При прожарюванні дрібнодисперсного порошкоподібного алюмінію він енергійно згоряє на повітрі:



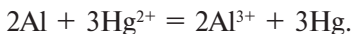
Аналогічно відбувається його взаємодія з сіркою:



З галогенами, за винятком йоду, алюміній взаємодіє при кімнатній температурі. При змочуванні водою (каталізатор) суміші подрібнених алюмінію та йоду відбувається бурхлива реакція:



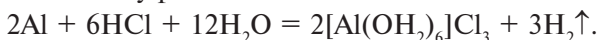
За звичайних умов алюміній не взаємодіє з водою. Оксидну плівку з поверхні алюмінію можна зняти двома шляхами: механічним і амальгуванням. Оскільки ртуть має здатність розчиняти в собі алюміній з утворенням речовини темно-сірого кольору — амальгами, то цілісність оксидної плівки можна порушити дією металічної ртуті чи нанесенням на алюмінієву поверхню розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. При цьому відбувається «витиснення» металічної ртуті з розчину $\text{Hg}(\text{II})$:



Внаслідок втрати захисної плівки алюміній активно взаємодіє з водою з утворенням гідроксиду алюмінію та виділенням бульбашок водню:

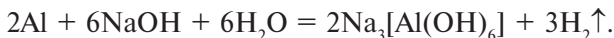


У зв'язку з тим, що алюміній має амфотерні властивості, він легко розчиняється у розчинах кислот:



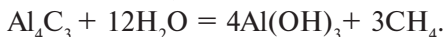
У водному розчині алюміній завжди утворює гідратований іон $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, в якому він має координаційне число 6.

У розчинах лугів алюміній розчиняється з утворенням гексагідроксокомплексів:



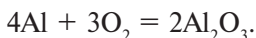
Оскільки на поверхні металічного алюмінію існує міцна захисна плівка Al_2O_3 , алюміній не взаємодіє з концентрованими азотною і сірчаною кислотами.

Нагріванням алюмінію з вуглецем в електричній печі ($\sim 2000^\circ$) одержують карбід Al_4C_3 , який взаємодіє з водою з утворенням гідроксиду алюмінію і метану:



Найважливіші сполуки алюмінію

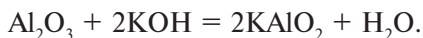
Оксид алюмінію Al_2O_3 . При нагріванні алюміній енергійно взаємодіє з киснем:



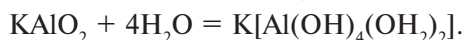
Оксид алюмінію існує у вигляді двох модифікацій: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Частіше зустрічається α -форма Al_2O_3 — *корунд*. Їнокולי у природі трапляється корунд, у структурі якого присутні інші елемен-

ти, що надають йому певного забарвлення. Червоний *рубін* забарвлений домішками сполук Cr(III), синій *сапфір* — домішками Ti(IV) і Fe(III) — коштовне каміння.

Корунд за твердістю поступається лише алмазу, карборунду (SiC), *ельбору* (BN), його використовують як абразивний матеріал у вигляді корундових кругів та наждаку. α -Форма Al_2O_3 хімічно досить стійка сполука, не взаємодіє з водою і кислотами. γ -Форму Al_2O_3 одержують дегідратацією водного оксиду $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при температурі $\sim 450^\circ\text{C}$. γ -Форма легко поглинає воду і розчиняється в кислотах. У розчинний стан її можна перевести сплавленням з лугами:



Утворений метаалюмінат натрію добре розчиняється у воді, при цьому він практично повністю гідролізується:

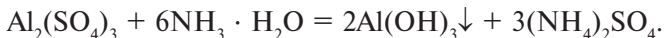


При дегідратації свіжоприготованого гідроксиду алюмінію утворюється γ - Al_2O_3 — *алюмогель*. Це пориста речовина, яка не розчиняється у воді і не набрякає, використовується у техніці як адсорбент.

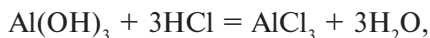
Внаслідок амфотерності оксид алюмінію розчиняється у кислотах і розчинах лугів:



Гідроксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Оскільки оксид алюмінію не розчиняється у воді, $\text{Al}(\text{OH})_3$ одержують не прямим методом, а взаємодією розчинних солей Al(III) з аміаком (луги для цього не використовують у зв'язку з можливістю розчинення $\text{Al}(\text{OH})_3$ з утворенням гідроксокомплексів):



Білий драглистий осад гідроксиду алюмінію розчиняється як у кислотах



так і у розчинах лугів, що дозволяє говорити про його амфотерність

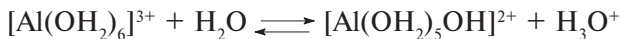


У гідроксиді алюмінію основні та кислотні властивості виражені приблизно однаково.

Слід зазначити, що склад продуктів розчинення гідроксиду алюмінію у розчинах лугів не треба спрощувати з урахуванням складного процесу гідратації. Координаційне число Al(III) у водному розчині завжди дорівнює 6. При розчиненні полімерної

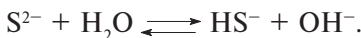
структури $[\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{aq}]$ у розчинах лугів відбувається заміщення H_2O у координаційній сфері $\text{Al}(\text{III})$ на іони OH^- з утворенням гідросококомплексів складу: $[\text{Al}(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ тощо.

Солі алюмінію $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ добре розчинні у воді та внаслідок гідролізу мають кисле середовище. Гідроліз солей алюмінію є складним і багатостадійним процесом:



За таким механізмом гідролізуються усі солі $\text{Al}(\text{III})$, які утворені сильними кислотами, та їх кристалогідрати: AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

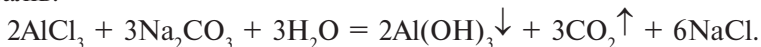
Солі $\text{Al}(\text{III})$, які утворені слабкими кислотами, підлягають такому сильному гідролізу, що у гідратованому стані існувати не можуть (наприклад, Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$). Внаслідок гідролізу за катіоном і аніоном процес перебігає до кінця, тому одержати сульфід алюмінію змішуванням розчинів AlCl_3 і Na_2S неможливо. У водних розчинах кожного з цих реагентів, взятих окремо, відбувається гідроліз за I ступенем, внаслідок якого у випадку AlCl_3 виникає кисле середовище, а у випадку Na_2S — лужне:



При змішуванні цих розчинів, внаслідок реакції нейтралізації, зменшується концентрація іонів водню та гідроксид-іонів і, згідно з принципом Ле-Шательє, рівновага гідролізу зміщується праворуч. Таким чином, AlCl_3 і Na_2S у водному розчині взаємно підсилюють гідроліз один одного, він перебігає до кінця, не утворюючи Al_2S_3 :



Аналогічно відбувається взаємне підсилення гідролізу при змішуванні розчинів солей $\text{Al}(\text{III})$ з розчинами карбонатів лужних металів:

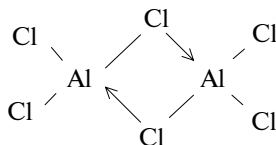


Галогеніди алюмінію AlF_3 за звичайних умов — безбарвні кристалічні речовини. На відміну від інших галогенідів алюмінію, його фторид у воді практично нерозчинний. Хлорид, бромід та йодид алюмінію добре розчиняються у воді, а внаслідок гідролізу димлять на повітрі.

У пароподібному стані та в деяких органічних розчинниках AlCl_3 знаходиться у вигляді димеру Al_2Cl_6 . Прості молекули AlCl_3

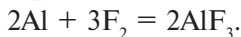
існують лише при високій температурі та утворюються після термічної дисоціації Al_2Cl_6 при 700°C .

Будова димерної молекули Al_2Cl_6 пояснюється наявністю місткових зв'язків:

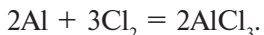


Три зв'язки атом алюмінію утворює за обмінним механізмом за рахунок своїх трьох електронів, які знаходяться на sp^3 -гібризованих атомних орбіталях і p -електронів трьох атомів хлору. Четвертий зв'язок утворюється за донорно-акцепторним механізмом. Акцептором електронної пари є p -орбіталь алюмінію, а донором — атом хлору.

Фторид алюмінію одержують синтезом з елементів:



Безводний AlCl_3 можна одержати нагріванням алюмінію в струмі хлору чи газоподібного HCl :



Бромід і йодид алюмінію синтезують із елементів при нагріванні.

Безводний хлорид алюмінію використовують як каталізатор в органічній хімії. Сульфат алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ застосовують для очистки природних вод від колоїдних частинок, які співосаджуються з об'ємним осадом гідроксиду алюмінію, що утворюється внаслідок гідролізу цієї солі.

Металічний алюміній широко використовують у сучасній техніці. Він входить до складу легких сплавів: *дюралюмінію* (сплав алюмінію, міді, магнію і марганцю), *силуміну* (сплаву алюмінію і кремнію) та деяких інших. Легкість, пластичність і стійкість до корозії забезпечили алюмінію та його сплавам використання в авіаційній, автомобільній і космічній промисловості. В електротехніці алюміній замінив мідь як матеріал для виготовлення дроту.

Біологічна роль і використання в медицині сполук бору та алюмінію

Відомо, що сполуки бору приймають участь у вуглеводно-фосфорному обміні речовин. Але у зв'язку із загальною токсичністю, їх використовують лише зовнішньо як антисептичні та протизапальні засоби.

Найбільше значення має *борна кислота* H_3BO_3 , яка виявляє слабкі дезінфікуючі властивості, тому у вигляді спиртових роз-

чинів, очних і вушних крапель, мазей її використовують в офтальмології, дерматології та косметології.

Тетраборат натрію $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (*буру*) — використовують зовнішньо як антимікробний і протизапальний засіб.

Алюміній відноситься до незамінних для живого організму мікроелементів. Добова потреба організму людини в алюмінії складає 49 мг. Біологічна роль алюмінію вивчена недостатньо. Відомо, що він приймає участь в побудові епітеліальної та сполучної тканин організму та в процесах регенерації кісткової тканини.

Солі алюмінію мають в'язучу, протизапальну, кровоспинну та антимікробну дію.

Гідроксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$ застосовують зовнішньо у вигляді присипок, паст, мазей як адсорбуючий і обволікаючий засіб у дерматології. У вигляді суспензії в суміші з гідроксидом магнію він входить до складу лікарського препарату «Альмагель», який використовують при лікуванні гастриту і виразки шлунку як антиацидний, адсорбуючий і обволікаючий засіб.

Сульфат алюмінію — калію $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (*алюмокалієві галуни*) використовують у медичній і косметологічній практиці у вигляді водних розчинів як в'язучий і кровоспинний засіб.

Розділ 6
ЕЛЕМЕНТИ ІВА ГРУПИ

Загальна характеристика елементів ІВА групи

До *p*-елементів ІV групи належать вуглець С, кремній Si, германій Ge, олово Sn і свинець Pb. Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів цих елементів у незбудженому стані — ns^2np^2 .

Таблиця 27

Константи елементів ІВА групи

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомна маса	12,01115	28,086	72,59	118,69	207,19
Валентні електрони	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Атомний радіус, нм:					
металічний	—	0,134	0,139	0,158	0,175
ковалентний	0,077	0,117	0,122	0,140	—
Радіус іона E^{2+} , нм	—	—	0,065	0,102	0,126
Радіус іона E^{4+} , нм	0,020	0,039	0,044	0,067	0,076
Енергія іонізації					
$E^0 \rightarrow E^+$, eВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Відносна електронегативність	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Густина, г/см ³	3,52 (алмаз)	2,42 (кристал)	5,32	7,30 (біле)	11,34
	2,26 (графіт)			5,85 (сіре)	
Температура плавлення, °С	3750 (графіт)	1415	937	232	327
Стандартний електродний потенціал $E \rightarrow E^{4+} + 4e^-$, В	—	—	+0,05	-0,136	-0,126

Атомні радіуси елементів ІВА групи при переході від вуглецю до свинцю закономірно збільшуються, енергія іонізації та відносна електронегативність зменшуються, неметалічні властивості послаблюються, а металічні підсилюються.

Вуглець істотно відрізняється від інших елементів ІВА групи високим показником енергії іонізації. Вуглець — типовий немета-

лічний елемент. Германій має металічні ознаки, а олово і особливо свинець виявляють типові металічні властивості.

Вуглець

Поширення в природі

Вуглець знаходиться в природі у вільному стані та в сполуках. Більша його частина входить до складу карбонатів CaCO_3 , MgCO_3 , нафти, природного газу, кам'яного і бурого вугілля. В атмосфері вуглець знаходиться у вигляді діоксиду вуглецю 0,03 %. У розчиненому стані діоксид вуглецю міститься в усіх природних водах. Велика роль вуглецю у живій природі. Тканини тварин і рослин складаються із сполук вуглецю. Рослини поглинають діоксид вуглецю і шляхом фотосинтезу утворюють життєвоважливі складні органічні сполуки.

Алотропні видозміни і фізичні властивості вуглецю

Вуглець існує у вигляді декількох алотропних видозмін — це алмаз, графіт, карбін і полікумулен. Так званий аморфний вуглець (сажа, деревне і кістяне вугілля) не є окремою алотропною модифікацією вуглецю, а складається з дрібнодисперсних кристалів графіту.

Алмаз — прозора безбарвна кристалічна речовина. У кристалічній решітці алмазу (рис. 53, ліворуч) атомні орбіталі вуглецю знаходяться у стані sp^3 -гібридизації. Кожний атом утворює чотири міцні ковалентні зв'язки. По відношенню до будь-якого атома вуглецю чотири найближчих сусідніх атома розташовані у вершинах правильного тетраедра. Міцні тримірні зв'язки у кристалічній решітці алмаза визначають його найважливіші фізичні та хімічні властивості.

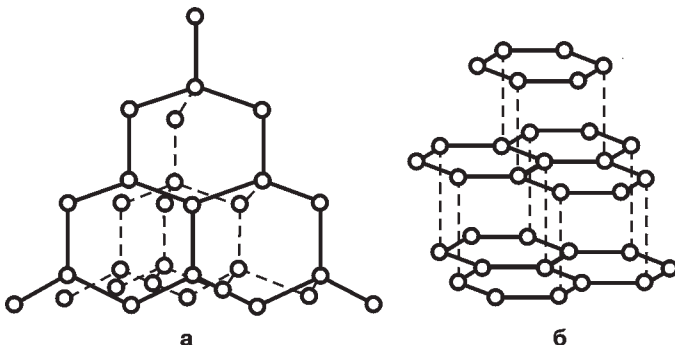


Рис. 53. Кристалічні решітки алмазу та графіту

Алмаз найтвердіший з усіх відомих у природі речовин. Він не проводить електричний струм, погано проводить теплоту, хімічно малоактивний. Кислоти і луги не діють на нього навіть при високій температурі. Алмаз горить лише у чистому кисні при 600–800 °С. Продуктом його горіння є діоксид вуглецю.

Алмази можна одержати штучно з графіту при високому тиску і високих температурах у присутності металічних каталізаторів (Сг, Fe, Pt). Дуже висока міцність алмазу надає можливість використовувати його для обробки особливо твердих матеріалів, при бурових роботах. Добре відшліфовані прозорі кристали алмазу називають діамантами, з них виготовляють ювелірні прикраси.

Друга важлива модифікація вуглецю — *графіт*. Це сіро-чорна кристалічна речовина з металічним блиском. На відміну від алмаза графіт дуже м'який, добре проводить електричний струм. Графіту властиві тугоплавкість, жаростійкість і хімічна інертність.

Різниця у фізичних і хімічних властивостях алмаза і графіту обумовлена особливостями будови їх кристалів. Атоми вуглецю в графіті розташовані у кутах правильних шестикутників, які знаходяться у паралельних площинах (*рис. 53*, праворуч). Кожний атом вуглецю на площині оточується трьома сусідами (sp^2 -гібридизація атомних орбіталей). В алмазі довжина зв'язку С–С досить мала (0,154 нм), але ще менша (0,134 нм) відстань між атомами вуглецю в шарах графіту. Відстань між паралельними шарами графіту дуже велика (0,335 нм). Це вказує на існування лише слабкого зв'язку між шарами. Тому графіт має меншу за алмаз густину, легко розщеплюється на тонкі лусочки. Цим пояснюється здатність графіту залишати написи на папері.

У природі зустрічаються великі поклади графіту. Штучний графіт можна одержати шляхом сумісного нагрівання суміші коксу з піском і смолами у спеціальних печах при температурі близько 3000 °С з подальшою кристалізацією одержаного «аморфного вуглецю».

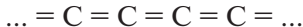
Графіт широко використовують у техніці. З нього виготовляють електроди в електролізерах, вогнестійкі тиглі, рухомі контакти в електричних двигунах, мастильні матеріали та олівці.

У зв'язку з тим, що графіт має здатність поглинати нейтрони, він є основним конструкційним матеріалом у ядерних реакторах.

Карбін — чорна дрібнокристалічна речовина. Одержують його дегідруванням ацетилену, з «*n*» молекул в умовах окиснювального процесу ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$) при прожарюванні до 1000 °С. При цьому одержують лінійний полімер, в якому атомні орбіталі вуглецю знаходяться у стані sp -гібридизації: ...– С \equiv С — С \equiv С — С \equiv С — ...

Довжина зв'язку С—С у карбінні ще менша, ніж у графіті (0,126 нм). При нагріванні до 800 °С карбін перетворюється на графіт.

Одержано інший лінійний полімер вуглецю — *полікумулен*, в якому атоми вуглецю з'єднані подвійними зв'язками:



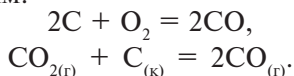
Активоване вугілля

У хіміко-фармацевтичній і медичній практиці застосовують такий важливий фізико-хімічний процес як *адсорбція*. Тіла, на поверхні яких відбувається поглинання газів, пари і розчинених речовин, називають *адсорбентами*. Найчастіше як адсорбент використовують активоване вугілля. Його одержують спалюванням деревини нехвойних порід, кісток, фруктових кісточок при температурі 170–400 °С без доступу повітря. При цьому відбувається випалювання органічних речовин і утворення об'ємного вуглецевого каркасу. Одержане вугілля-сирець активують, видаляючи з пор продукти сухої перегонки. Це досягається дією перегрітої водяної пари при температурі 800–900 °С. Після подрібнення одержують активоване вугілля з дуже розвиненою поверхнею. Питома поверхня деяких сортів такого вугілля досягає 100 м²/г.

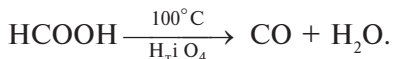
Активоване вугілля використовують у промисловості для розділення суміші газів і розчинених речовин, осушення та очистки газів (наприклад, повітря у протигазах), рідин (етиловий спирт очищають від сивушних масел). У медичній практиці активоване вугілля використовують у вигляді препарату «Карболен», який призначають при захворюваннях системи травлення, які супроводжуються підвищеною кислотністю, бродінням, метеоризмом. Великі дози активованого вугілля рекомендують для профілактики і лікування деяких алергічних захворювань.

Кисневі сполуки вуглецю

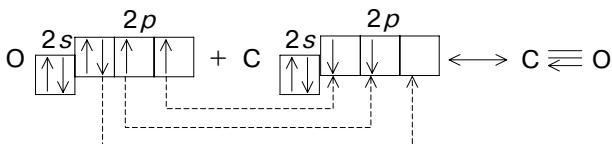
Оксид вуглецю(II) CO — безбарвний, дуже отруйний газ, без запаху. Утворюється при спалюванні вуглецю або його сполук при недостатці кисню, а також внаслідок взаємодії оксиду вуглецю(IV) з розжареним вугіллям:



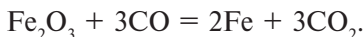
У лабораторії оксид вуглецю(II) одержують нагріванням до 100 °С мурашиної кислоти HCOOH у присутності сірчаної кислоти:



За хімічною будовою, деякими фізичними і хімічними властивостями оксид вуглецю(II) має велику схожість з молекулярним азотом. Енергія зв'язку в молекулі CO — 1075 кДж/моль — близька до енергії зв'язку в молекулі N₂ — 940 кДж/моль. Це пояснюється тим, що, як і в молекулі N₂, в оксиді вуглецю(II) існує потрійний зв'язок. Згідно з методом ВЗ у молекулі CO — два ковалентні зв'язки, утворені за обмінним механізмом, та один ковалентний, утворений за донорно-акцепторним механізмом. При цьому донором електронної пари є атом кисню — вільну орбіталь (акцептор) надає незбуджений атом вуглецю:



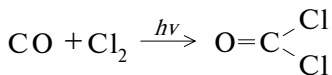
Наявність потрійного зв'язку в молекулі пояснює хімічну інертність оксиду вуглецю(II) за звичайних умов. При нагріванні він виявляє відновні властивості, що широко використовують у пірометалургії:



Деякі *d*-елементи приєднують оксид вуглецю(II) з утворенням карбонілів металів, наприклад: [Fe(CO)₅], [Cr(CO)₆], [Mn₂(CO)₁₀], [Ni(CO)₄]. Вони леткі рідини або тверді речовини, хімічно стійкі. При нагріванні вище певної температури карбоніли розкладаються з утворенням дрібнодисперсного металу та оксиду вуглецю(II). Їх використовують для одержання високочистих металів. Будову карбонілів розглядають при вивченні *d*-елементів.

Оксид вуглецю(II) завжди вважали несолетворним оксидом. Однак пропусканням струму CO над розплавленим NaOH одержують сіль мурашиної кислоти — формиат натрію HCOONa. Таким чином, у жорстких умовах (200 °C, 15,2·10⁵ Па) оксид вуглецю(II) виявляє властивості ангідриду.

Під дією світла оксид вуглецю(II) вступає в реакцію з хлором:



Внаслідок реакції утворюється COCl₂, який з хімічної точки зору є хлорангідридом вугільної кислоти. Вперше COCl₂ одержав англійський хімік Гемфрі Деві. У зв'язку з тим, що реакція синтезу фосгену відбувається при освітленні, сполука COCl₂ дістала поетичну назву «фосген», що в перекладі з англійської — «народжений світлом». Але виявилось, що фосген — це сильна отрута, яка спричиняє параліч дихальних шляхів.

У наш час фосген одержують взаємодією CO і Cl₂ при 125–150 °С над активованим вугіллям. Фосген використовують у хімічній промисловості для одержання барвників, ліків, пластмас і каучуків.

Оксид вуглецю(IV) — CO₂ (вуглекислий газ) безбарвний газ, у 1,5 раза важчий за повітря. Під дією високого тиску (≈5,05 · 10⁶ Па) перетворюється на безбарвну рідину. При її охолодженні внаслідок випарювання CO₂ перетворюється на тверду снігоподібну масу («сухий лід»). Близько 0,03 % оксиду вуглецю(IV) входить до складу повітря. Він утворюється при горінні вугілля, окисненні органічних речовин (процеси дихання, бродіння, гниття), міститься у багатьох мінеральних водах. У техніці його одержують випалюванням вапняку:

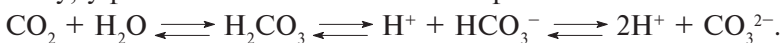


Такий вуглекислий газ може містити домішки. Тому у харчовій промисловості використовують вуглекислий газ, який збирають над чанами, в яких проходить бродіння при одержанні спирту. В лабораторіях CO₂ одержують в апараті Кіппа дією на мрамур хлорводневої кислоти:

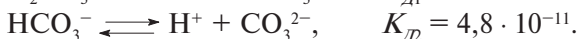


Молекула діоксиду вуглецю має симетричну лінійну будову O=C=O, з довжиною зв'язку C—O 0,116 нм. Хоча зв'язки C=O мають полярний характер, внаслідок симетричності молекула CO₂ в цілому неполярна. Цим можна пояснити погану розчинність вуглекислого газу у воді. При 15 °С 1 об'єм H₂O розчиняє 1 об'єм CO₂.

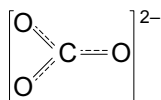
За хімічною природою оксид вуглецю(IV) є кислотоутворюючим оксидом. При розчиненні у воді утворює нестійку вугільну кислоту, у розчині якої встановлюється рівновага:



У зв'язку з тим, що вугільна кислота двохосновна і слабка, вона дисоціює ступінчасто:



Іон CO₃²⁻ має плоску трикутну будову. Атом вуглецю за рахунок електронів, які знаходяться на sp²-гібридизованих орбіталах, утворює три σ-зв'язки, які лежать у площині під кутом 120°. Четвертий, не гібридизований електрон вуглецю утворює π-зв'язок. Три атоми кисню мають шість неспарених електронів. В утворенні делокалізованих π-зв'язків з атомом вуглецю приймають участь чотири електрони. Останні два — обумовлюють заряд іона 2⁻. Насправді усі три зв'язки між вуглецем і атомами кисню рівноцінні і негативний заряд рівномірно розподіляється між усіма атомами кисню



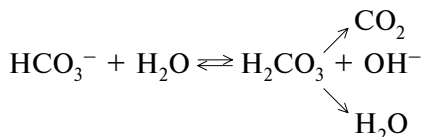
Внаслідок делокалізації π -електронної хмари порядок зв'язку між атомами кисню і вуглецю складає $1\frac{1}{3}$.

Вугільна кислота, як двохосновна, утворює середні та кислі солі. Перші називають *карбонатами*, другі — *гідрокарбонатами*. Na_2CO_3 і CaCO_3 — карбонати натрію і кальцію; NaHCO_3 і $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — гідрокарбонати натрію і кальцію. Усі гідрокарбонати та карбонати лужних металів і амонію добре розчинні у воді.

У розчині карбонат-іони гідролізуються з утворенням лужного середовища:



Водні розчини гідрокарбонатів лужних металів, внаслідок гідролізу гідрокарбонат-іонів мають слаболужне середовище з $\text{pH} \approx 8,4$:



Солі вугільної кислоти термічно нестійкі. Стійкими є лише карбонати лужних металів. Вони, крім Li_2CO_3 , плавляться без розкладу. Розкладання карбонатів лужно-земельних металів необхідно проводити при значному нагріванні, так CaCO_3 розкладається при 825°C :



Що стосується карбонатів малоактивних металів (міді, срібла, ртуті), то вони зовсім нестійкі. Для розкладання Ag_2CO_3 достатньо нагрівання до 100°C .

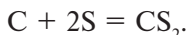
Гідрокарбонати як лужних, так і лужно-земельних металів легко розкладаються при слабкому нагріванні:



Стабільність гідрокарбонатів і карбонатів зростає із збільшенням металічних властивостей солетворних елементів.

Сполуки вуглецю з неметалами

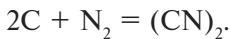
При високій температурі вуглець взаємодіє з сіркою:



Сірковуглець CS_2 — це безбарвна рідина з низькою температурою кипіння $46,2^\circ\text{C}$. Її пара дуже токсична і легко спалахує. Він

є гарним розчинником для багатьох органічних речовин, наприклад жирів, смол, фарб тощо, а також деяких неорганічних речовин (сірки, броду, йоду).

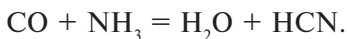
За високої температури в умовах електричного дугового розряду вуглець взаємодіє з азотом, утворюючи *диціан* — безбарвний отруйний газ:



Подібно до галогенів, диціан реагує з воднем, утворюючи ціанід водню — HCN:



У промисловості HCN одержують при нагріванні CO і NH₃ за реакцією:

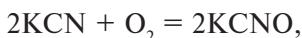


Ціанід водню HCN — безбарвна летка рідина із запахом гірко-го мигдалю, надзвичайно отруйна, добре розчинна у воді. Водні розчини ціаніду водню називають *ціановодневою* або *синильною кислотою*. Це слабка кислота ($K_D = 6,2 \cdot 10^{-10}$). Ціаніди калію і натрію KCN і NaCN застосовують при добуванні золота. Розчинність ціанідів у воді залежить від активності металів, які їх утворюють. Солі активних металів добре розчинні у воді, а менш активних, як правило, малорозчинні.

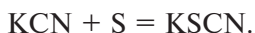
Розчинні ціаніди внаслідок гідролізу мають лужну реакцію і пахнуть HCN:



Ціанід водню і ціаніди містять вуглець у ступені окиснення +2, тому вони порівняно легко окиснюються. Так, при нагріванні розчини ціанідів поступово окиснюються киснем повітря, утворюючи *ціанати*:

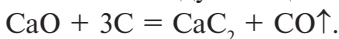


а при кип'ятінні розчинів ціанідів з сіркою утворюються *тіоціанати* (роданіди):



На відміну від ціанідів роданіди не отруйні. Тіоціанат-іони, як і ціанід-іони, відіграють роль лігандів у комплексних сполуках, їх використовують в аналітичній хімії. Тіоціанат водню у вільному стані дуже нестійкий і існує лише у вигляді розведених розчинів. Це досить сильна кислота, тому роданіди лужних металів не гідролізуються.

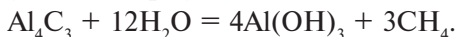
При взаємодії вуглецю з металами при високих температурах утворюються сполуки, які мають загальну назву *карбіди*. Наприклад, карбід кальцію CaC₂, який має найбільше практичне значення, одержують сплавленням оксиду кальцію з вугіллям:



З хімічної точки зору карбід кальцію є ацетиленідом, тому він з водою утворює ацетилен і гідроксид кальцію:



Карбід алюмінію Al_4C_3 є метанідом. Його взаємодією з водою у лабораторних умовах одержують метан:



Карбіди деяких металів відзначаються дуже великою твердістю і високими температурами плавлення, так температури плавлення карбідів танталу та гафнію (TaC і HfC) відповідно дорівнюють 3900 і 3890 °С.

Алмазоподібний ковалентний карбід кремнію SiC має високу твердість, тугоплавкість і хімічну інертність. Під назвою *карборунд* його використовують для виготовлення ріжучого матеріалу, нагрівальних елементів і абразивів.

Кремній

Поширення у природі

Кремній — другий за розповсюдженням у природі після кисню елемент періодичної системи. У вільному стані у природі не зустрічається. Земна кора більше ніж наполовину складається з кремнезему SiO_2 , силікатних і алюмосилікатних порід.

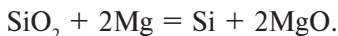
Фізичні та хімічні властивості

Кремній — типовий неметал і найближчий електронний аналог вуглецю. У сполуках з киснем та іншими неметалами виявляє ступінь окиснення +4, рідше +2, у сполуках з воднем —4.

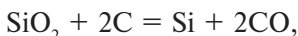
У атома кремнію, як і у атома вуглецю, в незбудженому стані на *s*-орбіталі знаходяться два спарених електрони, а *p*-орбіталі мають два неспарених електрони. У зв'язку із збільшенням числа електронних шарів у кремнію атомний радіус більший, ніж у вуглецю, а енергія іонізації і спорідненість до електрону — менші. Цим пояснюється зниження міцності міжатомних зв'язків, особливо у гомоатомних ланцюгах. Кремній на відміну від вуглецю менш схильний утворювати кратні зв'язки.

Оскільки у атома кремнію зовнішній енергетичний рівень має 3*d*-орбіталі, крім координаційного числа 4 у стані *sp*³-гібридизації, у нього зустрічаються сполуки, де кремній шестивалентний у *sp*³*d*²-гібридизованому стані.

Залежно від умов одержання кремній різниться за зовнішнім виглядом та властивостями. Аморфний кремній одержують прожарюванням суміші діоксиду кремнію з магнієм:

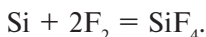


Це бурий реакційноздатний порошок. Якщо відновлювати діоксид кремнію вугіллям в електропечах



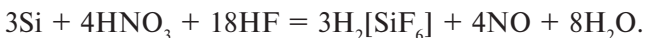
утворюється кристалічний кремній у вигляді сірих твердих, але досить крихких кристалів з температурою плавлення 1415 °С. Як показали досліди, аморфний і кристалічний кремній не є алотропними модифікаціями кремнію, вони різняться лише ступенем дисперсності.

Хімічна активність кремнію дуже залежить від стану його поверхні. Аморфний кремній значно легше вступає у хімічну взаємодію, ніж кристалічні компактні зразки. Дрібнодисперсний кремній реагує з фтором за звичайних умов:



Хлором і киснем кремній окиснюється лише при підвищеній температурі з утворенням SiCl_4 і SiO_2 . Взаємодія з вуглецем, азотом, бором перебігає лише при дуже високій температурі.

За звичайних умов кислоти на кремній не діють. Розчиняється він лише у суміші фтористоводневої та азотної кислот. При цьому азотна кислота окиснює кремній, а плавикова переводить нерозчинні продукти окиснення (SiO_2) у комплексну сполуку — гексафторосилікат(IV) водню:



У водному розчині $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ стійка сильна кислота, в молекулі якої атомні орбітали кремнію знаходяться у стані sp^3d^2 -гібридизації.

У розчинах лугів кремній розчиняється навіть при зниженій температурі:

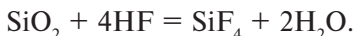


Кремній високої чистоти застосовують в електроніці і в електротехніці як напівпровідниковий матеріал.

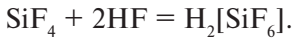
Сполуки кремнію

Діоксид кремнію SiO_2 — найбільш поширений оксид в земній корі. Він існує у вигляді декількох модифікацій. Звичайною формою SiO_2 є кварц. Забруднений домішками кварц — звичайний пісок.

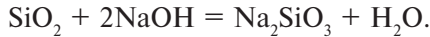
У воді SiO_2 практично нерозчинний. Не діють на нього і кислоти, за винятком HF:



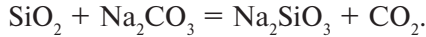
Причиною розчинності SiO_2 у HF є, по-перше, утворення газоподібного SiF_4 , а по-друге, у надлишку HF тетрафторид кремнію утворює добре розчинну у воді комплексну сполуку $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$:



Із лугами SiO_2 реагує повільно, нагрівання прискорює цей процес:



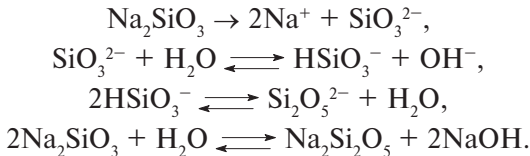
Формула утвореного внаслідок реакції метасилікату натрію умовна, оскільки в залежності від умов проведення реакції утворюються силікати різної будови. Силікат натрію одержують спіканням SiO_2 з гідроксидом натрію або карбонатом натрію:



Здатність діоксиду кремнію взаємодіяти з лужними реагентами доводить його кислотну природу.

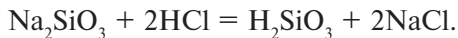
Утворений силікат натрію часто називають «розчинним склом», а його водні розчини «рідким склом», яке застосовують у будівництві для закріплення ґрунту.

Як сіль слабкої кислоти, силікат натрію у водному розчині сильно гідролізований:



Внаслідок гідролізу утворюється диметасилікат натрію, і реакція середовища стає лужною.

Оскільки SiO_2 нерозчинний у воді, метакремнієву кислоту одержують непрямим шляхом — дією мінеральних кислот на розчини метасилікатів:



Утворена кремнієва кислота виділяється з розчину у вигляді драглистого осаду — золю. Його склад відповідає формулі $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Залежно від умов проведення реакції утворюються різні кремнієві кислоти. Найпростішими кислотами є: H_2SiO_3 — метакремнієва і H_4SiO_4 — ортокремнієва кислоти. Усі кислоти, для яких $x > 1$, називають полікремнієвими.

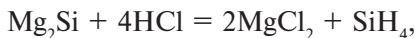
Утворений золь кремнієвих кислот має ланцюгову і шарувату структуру. Через деякий час утворюється об'ємна, тримірна сітка. Золі кремнієвої кислоти спонтанно переходять у гелі. Цей процес значно прискорюють нагріванням.

Висушений гелі кремнієвої кислоти (силікагель) має пористу будову із сильно розвинутою внутрішньою поверхнею. Його використовують як активний адсорбент газів, рідин і пароподібної води.

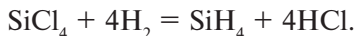
Водневі сполуки кремнію називають силанами або кремневоднями. За складом і структурою кремневодні аналогічні вуглеводням.

Формула сполук гомологічного ряду силанів має вигляд $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. У вільному стані виділені: SiH_4 — моносилан, Si_2H_6 — дисилан, Si_3H_8 — трисилан тощо до Si_6H_{14} включно.

Одержують силани дією кислот на силіциди активних металів:

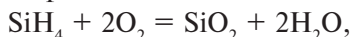


а також відновленням галогенідів кремнію воднем:

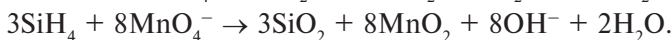
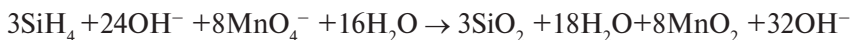
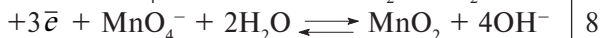
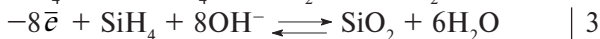
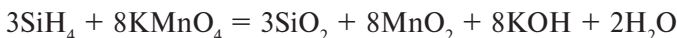


За будовою і фізичними властивостями силани схожі на насичені вуглеводні. За хімічними властивостями вони різко відрізняються від представників гомологічного ряду метану. Це пояснюють меншою міцністю зв'язків Si–Si та більшою іонністю зв'язку Si–H порівняно із зв'язками C–C та C–H.

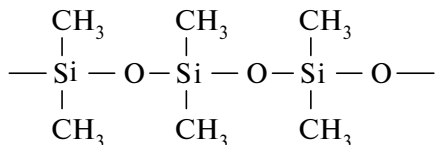
Силани виявляють значні відновні властивості, легко окиснюються киснем повітря:



відновлюють KMnO_4 до MnO_2

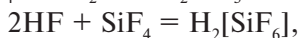
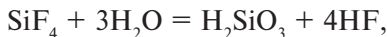


Силани застосовують для синтезу кремнійорганічних сполук. Гідролізом галогенозаміщених силанів одержують водневокисневі сполуки кремнію *силікони*. В них атоми кремнію зв'язані між собою через кисневий місток. Силікони з довгими ланцюгами



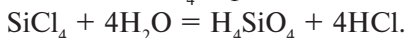
є маслянистими рідинами, або пастоподібними речовинами і навіть каучукоподібними матеріалами. Силікони використовують в естетичній хірургії. Силіконові пластмаси — конструкційний матеріал для виготовлення внутрішніх протезів.

Галогеніди кремнію SiF_4 можна одержати синтезом з відповідних елементів. За звичайних умов SiF_4 газоподібний, SiCl_4 і SiBr_4 — рідини, SiI_4 — тверда речовина. Усі вони взаємодіють з водою. Продуктами гідролізу SiF_4 є суміш двох кислот — слабкої H_2SiO_3 і сильної $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.





Гідроліз солеподібного SiCl_4 перебігає до кінця:



Молекули H_4SiO_4 з часом полімеризуються з відщепленням води:



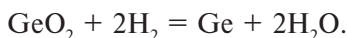
Внаслідок гідролізу SiCl_4 у вологому повітрі дуже димить. Тетрафторид кремнію, як і силани, застосовують для одержання кремнійорганічних сполук.

Германій, олово, свинець

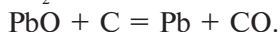
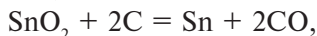
Поширення в природі та одержання

Вміст цих елементів в земній корі складає: $\text{Ge} \approx 10^{-4} \%$, $\text{Sn} \approx 4 \cdot 10^{-3} \%$, $\text{Pb} \approx 1,0 \cdot 10^{-4} \%$. Це малопоширені елементи. Сульфід германію зустрічається як домішка до сульфідів цинку, міді та срібла. Основною формою природних покладів олова є мінерал *каситерит* SnO_2 , а свинцю — *галеніт* PbS .

Германій добувають відновленням оксиду германію(IV) воднем при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$:



Олово і свинець добувають, відновлюючи їх оксиди коксом:



Фізичні та хімічні властивості

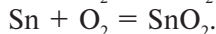
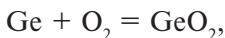
Германій — це крихка речовина сріблясто-сірого кольору, схожа на метал.

Олово — сріблясто-білий легкоплавкий метал. За звичайних умов існує у вигляді стабільної β -модифікації (біле олово), яка за низької температури поступово переходить у алмазоподібну α -модифікацію (сіре олово). Перехід $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$ прискорюється у присутності деякої кількості $\alpha\text{-Sn}$, частинки якого діють як центри кристалізації. Протягом цього переходу метал перетворюється на сірий порошок із значним збільшенням питомого об'єму. Олов'яні вироби при цьому практично розсипаються. Це явище здобуло назву «олов'яної чуми».

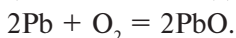
Третій представник цієї підгрупи елементів — свинець — є металом сірого кольору з синюватим відтінком, блискучий на поверхні свіжого зрізу, дуже м'який і пластичний.

У ряді Ge–Sn–Pb зростають металічні властивості простих речовин. За звичайних умов усі три речовини стійкі по відношенню до води та повітря. На поверхні свинцю знаходиться матова оксидна плівка, яка захищає його від подальшого окиснення.

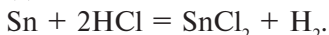
Германій і олово при підвищеній температурі окиснюються киснем до вищих оксидів:



У цих умовах свинець окиснюється до оксиду свинцю(II):



В електрохімічному ряді напруг германій розміщений за воднем, тому з кислотами-неокисниками не взаємодіє. Олово і свинець розміщені безпосередньо перед воднем, тому олово повільно розчиняється в розведеній HCl:



З концентрованою HCl воно реагує легко:



Свинець у розведених соляній і сірчаній кислотах практично не розчиняється внаслідок утворення на його поверхні малорозчинних PbCl₂ і PbSO₄. Як і олово, свинець краще розчиняється у концентрованій соляній кислоті, оскільки при цьому утворюється розчинна у воді комплексна сполука:



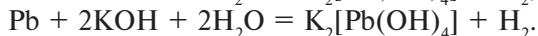
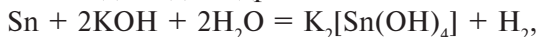
Розведена і концентрована азотна кислота по-різному діє на германій, олово і свинець. У розведеній HNO₃ олово, утворюючи нітрат олова(II), виявляє металічні властивості:



Свинець взаємодіє з HNO₃ будь-якої концентрації як метал, і утворює внаслідок реакції сіль Pb(NO₃)₂:



Так як олово та свинець — амфотерні елементи (свинець у меншій мірі), при нагріванні вони взаємодіють з водними розчинами лугів, утворюючи відповідні гідроксокомплекси:

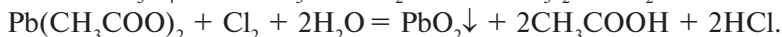


Оксиди і гідроксиди елементів підгрупи германію

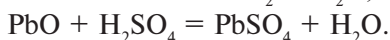
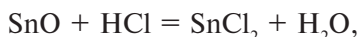
Для елементів підгрупи германію відомі оксиди типу EO і EO₂. При нагріванні простих речовин на повітрі утворюються діоксиди германію і олова — GeO₂ і SnO₂ та монооксид свинцю PbO. Окси-

ди GeO і SnO менш стабільні. Крім PbO свинець утворює PbO_2 , Pb_2O_3 і Pb_3O_4 . Останні два оксиди слід розглядати як змішані оксиди свинцю $\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ і $2\text{Pb} \cdot \text{PbO}_2$. Оскільки для свинцю більш характерний двовалентний стан, то більш стійким оксидом є PbO .

Оксид свинцю(IV) одержують розкладанням сурику (Pb_3O_4) у азотній кислоті або окисненням солей Pb(II) сильними окисниками (Cl_2 , CaOCl_2):



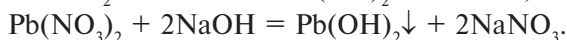
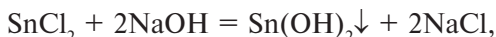
Усі оксиди елементів підгрупи германію малорозчинні у воді, тому відповідні їм гідроксиди можна одержати непрямим шляхом. Оксиди у нижчому ступені окиснення амфотерні, хоча легше взаємодіють з кислотами, що свідчить про перевагу їх основного характеру:



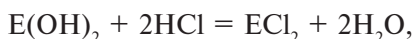
Ці оксиди також розчиняються у водних розчинах лугів:



Гідроксиди германію, олова та свинцю у ступені окиснення +2 одержують дією розведених лугів на відповідні водорозчинні солі:



Гідроксиди E(OH)_2 амфотерні. Вони взаємодіють як з кислотами, так і з лугами:



Оксид свинцю (IV) PbO_2 — темно-бурий порошок. Це амфотерний оксид з переважно кислотними властивостями. У розведених соляній, сірчаній і азотній кислотах він не розчиняється.

При дії концентрованої HCl на PbO_2 утворюється PbCl_4 — жовта важка рідина, яка легко розкладається на PbCl_2 і Cl_2 :



З концентрованою сірчаною кислотою PbO_2 реагує з виділенням O_2 :



Це приклад окиснювально-відновної реакції, в якій роль окисника виконує PbO_2 , а відновника — молекула води.

Оксиди олова(IV) і свинцю(IV) амфотерні з перевагою кислотних властивостей:



Оксидам EO_2 відповідають дуже слабкі кислоти — германієва, олов'яна і свинцева. Їх формули більш правильно було б записати у вигляді гідратованих оксидів $\text{EO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Для $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ відомі дві форми кислоти: α - і β -олов'яна кислота. α -Олов'яна кислота утворюється гідролізом SnCl_4 або випадає у вигляді об'ємного білого осаду при дії гідроксиду амонію на розчини солей Sn^{+4} :



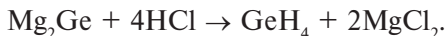
α -Олов'яна кислота легко розчиняється у кислотах і розчинах лугів. При зберіганні α -олов'яної кислоти відбувається її «старіння» і перехід у β -олов'яну. β -Олов'яна кислота не розчиняється у кислотах і лугах. Її одержують окисненням металічного олова концентрованою азотною кислотою:



Різниця у хімічній активності α - і β -олов'яних кислот обумовлена різною будовою гідратованих форм їх оксидів.

Гідриди і галогеніди елементів підгрупи германію

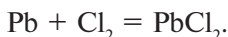
Елементи підгрупи германію утворюють вищі гідриди загальної формули EH_4 . Крім PbH_4 вони добре вивчені. Стійкість гідридів у ряді GeH_4 (герман) — SnH_4 (станан) — PbH_4 (плюмбан) різко падає. У зв'язку з тим, що ці елементи з воднем не взаємодіють, їх гідриди одержують непрямим шляхом. Дією на деякі германіди і станіди соляної кислоти утворюються відповідні гідриди:



Елементи підгрупи германію безпосередньо взаємодіють з галогенами. При взаємодії з хлором германій та олово утворюють GeCl_4 і SnCl_4 :

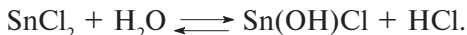


При дії хлору на металічний свинець утворюється PbCl_2 :



PbCl_4 одержують хлоруванням суспензії PbCl_2 у концентрованій HCl . Хлориди SnCl_2 і PbCl_2 одержують розчиненням металів у концентрованій HCl .

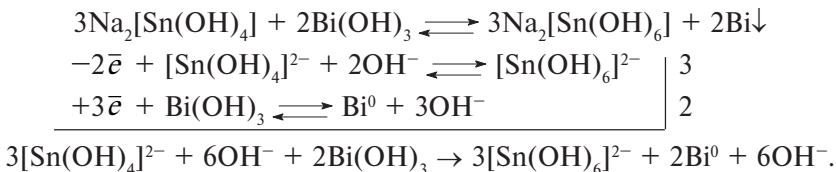
Хлорид олова(II) SnCl_2 — біла кристалічна речовина, яка легко розчиняється у воді, спирті, ацетоні. У водному розчині SnCl_2 гідролізується:



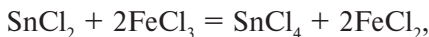
Для запобігання гідролізу SnCl_2 його розчин звичайно підкислюють невеликою кількістю HCl . Це зміщує рівновагу реакції ліворуч і запобігає випадінню осаду основної солі.

SnCl_2 — використовують у неорганічній та органічній хімії як відновник. Із розчинів солей він відновлює до металів золото, срібло, ртуть, вісмут.

Солі вісмуту(III) краще відновлюються хлоридом олова(II) у лужному середовищі. Дією на SnCl_2 надлишку лугу одержують тетрагідроксоанат(IV)-іон. У лужному середовищі він відновлює $\text{Bi}(\text{OH})_3$, який утворився з розчинних солей $\text{Bi}(\text{III})$, до металічного вісмуту:



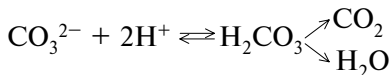
Хлорид олова(II) відновлює солі Fe^{3+} до Fe^{2+} :



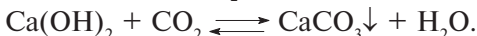
хромати до Cr^{3+} , перманганати до Mn^{2+} , нітрогрупу в органічних сполуках до аміногрупи, сульфат-іон до вільної сірки.

Реакція якісного виявлення карбонат-іонів

У пробірку з газовідвідною трубкою поміщають суху випробовувану речовину і додають декілька крапель розведеної сірчаної кислоти:



Газовідвідну трубку опускають в іншу пробірку з вапняною $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або баритовою $\text{Ba}(\text{OH})_2$ водою:



Діоксид вуглецю, що виділяється, утворює малорозчинні осадки CaCO_3 або BaCO_3 , які при дії надлишку CO_2 переходять у розчинні гідрокарбонати кальцію чи барію:



Реакція якісного виявлення силікат-іонів

До розчину, який містить силікат-іони, додають розведену соляну або сірчану кислоту:

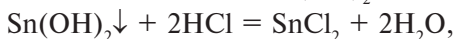
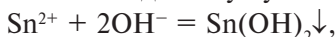


У присутності силікат-іонів кремнієва кислота виділяється у вигляді білого драглистого осаду.

Реакція якісного виявлення сполук олова(II) та свинцю(II)

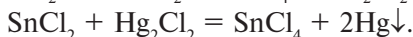
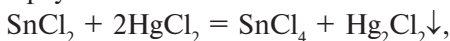
Утворення малорозчинного гідроксиду олова(II)

Розчини лугів осаджують білий осад гідроксиду олова(II), який розчиняється в кислотах і в надлишку лугів:



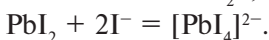
Реакції відновлення іонами олова(II)

Іони олова(II) виявляють відновні властивості у кислому середовищі ($E^0 = 0,15 \text{ В}$) і є сильними відновниками у лужному середовищі ($E^0 = -0,93 \text{ В}$). При взаємодії SnCl_2 з солями ртуті(II) утворюється білий осад Hg_2Cl_2 , який чорніє внаслідок відновлення до металічної ртуті:



Утворення малорозчинного йодиду свинцю(II)

При взаємодії іонів Pb^{2+} з розчином KI утворюється жовтий осад, який розчиняється у надлишку реактиву з утворенням тетраіодоплюмбат(II)-іона:



Для повного осадження PbI_2 слід уникати великого надлишку KI .

Йодид свинцю розчиняється при кип'ятінні у розведений оцтовій кислоті та після повільного охолодження розчину виділяється з нього у вигляді дуже красивих блискучих золотисто-жовтих кристалів.

Біологічна роль і застосування у медицині сполук елементів IVA групи

Загальна масова частка вуглецю в організмі людини складає 21,15 %. Вуглець — основа усіх органічних сполук. Він входить до складу всіх тканин і клітин у вигляді біологічно важливих сполук: білків, жирів, вітамінів, гормонів, ферментів.

З неорганічних сполук вуглецю в медицині застосовують вуглекислий газ (5 %) у суміші з киснем. Він виявляє пряму і ре-

флєкторну дію на центр дихання, стимулюючи акт вдиху. Цю суміш використовують для інгаляції при ослабленні дихання внаслідок шоку, пригніченні центру дихання, асфіксії новонароджених.

Якщо у малих дозах (до 3 %) CO_2 шкідливого впливу на організм людини не спричиняє, то вдихання CO_2 у більш високих концентраціях призводить до серйозних розладів у роботі організму. У зв'язку з тим, що вуглекислий газ у 1,4 раза важчий за повітря, він накопичується на дні колодязів, у погрібах, які не вентилюються, і внаслідок гниття овочів може збільшитися концентрація CO_2 від 10 % до 20 %. Вдихання такого повітря призводить до паралічу за декілька секунд.

Газована мінеральна вода і напої, які містять вуглекислий газ, підвищують секреторну і всмоктувальну функції травного каналу.

Дуже токсичним для організму людини є оксид вуглецю(II) — чадний газ. Він утворюється при згорянні палива (вугілля, дров) при недостатчі кисню, а також міститься в автомобільних вихлопних газах. CO — ліганд сильного поля, тому з гемоглобіном крові він утворює міцний комплекс — карбоксигемоглобін. З цієї причини оксигемоглобін не утворюється, і перенесення кисню кров'ю не здійснюється. Навіть невеликі домішки CO викликають важкі отруєння. Вдихання повітря, яке містить понад 1 % CO, викликає смерть через декілька хвилин.

Одним з життєвоважливих елементів в організмі людини є кремній. Його масова частка в організмі складає $1 \cdot 10^{-3}$ %. Найбільше кремнію міститься в печінці, волоссі, кристалику ока. Кремній та його сполуки впливають на формування і нормальне функціонування епітеліальних і сполучних тканин, надаючи їм міцності та еластичності. В організм людини кремній надходить з їжею. Добовий раціон дорослої людини повинен становити близько 1 г кремнію.

Кремній і його сполуки застосовуються в медичній практиці. Вони входять до складу мазей і кремів, які використовують для лікування деяких захворювань шкіри.

Олово і свинець знаходяться в організмі людини у малих кількостях. Олово приймає участь в регулюванні синтезу нуклеїнових кислот. Свинець та його сполуки дуже токсичні і призводять до хронічного отруєння.

Розділ 7
ЕЛЕМЕНТИ VA ГРУПИ

Загальна характеристика елементів VA групи

До VA групи періодичної системи належать два типових елементи — азот N і фосфор P, а також три їх електронні аналоги — елементи великих періодів: миш'як As, сурма Sb і вісмут Bi. Елементи VA групи на зовнішньому енергетичному рівні містять п'ять електронів $ns^2 np^3$. Наявність валентних *d*-орбіталей у атомів елементів, крім азоту, обумовлює можливість переходу *s*-електронів на *d*-підрівень, завдяки чому ці елементи виявляють валентність 5, яка відповідає номеру групи. У своїх сполуках елементи VA групи мають широкий діапазон ступенів окиснення від -3 до $+5$.

Таблиця 27

Константи елементів VA групи

	<i>N</i>	<i>P</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Bi</i>
Атомна маса	14,01	30,97	74,92	121,75	208,98
Валентні електрони	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
Атомний радіус, нм					
металічний	0,071	0,13	0,148	0,161	0,182
ковалентний	0,070	0,110	0,118	0,136	0,146
Умовний радіус іона E^{5+} , нм	0,015	0,035	0,047	0,062	0,074
Умовний радіус іона E^{3-} , нм	0,148	0,186	0,192	0,208	0,213
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, eV	14,53	10,484	9,81	8,639	7,287
Відносна електронегативність	3,07	2,10	2,20	1,82	1,67
Густина, г/см ³	1,026 (рідкий)	1,83 (білий)	5,70	6,60	9,80
Температура плавлення, °C	-209,9	44,10 (білий)	814	630,5	271,3
Температура кипіння, °C	-195,8	275	610	1640	1560
Стандартний електродний потенціал $E \rightarrow E^{5+} + 5\bar{e}$, V	—	—	—	0,15	0,22

Як видно з наведених даних, у межах VA групи розміри атомів та іонів зростають, енергії іонізації закономірно зменшуються. Неметалічні властивості зверху донизу зменшуються, а металічні збільшуються.

Азот

Азот — перший *p*-елемент VA групи. У перекладі з грецької «азот» означає «нежиттєдіяльний». Таку назву азот одержав за нездатність підтримувати горіння органічних речовин. Для життєдіяльності живих і рослинних організмів азот насправді дуже важливий — він входить до складу білкових речовин, без яких неможливе існування.

На зовнішньому енергетичному рівні атом азоту містить 5 електронів, які розміщуються на чотирьох валентних орбіталях $2s^2$, $2p^1x$, $2p^1y$, $2p^1z$. Внаслідок відсутності *d*-підрівня азот не може переходити у збуджений стан. У зв'язку з цим максимальна валентність азоту в сполуках дорівнює чотирьом.

Ступінь окиснення азоту в його сполуках змінюється у широких межах від -3 до $+5$:

Ступінь окиснення	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
Приклад сполуки	NH_3 NH_4^+	NH_2NH_2	NH_2OH	N_2	N_2O	NO	N_2O_3 HNO_2	NO_2 N_2O_4	N_2O_5 HNO_3

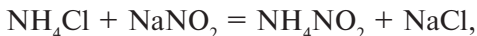
У більшості сполук азоту хімічний зв'язок між атомами ковалентний, тому ступінь окиснення азоту та його валентність не співпадають.

Поширення в природі та одержання азоту

Основна маса азоту зосереджена в атмосфері у вигляді простої речовини (78 об. часток, %). Зв'язаний азот утворює мінерали у формі нітратів: *чилійська* NaNO_3 , *індійська* KNO_3 і *норвезька* $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ *селітри*. Крім того азот входить до складу білкових тіл усіх рослинних і тваринних організмів.

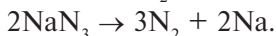
В техніці азот отримують фракційною перегонкою рідкого повітря.

У лабораторії азот одержують нагріванням суміші розчинів хлориду амонію і нітриту натрію. Спочатку як проміжний продукт утворюється нітрит амонію. Це термічно нестійка сполука, яка при подальшому нагріванні розкладається:





Азот можна одержати також іншими методами:



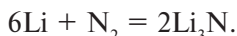
Фізичні та хімічні властивості

Азот — безбарвний газ, який не має ні смаку, ні запаху. Він погано розчиняється у воді та органічних розчинниках.

Електронна будова молекули азоту N_2 була розглянута вище.

Потрійний зв'язок між атомами у молекулі N_2 виключно міцний, його енергія дисоціації дорівнює 946 кДж/моль.

Внаслідок міцності молекули азот хімічно малоактивний, при кімнатній температурі реагує лише з літієм, утворюючи нітрид літію Li_3N :



Активність азоту зростає з підвищенням температури. При високих температурах і у присутності каталізаторів азот взаємодіє з неметалами: киснем, воднем, галогенами та ін.

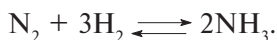
Використовують азот головним чином для промислового одержання аміаку, азотної кислоти, а також як хімічно інертний газ для заповнення балонів електроламп, як середовище для перекачки нафтопродуктів та проведення хімічних синтезів, які потребують особливих умов.

При проведенні деяких хірургічних операцій методом кріотерапії використовують рідкий азот, який зберігають у посудині Дьюара.

Водневі сполуки азоту

Азот утворює декілька сполук з воднем, з яких найбільше значення має аміак. У молекулі аміаку атомні орбіталі азоту знаходяться у sp^3 -гібридизованому стані та утворюють три σ -зв'язки з трьома атомами водню, які займають три вершини тетраедра. Четверта вершина містить неподілену електронну пару азоту.

У промисловості одержують аміак прямим синтезом з азоту та водню:



Реакцію проводять при температурі 450–500 °С і тиску ≈ 30 МПа у присутності залізного каталізатора, активованого оксидами (Al_2O_3 , K_2O та ін.).

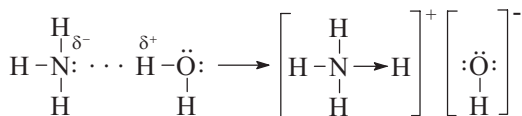
У лабораторії його одержують нагріванням суміші хлориду амонію з гідроксидом кальцію:



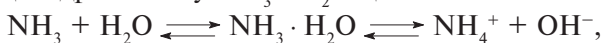
За звичайних умов аміак безбарвний газ з різким специфічним запахом. При вдиханні значних кількостей аміаку відбувається подразнення слизових оболонок очей та органів дихання. Аміак майже у 1,7 раза легший за повітря, 1 л його має масу 0,77 г. При охолодженні до $-33,4^\circ\text{C}$ аміак скраплюється, а при $-77,8^\circ\text{C}$ твердіє. Перевести у рідкий стан аміак можна і при звичайній температурі, але при високому тиску. Легкість переходу газоподібного аміаку в рідкий стан пояснюється полярністю зв'язків N—H в його молекулі і дією міцних міжмолекулярних водневих зв'язків.

Завдяки значній полярності молекул рідкий аміак є відмінним неводним розчинником. Так, у рідкому аміаку добре розчиняються лужні та лужноземельні метали, фосфор, йод, сірка, більшість солей і кислот.

Аміак — полярна речовина, тому він чудово розчиняється у полярному розчиннику — воді. При 0°C один об'єм води поглинає 1200 об'ємів газоподібного аміаку. Легка розчинність аміаку у воді пояснюється міцними водневими зв'язками, які утворюються за донорно-акцепторним механізмом:



Утворені при цьому гідроксид-іони обумовлюють лужне середовище розчину. Виходячи з низької константи дисоціації, можна сказати, що гідрат аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ це слабка основа:



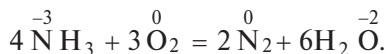
$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Рівновага дисоціації гідрату аміаку значно зміщена ліворуч. Тому говорити про існування іонної сполуки NH_4OH (гідроксиду амонію) не можна.

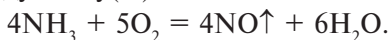
Концентрований водний розчин аміаку містить 25 % (мас.) NH_3 і має густину $0,91 \text{ г/см}^3$.

У медичній практиці застосовують розчин аміаку з масовою часткою 10 % під назвою *нашатирний спирт*.

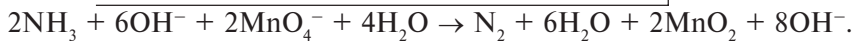
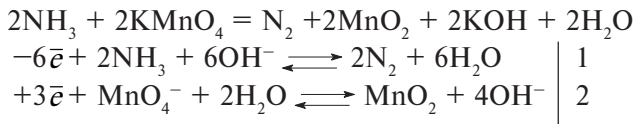
У хімічному відношенні аміак досить активний. Оскільки азот у NH_3 має нижчий ступінь окиснення -3 , аміак виявляє тільки відновні властивості. На повітрі аміак не горить, але в атмосфері кисню він окиснюється до вільного азоту:



У присутності платинового каталізатора окиснення аміаку перебігає до оксиду азоту(II):

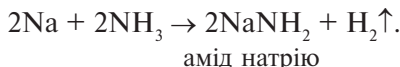


Аміак виявляє відновні властивості також у реакціях з іншими окисниками. Так, розчин аміаку при нагріванні знебарвлює розчин перманганату калію:



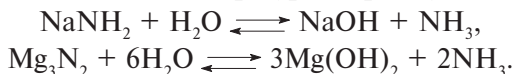
Крім реакцій окиснення аміак вступає в реакції заміщення. Відомі похідні NH_3 , в яких атоми водню заміщені на метал, галоген, групу OH або органічний залишок.

При розчиненні в NH_3 лужних металів утворюються відповідні аміді:



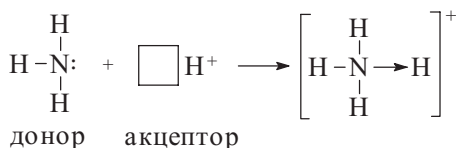
При нагріванні деяких речовин в атмосфері азоту утворюються іонні нітриди (Mg_3N_2 , Mn_3N_2) та нітриди, в яких зв'язок близький до ковалентного (BN , Si_3N_4 та ін.).

Аміді лужних металів і нітриди, які утворені активними металами при кімнатній температурі, гідролізуються:



Неподілена електронна пара азоту надає молекулі аміаку властивості донора. Тому аміак, як ліганд середнього поля, утворює комплексні сполуки, які називають *аміакатами*. Наприклад: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Одна з найважливіших властивостей аміаку — здатність утворювати солі амонію. При взаємодії аміаку з протоном утворюється іон амонію NH_4^+ . Як і в молекулі NH_3 , в іоні амонію атомні орбіталі азоту знаходяться у стані sp^3 -гібридизації та утворюють чотири рівноцінні зв'язки, один з яких утворений за донорно-акцепторним механізмом:



З аніонами кислот іон амонію утворює тверді кристалічні добре розчинні речовини – солі амонію: NH_4Cl – хлорид амонію, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – сульфат амонію, NH_4NO_3 – нітрат амонію.

Особливістю солей амонію, порівняно із солями лужних металів, є їх низька термічна стійкість і леткість ряду солей. Продукти термічного розкладу солей амонію визначаються природою аніона. Якщо сіль амонію утворена кислотою неокисником, її нагрівання не супроводжується окиснювально-відновними реакціями. При підвищеній температурі хлорид амонію дисоціює оборотно:



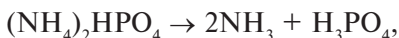
утворюючи леткі продукти NH_3 і HCl , які при охолодженні знову стають NH_4Cl .

Реакція розкладання карбонату та гідрокарбонату амонію може відбуватися навіть при кімнатній температурі:



Гідрокарбонат амонію NH_4HCO_3 використовують в хлібопекарстві. Його застосування засновано на тому, що при незначному нагріванні одержують NH_3 і CO_2 , які розпушують тісто.

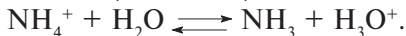
Не супроводжується окиснювальними реакціями і нагрівання гідрофосфатів амонію:



Якщо сіль амонію утворена кислотою окисником, має місце окиснювання азоту катіона амонію, наприклад:

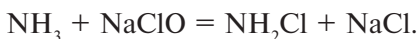


Солі амонію є сильними електролітами, в розчинах вони дисоціюють на катіони амонію та кислотні залишки. При цьому внаслідок гідролізу катіона NH_4^+ , їх розчини мають кислу реакцію:

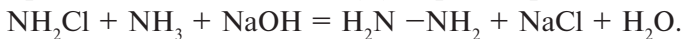


Крім NH_3 відомі дві інші водневі сполуки азоту – *гідразин* N_2H_4 і *гідроксиамін* NH_2OH . Обидві ці речовини важливі як для неорганічної, так і органічної хімії.

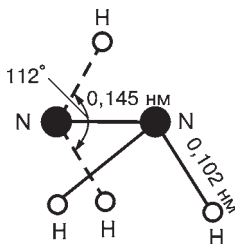
Гідразин N_2H_4 формально можна розглядати як продукт заміщення одного з атомів водню в молекулі аміаку на групу NH_2 . Одержують гідразин дією на водний розчин аміаку гіпохлориту натрію. При цьому як проміжний продукт утворюється хлорамін NH_2Cl :



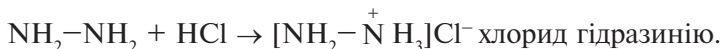
Хлорамін з надлишком аміаку утворює гідразин:



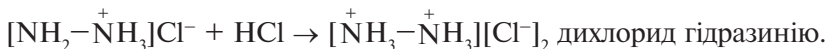
Безводний гідразин N_2H_4 – димуча рідина з температурою кипіння 114°C . Гідразин має кутову будову та може бути представлений схемою:



Кожний атом азоту в молекулі гідразину містить неподілену пару електронів. Тому гідразин може утворювати ковалентні зв'язки за донорно-акцепторним механізмом з утворенням солей гідразинію:



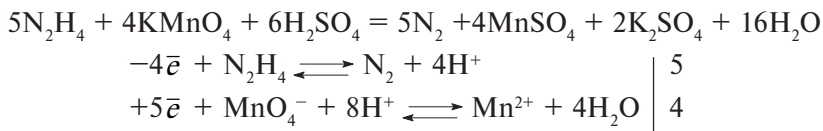
Для протонування другого атома азоту гідразину необхідно створити в розчині надлишок сильної кислоти:



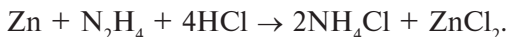
Звичайними солями гідразинію є хлорид гідразинію $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ і сульфат гідразинію $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

У фармацевтичній практиці використовують гідразин гідрат $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ як відновник, а також для одержання біологічно активних похідних карбонових кислот-гідразидів.

У зв'язку з тим, що в гідразині азот знаходиться в проміжному ступені окиснення (-2), гідразин виявляє окиснювально-відновну двоїстість з перевагою відновної активності:



Відновити гідразин до NH_3 можна лише сильними відновниками, наприклад, Sn^{2+} , Zn :

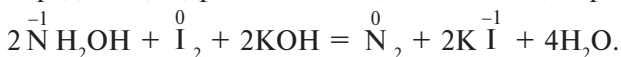


Гідроксиламін NH_2OH можна представити як похідне аміаку, в якому атом водню заміщений на групу OH . Одержують гідроксиламін відновленням нітратів або нітритів:

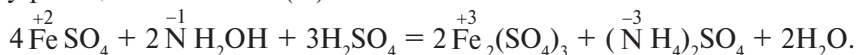


Гідроксиламін — безбарвні кристали ($t_{\text{пл}} = 33^\circ\text{C}$), термічно стійкі. Водні розчини гідроксиламіну також стійкі.

Оскільки атом азоту в гідроксиламіні має ступінь окиснення -1 , він може функціонувати як окисник і як відновник. Так, у лужному середовищі гідроксиламін відновлює йод за реакцією:



У кислому середовищі гідроксиламін є окисником, наприклад у реакції з солями Fe(II) :

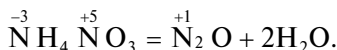


Гідроксиламін використовують в органічній хімії для одержання гідроксамових кислот.

Оксиди азоту

З киснем азот утворює ряд оксидів N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 .

Оксид азоту(I) N_2O одержують термічним розкладанням нітрату амонію:

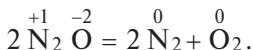


Це безбарвний газ із слабким приємним запахом і солодкуватим смаком.

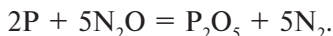
Молекула N_2O має лінійну будову. Хімічний зв'язок у N_2O можна описати валентною схемою:



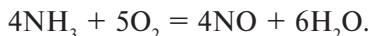
N_2O несолетворний оксид, тому в воді розчиняється мало і не взаємодіє з нею. При кімнатній температурі оксид азоту(I) відносно інертний і не реагує з галогенами, лужними металами, кислотами і лугами. При нагріванні N_2O легко розкладається на азот і кисень:



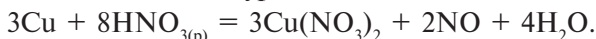
При нагріванні його реакційна здатність сильно зростає. В атмосфері оксиду азоту(I) згоряє більшість неорганічних і органічних речовин:



Оксид азоту(II) NO . Основним промисловим способом одержання NO є окиснення аміаку в присутності каталізаторів:



У лабораторії оксид азоту(II) одержують дією розведеної азотної кислоти на мідні ошурки:



Оксид азоту(II) утворюється в атмосфері з азоту і кисню при громових розрядах.

NO — безбарвний, малорозчинний у воді газ. Він є несолетворним оксидом, тому з водою не реагує.

Будову молекули оксиду азоту(II) можна представити схемою:



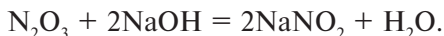
Молекула NO містить непарне число електронів (5 від атома азоту і 6 від атома кисню), тому має один неспарений електрон. Такі частинки вважають радикалами.

Оксид азоту(III) N_2O_3 . При низьких температурах N_2O_3 має вигляд темно-синьої рідини, яка кристалізується при температурі нижче -102°C , кипить при $+3,5^\circ\text{C}$, розкладаючись на оксид азоту(II) і оксид азоту(IV):

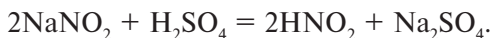


Одержують оксид азоту(III) охолодженням суміші NO_2 з NO.

Оксид азоту(III) — кислотний оксид, він легко поглинається лугами, утворюючи нітрити:



Дією на нітрити розведеною сірчаною кислотою утворюють азотисту кислоту:



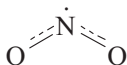
Оксид азоту(IV) NO_2 — бурий газ із специфічним запахом, важчий за повітря, подразнює дихальні шляхи, дуже отруйний. Оксид азоту (II) NO легко окиснюється киснем з утворенням NO_2 :



Це промисловий метод одержання NO_2 , з якого потім одержують азотну кислоту. У невеликих кількостях в лабораторіях добувають NO_2 взаємодією міді з концентрованою азотною кислотою:



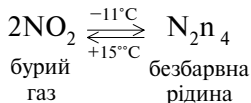
Будову молекули NO_2 можна представити у вигляді кутової форми:



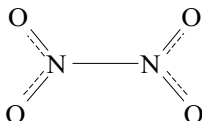
Порядок зв'язку в NO_2 дорівнює 1,5. Один неспарений електрон, локалізований на атомі азоту, обумовлює парамагнітні влас-

тивості молекули NO_2 . Як і всі молекули з непарним електроном, NO_2 легко димеризується.

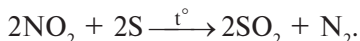
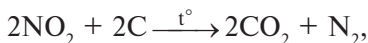
Рівновага між парамагнітним мономером і діамагнітним димером регулюється температурою:



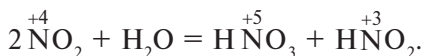
Як рідкий, так і твердий діоксид безбарвний, складається з плоских молекул N_2O_4 :



Оксид азоту(IV) – сильний окисник, більшість речовин (вугілля, сірка, фосфор) згоряють в ньому:



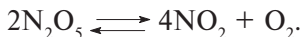
При розчиненні NO_2 у воді утворюються дві кислоти – азоти-ста і азотна:



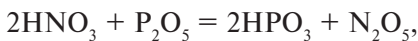
При розчиненні NO_2 в лугах утворюється суміш нітрату і нітриту:



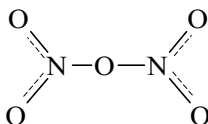
Оксид азоту(V) N_2O_5 . Це біла кристалічна речовина, термічно нестійка, легко розкладається на оксид азоту(IV) і кисень:



Одержують оксид азоту(V) дегідратацією азотної кислоти за допомогою P_2O_5 або окисненням NO_2 озonom:



У газоподібному стані оксид азоту(V) має молекулярну структуру:



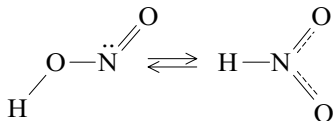
У твердому стані N_2O_5 має структуру, яка утворена іонами NO_2^+ і NO_3^- .

N_2O_5 — найсильніший окисник серед оксидів азоту. При розчиненні у воді утворює азотну кислоту:



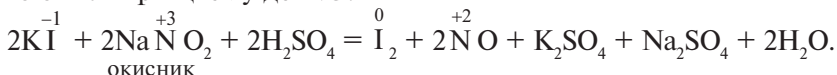
Азотиста кислота HNO_2

Відома лише у водному розчині. Це кислота середньої сили ($K_D = 4 \cdot 10^{-4}$). Для неї цілком ймовірно дві таутомірні форми:

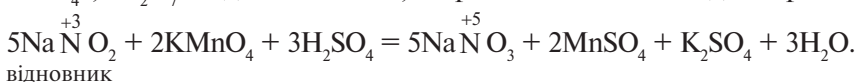


У зв'язку з тим, що атом азоту в нітрит-іоні знаходиться у проміжному ступені окиснення +3, нітриту мають окиснювально-відновну двоїстість.

У реакціях з відновниками, такими як I^- , S^{2-} , Fe^{2+} , нітриту у кислому середовищі виявляють окиснювальні властивості, відновлюючись при цьому до NO:



У кислому середовищі при дії аніонів-окисників, таких як ClO_3^- , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ і деяких інших, нітриту окиснюються до нітратів:



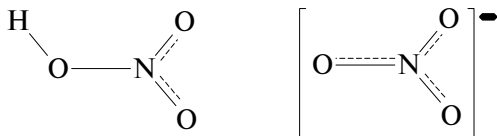
Здатність нітрит-іонів знебарвлювати перманганат-іони у кислому середовищі і вилучати йод із підкислених розчинів йодидів дозволяє використовувати ці реакції для якісного виявлення нітрит-іонів.

Азотна кислота HNO_3

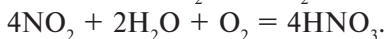
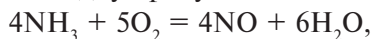
Це безбарвна рідина, $t_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -41,6^\circ\text{C}$. Димуча HNO_3 (100 %) має густину $1,52 \text{ г/см}^3$ і вже при кімнатній температурі під дією світла частково розкладається з утворенням NO_2 , що зумовлює її жовте забарвлення:



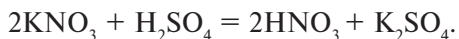
Азотну кислоту з масовою часткою HNO_3 65 % називають *концентрованою*. Будову молекул HNO_3 та NO_3^- -іону зображено на схемі:



У промисловості азотну кислоту одержують окисненням аміаку до оксиду азоту(II) у присутності каталізатора (сітка із сплаву платини з родієм), оксиду азоту(II) до діоксиду азоту, який потім розчиняють у гарячій воді у присутності кисню повітря:



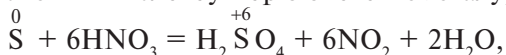
У лабораторії азотну кислоту з масовою часткою 98 % одержують кип'ятінням нітратів калію або натрію з концентрованою сірчаною кислотою:



Азотна кислота одна з найсильніших кислот. У розведених водних розчинах вона повністю дисоційована на іони:



З хімічної точки зору азотна кислота є сильним окисником. Вона окиснює більшість металів і неметалів. Неметали при дії азотної кислоти окиснюються у кисневмісні кислоти з вищим ступенем окиснення кислотоутворюючого неметалу, наприклад:



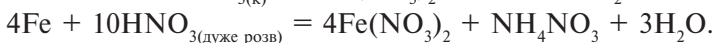
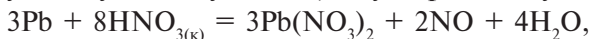
Продукти відновлення азотної кислоти залежать від фізико-хімічної природи металу, від концентрації кислоти та температури. Відомо, що чим вище концентрація HNO_3 , тим менше відновлюється азот. Слід зазначити, що у процесі відновлення азотної кислоти утворюється суміш сполук, в яких азот знаходиться в різному ступені окиснення від +4 (NO_2) до -3 (NH_4NO_3). Але як продукт хімічної реакції зазвичай записують ту речовину, вміст якої в суміші максимальний.

Такі метали як золото, платина, осмій, іридій, тантал і вольфрам стійкі до дії азотної кислоти. А такі активні метали як залізо, алюміній і хром з азотною кислотою не взаємодіють з причини утворення на їх поверхні міцної оксидної плівки (процес пасивації).

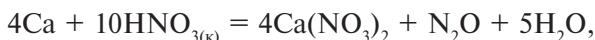
Метали, які розташовані у ряді напруг від H до Au , розчиняються у концентрованій HNO_3 з виділенням NO_2 . З розведеною азотною кислотою процес перебігає з виділенням оксиду азоту(II):



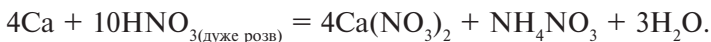
Метали середньої активності (від Fe до H) відновлюють концентровану азотну кислоту до NO, а дуже розведену до NH_4NO_3 :



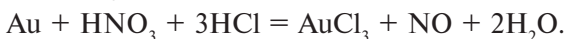
Активні метали розташовані у ряді напруг значно лівіше водню (від Zn до Li), концентровану азотну кислоту відновлюють до оксиду азоту(I):



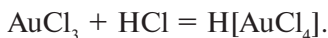
а дуже розведену HNO_3 відновлюють до NH_4^+ :



Більш сильну окиснювальну дію виявляє суміш концентрованих азотної та соляної кислот (1:3) — «царська водка». Вона розчиняє «царя металів» — золото та інші метали. Значна її окиснювальна дія обумовлена утворенням атомарного хлору і хлориду нітрозилу, які також є сильними окисниками:

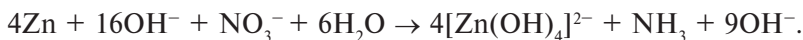
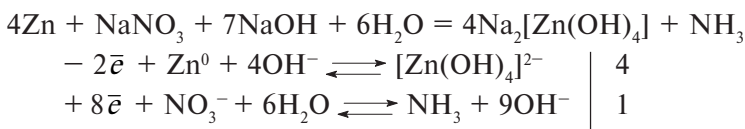


У надлишку HCl золото утворює тетрахлороаурат(III) водню:

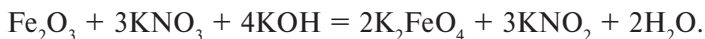


Робота з концентрованою азотною кислотою потребує особливої обережності. При попаданні крапель азотної кислоти на шкіру утворюються опіки у вигляді жовтих плям — продуктів нітрування речовин білкової природи, які містять бензолні кільця.

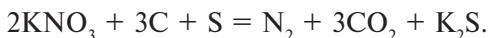
Солі азотної кислоти — нітрати одержують дією HNO_3 на метали, оксиди, гідроксиди та карбонати. Усі нітрати добре розчинні у воді. Їх розчини мають незначні окиснювальні властивості. Лише у лужному середовищі нітрати окиснюють Zn і Li:



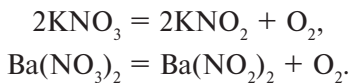
Сильними окисниками нітрати стають у розплавах, наприклад:



Окиснювальні властивості нітрату калію лежать в основі виготовлення і горіння чорного пороху:



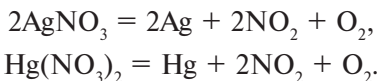
Нітрати досить стійкі при звичайних температурах, але при нагріванні розкладаються з виділенням кисню. При розкладанні нітратів металів, які розташовані у ряді стандартних електродних потенціалів зліва від магнію, утворюються нітрити металів і кисень, наприклад:



Нітрати металів від Mg до Cu перетворюються на оксиди, наприклад:



При термічному розкладі нітратів неактивних металів виділяється вільний метал:



Нітрати натрію, калію, амонію і кальцію, які використовують як азотні добрива, називають *селітрами*.

Біологічна роль і використання у медицині азоту та його сполук

Азот належить до шести елементів – органогенів (С, Н, О, N, P, S), які складають основну масу тіла людини. В організмі людини азоту міститься 3,1 %. Він відіграє дуже важливу роль у обміні речовин. Азот входить до складу білків, вітамінів, гормонів та інших біологічно активних сполук.

Азот — один із хімічних елементів, необхідних для росту і життєдіяльності рослин. Незважаючи на те, що повітря містить 79 % азоту, існує досить серйозна проблема нестачі азоту в ґрунті, внаслідок якої спостерігається затримка росту, ненормальний розвиток та інші хвороби рослин.

Азот та його сполуки знаходять широке застосування у медицині. *Рідкий азот* є ефективним засобом для лікування деяких хвороб шкіри (бородавок, судинних родимок, папілом тощо).

Оксид азоту(I) N_2O виявляє своєрідну фізіологічну дію, за що дістав назву «газ, що веселить». У суміші з киснем його використовують у медицині для наркозу.

Аміаку розчин 10 % – нашатирний спирт використовують для збудження дихання і виведення хворих з непритомності.

Амонію хлорид NH_4Cl – *нашатир* використовують як діуретичний засіб для лікування набряків серцевого походження.

Натрію нітрит NaNO_2 – використовують як засіб, який розширює серцеві судини.

Фосфор

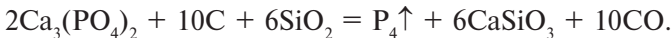
Фосфор $P 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ є електронним аналогом азоту. Однак з ряду причин хімічні властивості фосфору значно відрізняються від властивостей азоту. Зростання атомного радіуса фосфору приводить до зменшення енергії іонізації, стабілізації позитивних ступенів окиснення, у тому числі +5.

Внаслідок наявності у фосфорі вакантних $3d$ -орбіталей з'являється можливість переходу $3s$ -електрона на $3d$ -підрівень (у збудженому стані). При цьому 5 неспарених електронів утворюють 5 ковалентних зв'язків за обмінним механізмом. Крім sp^3d -гібридації PF_5 атомні орбіталі фосфору можуть перебувати також у sp^3d^2 -гібридному стані $[PF_6^-]$.

Природні сполуки та одержання фосфору

Вміст фосфору в земній корі складає 0,04 %. На відміну від азоту фосфор зустрічається у природі лише у вигляді сполук. Найважливіші мінерали фосфору: *фосфорит* $Ca_3(PO_4)_2$ і *апатит* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ ($X - F, Cl, OH$).

У зв'язку з тим, що фосфор у природних сполуках знаходиться в найвищому ступені окиснення (+5), для одержання у вільному стані його необхідно відновити. У ролі відновника використовують вуглець. В електропіч подають суміш подрібненого фосфориту з піском та вугіллям, її нагрівають електричною дугою. При цьому відбувається процес, який виражають рівнянням:



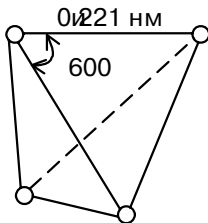
Діоксид кремнію зв'язує кальцій у легкоплавкий шлак. Пару фосфору конденсують під водою, при цьому утворюється білий фосфор.

Фізичні та хімічні властивості фосфору

Фосфор утворює декілька алотропних модифікацій, найважливіші з них: білий, червоний і чорний фосфор.

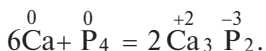
Білий фосфор — м'яка, безбарвна, воскоподібна, легкоплавка ($t_{пл} = 44,1\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{кип} = 275\text{ }^\circ\text{C}$) і легка речовина. Він розчиняється в CS_2 і деяких органічних розчинниках, але малорозчинний у воді, тому зберігають фосфор під шаром води.

Пара фосфору складається з молекул P_4 :



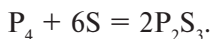
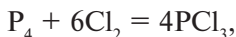
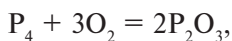
У компактному стані білий фосфор має молекулярну кристалічну решітку, яка складається з тетраедричних молекул P_4 . В цій молекулі зв'язки $P-P$ досить легко руйнуються, а малий кут $P-P-P$ обумовлює значну напруженість зв'язків у молекулі. Указані фактори пояснюють досить високу реакційну здатність білого фосфору. На повітрі при незначному нагріванні він спалахує. Горіння супроводжується розбризкуванням. Бризки фосфору утворюють опіки шкіри, які довго не гояться. Повільне окиснення фосфору на повітрі супроводжується хемілюмінесценцією (світінням). У перекладі з грецької мови слово фосфор означає «світлоносець».

При взаємодії з металами фосфор виявляє окиснювальні властивості:

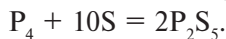
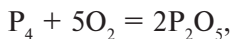


У реакціях з активними неметалами — киснем, галогенами, сіркою — фосфор виступає як відновник.

За умов недостатньої кількості окисника утворюються оксиди, хлориди і сульфід фосфору у нижчому ступені окиснення:



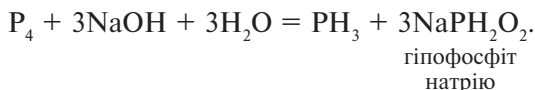
У надлишку кисню, хлору та сірки утворюються сполуки фосфору у вищому ступені окиснення:



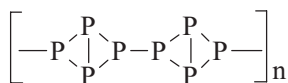
Азотна кислота окиснює фосфор до ортофосфорної кислоти:



Подібно до багатьох неметалів, таких як галогени, сірка, кремній, фосфор у проміжному ступені окиснення диспропорціонує у водних розчинах лугів:



При тривалому нагріванні до 300 °С без доступу повітря білий фосфор перетворюється у червоний. *Червоний фосфор* — це полімерна речовина такої будови:



Полімерна будова червоного фосфору обумовлює його хімічну інертність. Наприклад, температура його згоряння на повітрі (300 °С) значно вища, ніж білого фосфору. Однак сильні окисники, такі як хлорат калію (бертолетова сіль), взаємодіють з червоним фосфором за умов тертя або удару. Цю властивість червоного фосфору використовують при виготовленні сірників.

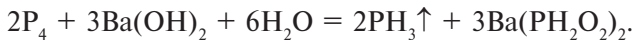
Чорний фосфор одержують нагріванням білого фосфору при температурі 220 °С і тиску 1200 МПа. За зовнішнім виглядом він нагадує графіт. У хімічному відношенні чорний фосфор найменш реакційно здатний, спалахує лише при нагріванні до 400 °С.

Сполуки фосфору

На відміну від азоту фосфор не реагує з воднем, хоча сполуки з ним утворює. Гідрид фосфору PH_3 (*фосфін*) одержують гідролізом фосфіду кальцію:



або нагріванням білого фосфору в розчині лугу:



Фосфін — газ із неприємним запахом тухлої риби. Його повільне окиснення супроводжується хемілюмінесценцією як і білого фосфору. Фосфін малорозчинний у воді і, на відміну від аміаку, не взаємодіє з нею, що пояснюється відсутністю міжмолекулярних водневих зв'язків.

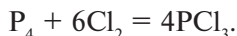
Електроноакцепторні властивості фосфін виявляє лише з найбільш сильними донорами протонів (HClO_4 і HI):



Перхлорат фосфонію — нестійка кристалічна речовина, яка легко розкладається водою.

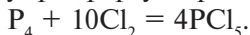
Галогеніди фосфору

При незначному нагріванні фосфору з хлором утворюється хлорид фосфору(III):



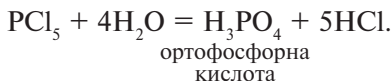
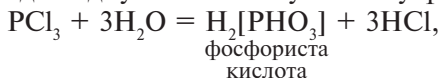
Трихлорид фосфору за звичайних умов є легкорухливою рідиною з $t_{\text{кип}} = 74,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

З надлишком хлору фосфор утворює пентахлорид фосфору:

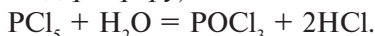


Хлорид фосфору(V) PCl_5 — тверда речовина, яка легко сублімується.

Водою галогеніди фосфору гідролізуються, утворюючи галогеноводневу та відповідну кисневмісну кислоту фосфору:



При частковому гідролізі PCl_5 утворюється оксид-трихлорид фосфору(V) (*хлороксид фосфору*):



Хлориди фосфору та POCl_3 використовують для одержання різноманітних фосфороорганічних сполук, хлорангідридів карбонових кислот, які є напівпродуктами в органічному синтезі лікарських препаратів.

Кисневмісні сполуки фосфору

Фосфор утворює оксиди та ряд кисневмісних кислот:

P_2O_3 — оксид фосфору(III);

P_2O_5 — оксид фосфору(V);

HPO_3 — метафосфорна кислота;

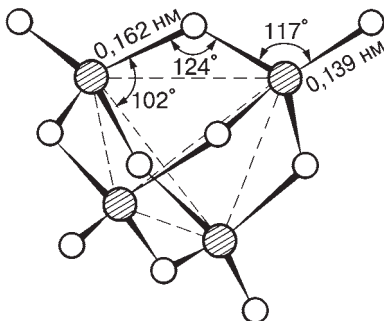
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — дифосфорна кислота;

H_3PO_4 — ортофосфорна кислота;

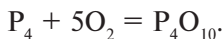
$\text{H}_2[\text{P}(\text{HNO}_3)]$ — фосфориста кислота;

$\text{H}[\text{P}(\text{H}_2\text{O}_2)]$ — фосфорнуватиста кислота.

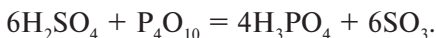
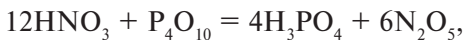
Оксид фосфору(V) зберігає свою тривіальну назву, що склалася історично, але дійсна молекулярна формула цієї речовини P_4O_{10} :



P_4O_{10} одержують спалюванням фосфору в надлишку кисню:



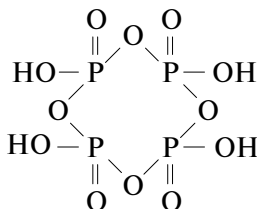
P_4O_{10} — біла кристалічна дуже гігроскопічна речовина, сублимується при $360^\circ C$. Це одна з найактивніших водовіднімаючих речовин. Так, вона перетворює концентровану азотну кислоту на оксид азоту(V), а сірчану на оксид сірки(VI):



З водою оксид фосфору(V) утворює суміш фосфорних кислот, склад яких визначається співвідношенням оксиду і води та іншими умовами. При розчиненні P_4O_{10} у холодній воді одержують *тетраметафосфорну кислоту*:



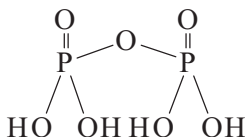
Цей тетрамер можна представити у вигляді кільцевої форми:



За інших умов можна одержати *дифосфорну (пірофосфорну) кислоту*:



яка має таку просторову будову:



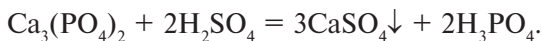
Кип'ятінням P_4O_{10} з надлишком води одержують *ортофосфорну кислоту*:



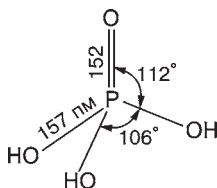
При кип'ятінні розведеного водного розчину тетраметафосфорної кислоти $(HPO_3)_4$ вона перетворюється на ортофосфорну:



В промисловості ортофосфорну кислоту одержують із фосфату кальцію:

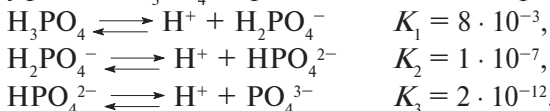


Ортофосфорна кислота H_3PO_4 (яку часто називають фосфорною) має таку будову:



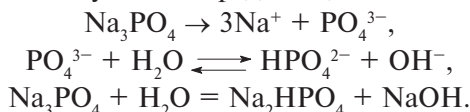
В обезвоженому стані H_3PO_4 – безбарвні, дуже гігроскопічні кристали з $t_{\text{пл}} = 42^\circ\text{C}$. У твердій речовині та в концентрованих розчинах діють міжмолекулярні водневі зв'язки. Саме тому кислота, яка поступає у продаж з масовою часткою 90 %, є безбарвною сиропоподібною рідиною.

У водному розчині H_3PO_4 – триосновна кислота середньої сили:

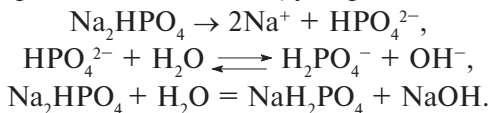


H_3PO_4 утворює три типи солей: фосфати Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; гідрофосфати Na_2HPO_4 , CaHPO_4 та дигідрофосфати NaH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Серед середніх солей розчинні у воді лише фосфати лужних металів та амонію, серед кислих — ще й гідро- та дигідрофосфати лужноземельних металів. Розчинні солі фосфорної кислоти використовують як добриво у сільському господарстві.

Ортофосфати лужних металів, як солі, утворені сильними основами і кислотою середньої сили, гідролізуються у водних розчинах з утворенням лужного середовища:

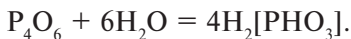


Для лікування сечокам'яної хвороби призначається лікарський препарат «Уродан». До його складу входить гідрофосфат натрію. Слаболужне середовище, яке утворюється внаслідок гідролізу солі, сприяє розчиненню каменів, утворених сечовою кислотою:

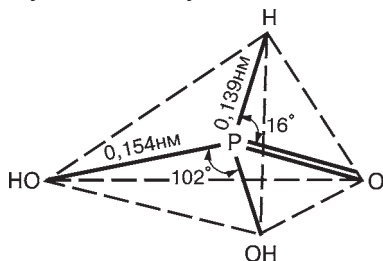


Не менш цікавими є сполуки фосфору в інших ступенях окиснення. *Оксид фосфору(III)* утворюється при взаємодії фосфору з недостатчею кисню. Існує у вигляді декількох алотропних модифікацій. Основна модифікація має молекулярну кристалічну решітку, у вузлах якої знаходяться димерні молекули P_4O_6 . Інші модифікації оксиду фосфору(III) — полімерні сполуки.

У хімічних реакціях оксид фосфору(III) виявляє кислотну природу. При розчиненні у воді утворює *фосфористу кислоту*.



Фосфориста кислота – безбарвні, добре розчинні у воді кристали з $t_{пл} = 74^\circ C$. Будова молекули має вигляд:

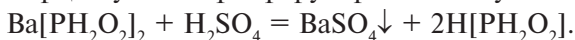


Згідно з наведеною формулою один атом водню зв'язаний із фосфором безпосередньо і нездатний до заміщення, тому фосфориста кислота – двохосновна кислота середньої сили. $H_2[PHO_3]$ утворює солі – *фосфіти*.

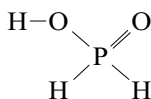
Сполуки фосфору(III) – сильні відновники. Вони відновлюють малоактивні метали із розчинів їх солей:



Також відомі кисневмісні сполуки, в яких фосфор виявляє найнижчий позитивний ступінь окиснення +1. Прикладом може бути *фосфорнуватиста кислота* $H[PH_2O_2]$, яку одержують у вільному стані витісненням із солей гіпофосфітів, що утворюються внаслідок диспропорціонування фосфору в розчинах лугів:



Фосфорнуватиста кислота – безбарвні кристали, добре розчинні у воді. $H[PH_2O_2]$ є сильною одноосновною кислотою ($K = 9 \cdot 10^{-2}$), яка має таку будову:



Фосфорнуватиста кислота та її солі *гіпофосфіти* – сильні відновники.

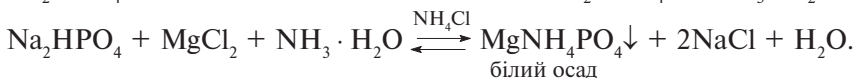
Реакції якісного визначення фосфат-іону PO_4^{3-}

У зв'язку з тим, що заміщені фосфати використовують у медицині та сільському господарстві як добрива, для них розроблені реакції тотожності.

Утворення малорозчинного фосфату срібла. При взаємодії Na_2HPO_4 з розчином $AgNO_3$ утворюється осад забарвленого у жовтий колір фосфату срібла:



Утворення магній-амоній фосфату — MgNH_4PO_4 . До розчину Na_2HPO_4 додають магnezіальну суміш (MgCl_2 , NH_4Cl , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



Біологічна роль і використання в медицині сполук фосфору

Фосфор. Вміст фосфору в організмі людини складає 0,95%. Скелет людини містить близько двох кілограмів $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$, багато фосфору знаходиться у мозку людини. У сечі фосфор міститься у вигляді $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$.

Тварини та люди одержують фосфор за рахунок рослинної їжі. Добова потреба організму складає 1,3 г фосфору. Він поповнюється вживанням таких продуктів, як боби, квасоля, рис, мука, вівсяні пластівці.

При недостатній кількості в організмі фосфору і вітаміну D, необхідного для всмоктування та обміну фосфору, розвивається таке захворювання як рахіт. Фосфорна кислота та її похідні в організмі людини приймають участь в обміні білків, жирів, вуглеводів і вітамінів.

Із сполук фосфору, які знаходять використання у медичній практиці, слід відмітити такі:

— *натрію аденозинтрифосфат (АТФ)* — застосовують при порушенні м'язової діяльності (дистрофії) та хронічній серцевій недостатності;

— *розчин фосфату натрію для ін'єкцій*, помічений фосфором-32, використовують для діагностики і лікування злоякісних пухлин.

Миш'як, сурма, вісмут

У незбудженому стані атоми цих елементів мають електронну конфігурацію As $4s^24p^3$; Sb $5s^25p^3$; Ві $6s^26p^3$. Отже, миш'як, сурма та вісмут — повні електронні аналоги. У ряді As — Sb — Ві монотонно зростають радіуси атомів, зменшується енергія іонізації, спорідненість до електрона та електронегативність. Це призводить до зменшення неметалічності та підсилення металічних властивостей.

Починається VA група типовим неметалом азотом, а закінчується металом вісмутом. Згідно з електронною будовою, характерними ступенями окиснення елементів підгрупи миш'яку є -3 , $+3$ та $+5$.

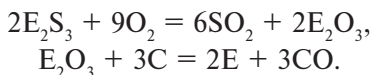
У VA групі, як і в інших головних підгрупах періодичної системи, із збільшенням заряду ядра стабілізується нижчий позитивний ступінь окиснення (+3). Так, ступінь окиснення +5 для вісмуту менш стійкий, ніж для сурми. Це пояснюється тим, що для утворення хімічного зв'язку атомом Ві залучаються лише р-електрони, а 6s-електрони проникають під екран $5d^{10}$ - і $4f^{14}$ -орбіталей.

Слід зазначити, що для миш'яку, сурми та вісмуту стабільність сполук у мінімальному ступені окиснення (-3) зменшується.

Природні сполуки і одержання

Вміст у земній корі миш'яку, сурми і вісмуту порівняно невеликий і, відповідно, складає $1,7 \cdot 10^{-4} \%$, $5 \cdot 10^{-5} \%$ та $2 \cdot 10^{-5} \%$. Усі елементи в незначній кількості зустрічаються у вільному стані. Однак основна їх маса у природі знаходиться у вигляді сульфідних мінералів: As_2S_3 — *ауріпігмент*, As_4S_4 — *реальгар*, Sb_2S_3 — *сурм'яний блиск (антимоніт)*, Bi_2S_3 — *вісмутувий блиск (вісмутін)*.

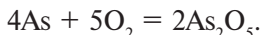
Миш'як, сурму і вісмут у вільному стані одержують шляхом окиснювального випалювання відповідних сульфідів з наступним відновленням вуглецем:



Прості речовини. Фізичні та хімічні властивості

У вільному стані миш'як, сурма та вісмут — тверді кристалічні речовини з металічним блиском, сріблястого кольору (As), з блискучим (Sb) або рожевим відтінком на зломі (Bi).

При нагріванні на повітрі всі три речовини згоряють з утворенням оксидів E_2O_3 . В атмосфері кисню миш'як утворює вищий оксид:



Sb_2O_5 і Bi_2O_5 можна одержати окисненням сурми та Bi_2O_3 в атмосфері кисню насиченого озоном.

В електрохімічному ряді напруг миш'як, сурма і вісмут розміщені праворуч від водню, перед міддю, отже, з кислотами-неокисниками HCl , $H_2SO_{4(p)}$ не взаємодіють. Посилення металічних властивостей у підгрупі миш'яку зумовлює утворення різних продуктів їх взаємодії з азотною кислотою. Як відомо, неметали окиснюються азотною кислотою до кисневмісних кислот, а метали — до солей.

При взаємодії з концентрованою HNO_3 миш'як утворює ортомиш'якову кислоту:



Сурма в аналогічних умовах утворює метасурм'яну кислоту HSbO_3 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$):

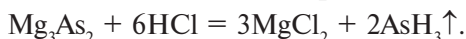


Вісмут, на відміну від миш'яку та сурми, при взаємодії з азотною кислотою завжди перетворюється на нітрат вісмуту(III), тобто поводить себе як типовий метал:



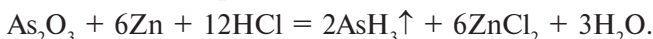
Сполуки миш'яку, сурми і вісмуту

З воднем миш'як, сурма і вісмут не взаємодіють. Гідриди елементів загальної формули EH_3 одержують дією кислот-неокисників на сполуки As, Sb і Bi з металами, наприклад:



За звичайних умов *арсин* AsH_3 , *стибін* SbH_3 , *вісмутин* BiH_3 — нестійкі газоподібні речовини. Вісмутин розкладається вже під час утворення.

Арсин можна одержати відновленням сполук миш'яку цинком у солянокислому середовищі:



На цій реакції базується визначення домішок миш'яку в лікарських препаратах. Арсин — це отруйний газ із запахом часнику. При контакті з папером, змоченим HgCl_2 , він утворює забарвлені продукти, головним компонентом яких є $\text{As}_2\text{Hg}_3\downarrow$ жовто-бурого кольору.

У токсикологічній практиці використовують *реакцію Марша*. Вона базується на термічній нестійкості арсину, який розкладається при нагріванні:



На холодних стінках трубки приладу (рис. 54) миш'як осідає у вигляді чорного нальоту металічного миш'яку — «миш'якового дзеркала». Ця реакція дуже чутлива і дає можливість визначити досить малі концентрації сполук миш'яку.

Арсин і стибін малорозчинні у воді і, на відміну від NH_3 та PH_3 , не утворюють з кислотами солей.

При взаємодії з киснем As, Sb і Bi утворюють оксиди E_2O_3 . Пара As_2O_3 і Sb_2O_3 складається з димерних молекул As_4O_6 і Sb_4O_6 .

Оксид миш'яку(III) — біла кристалічна речовина, розчинна у воді, відповідні оксиди сурми(III) і вісмуту(III) — нерозчинні. Тому гідроксиди $\text{Sb}(\text{OH})_3$ і $\text{Bi}(\text{OH})_3$ одержують дією лугів на розчини їх солей.

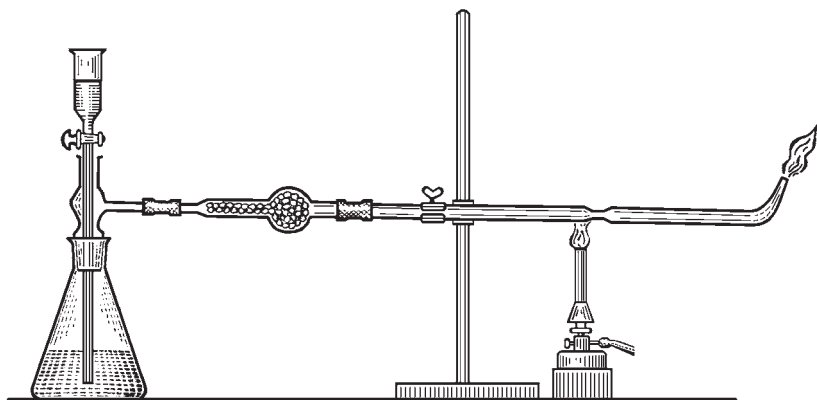
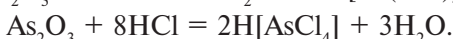
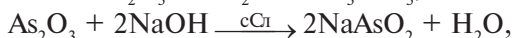


Рис. 54. Прилад для виявлення миш'яку за методом Марша

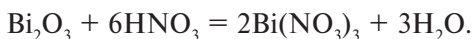
As_2O_3 — амфотерний оксид з перевагою кислотних властивостей:



Sb_2O_3 однаково легко розчиняється як у кислотах, так і в лугах:

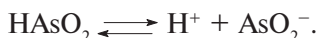


Bi_2O_3 легко взаємодіє з кислотами, утворюючи солі вісмуту(III), а з лугами практично не реагує:

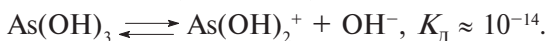


Хімічні властивості гідроксидів у ряді $\text{As}(\text{OH})_3$ — $\text{Sb}(\text{OH})_3$ — $\text{Bi}(\text{OH})_3$ змінюються закономірно. Усі вони амфотерні, однак у $\text{As}(\text{OH})_3$ переважає кислотний характер, а у $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — основний.

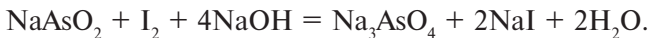
Слабка *миш'яковиста кислота* H_3AsO_3 у вільному стані не виділена. Вона існує у водному розчині:



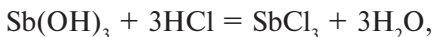
У першій реакції рівновага зміщена праворуч, а в другій — ліворуч, отже, розчин головним чином містить *метамиш'яковисту кислоту* HAsO_2 ($K_{\text{д}} = 5,1 \cdot 10^{-10}$). Ще слабкіше виражені основні властивості гідроксиду миш'яку(III). Константа дисоціації за першим ступенем має досить малу величину:



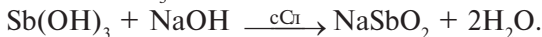
Метамиш'яковиста кислота та її солі метаарсеніти – сильні відновники:



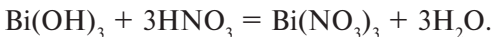
Гідроксид сурми(III) має амфотерні властивості, він розчиняється у кислотах та лугах:



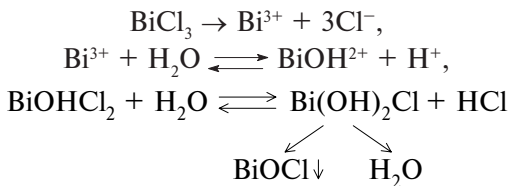
При сплавленні $\text{Sb}(\text{OH})_3$ з лугами утворюються метастибіти:



$\text{Bi}(\text{OH})_3$ має основні властивості:



У зв'язку з тим, що $\text{Sb}(\text{OH})_3$ і $\text{Bi}(\text{OH})_3$ слабкі основи, їх солі легко гідролізуються. Слід зазначити, що солі $\text{Sb}(\text{III})$ і $\text{Bi}(\text{III})$, на відміну від інших солей, утворених слабкими багатокислотними основами, гідролізуються не лише за першим, але і за другим ступенем:



Дигідроксосолі вісмуту не існують, оскільки внаслідок відщеплення молекули води випадає осад малорозчинної оксосолі — оксиду-хлориду вісмуту BiOCl . При підкисленні осад розчиняється:



При повторному розведенні одержаного розчину водою, знову випадає осад.

Продукт гідролізу нітрату вісмуту(III) — оксид-нітрат вісмуту(III) BiONO_3 є основним діючим компонентом лікарського препарату — *вісмуту нітрату основного*.

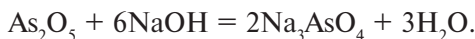
Хлорид сурми(III), як сіль більш слабкої основи, гідролізується ще в більшій мірі з утворенням SbOCl — оксиду-хлориду сурми(III).

Вищі оксиди елементів підгрупи миш'яку за звичайних умов — тверді речовини загальної формули E_2O_5 . Їх стійкість зменшується при переході від As до Bi . Як відомо, кислотні властивості оксидів підсилюються із зростанням ступеня окиснення елементів. Тому оксиди As_2O_5 і Sb_2O_5 характеризуються виключно кислотним характером.

As_2O_5 добре розчиняється у воді, утворюючи *ортомиш'якову кислоту*.



H_3AsO_4 — трьохосновна кислота середньої сили. З лугами As_2O_5 взаємодіє з утворенням відповідних солей — *арсенатів*.



Sb_2O_5 мало розчиняється у воді, краще — в розчині КОН:



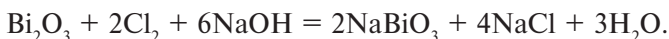
гексагідроксо-
стібат(V) калію

Відповідна натрієва сіль також малорозчинна у воді, її утворення є аналітичною реакцією на катіон Na^+ :



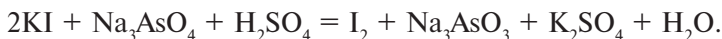
При спробі одержати сурм'яні кислоти шляхом підкислення сильною кислотою стібатів випадає осад змінного складу $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Ступінь окиснення +5 мало характерний для вісмуту, щоб одержати сполуки вісмуту(V), необхідно використати сильні окисники:



вісмутат
натрію

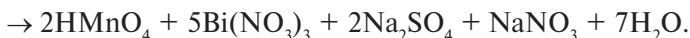
Похідні миш'яку, сурми та вісмуту у вищому ступені окиснення +5 характеризуються окиснювальними властивостями, які посилюються від As до Bi. Миш'якова кислота та арсенати виявляють окиснювальні властивості лише у кислому середовищі в присутності сильних відновників:



Sb_2O_5 у кислому середовищі виявляє сильні окиснювальні властивості:



Сполуки вісмуту(V) більш сильні окисники, ніж сполуки сурми(V). Так, вісмутат калію у кислому середовищі окиснює катіон Mn^{2+} до MnO_4^- незважаючи на те, що перманганат-іон є одним із найбільш сильних окисників:



Використання сполук миш'яку, сурми та вісмуту досить різноманітне. Сполуки миш'яку застосовують для боротьби із шкідниками сільськогосподарських культур. Щодо сурми, то вона входить до складу багатьох сплавів. Їз сплаву свинцю з сурмою та миш'яком виготовляють решітки пластин свинцевих акумуляторів. Сполуки миш'яку та вісмуту використовують у медичній галузі.

*Біологічна роль та використання у медицині
сполук миш'яку та вісмуту*

Миш'як. Масова частка миш'яку в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-6} \%$. Він накопичується у мозку, м'язах, волоссі, кістках, залишаючись у них на довгі роки (при необхідності використовується для судової експертизи).

Концентруючись в еритроцитах, миш'як приймає участь у синтезі гемоглобіну. Окрім того він активно впливає на окиснювально-відновні процеси, а також на процеси нуклеїнового обміну. У великих дозах усі сполуки миш'яку отруйні.

У медичній практиці використовують:

— *оксид миш'яку(III)* As_2O_3 (миш'яковистий ангідрид, білий миш'як). При місцевому використанні білий миш'як некротизує пульпу зуба, завдяки чому його застосовують у стоматології;

— *натрію арсенат* $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$. У лікарських дозах стимулює утворення еритроцитів крові, тому рекомендується як загальнозміцнюючий та тонізуючий засіб.

Вісмут. Біологічна роль вісмуту досі повністю не вивчена. При лікуванні виразки шлунку використовують колоїдні розчини основних солей вісмуту. Вони здійснюють в'яжучу, місцеву протизапальну та антибактеріальну дію, а також підвищують виділення слизу, утворюючи захисні покриття у місцях виразки.

Солі вісмуту при зовнішньому використанні взаємодіють з білками клітин слизової оболонки та шкіри й здійснюють в'яжучу, протизапальну і підсушуючу дію. Для зовнішнього використання застосовують такі вісмутовмісні препарати як «Ксероформ» та «Дерматол».

Розділ 8
ЕЛЕМЕНТИ VIA ГРУПИ

Загальна характеристика

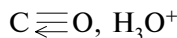
Елементи VIA групи — це кисень O, сірка S, селен Se, телур Te та радіоактивний метал полоній Po. Усі вони, крім полонію, об'єднані загальною назвою *халькогени*, що означає «рудонароджуючі».

Таблиця 28

Константи елементів VIA групи

	O	S	Se	Te	Po
Відносна атомна маса	15,9994	32,064	78,96	127,60	[210]
Валентні електрони	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Ковалентний радіус атома, нм	0,066	0,104	0,114	0,132	—
Радіус іона, E^{2-} , нм	0,136	0,182	0,192	0,211	—
Умовний радіус іона, E^{+6} , нм	—	0,029	0,035	0,056	—
Спорідненість до електрона, eВ	1,47	2,08	2,02	2	1,35
Відносна електронегативність	3,50	2,50	2,48	2,01	1,76
Густина, г/см ³	1,13 (р)	2,07 (ромбіч)	4,82	6,25	9,50
Температура плавлення, °С	-218,8	112,8	220,5	450	250
Температура кипіння, °С	-182,9	444,6	657,0	990,0	—

Як видно з наведених даних, атоми елементів VIA групи на зовнішньому енергетичному рівні містять по 6 електронів. Атом кисню, на відміну від інших елементів підгрупи, не має *d*-підрівня, тому не може розпаровувати електрони в збудженому стані. Як наслідок цього — максимальна валентність кисню дорівнює 2. І лише за рахунок неподіленої пари електронів на *p*-підрівні він може утворювати додатковий третій зв'язок за донорно-акцепторним механізмом:



виявляючи валентність, що дорівнює 3.

В атомах інших елементів є вакантні *d*-орбіталі на зовнішньому енергетичному рівні. Тому в збудженому стані вони здатні виявляти позитивні ступені окиснення +2, +4 та +6.

В ряді O—S—Se—Te—Po закономірно зростають атомні радіуси, зменшується енергія іонізації та спорідненість до електрона, отже слабшають неметалічні та посилюються металічні властивості. Починаючи з телуру, радіус атома настільки зростає, що, незважаючи на велику кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні, прості речовини телуру та полонію виявляють явно виражені металічні властивості (кристалічна структура, металічний блиск, відчутна електро- та теплопровідність).

До стійкої восьмиелектронної оболонки атомам халькогенів не вистачає двох електронів. За рахунок високої енергії спорідненості до електрона атоми можуть приєднувати два електрони, виявляючи мінімальний ступінь окиснення — 2. Прикладом таких сполук є гідриди загальної формули H_2E . В молекулах гідридів елементів VIA групи спостерігається зростання енергії зв'язку у порівнянні з гідридами елементів VA групи. В межах кожного періоду причиною цього є більша електронегативність елементів VIA групи в порівнянні з елементами VA групи.

Кисень

Перший типовий елемент VI групи — кисень — найбільш поширений. Маса кисню складає 23,1 % від загальної маси повітря (20,9 % за об'ємом). Однак вміст кисню в атмосфері складає всього лише 0,03 % від маси його в земній корі. Незважаючи на це, кисень в атмосфері відіграє дуже важливу роль: без нього неможливе життя на Землі.

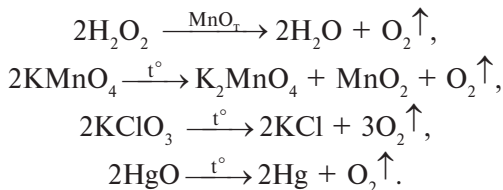
За величиною електронегативності кисень займає друге місце після фтору, завдяки чому утворює сполуки майже з усіма елементами періодичної системи.

Кисень в природі. Одержання кисню

Кисень зустрічається як у вільному стані, так і у вигляді різноманітних сполук, він складає 89 % від маси води та входить до складу більш ніж 1400 мінералів. Найважливіші з них — карбонати та силікати кальцію, заліза, алюмінію, а також оксиди заліза, алюмінію, олова та марганцю. Крім кисню повітря у верхніх шарах атмосфери знаходиться також алотропна видозміна кисню — *озон*. Кисень входить до складу найважливіших природних органічних сполук: білків, жирів та вуглеводів.

В промисловості кисень одержують фракційною перегонкою рідкого повітря та електролізом води (електроліт — розчин КОН з масовою часткою 30 %). У лабораторії кисень одержують

за рахунок термічного або каталітичного розкладання сполук, багатих на кисень:

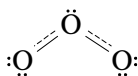


Фізичні та хімічні властивості кисню

Кисень — безбарвний газ, без запаху та смаку, трохи важчий за повітря, температура плавлення дорівнює $-218,8^\circ\text{C}$, температура кипіння — $-182,9^\circ\text{C}$. Рідкий кисень блакитного кольору, а твердий — утворює кристали синього. В усіх агрегатних станах кисень парамагнітний. Будова його молекули описується лише методом МО. Кисень слабо розчинний у воді: в 100 об'ємах води при 20°C розчиняється 3 об'єми кисню. Однак навіть така мала його кількість забезпечує життєдіяльність водних організмів.

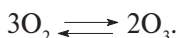
Кисень виявляє широкий діапазон ступенів окиснення в сполуках. У зв'язку з тим, що атому кисню не вистачає двох електронів до завершення зовнішнього енергетичного рівня, він легко може приймати їх від менш електронегативних елементів, виявляючи мінімальний ступінь окиснення -2 (H_2O , KOH , H_2SO_4). У пероксидах кисень має ступінь окиснення -1 (H_2O_2 , Na_2O_2), в надпероксидах $-\frac{1}{2}$ (KO_2), а в озонідах $-\frac{1}{3}$ (KO_3). Крім негативних, кисень утворює сполуки з фтором із позитивними ступенями окиснення: $+1$ (O_2F_2), $+2$ (OF_2), $+4$ (O_3).

Існує не лише молекулярний кисень O_2 , а ще й *озон* O_3 , його друга алотропна форма. Будову молекули озону можна представити такою схемою:



Міжатомна відстань $\text{O}-\text{O}$ в озоні дорівнює $0,128$ нм, це менше, ніж довжина одинарного зв'язку ($0,149$ нм), але більше, ніж довжина подвійного зв'язку в молекулі O_2 ($0,12$ нм), отже, кратність зв'язку в молекулі 1,5.

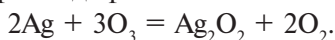
Озон одержують в приладах-озонаторах, які перетворюють O_2 на O_3 під дією тихого електричного розряду, створюваного висковольтним трансформатором. За допомогою озонатора лише 10 % кисню перетворюється на озон:



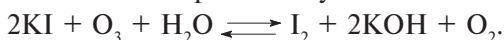
У природі озон утворюється з кисню повітря під час грози, а також у розрідженій атмосфері на висоті 20–30 кілометрів під дією ультрафіолетових променів. Озоновий шар має неоціненне значення для розвитку життя на Землі: поглинаючи ультрафіолетові промені, він захищає все живе від згубної дії зовнішнього гамма-випромінювання, а також поглинає інфрачервоні промені, що йдуть від Землі, таким чином перешкоджаючи її охолодженню.

При повільному окисненні смоли хвойних дерев також утворюється озон. Тому в хвойних лісах відчувається такий самий запах, як у повітрі під час грози, коли теж утворюється деяка кількість озону.

Озон — важкий газ синього кольору (температура плавлення — $-193\text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння — $-110\text{ }^\circ\text{C}$), з різким запахом, отруйний. O_3 — один з дуже сильних окисників, окиснює золото та платину. При дії на метали утворює пероксидні сполуки. Навіть така стійка до окиснення речовина, як срібло, під дією озону перетворюється на пероксид срібла:



Якісною реакцією на озон є реакція з йодидом калію, в результаті якої виділяється молекулярний йод. При дії озону на вологий йодкрохмальний папір той набуває синього кольору:



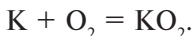
Озон використовують для знезараження питної води. На відміну від обробленої хлором води, яка містить шкідливі неорганічні та органічні сполуки, озонована вода абсолютно нешкідлива для використання в народному господарстві та побуті.

За хімічною активністю кисень поступається лише галогенам. Він утворює сполуки з усіма елементами за винятком легких інертних газів He, Ne, Ar. За звичайних умов кисень не є сильним окисником. Інакше ми б не змогли спостерігати за розмаїтістю квітів та кольорів, які нас оточують. Лише при підвищеній температурі зв'язок у молекулі O_2 руйнується ($D\ 494\ \text{кДж/моль}$) і тоді кисень починає реагувати з усіма простими речовинами, за виключенням галогенів, інертних газів та благородних металів Ag, Au, Pt, Rh.

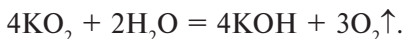
У залежності від умов перебігу реакції кисень утворює чотири типи сполук: оксиди, до складу яких кисень входить у ступені окиснення — 2 (але іони O^{2-} не існують навіть у сполуках Na_2O , K_2O); пероксиди, які містять пероксидну групу $-\text{O}-\text{O}-$; надпероксиди, в структурі яких міститься надпероксид-іон O_2^- , та озоніди, що містять озонід-іон O_3^- .

Приєднання молекулою кисню одного електрона дає радикал O_2^- ; речовини, до складу яких входить такий радикал, називають-

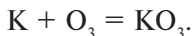
ся надпероксидами. Відомі надпероксиди найбільш активних лужних металів (K, Pb, Cs). Одержують їх взаємодією простих речовин:



Надпероксиди дуже сильні окисники, активно окиснюють воду з виділенням кисню:

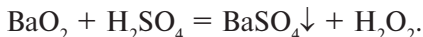


При взаємодії лужних металів з озоном утворюються озоніди:

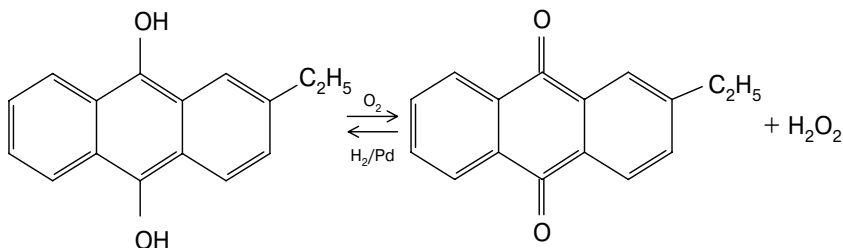


Озоніди — сполуки, до складу молекул яких входять катіони металів та озонід-іони O_3^- . Наявність в озонід-іоні неспареного електрона надає йому властивості радикала та обумовлює забарвлення і парамагнітні властивості.

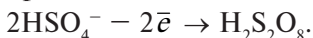
Приєднуючи два електрони, молекула кисню перетворюється на пероксид-іон O_2^{2-} , в якому атоми кисню зв'язані одним двоелектронним зв'язком. Похідні O_2^{2-} називають пероксидами. Найбільше значення в хіміко-фармацевтичній практиці має пероксид водню H_2O_2 . Він був вперше одержаний французьким хіміком Луї Жаком Тенаром у 1818 році дією сірчаної кислоти на пероксид барію:



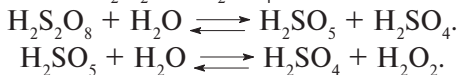
Існує два промислових методи одержання пероксиду водню. Перший — аутоокиснення дигідроксоантрахінонів:



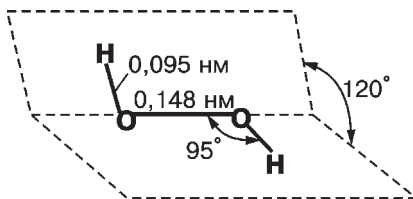
Одержаний кінон відновлюється воднем до антрахінону, який повторно використовується. За цією методикою одержують розчин H_2O_2 з масовою часткою 20 %. За другим методом пероксид водню одержують електрохімічним окисненням сірчаної кислоти або сульфату амонію на платиновому аноді при температурі $+5-8^\circ C$ з утворенням пероксидисірчаної кислоти:



Остання гідролізується у водному розчині при температурі $\approx +70^\circ C$, утворюючи H_2O_2 та H_2SO_4 :



Методом перегонки у вакуумі можна одержати H_2O_2 з виходом 90–98 %. Схема будови молекули H_2O_2 наведена нижче:



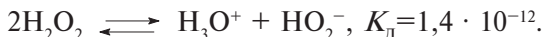
Енергія зв'язку О–О (210 кДж/моль) значно менша, ніж у молекулі кисню (494 кДж/моль). Між молекулами H_2O_2 існує міцний міжмолекулярний водневий зв'язок. У зв'язку з цим пероксид водню за нормальних умов — сиропоподібна в'язка рідина ($\rho = 1,44 \text{ г/см}^3$), з високою температурою кипіння $150,2^\circ\text{C}$. З водою змішується у будь-яких співвідношеннях завдяки утворенню нових водневих зв'язків.

У лабораторній практиці та в медицині використовують розчини H_2O_2 з масовою часткою 30 % (*пергидроль*) або 3 %. Пероксид водню — нестійка сполука, повільно розкладається під дією світла:



Реакцію розкладу каталізують MnO_2 та катіони важких металів (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}). З цієї причини до розчинів H_2O_2 , які виготовляються промисловістю, додають стабілізатори.

Водний розчин пероксиду водню — слабка кислота:

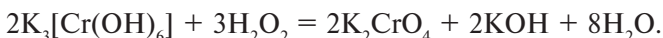
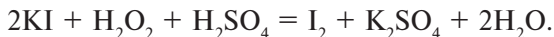


Кислотні властивості H_2O_2 можна виявити, додаючи до гексагідроксоалюмінату(III) натрію пероксид водню. При цьому в розчині зростає концентрація катіонів водню, внаслідок чого, у відповідності з принципом Ле-Шательє, спряжена рівновага реакції дисоціації



зміщується ліворуч, а гексагідроксокомплекс руйнується і випадає осад $\text{Al}(\text{OH})_3$. У разі використання замість H_2O_2 більш сильної кислоти, рівновага зміщується у бік утворення гексааквакомплексу і осад $\text{Al}(\text{OH})_3$ не утворюється.

Пероксид водню — сильний окисник як у кислому, так і в лужному середовищі. У кислому середовищі він відновлюється до H_2O , а в лужному — до OH^- , наприклад:



Під дією досить сильних окисників H_2O_2 виявляє відновні властивості, а продуктом його окиснення є вільний кисень:



Наведену реакцію використовують у хімічному аналізі для кількісного визначення H_2O_2 .

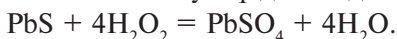
Використання кисню та його сполук

Кисень використовують для інтенсифікації технологічних процесів у металургії та в хімічній промисловості (доменний процес, виробництво азотної та сірчаної кислот). Рідкий кисень використовують як окиснювач ракетного палива.

Пероксид водню застосовують реставратори для відновлення старовинних картин. Художники тих часів використовували свинцеві білила як білу фарбу. З часом ці білила потемніли, бо під дією сірководню, який завжди є в повітрі промислових міст, карбонат свинцю перетворився на чорний сульфід:

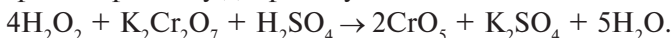


Після обробки картин пероксидом водню білі кольори відновлюються внаслідок окиснення сульфід-іона до сульфат-іона:

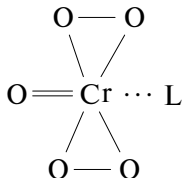


Реакція якісного виявлення H_2O_2

Для встановлення тотожності пероксиду водню використовують реакцію утворення оксиду-дипероксиду хрому(VI), який забарвлює ефірний шар у синій колір. До розчину пероксиду водню, підкисленого сірчаною кислотою, додають діетиловий ефір та декілька крапель розчину дихромату калію:



Синє забарвлення обумовлене оксидом-дипероксидом хрому:



Він легко розкладається, але може екстрагуватися ефіром, в якому він більш стійкий завдяки утворенню комплексної частинки біспероксокомплексу, в якому лігандом виступає молекула ефіру.

Біологічна роль та використання кисню в медицині

Кисень — обов'язкова складова частина тваринних та рослинних організмів. Так, масова частка кисню в організмі людини складає більше 63 %. Організм дорослої людини в стані спокою споживає 265 см³ кисню за хвилину. Кисень має виключно важливе біологічне значення: за його участю перебігають життєво важливі процеси в організмі, в тому числі дихання. Кисень — будівельний матеріал для білків, жирів, вуглеводів, вітамінів, гормонів та ферментів.

Кисень використовують у медицині при лікуванні захворювань, які супроводжуються кисневою недостатністю (гіпоксія), при захворюванні дихальних шляхів (набряк легень, пневмонія), при отруєнні сірководнем, оксидом вуглецю (II), синильною кислотою.

Пероксид водню. Розчин з масовою часткою 3 % використовують при запальних захворюваннях слизових оболонок (стоматит, ангіна), як кровозупиняючий та обеззаражуючий засіб при кровотечах. Під дією ферменту каталази, який міститься в крові, пероксид водню розкладається:



Численні бульбашки кисню, що виділяються при цьому, вибивають хвороботворні бактерії та виносять на поверхню рани забруднення.

Спиртовий розчин з масовою часткою H_2O_2 1,5 % використовують при гнійному отиті (вушні краплі).

Сірка

Поширення в природі та одержання сірки

Вміст сірки в земній корі складає 0,05 %. Вона може знаходитися як у самородному стані, так і у вигляді сполук: сульфідів (FeS_2 — *пирит*, PbS — *галеніт* тощо), сульфатів (CaSO_4 — *ангідрит*, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — *мірабіліт*).

З підземних родовищ самородну сірку вилучають гарячою водою. При підвищеному тиску перегріту воду закачують у сірконосний шар, і розплавлена сірка ($t_{\text{пл}} 119,8$ °C) під тиском гарячого повітря піднімається на поверхню. В країнах, які не мають самородної сірки, її одержують із H_2S і SO_2 (природний газ, гази випалювання сульфідних руд). Сірку високого ступеня чистоти одержують перекристалізацією з сірковуглецю CS_2 .

Фізичні і хімічні властивості

Чиста сірка — крихка кристалічна речовина жовтого кольору, добре розчинна в бензолі та сірковуглеці, погано розчинна у воді. Сірка утворює кілька алотропних модифікацій: ромбічна, моноклінна та пластична. На рисунку 55 показана геометрична форма кристалів ромбічної та моноклінної сірки.

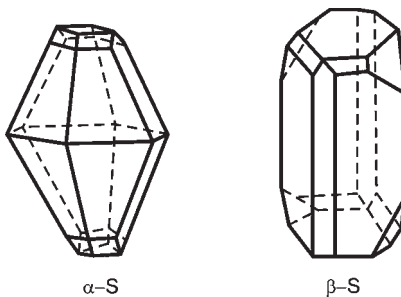
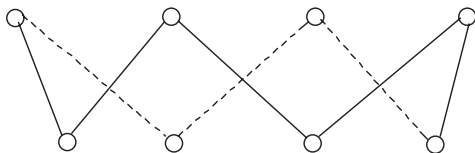


Рис. 55. Форма кристалів ромбічної та моноклінної сірки

За нормальних умов сірка утворює восьмиатомну молекулу, атоми зв'язані між собою зигзагоподібно ковалентними зв'язками:



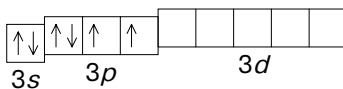
При кімнатній температурі стійка ромбічна сірка. Поступове нагрівання до $94,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ перетворює її на моноклінну. Кристали ромбічної та моноклінної сірки відрізняються взаємною орієнтацією в просторі кільцевих молекул S_8 . Одже у випадку з сіркою було б вірніше говорити не про алотропію, а про поліморфізм. В інтервалі температур від $+94,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плавлення $+119,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ стійка моноклінна сірка. Подальше нагрівання перетворює сірку на жовту легкорухливу рідину. При $t > 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ кільцеві молекули S_8 починають розмикатись і виникають відкриті ланцюги з вільними зв'язками на кінцях — так звані довголанцюгові радикали. При подальшому нагріванні ці радикали взаємодіють між собою, утворюючи подовжені ланцюги. При цьому рідина стає більш темнішою та більш в'язкою. При нагріванні до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в'язкість знову зменшується, оскільки гомогенна структура молекул руйнується. Нагріту до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ можна повільно охолодити, при цьому знову утворюється моноклінна модифікація, яка повільно перетворюється на ромбічну. Якщо розплавлену сірку вилити в холодну воду, утворюється чорна липка та тягуча маса — *пластична сірка*. Приблизно за годину шматки гомоланцюгів знову перетворюються на восьмиатомні молекули. Пластична сірка світлішає і перетворюється на ромбічну.

При нагріванні пара сірки набуває змін, які можна описати рівновагою:



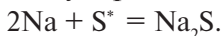
Близько $+900\text{ }^{\circ}\text{C}$ молекули S_2 мають хімічну будову, аналогічну будові O_2 і характеризуються парамагнітними властивостями на відміну від усіх інших станів сірки, які є діамагнітними. Вживаються різні торгові назви сірки. Так, черешкова сірка — це ромбічна сірка, відлита у вигляді паличок — черешків. Для очищення від домішок технічну сірку переганяють у спеціальних печах. При цьому сірка осідає на стінках у вигляді дрібних пилинок — «сірчаного квіту». Це порошок все тієї ж ромбічної сірки.

Конфігурація зовнішнього електронного рівня атома сірки в незбудженому стані $3s^2 3p^4$, що відповідає електронно-графічній формулі:

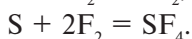
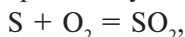


Приєднуючи два електрони, сірка утворює сполуки зі ступенем окиснення -2 (H_2S , Na_2S , CS_2). Завдяки наявності d -орбіталей, електрони в атомі сірки можуть переходити у збуджений стан. При цьому утворюються сполуки з позитивними ступенями окиснення: $+4$ (SO_2 , H_2SO_3 , NaHSO_3 , SF_4 , SOCl_2); $+6$ (SO_3 , H_2SO_4 , HSO_3Cl , SF_6 , SO_2Cl_2).

Знаходячись у проміжному ступені окиснення, сірка виявляє окиснювально-відновну двоїстість. Вона інтенсивно окиснює метали та водень, утворюючи сульфіді:

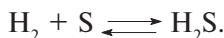


З сильними окисниками сірка виступає відновником, наприклад:

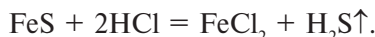


Сульфід водню. Сульфіді

Однією з найважливіших сполук сірки є сульфід водню H_2S (сірководень). Він утворюється при взаємодії сірки з воднем при високій температурі:



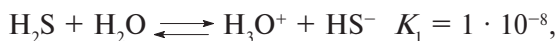
Однак ця реакція оборотна, тому незручна для практичного використання. У лабораторії для одержання сірководню застосовують реакцію витіснення сірководню із сульфіді заліза(II) хлорводневою кислотою:



Сульфід водню — це безбарвний газ, трохи важчий за повітря, з неприємним запахом тухлих яєць. Він дуже токсичний. Молекула H_2S має кутову будову, $\angle\text{HSH} = 92^\circ$. У зв'язку з тим, що величина відносної електронегативності сірки в 1,4 раза менша, ніж кисню, між молекулами сірководню виникають слабкі міжмолекулярні водневі зв'язки. Сірководень легко скраплюється у безбарвну рідину з $t_{\text{кип}} = -60,35^\circ\text{C}$.

У воді H_2S добре розчинний: при 20°C в одному об'ємі води розчиняється 2,58 об'ємів H_2S , при цьому утворюється $\approx 0,1$ М розчин, який називають *сірководневою водою*.

Сульфід водню в розчині поводить як слабка двохосновна кислота:



к Тут і далі замість $\frac{1}{8}i_{8(\text{ромб})}$ записують символ елемента i .



Оскільки друга константа дисоціації сірководневої кислоти (K_2) мала, в розчинах іонних сульфідів присутні, в основному, HS^- -іони; S^{2-} -іони існують лише в дуже лужних розчинах з концентрацією 8 М NaOH .

Водний розчин сірководню утворює два ряди солей: середні — сульфіди та кислі — гідросульфіди. У воді розчинні лише сульфіди лужних та лужноземельних металів, а також амонію.

У розчині сульфіди гідролізуються як солі, утворені сильною основою та слабою двохосновною кислотою з утворенням лужного середовища:



Сульфіди неметалічних елементів гідролізуються незворотно, утворюючи відповідні кислоти:



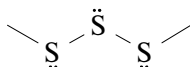
Деякі сульфіди (Al_2S_3 , Cr_2S_3 , Fe_2S_3) також гідролізуються незворотно з утворенням слабкої нерозчинної у воді основи та слабкої, нестійкої у водному розчині кислоти:



Такі сульфіди можна одержати лише «сухим» шляхом при сплавленні металічних ошурок із сіркою, утворення їх у водному розчині неможливе.

Більшість сульфідів металів — малорозчинні сполуки, добуток розчинності яких знаходиться у межах 10^{-10} — 10^{-52} . Низьку розчинність та характерне індивідуальне забарвлення, а також різну розчинність у кислотах використовують в хімічному аналізі.

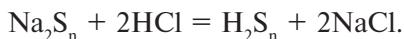
Прагнення сірки до утворення гомоланцюгів проявляється в існуванні полісульфідів водню (*сульфанів*) H_2S_n та *полісульфідів* активних металів, наприклад Na_2S_n . В структурі цих сполук існують ланцюги атомів сірки:



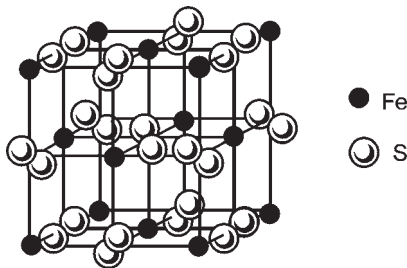
Одержують полісульфіди взаємодією сірки з сульфідами лужних металів сплавленням або в концентрованому розчині:



Суміш сульфанів у вигляді жовтої маслянистої рідини утворюється взаємодією хлороводневої кислоти з полісульфідами:



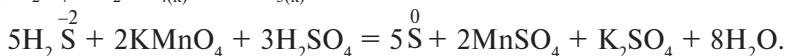
В молекулах полісульфідів число атомів сірки складає 2–9, частіше $n = 2$. Наприклад, досить поширений мінерал пірит FeS_2 є персульфідом заліза(II)



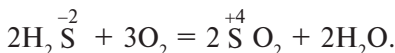
Сульфіди, як похідні найнижчого ступеня окиснення сірки, виявляють лише відновні властивості. Продуктами їх окиснення, в залежності від умов, можуть бути S, SO₂, H₂SO₄.

Для визначення продуктів окиснення сульфідів слід пам'ятати такі закономірності:

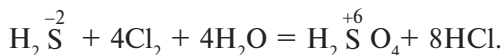
Дією на H₂S водних розчинів більшості окисників (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, H₂SO_{4(к)}, HNO_{3(к)}) він окиснюється до вільної сірки:



Спалюванням сірководню в надлишку кисню утворюється SO₂:

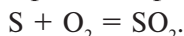


Дуже сильні окисники (Cl₂, Br₂, PbO₂, NaClO, HNO_{3(дим)}) окиснюють сірководень до сірчаної кислоти:



Кисневмісні сполуки сірки(IV)

Оксид сірки(IV) SO₂ утворюється при спалюванні сірки у повітрі:



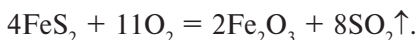
У лабораторії SO₂ одержують дією концентрованої сірчаної кислоти на мідь:



або дією хлороводневої кислоти на сульфіти:

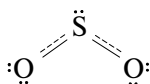


У процесі промислового виробництва сірчаної кислоти SO₂ одержують випалюванням піриту:



SO₂ — безбарвний газ у 2,2 раза важчий за повітря з запахом палених кісток, легко скраплюється.

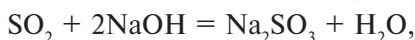
Молекула оксиду сірки(IV) має кутову будову:



У цьому оксиді атомні орбіталі сірки знаходяться у стані sp^2 -гібридизації, про що свідчить величина валентного кута, близька до 120° .

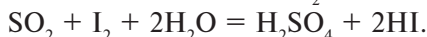
Діоксид сірки добре розчиняється у воді: при 0°C в одному об'ємі води міститься 80 об'ємів SO_2 , а при кімнатній температурі — 40 об'ємів SO_2 . При цьому утворюється *сірчиста кислота* H_2SO_3 середньої сили, яка існує лише в розчині ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$).

Соли сірчистої кислоти — *сульфіти* та *гідросульфіти* — одержують взаємодією SO_2 з розчинами лугів або розчинними карбонатами:



Оскільки сірка в SO_2 та сульфітах знаходиться у проміжному ступені окиснення (+4), ці сполуки виявляють окисно-відновну двоїстість з більш вираженими відновними властивостями.

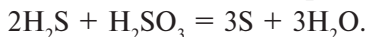
Якщо пропускати SO_2 через йодну воду, то вона миттєво знебарвлюється внаслідок відновлення I_2 до I^- :



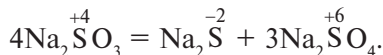
Гідросульфіт натрію під назвою «антихлор» використовують для видалення залишків хлору після використання його як відбілювача:



З сильними відновниками сірчиста кислота виступає окиснювачем і відновлюється до елементної сірки:



При нагріванні сульфіти диспропорціонують:



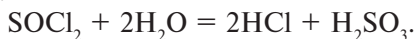
Продукти цієї реакції легко виявити за допомогою якісних реакцій на сульфід- та сульфат-іони.

Похідне сірки(IV) — *тіонілхлорид* SOCl_2 одержують за реакцією:



SOCl_2 — безбарвна рідина з різким запахом, подразнює слизові оболонки очей та носоглотки. Тіонілхлорид використовують в органічній хімії для одержання хлорангідридів карбонових кислот.

Він активно реагує з водою, утворюючи суміш хлороводневої та сірчистої кислот:

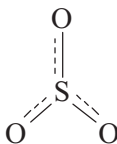


Кисневмісні сполуки сірки(VI)

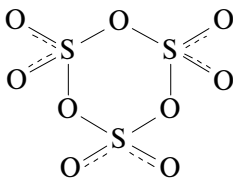
При підвищеній температурі в присутності каталізатора V_2O_5 оксид сірки(IV) окиснюється киснем до оксиду сірки(VI):



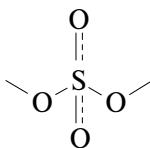
Оксид сірки(VI) у вигляді молекули перебуває лише в газо-подібному стані. Атомні орбіталі сірки в ній знаходять в стані sp^2 -гібридизації:



У рідкому стані оксид сірки(VI) існує у вигляді тримера (sp^3 -гібридизація АО сірки):



У твердому стані SO_3 утворює полімерні зигзагоподібні ланцюги:



Твердий оксид сірки(VI) — це білі шовковисті кристали.

Оксид сірки(VI) активно реагує з водою, утворюючи *сірчану кислоту*:



Промисловий спосіб одержання H_2SO_4 базується на поглинанні SO_3 концентрованою сірчаною кислотою (ні в якому разі не водою), при цьому утворюється суміш полісірчаних кислот, яку називають *олеум*. Склад олеуму можна представити формулою $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ ($n = 1-6$). Олеум (у перекладі з латинської «масло») — це в'язка важка рідина. При розведенні олеуму розчином сірчаної

кислоти одержують концентровану (96 %) H_2SO_4 . Їнколи використовують також сірчану кислоту з масовою часткою 100 %, яка має назву *моногідрат* ($\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Моногідрат практично не проводить електричний струм, оскільки молекули H_2SO_4 не можуть дисоціювати у відсутності розчинника (H_2O зв'язана).

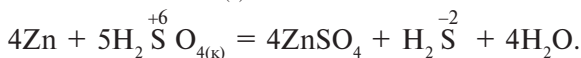
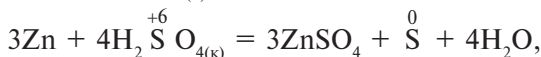
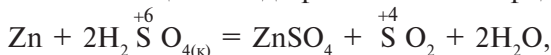
Концентрована сірчана кислота — в'язка, важка, нелетка рідина ($\rho = 1,86 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 340 \text{ }^\circ\text{C}$). Для приготування розчину H_2SO_4 її слід обережно лити тонким струменем у воду (не навпаки!) при інтенсивному перемішуванні розчину, який розігрівається й закипає, тому розведення необхідно здійснювати лише в термостійкому посуді.

H_2SO_4 — сильна двохосновна кислота ($K_2 = 1,3 \cdot 10^{-2}$), для якої характерні дегідратуючі властивості. Спорідненість H_2SO_4 з водою настільки велика, що концентрована кислота не тільки зв'яже вільну воду, але й відбирає її у різних сполук, внаслідок чого вони обуглюються. Наприклад, цукор під дією $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ чорніє, при цьому відчувається запах паленого цукру. Причиною цього є його часткова карамелізація.

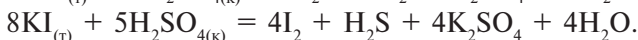
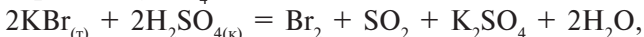
Концентрована сірчана кислота — сильний окисник. За нормальних умов вона не взаємодіє лише з платиновими металами та золотом, а також із залізом, алюмінієм, хромом та деякими іншими металами (пасивує їх). Концентрована кислота окиснює метали, що стоять правіше водню в електрохімічному ряді напруг (мідь, срібло, ртуть), а також багато неметалів, відновлюючись при цьому до SO_2 :



Взаємодією з активними металами сірка (+6) відновлюється до SO_2 , S або H_2S . Так, в залежності від кількісних співвідношень, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ відновлюється цинком до різноманітних продуктів:

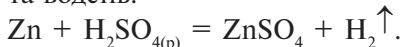


З галогенід-іонами $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ реагує по-різному. Хлорид-іон нею не окиснюється, а бромід- та йодид-іони окиснюються до вільних Br_2 та I_2 , при цьому SO_4^{2-} відновлюється відповідно до SO_2 та H_2S :



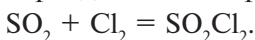
Розведена сірчана кислота виявляє характерні властивості сильних кислот. Вона реагує з основними та амфотерними оксидами,

гідроксидами, основами, деякими солями, розчиняє метали, розміщені в електрохімічному ряді напруг лівіше водню, утворюючи сульфати металів та водень:

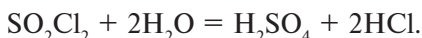


Сірчана кислота утворює два ряди солей: *сульфати* та *гідросульфати*, більшість з яких добре розчинні у воді. Малорозчинні лише сульфати барію, стронцію, кальцію та свинцю.

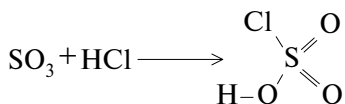
Оксид сірки(VI) на світлі легко окиснюється хлором, це окиснення супроводжується приєднанням хлору:



Внаслідок реакції утворюється безбарвна рідина, яка димить на повітрі — *сульфурил хлорид*. Останній використовують як хлоруючий агент органічних сполук. В гарячій воді він розкладається на дві кислоти:

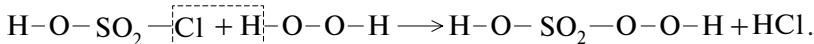


Взаємодією оксиду сірки(VI) з хлороводнем одержують *хлорсульфонову кислоту*.



HSO_3Cl — рідина, яка димить на повітрі, $t_{\text{пл}} = -80^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = +150^\circ\text{C}$ (з розкладанням). Використовують її у синтезі лікарських препаратів сульфаніламідного ряду (стрептоцид, норсульфазол та ін.).

Взаємодією хлорсульфонової кислоти з пероксидом водню одержують *пероксомonosірчану кислоту* (кислоту Каро) — H_2SO_5 :



Пероксодисірчану кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ одержують у промисловості анодним окисненням гідросульфат-іона. Пероксодисірчана кислота та її солі *пероксосульфати* — дуже сильні окисники ($E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}} = 2,06\text{ В}$), але лише в присутності каталізатора Ag^+ .

Тіосірчана кислота. Тіосульфати

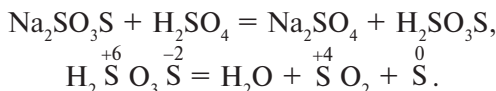
При кип'ятінні розчину Na_2SO_3 з подрібненою сіркою утворюється *тіосульфат натрію*:



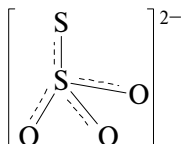
який виділяється з розчину у вигляді пентагідрату $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ — сіль тіосірчаної кислоти, якій відповідають графічні формули:



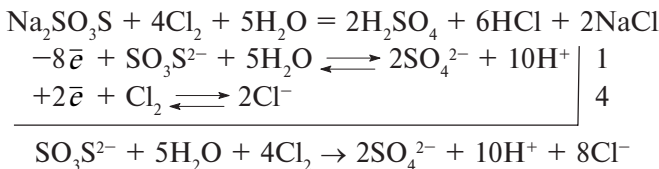
Це сильна нестійка за звичайних умов кислота ($K_1 = 2,5 \cdot 10^{-1}$; $K_2 = 1,9 \cdot 10^{-2}$). При спробі одержати її витісненням із солей вона розкладається:



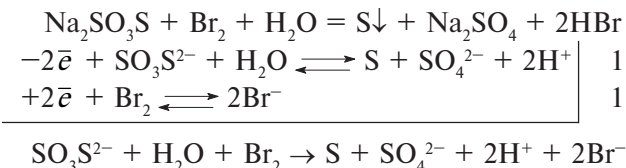
Тіосульфат-іон має будову скривленого тетраедра:



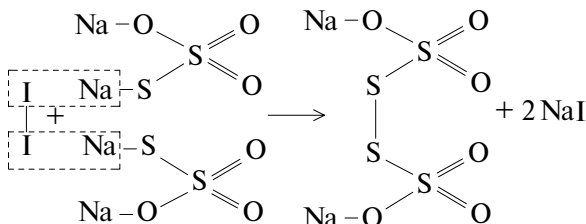
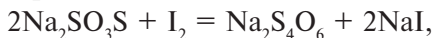
Тіосульфат натрію — сильний відновник. Надлишок сильних окисників (хлор, бром, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) окиснює його до сульфат-іона:



За недостатчею сильних окисників $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ окиснюється лише до елементної сірки:



Слабкі окисники, такі як йод, Fe^{3+} та Cu^{2+} , окиснюють тіосульфат-іон до тетратіонат-іона:



При цьому розчин йоду знебарвлюється. Ця реакція лежить в основі одного з методів кількісного аналізу — йодометрії.

Тетратіонат натрію — сіль тетратіонової кислоти — однієї з політіонових кислот загальної формули $H_2S_xO_6$ ($x = 3-6$). Ці кислоти утворюються як проміжні продукти при взаємодії H_2S з H_2SO_3 .

Порівняльна характеристика сполук сірки, селену та телуру

Леткі водневі сполуки селену та телуру H_2Se та H_2Te є гомологами сірководню за будовою та властивостями. *Селено-* та *телуроводень* — безбарвні гази з неприємним запахом. Селеноводень більш токсичний, ніж H_2S . Нижче в таблиці наведені деякі характеристики зазначених сполук.

Таблиця 30

Фізико-хімічна характеристика водневих сполук елементів VIA групи

Водневі сполуки складу H_2E	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
$t_{пл}, ^\circ C$	0	-85,6	-65,7	-51,0
$t_{кип}, ^\circ C$	100	-60,4	-41,4	-1,8
Валентний кут, $^\circ$	104,5	92,2	91,0	90,0
Довжина зв'язку E-H, нм	0,096	0,133	0,147	0,169
Енергія зв'язку E-H, кДж/моль	463	347	305,6	238
$K_{дл} H_2E$ у водних розчинах	$1,86 \cdot 10^{-16}$	$8,7 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$

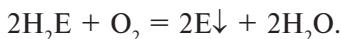
Як свідчать дані, у ряді $H_2O-H_2S-H_2Se-H_2Te$ в залежності від міри збільшення довжини та зменшення енергії зв'язку E-H, стійкість молекул і температура кипіння зменшуються. Це пояснюється послабленням міжмолекулярних водневих зв'язків, які існують практично тільки між молекулами H_2O .

У воді H_2Se та H_2Te краще розчиняються, ніж H_2S . При цьому утворюються розчини слабких двоосновних кислот, сила яких зростає від H_2S до H_2Te . Це пояснюється зменшенням енергії зв'язку халькогена з воднем.

Збільшення кислотних властивостей халькогеноводнів підтверджується показниками їх *pKa*:

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
pKa_1	15,74	6,99	3,89	2,64
pKa_2	—	$\approx 13,0$	11,0	12,16

Відновна активність халькогеноводнів зростає у підгрупі. У водних розчинах H_2Se та H_2Te швидко окиснюються киснем повітря на відміну від H_2S :



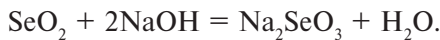
При згорянні сірки, селену та телуру на повітрі або в атмосфері кисню утворюються їх діоксиди — тверді полімерні речовини.

Таблиця 31

Деякі властивості оксидів елементів VIA групи

Оксид	SO_2	SeO_2	TeO_2	SO_3	SeO_3	TeO_3
агрегатний стан	безбарвний газ	летка тверда речовина	тверда нелетка речовина	безбарвна летка рідина	тверда речовина	тверда речовина
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	-75	сублім. при +337	+733	+16,8	+121	розкладається при +400
розчинність у воді, г/100 г H_2O	115	70	не розч.	енергійно взаємодіє з H_2O	енергійно взаємодіє з H_2O	не розч.

Усі оксиди халькогенів у ступені окиснення (+4) характеризуються кислотними властивостями (за винятком TeO_2). TeO_2 виявляє деяку амфотерність з перевагою кислотних властивостей. SO_2 та SeO_2 добре розчиняються у воді, а TeO_2 — погано. Усі три оксиди добре розчиняються в лугах:



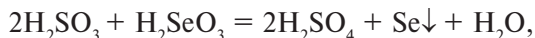
Солі селенистої та телуристої кислот — селеніти та телурити — безбарвні, схожі на сульфіти за хімічними властивостями.

При дії на сульфіти, селеніти та телурити сильних кислот виділяються більш слабкі кислоти: *сірчиста* H_2SO_3 — існує лише у водних розчинах; *селениста* H_2SeO_3 — біла, гігроскопічна тверда речовина; *телуриста* H_2TeO_3 — тверда малорозчинна у воді речовина, схильна до полімеризації і перемінного складу. Її можна виразити формулою $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Кислотні властивості гідроксидів закономірно зменшуються у ряді $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$, що підтверджується показниками їх *pKa*:

	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
pK_{a1}	1,92	2,6	2,7
pK_{a2}	7,7	8,3	8,0

На відміну від сполук сірки(IV), для відповідних сполук Se(IV) та Te(IV) більш виражені окиснювальні властивості. Так, наприклад, легко відбувається реакція:



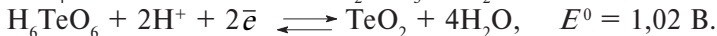
внаслідок якої виділяється осад селену червоного кольору.

Оксиди халькогенів у вищому ступені окиснення виявляють лише кислотні властивості. Їм відповідають кислоти: *сірчана* H_2SO_4 , *селенова* H_2SeO_4 , *телурова* H_6TeO_6 . Існування останньої у вигляді ортоформи пояснюється тим, що для телуру, як і для інших елементів п'ятого періоду, стійке координаційне число шість.

Селенова кислота H_2SeO_4 — біла кристалічна речовина, $t_{\text{пл}} = 62,4$ °C, її водний розчин — сильна кислота.

Телурова кислота H_6TeO_6 — біла кристалічна речовина, добре розчинна у гарячій воді. Це слабка кислота. При нейтралізації її розчину всі шість атомів водню можуть заміщуватись катіонами металів, наприклад: Ag_6TeO_6 та Hg_3TeO_6 .

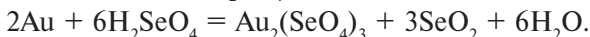
Селенова та телурова кислоти — сильні, але повільної дії, окиснювачі. Їх окиснювальна активність значно перевищує окиснювальну активність сірчаної кислоти. Цей факт демонструють значення стандартних редокс-потенціалів:



Тому селенова та телурова кислоти окиснюють хлороводневу:



У гарячому розчині H_2SeO_4 розчиняється золото, яке не взаємодіє з концентрованою H_2SO_4 :

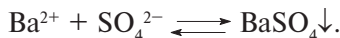


Реакції якісного виявлення сульфід-, сульфат-, сульфит- та тіосульфат-іонів

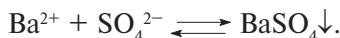
Виявлення малорозчинних сульфідів. Розчин, який містить сульфід-іони, утворює з ацетатом (або нітратом) свинцю чорний осад:



Утворення малорозчинного сульфату барію. Розчин, який містить сульфат-іони, утворює з хлоридом барію білий кристалічний осад:



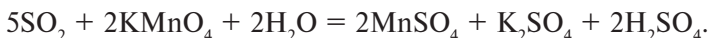
Окиснення сульфит-іонів йодом. Розчин йоду окиснює сульфит-іони до сульфат-іонів, які виявляють за допомогою BaCl_2 :



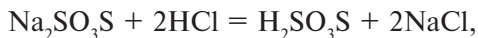
Утворення оксиду сірки(IV) при дії сильних кислот на сульфіти:



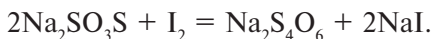
Діоксид сірки виявляють за запахом «палених кісток» або знебарвленням папірця, змоченого розчином KMnO_4 :



Дія кислот на тіосульфати. Розведена сірчана або хлороводнева кислота витісняє з тіосульфату нестійку тіосірчану кислоту, яка розкладається з виділенням сірки:



Окиснення тіосульфату йодом. Розчин йоду окиснює тіосульфат-іон до безбарвного тетратіонат-іона:



Застосування сірки та її сполук у промисловості

Більше половини добутої сірки застосовують у виробництві сірчаної кислоти. Сірку та її діоксид використовують у сільському господарстві для боротьби з хворобами рослин, а у виноробній промисловості — для обкурювання бочок та винних погребів, у виробництві сірників та чорного пороху, при вулканізації каучуку. Діоксид сірки та сульфіти використовують у текстильній, паперово- та цукровиробничій промисловості як відбілювачі.

Сірчана кислота — один із найважливіших продуктів хімічної промисловості. Її застосовують для одержання фосфорної кислоти та фосфорних добрив, барвників, вибухових речовин та лікарських препаратів.

Біологічна роль і використання в медицині сполук сірки

Масова частка сірки в організмі людини складає 0,16 %. Добова потреба дорослого організму — 4,5 г. Сірка входить до складу білків та амінокислот (цистеїн, метіонін), які приймають участь у процесах тканинного дихання. Гормон інсулін, вітамін B_1 містять сульфгідрильні (HS^-) та місткові ($-\text{S}-\text{S}-$) групи.

В елементному стані сірка не токсична, але деякі її сполуки дуже токсичні. Наприклад, вдихання сірководню, концентрація якого в повітрі становить $5 \cdot 10^{-4} \%$, приводить до непритомності й навіть до смерті. Цей газ токсичніший за ціанід водню. H_2S — дуже підступний: через декілька хвилин після його вдихання настає притуплення нюху, людина перестає відчувати неприємний запах сірководню і продовжує отруюватися.

За дві тисячі років до н.е. у Давньому Єгипті застосовували сірку для виготовлення косметичних засобів для лікування захворювань шкіри. В арсеналі сучасної медицини теж є декілька лікарських препаратів неорганічного ряду, які містять сірку:

Сірка осаджена у вигляді мазей використовується для лікування таких захворювань шкіри як себорея, псоріаз та інші.

Сірка очищена застосовується як протиглистний засіб при пероральному прийомі та зовнішньо при деяких захворюваннях шкіри.

Розчин з масовою часткою сірки 1 % у соняшниковій олії викликає пірогенну реакцію. Його використовують у вигляді ін'єкцій при лікуванні деяких форм шизофренії.

Тіосульфат натрію у вигляді розчину з масовою часткою 30 % використовують для внутрішньовенних ін'єкцій при тяжких алергічних захворюваннях, отруєннях хлором, сполуками миш'яку, ртуті, свинцю, синильною кислотою та ціанідами.

Для лікування корости тіосульфат натрію використовують зовнішньо у вигляді розчину з масовою часткою 60 %. При взаємодії його з хлороводною кислотою виділяється сірка та оксид сірки(IV):



дія яких обумовлює антипаразитарні властивості Na_2SO_3 .

Загальновідомо, що селен збільшує еластичність тканин та надходження кисню до серцевого м'яза. Але надлишок селену приводить до підвищеної втоми, випадіння волосся та розхитування зубів. Цей елемент організм людини одержує з м'ясом, рибою, хлібом грубого помолу, молочними продуктами.

Вчені Гарвардського університету встановили, що використання селену дає позитивні результати при лікуванні раку простати.

Розділ 9
ЕЛЕМЕНТИ VIIA ГРУПИ

Загальна характеристика

До VIIA групи періодичної системи відносяться фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I та астат At, який не має стабільних ізотопів. Елементи назвали галогенами, що з грецької перекладається як «ті, що народжують солі». Таку назву вони отримали за властивість безпосередньо сполучатися з металами, утворюючи солі: фториди, хлориди, броміди та йодиди.

Галогени відносяться до *p*-елементів, на їх зовнішньому енергетичному рівні знаходиться сім електронів. Це відповідає номеру групи, до якої вони належать. Загальна електронна конфігурація валентного шару ns^2np^5 . Ці елементи найбільш електронегативні у відповідних періодах. До завершення зовнішньої електронної оболонки, властивій благородним газам, не вистачає одного електрона. Ось чому всі галогени — сильні окисники, їх атоми легко перетворюються на галогенід-іони Γ^- з електронною оболонкою сусіда по періоду — благородного газу ns^2np^6 .

Таблиця 32

Властивості елементів VIIA групи.

	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>	<i>At</i>
Відносна атомна маса	18,998	35,453	79,909	126,904	[210]
Валентні електрони	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
Ковалентний радіус атома, нм	0,071	0,099	0,114	0,133	0,15
Радіус іона E^- , нм	0,133	0,181	0,196	0,220	0,23
Умовний радіус іона E^{7+} , нм	—	0,086	0,039	0,50	0,062
Спорідненість до електрона, eV	3,5	3,6	3,5	3,3	—
Відносна електронегативність	4,00	3,16	2,96	2,66	1,90
Температура плавлення, °C	-220,6	-100,9	-7,2	+119,6	+244
Температура кипіння, °C	-187,7	-34,2	+58,8	+184,4	+317

Як видно з таблиці, радіус атома в ряді F—Cl—Br—I—At зростає, проте зменшується електронегативність і окиснювальна активність галогенів, що свідчить про ослаблення неметалічних вла-

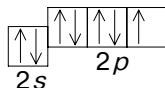
стивостей. Фтор — найбільш виражений неметал, а у йода з'являються деякі ознаки металу.

Усі галогени існують у вигляді двоатомних молекул E_2 (нульовий ступінь окиснення), мають молекулярну кристалічну решітку, за звичайних умов фтор і хлор — це гази, йод легко переходить у газоподібний стан (сублімація йоду). У нижчому ступені окиснення галогени легко утворюють солі. У хімічних сполуках усі галогени (крім фтору) виявляють весь набір непарних позитивних ступенів окиснення +1, +3, +5, +7. Це, головним чином, кисневмісні кислоти та їх солі. В оксидах галогени також виявляють парні ступені окиснення, наприклад ClO_2 , Cl_2O_6 , але ці сполуки термодинамічно нестійкі та нехарактерні.

У зв'язку з відсутністю d -підрівня в атомі фтору, його хімічна поведінка суттєво відрізняється від інших галогенів. З цієї причини хімічні властивості фтору розглядають окремо.

Фтор

Електронна конфігурація атома фтору $1s^22s^22p^5$



Оскільки фтор найбільш електронегативний з усіх елементів періодичної системи (4,00), то його атом здатний лише приймати електрон, виявляючи єдиний ступінь окиснення в сполуках -1 .

Фтор достатньо поширений в природі. Його вміст у земній корі складає $2,8 \cdot 10^{-2} \%$. Найважливіші мінерали фтору: *флюорит* CaF_2 , *криоліт* Na_3AlF_6 та *фторапатит* $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$.

Вільний фтор одержують електролізом розплаву $KF \cdot HF$ або $KF \cdot 2HF$. Лише електричний струм в жорстких умовах здатний анодно окиснити фторид-іон до вільного фтору.

Внаслідок високої хімічної активності фтор спричиняє корозію майже усіх матеріалів. Назва «фтор» з грецької перекладається як «загибель», що повністю відповідає дійсності. Виняток складає нікель та його сплави, на поверхні яких утворюється з фтором захисна плівка NiF_2 . Саме тому обладнання для виробництва та зберігання фтору виготовляють із нікелю.

Фтор — газ світло-жовтого кольору з різким специфічним запахом, кипить при $t = -187,7^\circ C$, плавиться при $t = -220,6^\circ C$. Молекула фтору складається з двох атомів, сполучених σ $p-p$ зв'язком.

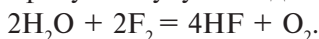
Агрегатний стан ковалентних молекул типу E_2 суттєво залежить від сил міжмолекулярної взаємодії. Чим менша здатність молекул галогенів деформуватися, тим слабші сили Ван-дер-Ва-

альса. У молекулі F_2 електронна оболонка розміщена близько біля ядра, тому вона мало деформується. Ось чому фтор, на відміну від інших галогенів, легкий газ.

Висока хімічна активність фтору обумовлена з одного боку малою енергією зв'язку в молекулі F_2 (159 кДж/моль), з іншого — великим значенням енергії утворення ним зв'язків:

$$E_{(H-F)} = 566 \text{ кДж/моль}, E_{(S-F)} = 582 \text{ кДж/моль}.$$

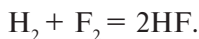
У реакціях фтор виступає дуже активним окисником, окиснюючи навіть таку інертну сполуку як вода:



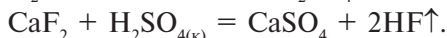
Велике значення енергії зв'язку $Si-F$ зумовлює розчинення діоксиду кремнію у вологому фторі:



З воднем фтор взаємодіє з вибухом навіть на холоді з утворенням фториду водню:

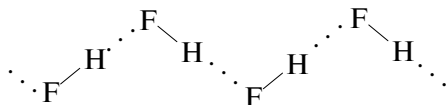


Фторид водню у промисловості одержують за реакцією витиснення його з CaF_2 концентрованою H_2SO_4 :



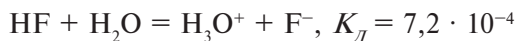
Фторид водню при температурі вище $19,5^\circ C$ — безбарвний задушливий газ, а нижче цієї температури — безбарвна рідина.

У рідкому та газоподібному стані фторид водню внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків асоційований в $(HF)_n$,

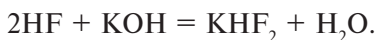


n змінюється від 1 до 4 у пароподібному, $n > 4$ — у рідкому фториді водню.

Водний розчин фториду водню — *плавикова кислота* — кислота середньої сили:

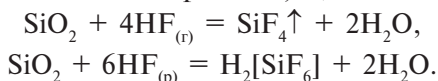


За рахунок водневих зв'язків фторид-іони з молекулами HF утворюють гідродифторид-іон лінійної будови. Тому під час нейтралізації плавикової кислоти гідроксидом калію утворюється гідродифторид калію:



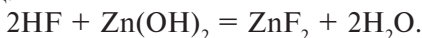
Плавикова кислота єдина серед галогеноводневих кислот утворює кислі солі. Це ще одне підтвердження, що кислота за звичайних умов існує у вигляді димера H_2F_2 .

Специфічна особливість плавикової кислоти — здатність взаємодіяти з речовинами та матеріалами, що містять SiO_2 :



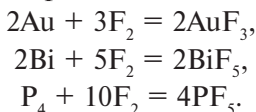
Ця реакція лежить в основі травлення скла — нанесення малюнків та надписів за допомогою HF. Саме з цієї причини кислоту не можна зберігати в скляному посуді. Її зберігають у фторопластових ємкостях.

Солі плавикової кислоти називають *фторидами*. Більшість їх отримують дією розчину HF на оксиди, гідроксиди, карбонати тощо. Наприклад:

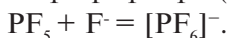


Усі фториди, крім фторидів натрію, калію, рубідію, цезію та амонію малорозчинні у воді. Слід відмітити, що AgF , на відміну від інших галогенідів срібла, у воді розчиняється добре.

Фториди неметалів та вищі фториди металів одержують реакцією фторування простих речовин:



Фторид-іон здатний утворювати досить стійкі фторокомплекси. Так, PF_5 , одержаний згідно з останньою реакцією, приєднуючи фторид-іон, утворює гексафторофосфат(V)-іон:



Серед кисневмісних сполук фтору найбільше вивчені дифторид кисню $\text{O}^{\text{+2}}\text{F}_2$ та дифторид дикисню $\text{O}_2^{\text{+1}}\text{F}_2$. Перший отримують, пропускаючи фтор крізь розведений розчин гідроксиду натрію:



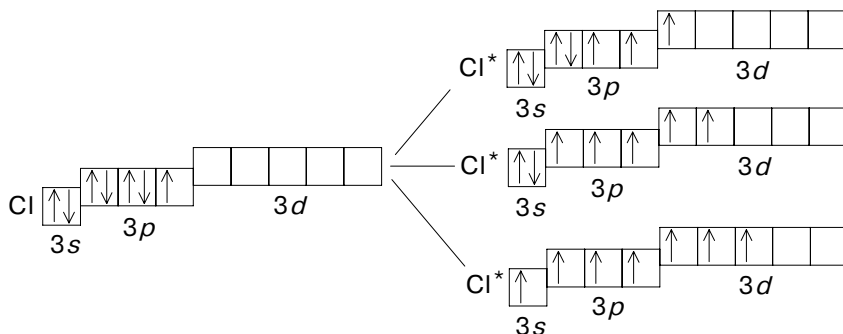
OF_2 — світло-жовтий, дуже реакційноздатний газ. O_2F_2 отримують дією електричного розряду на суміш кисню з фтором. Усі фториди кисню термодинамічно нестійкі та характеризуються сильними окиснювальними властивостями.

Хлор

Другий типовий елемент VIIA групи — хлор. Він має менші неметалічні властивості, ніж фтор. Це пояснюється збільшенням його атомного радіуса, зменшенням енергії іонізації та відносної електронегативності.

Ізольований атом хлору має електронну формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Наявність $3d$ -орбіталей у атома хлору (на відміну від фтору)

збільшує його валентні можливості. Незбуджений атом має один неспарений електрон. Перехід атома в збуджений стан супроводжується розпарюванням електронів $3p$ - та $3s$ -підрівнів та переходом їх на вільні орбіталі близького за енергією $3d$ -підрівня.

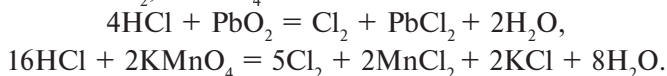


У результаті збудження кількість неспарених електронів в атомі хлору збільшується від одного в незбудженому, до трьох, п'яти, семи — у збудженому стані. Внаслідок таких переходів хлор утворює з більш електронегативними елементами (F, N та O) сполуки з широким спектром ступенів окиснення: +1, +3, +5 та +7, а також +4 та +6.

Поширення в природі. Одержання

У природі хлору міститься вдвічі більше, ніж фтору. Зустрічається він головним чином у вигляді хлоридів, оскільки для галогенів найбільш стійкий мінімальний ступінь окиснення. Найважливіші хлоровмісні мінерали: NaCl — *кам'яна сіль*, $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ — *сильвініт*, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — *карналіт*. Велика кількість хлору міститься у морській воді.

У промисловості хлор одержують електролізом водного розчину хлориду натрію, у лабораторії — дією хлороводневої кислоти на окисники PbO_2 , KMnO_4 та інші:

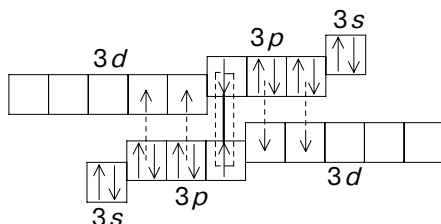


Фізичні та хімічні властивості хлору

Хлор — зеленувато-жовтий отруйний газ із різким задушливим запахом, у 2,5 рази важчий за повітря, скраплюється при 0°C та під невеликим тиском (близько 400 кПа) у рідину жовтогарячого кольору.

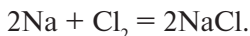
Молекула хлору, як і інших галогенів, складається з двох атомів, сполучених неполярним ковалентним зв'язком. Однак

енергія дисоціації молекули хлору (243 кДж/моль) значно більша за енергію дисоціації молекул фтору (159 кДж/моль). Це пояснюють додатковим π -зв'язуванням p -електронів одного атома хлору з вільними d -орбіталями іншого атома хлору. π -Зв'язування відбувається за донорно-акцепторним механізмом, причому кожний атом хлору водночас виступає і донором і акцептором електронної пари. Згідно з методом ВЗ, додаткове π -зв'язування можна зобразити схемою:

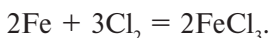


На схемі суцільною лінією показано утворення σ -зв'язку за обмінним механізмом, а пунктирною стрілкою — додаткове π -зв'язування. Вважається (за величиною енергії зв'язку), що порядок зв'язку у молекулі Cl_2 складає 1,12.

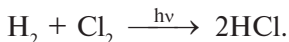
У хімічному відношенні хлор дуже активний неметал. Він безпосередньо сполучається майже з усіма металами. Наприклад, нагрітий натрій згоряє в атмосфері хлору з утворенням хлориду:



Якщо метал виявляє декілька ступенів окиснення, то він окиснюється хлором до максимального ступеня, наприклад:

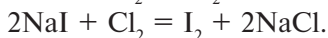
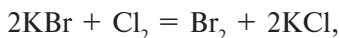


Хлор взаємодіє також з багатьма неметалами. Так, водень горить у хлорі, утворюючи хлороводень:



Реакція перебігає бурхливо, але для її початку необхідно освітлювати реакційну суміш, що пов'язано з ланцюговим механізмом цієї реакції.

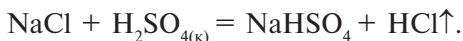
У зв'язку з тим, що в ряду галогенів із зростанням заряду ядра зменшується окиснювальна активність, хлор здатний витіснити бром та йод із їх сполук з воднем та металами. Цю властивість хлору використовують для одержання броду та йоду в промислових умовах:



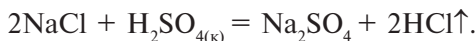
З киснем, азотом та благородними газами хлор безпосередньо не взаємодіє.

Хлорид водню. Хлороводнева кислота

У лабораторії хлорид водню одержують дією концентрованої сірчаної кислоти на кристалічний хлорид натрію:

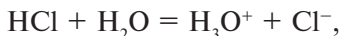


При нагріванні реакція перебігає з утворенням 2 моль хлороводню та середньої солі:



HCl — безбарвний газ із різким запахом, подразнює органи дихання, не горить, не підтримує горіння. У вологому повітрі хлороводень димить, утворюючи з водяною парою дрібні краплини хлороводневої кислоти.

Оскільки різниця відносної електронегативності атомів хлору та водню невелика, молекула HCl малополярна (на відміну від HF), і тому нездатна утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки. З цієї ж причини розчинність хлороводню у воді менша за розчинність HF (450 л у 1 л H₂O), фторид водню змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. При розчиненні HCl у воді перебігає протолітична реакція:

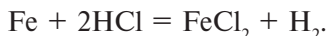


внаслідок якої утворюється сильна ($pK = -7,1$) одноосновна *хлороводнева (соляна) кислота*.

Цікава особливість хлороводню — здатність утворювати *азеотропні суміші* з водою: за деяких умов його водні розчини переганяються без зміни складу. При цьому склад пари та розчину однаковий. Наприклад, в азеотропній суміші, яка кипить при температурі 108,6 °С та атмосферному тиску, міститься 20,22 мас. % HCl. У продаж надходить концентрований розчин густиною 1,19 г/см³, масова частка хлороводню в якому складає 37 %. У зв'язку з тим, що газоподібний хлорид водню виділяється з концентрованого розчину, соляну кислоту називають димучою.

Хлороводнева кислота, яку використовують як реактив в аптечній практиці, містить 24,8–25,2 % HCl, розведена — 8,3 % HCl.

Хлороводнева кислота активна, вона розчиняє метали, що стоять лівіше водню в електрохімічному ряді напруг, з утворенням відповідних хлоридів та водню:



У зв'язку з тим, що окиснювальні властивості кислота виявляє за рахунок приєднання електрона до іона водню, утворюються хлориди металів у нижчому ступені окиснення. Хлориди металів, за винятком AgCl, Hg₂Cl₂, CuCl, AuCl, PbCl₂, добре розчинні у воді.

Як сильна мінеральна кислота, HCl виявляє всі властивості кислот: взаємодіє з основами, основними та амфотерними оксидами, амфотерними гідроксидами, деякими солями, витісняє слабкі кислоти з боратів, силікатів, карбонатів, фосфатів металів.

Кисневмісні сполуки хлору

У кисневмісних сполуках хлор виявляє різноманітні ступені окиснення від +1 до +7. Найбільш важливими та цікавими є кисневмісні кислоти та їх солі.

Оксиди вивчені значно менше, головним чином внаслідок їх нестійкості.

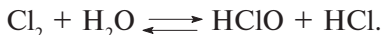
Таблиця 33

Характерні властивості кисневмісних кислот та відповідних солей

Ступінь окиснення хлору	Формула сполуки	Назва кислоти	Назва аніона	Довжина зв'язку Cl—O, нм	Енергія зв'язку Cl—O, кДж/моль	pK кислоти	Стандартний потенціал кислоти E ⁰ , Вк
+1	HClO	хлорнуватиста	гіпохлорит	0,170	209	7,5	1,63
+3	HClO ₂	хлориста	хлорит	0,164	244,5	1,97	1,64
+5	HClO ₃	хлорнувата	хлорат	0,157	243,7	≈1	1,47
+7	HClO ₄	хлорна	перхлорат	0,145	363,5	≈-10	1,38

к — при відновленні до Cl₂.

Хлорнуватиста кислота HClO утворюється за реакцією:



Взаємодія хлору з водою складається з трьох взаємозв'язаних процесів. По-перше — це процес фізичного розчинення ковалентної неполярної молекули Cl₂ у полярному розчиннику — воді. По-друге — хімічна взаємодія хлору з водою, яку можна назвати гідролізом, адже в молекулі води при цьому розривається зв'язок, і утворений катіон водню входить до складу молекули слабого електроліта — HClO. По-третє — процес диспропорціонування хлору з утворенням HClO. При кімнатній температураі в насиченому водному розчині приблизно 70 % хлору знаходиться у вигляді молекул.

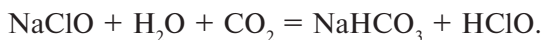
Хлорнуватиста кислота — слабкий електроліт ($K_d = 3,4 \cdot 10^{-8}$), існує лише у водному розчині, характеризується сильними окиснювальними властивостями ($E^0 = 1,63\text{В}$). Кислота та її солі сильніші окисники, ніж Cl₂ ($E^0 = 1,36\text{В}$).

Рівновага реакції гідролізу хлору зміщується праворуч при підлученні. Дією хлору на холодні розчини лугів одержують суміш хлориду та гіпохлориту калію чи натрію:



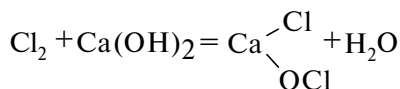
Розчини гіпохлоритів, як і хлорнуватиста кислота, виявляють окиснювальні властивості, однак у гіпохлоритів вони виражені слабше. Це пояснюється більшою хімічною стійкістю гіпохлорит-іона в порівнянні з хлорнуватистою кислотою, в молекулі якої протон спричиняє деформацію зв'язку Cl—O, чим робить її менш стабільною.

У даний час гіпохлорити використовують як відбілювачі. Ефект відбілювання полягає в окисненні бруду хлорнуватистою кислотою, яка витисняється з розчинів гіпохлоритів більш сильною вугільною кислотою:

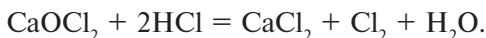


$$K_{\text{д}} = 4,5 \cdot 10^{-7}, \quad K_{\text{д}} = 3,4 \cdot 10^{-8}.$$

У медичній практиці CaOCl_2 — *хлорид-гіпохлорит кальцію* (*хлорне вапно*) використовують як дезинфікуючий засіб. Одержують цю сіль пропусканням хлору в розчин гідроксиду кальцію:

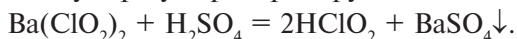


CaOCl_2 — змішана сіль двох кислот: хлороводневої та хлорнуватистої. Вміст хлору в хлорному вапні визначають за кількістю активного хлору, який виділяється при взаємодії солі з хлороводневою кислотою:



Вміст активного хлору повинен бути не меншим за 32 %. Використовують хлорне вапно для санітарної обробки приміщень та вигрібних ям.

Хлориста кислота — HClO_2 утворюється у водному розчині взаємодією суспензії хлориту барію з сірчаною кислотою з наступним відділенням сульфату барію фільтруванням:



HClO_2 — кислота середньої сили ($K_{\text{д}} = 10^{-2}$). Її солі — *хлорити* — більш стійкі, ніж сама кислота. За окиснювальною дією HClO_2 близька до HClO , але хлорити слабші окисники, ніж гіпохлорити.

Хлорнувата кислота HClO_3 існує лише у водному розчині. Це сильна кислота, близька до HCl та HNO_3 . Одержують її дією розведеної сірчаної кислоти на хлорати. За окиснювальною активністю хлорнувата кислота дещо поступається HClO та HClO_2 . Солі хлорнуватистої кислоти називають *хлоратами*. Найбільше значення має хлорат калію KClO_3 (*бертолетова сіль*). Його одержують, пропускаючи хлор крізь гарячий концентрований розчин гідроксиду калію:



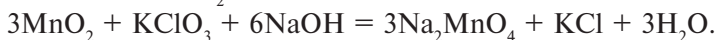
При нагріванні хлорату калію KClO_3 у присутності каталізатора MnO_2 хлорат калію розкладається з виділенням кисню:



При нагріванні без каталізатора KClO_3 диспропорціонує:



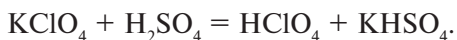
Водні розчини хлоратів мають незначну окиснювальну активність, тоді як тверді хлорати — дуже сильні окисники. Хлорат калію у лужному середовищі в розплаві здатний окиснювати такий окисник як MnO_2 :



Бертолетову сіль використовують у виробництві сірників та в піротехніці.

Хлорна кислота HClO_4 найбільш стійка з кисневмісних кислот хлору. Це безбарвна, димуча на повітрі рідина. Хлорна кислота з масовою часткою 100 % малостійка, в той час як її водні розчини стабільні. HClO_4 , нарівні з HI , є найсильнішою з відомих кислот.

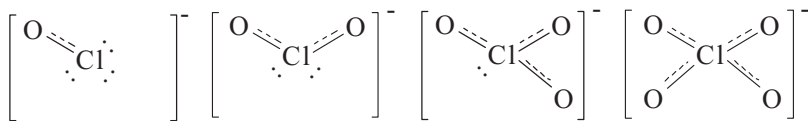
Одержують хлорну кислоту дією концентрованої H_2SO_4 на перхлорат калію:



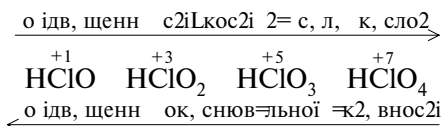
Більшість перхлоратів добре розчинні у воді і в розчинах не виявляють окиснювальні властивості.

Хлорну кислоту використовують в аналітичній хімії як розчинник при неводному титруванні.

Аналіз властивостей кисневмісних кислот хлору (*табл. 33*) показав, що із збільшенням ступеня окиснення хлору в їх молекулах зменшується довжина зв'язку $\text{Cl}-\text{O}$, збільшується кількість електронів, які приймають участь в утворенні зв'язків, сам зв'язок міцнішає, його енергія змінюється від 209 кДж/моль у ClO^- до 363,5 кДж/моль у ClO_4^- . Тому найстійкішим є перхлорат-іон:



З вищесказаного видно, що з підвищенням ступеня окиснення хлору зростає стійкість та сила його кисневмісних кислот, але їх окиснювальна активність зменшується:



Оксиди хлору

Оксид хлору(I) Cl_2O — при кімнатній температурі жовто-бурий газ із запахом хлору. Одержують Cl_2O взаємодією Cl_2 з HgO :



Оксид хлору(I) — дуже сильний окисник. Як кислотний оксид Cl_2O з водою утворює хлорноватисту кислоту:



Оксид хлору(IV) ClO_2 — при кімнатній температурі жовтуватий газ. У промисловості ClO_2 одержують реакцією хлорату натрію з SO_2 у розчині сірчаної кислоти:



Молекула ClO_2 має кутову форму; вона парамагнітна, оскільки має непарну кількість електронів (аналогічно NO_2).



Але, на відміну від NO_2 , оксид хлору(IV) при охолодженні не підлягає димеризації. І тільки у розчині CCl_4 існують молекули Cl_2O_4 . Оксид хлору(IV) у лужних розчинах диспропорціонує:

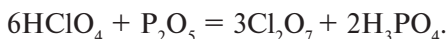


Як сильний окисник, ClO_2 використовують для відбілювання паперу. У зв'язку з тим, що ClO_2 є вибухонебезпечною речовиною, його не транспортують, а виробляють на місці споживання.

Оксид хлору(VI) ClO_3 — парамагнітна газоподібна речовина, яка, внаслідок наявності неспареного електрона, практично повністю димеризована у рідкий Cl_2O_6 . Оксид хлору(VI) бурхливо реагує з водою, при цьому відбувається диспропорціонування хлору(VI):



Оксид хлору(VII) Cl_2O_7 — найбільш стійкий з усіх оксидів хлору. Це безбарвна масляниста рідина, вибухонебезпечна при нагріванні. Одержують її дегідратацією хлорної кислоти оксидом фосфору(V):



Внаслідок значної стабільності Cl_2O_7 з водою реагує повільно з утворенням хлорної кислоти:

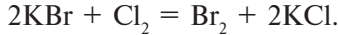


Бром. Йод

Природні сполуки та одержання

Бром та йод у вигляді калієвих і натрієвих солей містяться у морській воді, у водах бурових свердловин нафтових родовищ, рапі соляних озер (Сакське озеро у Криму).

Одержують бром окисненням бромідів хлором з наступною відгонкою бромовою водяною парою:



Йод одержують з бурових вод окисненням йодидів хлором.

Фізичні та хімічні властивості

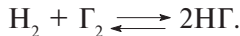
Бром — темно-червона рідина з різким подразнюючим запахом. Слово «бромос» грецькою мовою означає «сморідний». Температура кипіння бромової пари $+58,8\text{ }^\circ\text{C}$, плавлення — $+7,2\text{ }^\circ\text{C}$.

Йод — це чорно-сіра тверда речовина з металічним блиском. Він легко сублимується, утворюючи фіолетову пару, яка складається з молекул I_2 .

Молекули бромової пари та йоду неполярні, в зв'язку з цим легко розчиняються в неполярних розчинниках (бензолі, сірковуглеці, хлороформі), утворюючи червоні (Br_2) і фіолетові (I_2) розчини. Цим користуються при їх промисловому добуванні та в аналітичній хімії для екстракції їх з води у розчинники, які не змішуються з водою.

Бром та йод — достатньо сильні окисники, однак їх активність значно нижча за активність фтору і хлору. З багатьма металами і неметалами бром взаємодіє за звичайної температури, а йод — при нагріванні. Вони безпосередньо не реагують з киснем, азотом, вуглецем та благородними газами.

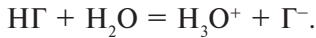
Особливо чітко зменшення хімічної активності у групі галогенів зверху вниз виявляється при взаємодії бромової пари та йоду з воднем:



Так, якщо взаємодія фтору з воднем відбувається з вибухом на холоді, хлору при кімнатній температурі при освітленні, то бром з воднем реагує при значному нагріванні, а реакція йоду з воднем навіть при нагріванні перебігає не до кінця — в системі встановлюється рівновага. У зв'язку з цим HBr і HI як правило одержують гідролізом броміду та йодиду фосфору(III):



Бромід та йодид водню за звичайних умов газоподібні. У водному розчині вони утворюють сильні кислоти — *бромоводневу* та *йодоводневу*.

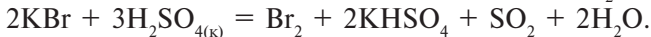


Сила галогеноводневих кислот зростає в ряду $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$. Вони характеризуються такими значеннями pK_a :

Кислота	<i>HF</i>	<i>HCl</i>	<i>HBr</i>	<i>HI</i>
<i>pKa</i>	3,1	-7,1	-9,1	-10,7

Збільшення кислотності в цьому ряду пояснюється зменшенням міцності хімічного зв'язку молекул галогеноводнів внаслідок збільшення між'ядерної відстані галогенів і водню. Цей фактор є домінуючим незважаючи на те, що полярність газоподібних молекул в ряду $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$ значно зменшується. Однак коли газоподібний галогеноводень потрапляє у воду, протони перетворюються на іони гідроксонію H_3O^+ . Це значно ізолює їх від аніонів. Взаємна поляризація водню та галогену зменшується. Таким чином, незважаючи на найбільш ковалентний характер зв'язку в газоподібному HI , його розчин у воді є найсильнішою мінеральною кислотою.

Відновна активність галогенід-іонів також збільшується від F^- до I^- . Якщо фторид- і хлорид-іони з $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ не реагують, то кристалічний бромід калію відновлює концентровану H_2SO_4 до SO_2 :



При дії H_2SO_4 на KI одразу утворюється продукт, забарвлений молекулярним йодом у темно-бурий колір, при цьому сірчана кислота відновлюється до H_2S :

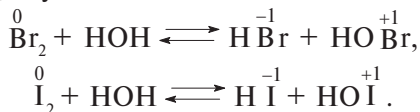


Можливо в даному випадку відновниками є не самі бромід- та йодид-іони, а галогеноводні, які утворюються на першій стадії реакції.

Бром і особливо йод обмежено розчинні у воді. При 20°C у 100 г води розчиняється 3,53 г бромів і 0,03 г йоду.

Розчинність йоду у воді можна збільшити додаванням KI . Йод утворює з йодидом калію добре розчинний комплекс KI_3 бурого кольору. Якщо комплекс записують у вигляді KI_3 , він має назву *трийодид(I-) калію*, у вигляді $\text{K}[\text{I}_2]$ — *дийодойодат(I) калію*. Це дві назви однієї й тієї ж речовини.

Розчинення бромів та йоду в воді супроводжується гідролітичним диспропорціонуванням:



Слід зазначити, що ці рівноваги частково зміщені ліворуч для бромів і майже повністю зміщені для йоду.

Бромнуватиста HOBr та *йоднуватиста* HOI кислоти, які при цьому утворюються, не виділені у вільному стані. Внаслідок росту радіусів атомів галогенів зменшується міцність їх зв'язку з киснем. При цьому валентні електрони кисню зміцнюють ковалентний зв'язок кисень — водень. Тому HOI більш слабка кислота ($K_D = 4 \cdot 10^{-13}$), ніж HOBr ($K_D = 2 \cdot 10^{-11}$).

Йоднуватиста кислота може дисоціювати не тільки як кислота, але і як основа, виявляючи амфотерність:

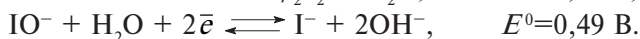
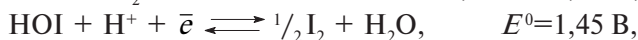
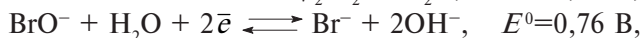
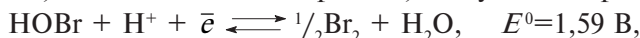


Існування катіону I^+ — один з проявів металічних властивостей йоду.

Бромнуватиста HOBr та йоднуватиста HOI кислоти нестійкі і при освітленні розкладаються:



Обидві кислоти — сильні окисники. Лужні розчини Br_2 і I_2 , які містять *гіпоброміти* та *гіпойодити*, також виявляють окиснювальні властивості, але вони слабше виражені, ніж у кислих розчинах:



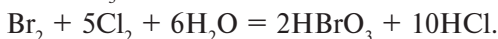
Гіпоброміти та гіпойодити у лужному середовищі мають тенденцію до диспропорціювання. Розчини гіпобромітів можна одержати і зберігати тільки при температурі близько 0°C . Швидкість диспропорціювання IO^- настільки велика, що при взаємодії I_2 з лугами можливе одразу утворення IO_3^- :



У ступені окиснення +3 кисневмісні кислоти бромру та йоду невідомі, так як при спробі їх одержання вони миттєво диспропорціонують з утворенням галогенід- та галогенат-іонів.

Бром та йод у ступені окиснення +5 утворюють відповідно *бромнувату* HBrO_3 та *йоднувату* HIO_3 кислоти. Це сильні кислоти. HBrO_3 існує лише у розчинах, а HIO_3 виділена у вільному стані.

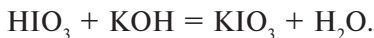
Одержують HBrO_3 шляхом окиснення бромної води хлором:



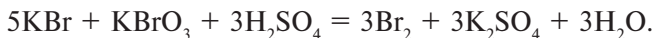
HIO_3 одержують окисненням твердого йоду азотною кислотою з масовою часткою 96 %:



Солі — *бромати* та *йодати* — утворюються внаслідок нейтралізації їх кислот лугами, наприклад:



Враховуючи окиснювальні властивості броматів та йодатів, їх використовують в аналітичній хімії. Так, при окисненні бромід-іонів бромат-іонами у кислому середовищі утворюється вільний бром:

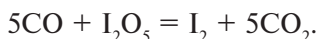


Аналогічна реакція відбувається за участю йодид- та йодат-іонів.

Йоднуватій кислоті відповідає оксид I_2O_5 . Це найстійкіший оксид галогенів. Його одержують нагріванням HIO_3 :

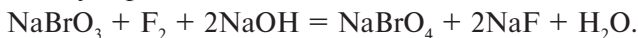


Оксид йоду(V) виявляє окиснювальні властивості. Його застосовують при проведенні аналізу CO . При взаємодії I_2O_5 з CO виділяється йод, який потім визначають кількісно тіосульфатом натрію:



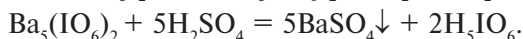
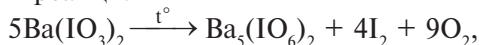
Оксиди брому та йоду в інших ступенях окиснення практичного значення не мають.

У вільному стані *бромна кислота* HBrO_4 не виділена. Вона відома лише у водному розчині, за силою наближається до хлорної кислоти. *Пербромати* утворюються при окисненні броматів фтором у лужному середовищі:



Пербромати мають дуже сильні окиснювальні властивості.

Йодна кислота H_5IO_6 — п'ятиосновна кислота. Для її одержання застосовують реакції:

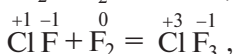
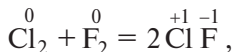


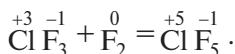
Це середня за силою кислота. Може утворювати солі в орто-формі — Ag_5IO_6 і в мета-формі — NaIO_4 . Йодна кислота та її солі *перйодати* використовують в органічній та аналітичній хімії як сильні окисники.

Міжгалогенні сполуки

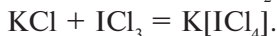
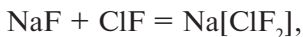
Відомий ряд сполук галогенів одного з одним. Найчастіше це парні комбінації галогенів у різних ступенях окиснення, наприклад $\overset{+1}{\text{I}}\overset{-1}{\text{Cl}}$, $\overset{+3}{\text{Br}}\overset{-1}{\text{F}_3}$, $\overset{+5}{\text{Cl}}\overset{-1}{\text{F}_5}$, $\overset{+5}{\text{I}}\overset{-1}{\text{F}_5}$.

Їх одержують прямим синтезом:



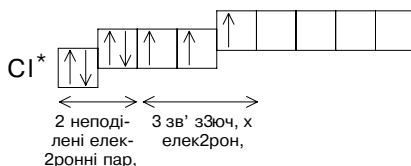


Інтергалогеніди є продуктами взаємодії міжгалогенних сполук з галогенідами лужних металів:

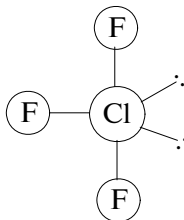


Будова молекул типу ClF легко описується за методом ВЗ. Між атомами хлору та фтору утворюється $\sigma_{\text{p-p}}$ одинарний зв'язок за обмінним механізмом. Такі молекули діамангітні.

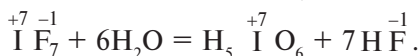
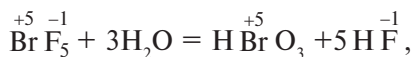
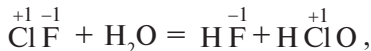
Більш складний механізм утворення зв'язку у такій молекулі як ClF₃. Щоб її описати, слід пам'ятати, що ступінь окиснення хлору в ній +3. Згідно з цим електронну конфігурацію атома хлору можна зобразити у вигляді:



Три зв'язуючі електрони атома хлору утворюють три σ -зв'язки з атомами фтору за обмінним механізмом, а дві неподілені електронні пари залишаються вільними. Внаслідок такої взаємодії утворюється молекула Т-подібної форми:



Міжгалогенні сполуки гідролізуються з утворенням сполук, які містять галогени у ступенях окиснення, як у міжгалогенних сполуках, наприклад:



Міжгалогенні сполуки — сильні окисники. *Хлорид йоду* ICl та *трихлорид йоду* ICl₃ використовують як реагенти у кількісному аналізі.

Реакції виявлення галогенід-іонів

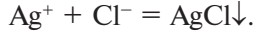
Утворення малорозчинного фториду кальцію:



У присутності фторид-іонів утворюється білий осад CaF_2 .

Утворення малорозчинного хлориду срібла.

У досліджений розчин, підкислений HNO_3 , додають нітрат срібла:



Утворюється білий сирнистий осад хлориду срібла, добре розчинний у водних розчинах аміаку, Na_2SO_3 та KCN .

Біологічна роль елементів VIIA групи та їх використання у медицині

Фтор. Масова частка фтору в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-5}\%$. Найбільша його кількість міститься в емалі зубів ($\approx 0,01\%$), але значний його вміст і в кісткових тканинах. Фтор у вигляді сполук потрапляє в організм людини як з продуктами харчування, так і з питною водою. Фтором багаті такі продукти харчування, як листя чаю, борошно, крупи, курячі яйця, фрукти та ягоди. Коливання вмісту фтору в питній воді викликає захворювання зубів. Добова потреба організму у фторі складає 1–2 мг. При недостатчі фтору у людей виникає карієс, а при надлишку — руйнування зубної емалі.

Хлор. Хлор дуже токсичний. Вдихання повітря, що містить навіть невеликі домішки хлору, приводить до запалення дихальних шляхів і може привести до набряку легень. Масова частка хлору в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-2}\%$. Добова потреба людини у хлориді натрію складає 5–10 г. Хлорид-іони підтримують нормальну життєдіяльність організму людини. Вони сприяють відкладенню глікогену в печінці, приймають участь в утворенні буферної системи крові, у регуляції осмотичного тиску та водно-солевого обміну. Хлорид-іони входять до складу соляної кислоти — єдиної неорганічної кислоти, яка міститься в організмі людини. HCl відіграє важливу роль в процесі травлення. У шлунковому соку здорової людини міститься близько 0,5 % соляної кислоти. При захворюваннях шлунку в ньому спостерігається коливання вмісту соляної кислоти. У медичній практиці використовують *кислоту соляну розведену* при захворюваннях шлунку, які супроводжуються зниженням кислотності.

Бром. Бром у чистому вигляді сильно подразнює слизові оболонки, викликає кашель, задуху. При випадковому попаданні на шкіру викликає опіки, які довго не загоюються.

В організмі людини вміст броміду складає $1 \cdot 10^{-4}\%$. Він міститься практично в усіх органах і тканинах. Вченими встановлено, що добова потреба у броміду складає 0,82 мг. Найбільша кількість броміду міститься в таких харчових продуктах, як картопля, хліб та інші. Цілюща дія броміду полягає в підсиленні процесів гальмування у центральній нервовій системі. У медицині використовують *броміди натрію та калію*. Їх рекомендують як заспокійливий засіб при підвищеній збудженості, безсонні, гіпертонічній хворобі.

Йод. Йод, як і інші галогени, відіграє важливу роль у життєдіяльності людського організму. Найбільша кількість йоду (15 мг) міститься у щитовидній і наднирковій залозах. Йод потрапляє в організм з їжею та питною водою. Багато йоду міститься у морських продуктах. У меншій кількості він є у молоці, курячих яйцях, костромському сирі. Головна біологічна роль йоду полягає в тому, що він приймає участь у синтезі гормонів щитовидної залози. При недостатчі йоду в організмі розвивається захворювання — ендемічний зоб. Це захворювання найчастіше зустрічається у гірських районах, де у воді міститься недостатня кількість йоду. Для профілактики ендемічного зобу рекомендується вживати в їжу йодовану сіль. Як йодовмісні лікарські препарати використовують *йодид калію та йодид натрію*. Їх застосовують при ендемічному зобі та деяких запальювальних захворюваннях. *Розчин йоду спиртовий* з масовою часткою 5 % і 10 % використовують як антисептичний засіб для обробки ран та операційного поля. Радіоактивний йод застосовують для діагностики та лікування раку щитовидної залози.

Розділ 10
ЕЛЕМЕНТИ VIIIА ГРУПИ

Загальна характеристика елементів VIIIА групи

До VIIIА групи періодичної системи належать: гелій He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe та радіоактивний радон Rn.

Усі періоди системи закінчуються елементами VIIIА групи. Елементи цієї групи є межею між активними неметалами – галогенами, та лужними металами. Раніше ця група мала назву нульової, а елементи називалися інертними. Така назва проіснувала до початку шістдесятих років ХХ століття, коли вперше було синтезовано їх хімічні сполуки. Тепер групова назва елементів VIIIА групи – благородні гази.

Елементи VIIIА групи мають повністю заповнений восьмиелектронний шар ns^2np^6 (у гелію $1s^2$). *s*-Елемент гелій відноситься до VIII групи завдяки своїй інертності. У гелію та неону відсутня вакантна *d*-оболонка, і тому навіть теоретично неможливе існування цих елементів у збудженому стані, що також зумовлює їх хімічну інертність.

Таблиця 34

Властивості елементів VIIIА групи

	<i>He</i>	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>	<i>Rn</i>
Відносна атомна маса	4,0026	20,117	39,94	83,80	131,30	[222]
Валентні електрони	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$
Атомний радіус, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,22
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, eВ	24,58	21,56	15,69	13,99	12,13	10,75
Розчинність у 1 л води при 0 °С, мл	10	14	52	99	203	510
Вміст у 1 м ³ повітря, см ³	5	18	930	1	0,08	практично відсутній

Благородні гази у своїх періодах мають найменші величини атомних радіусів та найбільші значення потенціалів іонізації. Із збільшенням атомного радіуса зверху вниз спостерігається суттєве зменшення енергії іонізації. Тому найважче відірвати електрон від атома He, найлегше від атома Rn.

Існування в природі та фізичні властивості благородних газів

Внаслідок своєї інертності елементи VIIIA групи зосереджені в атмосфері та земній корі у вигляді одноатомних газоподібних молекул. За допомогою методу МО було доведено, що вони не можуть існувати в природі у вигляді двоатомних молекул. Вміст благородних газів в атмосфері досить незначний. Найбільшу їх кількість для наукових і технічних цілей одержують фракційною перегонкою рідкого повітря. Гелій з повітря вилучити важко, оскільки внаслідок своєї легкості він знаходиться у верхніх шарах атмосфери, тому одержують його головним чином з води деяких мінеральних джерел. У космосі гелій разом з воднем — найбільш розповсюджені елементи. Не випадково гелій вперше був виявлений (1868 р.) методом спектрального аналізу на Сонці.

Благородні гази не мають кольору, запаху, смаку, мало розчинні у воді. Їх розчинність у воді зростає із збільшенням заряду ядра атома. У 100 об'ємах води при 0 °С та тиску 100 кПа розчиняється один об'єм гелію та 50 об'ємів радону.

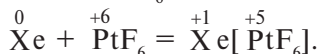
Хімічні властивості і сполуки благородних газів

Початком дослідження хімічних властивостей благородних газів можна вважати кінець XIX століття, коли було визначено, що при охолодженні до 0 °С аргон утворює кристалогідрат $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Потім аналогічні сполуки були одержані для криптону $\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та ксенону $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Утворення благородними газами кристалогідратів свідчить про їх здатність до хімічної взаємодії. Виявилось, що ці сполуки нестійкі, але зі зростанням розмірів атомів благородні гази більш щільно входять у порожнечу структури льоду.

Сполуки включення, так звані клатрати, в яких зв'язки здійснюються за рахунок не валентної взаємодії, а Ван-дер-Ваальсових сил, благородні гази утворюють з деякими органічними сполуками: з фенолом $\text{Rn} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, толуолом $\text{Rn} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, з p-хлорфенолом $\text{Rn} \cdot 3\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

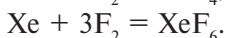
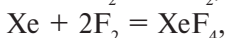
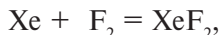
Існування подібних клатратів дало підставу говорити про Ar, Kr, Xe і Rn як про атоми елементів, що виявляють певну схильність до взаємодії.

Хімічні сполуки благородних газів одержав у 1962 році англійський хімік Н. Бартлетт. Він взаємодією гексафториду платини PtF_6 з ксеноном одержав $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$:



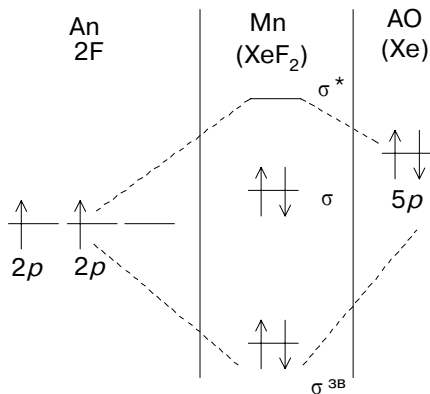
Ступінь окиснення ксенону Хе (+1) говорить про утворення хімічного зв'язку між ксеноном та внутрішньою сферою комплексу.

Найважчі благородні гази (криптон, ксенон, радон) досить легко реагують з фтором. Так, ксенон як найбільш активний з благородних газів, в залежності від співвідношення реагуючих речовин, терміну та умов перебігу реакції фторування утворює фториди у різному ступені окиснення:



З криптоном реакція відбувається у більш жорстких умовах. Хімічний зв'язок цих молекул — ковалентний. Для виявлення механізму його утворення доцільно уявити, що фтор, як більш електронегативний елемент, здатний зруйнувати електронну оболонку ксенону з утворенням іонного зв'язку. Для цього ксенон попередньо мусив би перейти у збуджений стан. Як показали результати досліджень, енергія збудження така висока, що зовсім не компенсується при формуванні двоелектронних двоцентрових зв'язків.

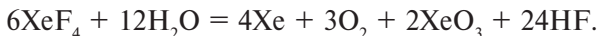
Пояснити механізм утворення цих зв'язків можна лише за методом МО. Так, у молекулі XeF_2 за рахунок однієї $5p$ -орбіталі атома Хе і двох $2p$ -орбіталей атомів фтору утворюються три молекулярні орбіталі: зв'язуюча, незв'язуюча та розпушуюча:



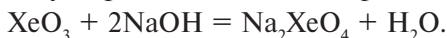
Це приводить до того, що чотири електрони, які належать АО ксенону і двом АО фтору, займають зв'язуючу та незв'язуючу молекулярні орбіталі, залишивши розпушуючу орбіталь вільною. Такий розподіл електронів знижує енергію системи та робить XeF_2 стійкою сполукою.

У хімічному відношенні фториди ксенону є енергійними фторуєчими агентами. Їх зручніше використовувати як фторуєчі агенти, ніж газоподібний, дуже агресивний фтор. По-перше, їх легше дозувати, по-друге, продукти фторування є більш чистими. Слід зазначити, що XeF_4 більш сильний окисник, ніж XeF_2 .

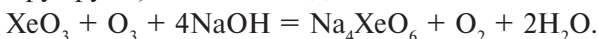
При гідролізі XeF_4 утворюється малостійкий оксид ксенону(VI), і реакція супроводжується диспропорціонуванням Xe(IV) :



Оксид ксенону(VI) має кислотні властивості, йому відповідає кислота H_2XeO_4 , яка існує лише нижче -20°C , але її солі більш стійкі, вони утворюються внаслідок реакції:



Окисненням XeO_3 озоном одержують похідні Xe^{+8} , які відповідають номеру групи, в якій знаходиться ксенон:



Радон дуже радіоактивний, тому його хімічні властивості досліджені недостатньо.

Використання благородних газів

Гелій використовують для наукових досліджень, оскільки його ядра (α -частини) служать як «снаряди» при проведенні ядерних реакцій. Значна легкість та негорючість гелію обумовлює його застосування для наповнення аеростатів (замість водню).

Аргон – газ, який використовують для здійснення процесів, що потребують інертного середовища (електрозварка, плавка металів тощо).

Радонові ванни застосовують у медицині для лікування серцево-судинних та нервових захворювань.

ХІМІЯ *d*-ЕЛЕМЕНТІВ. ЕЛЕМЕНТИ VІВ ГРУПИ***Загальна характеристика d-елементів***

d-Елементами періодичної системи Д. І. Менделєєва називають елементи, в атомах яких валентними електронами є електрони зовнішнього *ns*- та передостаннього $(n-1)d$ -підрівня. Вони складають ІВ — VIIIВ групи. *d*-Елементи називають також перехідними, оскільки вони розташовані в періодичній системі у великих періодах між *s*- та *p*-елементами.

На фізичні та хімічні властивості *d*-елементів суттєво впливають особливості їх електронної будови. З одного боку, $(n-1)d$ -підрівень в міру заповнення електронами сприяє екрануванню зовнішніх *ns*-електронів, що мусить послабити їх зв'язок з ядром, з іншого — зростання електронів на передостанньому рівні приводить до зменшення атомних радіусів. Це явище, яке має назву *d*-стиску, переважає, тому, хоча *d*-елементи і мають металічні властивості, вони менш виражені, ніж у *s*- та *p*-металів.

Зверху вниз у групах спостерігають зростання атомних радіусів при переході від $3d$ - до $4d$ -елементів і зменшення від $4d$ - до $5d$ -елементів. Зменшення атомних радіусів $5d$ -елементів обумовлено лантаноїдним стиском і приводить до збільшення енергії іонізації Au та Hg у порівнянні з Ag та Cd і відповідно до зменшення їх металічних властивостей.

d-Елементи розглядають у відповідності з заповненням електронами *d*-підрівня їх атомів. Оскільки елементи IIIВ — VB груп майже не використовують у фармацевтичній галузі, ми починаємо вивчати *d*-елементи з VІВ групи.

Загальна характеристика елементів VІВ групи

До *d*-елементів VІВ групи періодичної системи відносяться хром Cr, молібден Mo та вольфрам W. В їх атомах будуються $(n-1)d$ -підрівні. У зв'язку з тим, що електронна конфігурація d^5 , яка відповідає наполовину заповненому *d*-підрівню, є стійкою, *d*-елементи відповідних періодів прагнуть досягти цього стабільного d^5 -стану. У хрому і молібдену спостерігають проскок одного

електрона з ns - на $(n-1)d$ -підрівень. У вольфрама під зовнішнім ns - та передзовнішнім $(n-1)d$ -підрівнями, на яких містяться валентні електрони, знаходиться завершений $4f^{14}$ -підрівень. Цей підрівень стабілізує стан атомів без проскоку електрона.

Таблиця 35

Характеристика елементів та простих речовин VIB групи

	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>
Вміст у земній корі, мас. частка, о	$8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Відносна атомна маса	52,01	95,95	183,92
Валентні електрони	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	[Kr]4d ⁵ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Металічний радіус атома, нм	0,127	0,139	0,140
Радіус умовного іона E^{6+} , нм	0,035	0,065	0,065
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, eV	6,77	7,1	7,98
Густина, г/см ³	7,2	10,2	19,3
Температура плавлення, °C	1890	2620	3395
Стандартний електродний потенціал $E^0 \rightarrow E^{6+} + 6e^-$, В	-0,91	-0,20	-0,05

На відміну від p -елементів у d -елементів не спостерігається закономірної зміни енергії іонізації. Так, у ряді Cr—Mo—W збільшується перший потенціал іонізації, що зумовлює послаблення металічних властивостей від хрому до вольфраму. Атомні та іонні радіуси молібдену і вольфраму близькі внаслідок лантаноїдного стиску. Тому вони схожі за фізичними та хімічними властивостями, але істотно відрізняються від хрому.

Згідно з номером групи, в багатьох своїх сполуках хром, молібден та вольфрам знаходяться у ступені окиснення +6, який особливо типовий для молібдену та вольфраму. Крім ступеня окиснення +6, хром має стійкі сполуки у ступені окиснення +2 та +3.

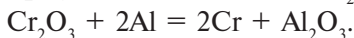
Як і інші d -елементи, хром, молібден та вольфрам утворюють комплексні сполуки з координаційним числом 6 (рідше 4). У нижчому ступені окиснення для них більш характерні катіонні комплекси $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, на проміжному — катіонні та аніонні $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, а у вищому ступені окиснення — тільки аніонні CrO_4^{2-} , $[\text{MoF}_8]^{2-}$.

Поширення в природі та одержання металів VIB групи

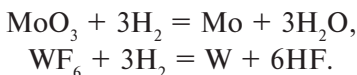
У природі хром та його аналоги зустрічаються виключно у зв'язаному стані. Слід зазначити, що хрому у літосфері міститься більше, ніж міді та цинку — $8 \cdot 10^{-3}\%$, молібдену — $6 \cdot 10^{-5}\%$,

вольфраму — $1 \cdot 10^{-5}\%$. Із мінералів найбільше значення мають: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ чи $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ — *хромистий залізняк (хроміт)*, PbCrO_4 — *крокоїт*, MoS_2 — *молібденіт*, CaWO_4 — *шеєліт*, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ — *вольфраміт*.

Чистий хром одержують відновленням Cr_2O_3 алюмінієм:



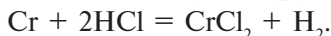
Молібден та вольфрам відновлюють воднем з їх оксидів або фторидів:



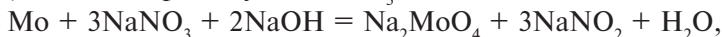
Фізичні і хімічні властивості простих речовин

Хром, молібден та вольфрам — білі блискучі метали. Вони дуже тверді та тугоплавкі. Вольфрам — найбільш тугоплавкий з металів, його температура плавлення $+3395^\circ\text{C}$.

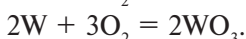
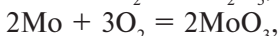
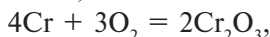
Хоча Cr, Mo та W знаходяться у ряді напруг перед воднем і їх стандартні електродні потенціали мають від'ємне значення, вони у хімічному відношенні досить інертні, за звичайних умов стійкі по відношенню до води та кисню повітря, мало піддаються корозії завдяки утворенню на поверхні тонкої, але дуже щільної оксидної плівки. Хімічна природа оксидної плівки значно впливає на взаємодію цих металів з кислотами. Хром реагує з розведеними HCl та H_2SO_4 , оскільки оксидна плівка Cr_2O_3 має амфотерні властивості і під впливом кислот поступово руйнується:



Молібден та вольфрам у кислотах неокисниках не розчиняються. Це пояснюється тим, що пасивуючі плівки на їх поверхні складаються з кислотних оксидів (MoO_3 і WO_3). Тому кращими розчинниками для Mo та W є розплави лугів у присутності окисників, а також гаряча суміш HNO_3 та HF :



У концентрованих HNO_3 та H_2SO_4 хром пасивується. При нагріванні порошкоподібні Cr, Mo та W легко згоряють у кисні:

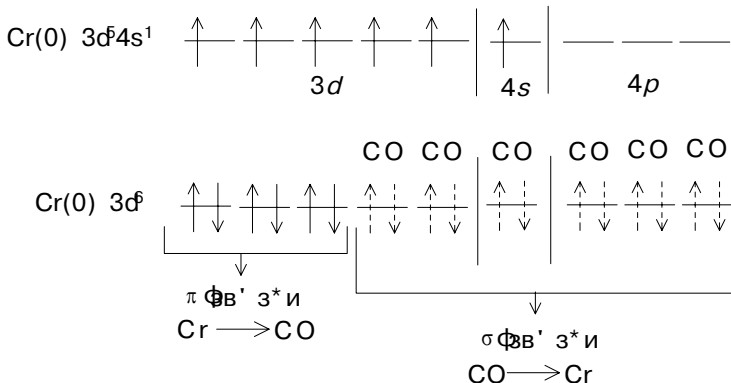


Слід зазначити, що при цьому хром окиснюється до Cr_2O_3 , а Mo та W утворюють оксиди у вищому ступені окиснення +6.

Елементи VІВ групи при підвищеній температурі реагують з галогенами та халькогенами. Так, із фтором хром утворює фтори-

ди у різних ступенях окиснення від +2 до +6. Оскільки для Мо та W характерні вищі ступені окиснення, з галогенами вони утворюють вищі фториди та хлориди: MoF_5 , WF_6 , MoCl_5 , WCl_6 .

У нульовому ступені окиснення хром утворює гексакарбоніл хрому $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$. У цій сполуці хром має d^6 -електронну конфігурацію. Як ліганд сильного поля, CO спарює електрони атома хрому:



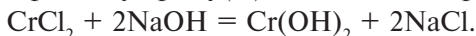
Термічним розкладанням $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ можна одержати дуже чистий хром. Аналогічні безбарвні гексакарбоніли, які легко сублимуються, утворюють також Mo^0 і W^0 .

Характеристичні сполуки хрому, молібдену і вольфраму

У сполуках з киснем хром виявляє ступені окиснення +2, +3, +4, +6 і утворює відповідні оксиди CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 та CrO_3 .

Діоксид хрому CrO_2 нерозчинний у воді, важко розчиняється в кислотах та лугах. Гідроксид, який йому відповідає, невідомий.

Взаємодією CrCl_2 з лугами у безкисневому середовищі утворюється осад гідроксиду хрому(II) жовтого кольору:



$\text{Cr}(\text{OH})_2$ виявляє основні властивості, тому легко розчиняється у кислотах з утворенням катіона гексааквахрому(II):



жовтий

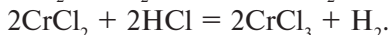
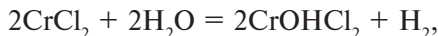
синій

Дегідратацією $\text{Cr}(\text{OH})_2$ одержують CrO чорного кольору, який має пірофорні властивості. CrO — основний оксид, нестійкий, навіть при незначному нагріванні диспропорціонує:



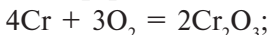
Сполуки хрому(II) сильні відновники. Гідроксид хрому(II) легко окиснюється киснем повітря, а CrCl_2 , подібно до активних

металів, здатний відновлювати водень навіть із води і кислот не-окисників:



Оксид хрому(III) Cr_2O_3 — амфотерний оксид є порошком темно-зеленого кольору, нерозчинним у воді, розведених розчинах кислот та лугів. Його можна одержати декількома способами:

спалюванням хрому в атмосфері кисню



термічним розкладанням CrO_3



прожарюванням $\text{Cr}(\text{OH})_3$



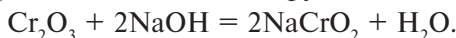
термічним розкладанням дихромату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,



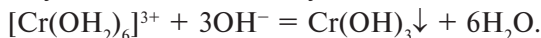
Як амфотерний оксид, Cr_2O_3 у дрібнодисперсному стані розчиняється у сильних кислотах і концентрованих розчинах лугів:



При сплавленні з оксидами лужних металів та лугами Cr_2O_3 утворює метакроміти зеленого кольору:

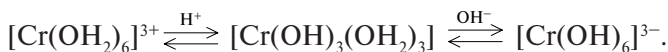


У зв'язку з тим, що Cr_2O_3 не розчиняється у воді, гідроксид хрому(III), який йому відповідає, можна одержати лише непрямим шляхом. Наприклад, дією розчинів лугів чи аміаку на розчин солі $\text{Cr}(\text{III})$, в якому вони знаходяться у вигляді гексааквакомплексу:

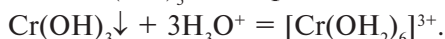


Сіро-синій гідроксид хрому(III), який осаджується з розчину, має змінний склад $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При $\text{pH} \geq 12$ амфотерний $\text{Cr}(\text{OH})_3$ розчиняється з утворенням $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, а потім $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Рівноваги між різними формами гідроксо- та аквакомплексів для $\text{Cr}(\text{III})$ можна навести схемою:



Свіжоосаджений $\text{Cr}(\text{OH})_3$ легко розчиняється у кислотах:



При розчиненні $\text{Cr}(\text{OH})_3$ у соляній кислоті утворюється комплексний катіон $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, що містить шість молекул води, які є лігандами, і обумовлює синьо-фіолетове забарвлення розчину. В залежності від температури, концентрації та pH середовища склад катіонних аквакомплексів хрому(III) змінюється, що супровод-

жується зміною їх забарвлення від фіолетового до зеленого. Ці зміни пояснюються гідратною ізомерією:

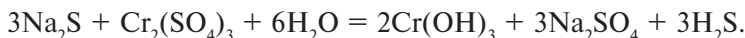


синьо-фіолетовий світло-зелений темно-зелений

Безводні солі значно відрізняються за властивостями від кристалогідратів. Так, CrCl_3 та $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ розчиняються у воді досить повільно, тоді як їх кристалогідрати $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ легкорозчинні у воді, при цьому вони гідролізуються. Як усі солі, утворені багатокислотними слабкими основами, вони за звичайних умов гідролізуються лише за першим ступенем:

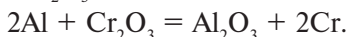


При спробі одержати сульфід хрому(III) Cr_2S_3 та карбонат хрому(III) $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ дією на розчини їх солей сульфідом натрію або карбонатом натрію внаслідок сумісного гідролізу виділяється гідроксид хрому(III):

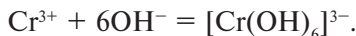


Сполуки хрому(III) завдяки близькості радіусів іонів схожі з аналогічними сполуками алюмінію. Це виявляється в амфотерності їх оксидів та гідроксидів, неможливості одержати у водному розчині сульфідів та карбонати, а також утворенням галунів однакової будови: $\text{MCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M — Na^+ , K^+ , NH_4^+).

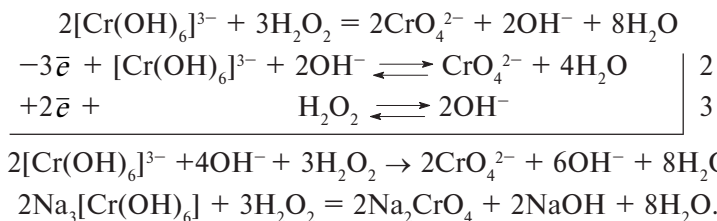
Знаходячись у проміжному ступені окиснення, сполуки хрому(III) мають окиснювально-відновну двоїстість. Так, з сильними відновниками Cr_2O_3 виявляє окиснювальні властивості:



Солі хрому(III) у лужному середовищі легко окиснюються, що дає змогу застосовувати цю здатність у аналітичній практиці для їх якісного виявлення. Дією надлишку лугу на солі хрому(III) утворюється його гексагідросокомплекс зеленого кольору:



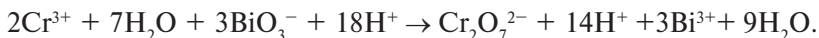
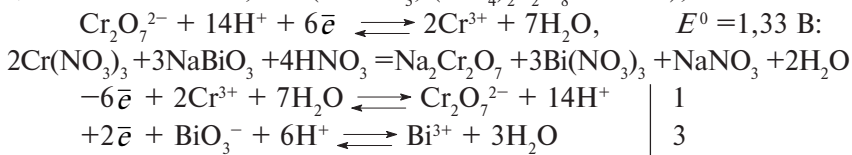
Цей комплекс легко окиснюється пероксидом водню до хромат-іона жовтого кольору:



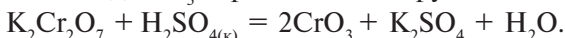
зелений

жовтий

Сполуки хрому(III) у кислому середовищі можна окиснити тільки сильними окисниками, стандартний електродний потенціал яких більше 1,33В (NaBiO₃, (NH₄)₂S₂O₈ та інші), оскільки



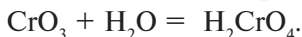
Найбільш типовим ступенем окиснення молібдену і вольфраму та одним з найважливіших для хрому є +6. Якщо вищі оксиди молібдену MoO₃ та вольфраму WO₃ можна одержати окисненням металів киснем при нагріванні, то CrO₃ безпосередньо з елементів одержати неможливо. Він утворюється під час приготування *хромової суміші*. 5–6 г K₂Cr₂O₇ розчиняють у 200 мл H₂SO_{4(к)}, при цьому утворюється осад CrO₃ червоного кольору:



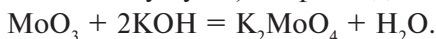
Хромову суміш використовують для миття хімічного посуду.

CrO₃, MoO₃ і WO₃ — це типові кислотні оксиди, яким відповідають кислоти: H₂CrO₄ — *хромово*, H₂MoO₄ — *молібденова*, H₂WO₄ — *вольфрамова*.

CrO₃ легко розчиняється у воді, утворюючи хромову кислоту:

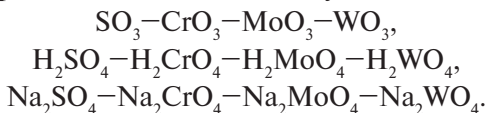


Розчинність MoO₃ та WO₃ у воді становить відповідно 0,4 та 0,02 г/л. Зменшення розчинності оксидів свідчить про послаблення їх кислотних властивостей. Кислотна природа MoO₃ і WO₃ виявляється при розчиненні їх у лугах, наприклад:

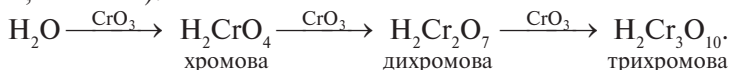


Хромат водню H₂CrO₄ у вільному стані не виділено, а його водний розчин — це сильна хромово кислота ($K_{\text{дл}} = 1,6 \cdot 10^{-1}$). Молібденова H₂MoO₄ та вольфрамова H₂WO₄ кислоти належать до кислот середньої сили, їх перші константи дисоціації відповідно дорівнюють $2,9 \cdot 10^{-3}$ і $6,3 \cdot 10^{-3}$. Цим кислотам відповідають численні солі: хромати, молібдати та вольфрамати. Сполуки хрому мають різноманітне забарвлення. Недарма свою назву хром одержав від грецького слова «хрома» — забарвлення.

У вищому ступені окиснення спостерігається аналогія між елементами головної та побічної підгруп VI групи. Це виявляється у схожості форм і властивостей їх сполук:



Характерною особливістю елементів VIB групи у вищому ступені окиснення є їх здатність утворювати полімерні сполуки. Так, хром утворює ізополікислоти загальної формули $n\text{CrO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n > m$, $n = 1-4$).

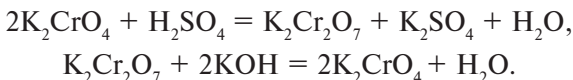


Для молібдену(VI) та вольфраму(VI) також властиво утворення ізополікислот — димолібденової $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, дивольфрамкової $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Відомі сполуки $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ та $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$, які містять полімерні іони. У цих іонах атоми металів сполучені між собою кисневими містками.

Із солей хрому(VI) найбільше значення має *дихромат калію* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. На відміну від жовтого хромату він забарвлений у червоно-оранжевий колір і краще розчиняється у воді. Розчини дихроматів мають кислу реакцію середовища, що пояснюється їх гідролізом:



Наведена рівновага у кислому середовищі зміщена ліворуч, у лужному — праворуч. Таким чином можна здійснити взаємні перетворення хроматів підкисленням у дихромати і навпаки, дихроматів підлуженням у хромати:



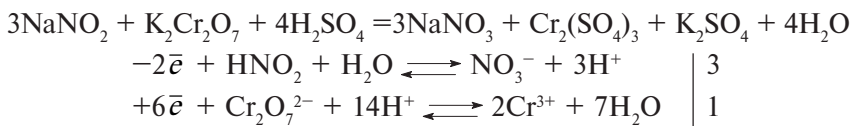
Усі хромати мають окиснювальні властивості. Слід зазначити, що найбільш сильну окиснювальну дію вони виявляють у кислому середовищі. При цьому $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ відновлюється до Cr^{3+} :



У нейтральному середовищі продуктом відновлення $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ є $\text{Cr}(\text{OH})_3$:

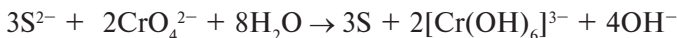
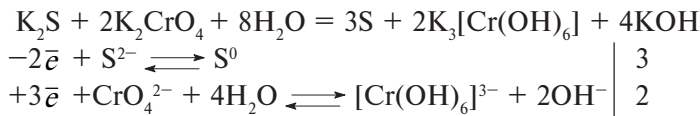


Хромати у нейтральному та лужному середовищі мають слабкі окиснювальні властивості. Навіть при нагріванні хромат калію не взаємодіє з нітритом натрію. При підкисленні суміші хромат перетворюється у дихромат та окиснює нітрит до нітрату, тому що електрорушійна сила цієї реакції стає додатною:



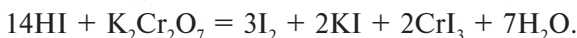
$$EPC = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} - E^0_{\text{HNO}_2/\text{NO}_3^-} = 1,33 - 0,94 = 0,39 \text{ В.}$$

У нейтральному середовищі хромат-іон може окиснити лише сильні відновники:



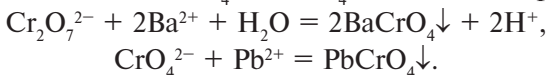
$$E_{\text{PC}} = E^0_{\text{CrO}_4^{2-}/[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}} - E^0_{\text{S}/\text{S}^{2-}} = -0,13 - (-0,48) = 0,35 \text{ В.}$$

Дихромат калію, як сильний окисник, здатний окиснювати галогенід-іони до вільних галогенів. Можливість перебігу цієї реакції залежить від активності відновника. Так, менш активні хлорид- та бромід-іони окиснюються при нагріванні, а з HI реакція відбувається на холоді:

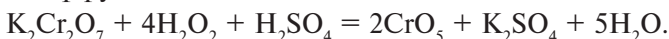


Виявлення хромат-іонів

Утворення осадів BaCrO_4 і PbCrO_4 жовтого кольору:



Для утворення пероксиду хрому CrO_5 до розчину дихромата калію додають 2–3 краплі розчину H_2O_2 , ефір та 2–3 краплі розчину H_2SO_4 . У присутності хромат- чи дихромат-іонів утворюється *оксид-дипероксид хрому* $\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{L}$ блакитного кольору, де L — молекули ефіру:



Використання металів VIB групи як конструкційних матеріалів

Хром та його аналоги широко використовують як легуючі добавки до спеціальних нержавіючих сталей, які містять більш 10 % хрому. При меншому вмісті хрому сталь набуває значної міцності та твердості. Додатки хрому, молібдену та вольфраму до сталей надають їм хімічної стійкості у агресивних середовищах, навіть при підвищеній температурі.

Сплав нікелю з хромом *ніхром* (80 % Ni, 20 % Cr) має високу температуру плавлення, його використовують в нагрівальних елементах печей, які дають можливість досягти температури +1100 °С. Для створення захисних та декоративних гальванічних покриттів широко використовують хромування.

Тугоплавкість та незначна летючість вольфраму дає змогу використовувати його для виготовлення ниток ламп розжарювання.

Біологічне значення елементів VIB групи

Хром відіграє важливу біологічну роль в організмі людини. Він позитивно впливає на процеси кровотворення, а також на ферментативні системи. У складі ферменту трипсину хром приймає участь у процесі травлення. Вченими встановлено, що вилучення хрому з харчового раціону тварин приводить до підвищення у крові та сечі глюкози. Додавання хрому до їжі хворим на діабет нормалізує вуглеводний обмін. Хром в організм людини потрапляє з такими продуктами харчування як соя, кукурудзяна та вівсяна крупа. Добова потреба організму в хромі складає 5–10 мг на добу. У більших дозах сполуки хрому досить отруйні.

Масова частка молібдену в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-5}\%$. Добова потреба організму в молібдені втричі менша, ніж у хромі. Молібден міститься у деяких ферментних системах організму людини. Він цілюще впливає на синтез гемоглобіну.

Надмірний вміст молібдену сприяє накопиченню в організмі сечової кислоти, яка спричиняє розвиток подагри — хвороби, що призводить до змін у суглобах, кістках та хрящах.

Вольфрам також міститься в організмах людини та тварин, але його біологічна роль не вивчена.

Розділ 12
ЕЛЕМЕНТИ VIII ГРУПИ

Загальна характеристика елементів VIII групи

До елементів VIII групи періодичної системи належать марганець Mn, технецій Tc та реній Re. Усі ці елементи є електронними аналогами з електронною конфігурацією $(n-1)d^5ns^2$.

Таблиця 36

Характеристика елементів VIII групи

	<i>Mn</i>	<i>Tc</i>	<i>Re</i>
Валентні електрони	$3d^54s^2$	$4d^55s^2$	$5d^56s^2$
Атомна маса	54,9380	[99]	186,2
Металічний радіус, нм	0,130	0,136	0,137
Радіус умовного іона E^{7+} , нм	0,046	0,056	0,056
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, еВ	7,44	7,28	7,88
Відносна електронегативність	1,5	1,9	1,9
Густина, г/см ³	7,44	11,49	21,04
Температура плавлення, °С	1244	2200	3180

Як видно з таблиці, атомні та іонні радіуси, відносна електро-негативність технецію і ренію близькі, тому їх властивості більш схожі між собою, ніж з марганцем. Слід зазначити, що перший потенціал іонізації у ряді Mn–Tc–Re змінюється не монотонно. Від Mn до Tc він зменшується і помітно зростає до Re, хоча атомні радіуси останніх дуже близькі. Це пояснюється тим, що 6s-електрони ренію підпадають під екран 4 f-оболонки.

Для марганцю характерні ступені окиснення +2, +4, +7, хоча легко утворюються і похідні, в яких він виявляє ступінь окиснення 0, +3, +5 та +6. Для технецію і ренію найбільш стійкі сполуки у вищому ступені окиснення +7. Зміна ступеня окиснення супроводжується зміною характеру хімічних зв'язків (від ковалентних полярних у сполуках у вищому ступені окиснення до іонного зв'язку в сполуках у нижчому ступені окиснення) і характеру самої хімічної сполуки. Так, наприклад, марганець утворює основні оксиди MnO та Mn₂O₃ з іонним зв'язком, амфотерний MnO₂ — із змішаним,

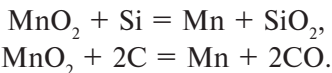
оксиди з кислотним характером — MnO_3 , Mn_2O_7 — з ковалентним полярним.

Комплексні сполуки марганцю та його аналогів мають координаційні числа 6 і 4. Із зростанням ступеня окиснення збільшується тенденція до утворення аніонних комплексів і зменшується вірогідність утворення катіонних комплексів.

Поширення в природі і одержання металів VIII групи

Марганець — один з найпоширеніших елементів на Землі. Його вміст у земній корі складає $9 \cdot 10^{-2} \%$. Важливіша природна сполука марганцю — *піролюзит* $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Технецій в природі не зустрічається, його одержують штучно за допомогою ядерних перетворень з урану. Реній самостійних родовищ не утворює. Він міститься як домішка у рудах різних металів.

Марганець одержують відновленням із оксидів вуглецем чи кремнієм:



У зв'язку з тим, що Mn головним чином використовують як додаток до різних сортів сталі, звичайно одержують не чистий Mn, а *феромарганець*.

Реній виділяють із відходів переробки руд молібдену. Для цього одержаний перренат калію нагрівають у струмені водню:

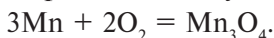


Фізичні і хімічні властивості простих речовин

Марганець, технецій та реній — сріблясто-білі, тверді, стійкі на повітрі, тугоплавкі метали.

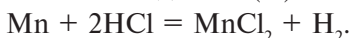
За хімічними властивостями марганець помітно відрізняється від технецію та ренію. У електрохімічному ряді напруг марганець розташований набагато лівіше водню (між магнієм та цинком), технецій і реній — правіше водню, тому це малоактивні метали.

При нагріванні на повітрі марганець стійкий завдяки утворенню на його поверхні захисної плівки Mn_2O_3 . При значному нагріванні він згоряє з утворенням оксиду складу Mn_3O_4 :

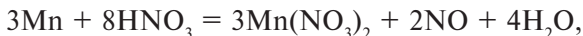


Технецій та реній згоряють з утворенням вищих оксидів складу E_2O_7 .

З кислотами неокисниками марганець взаємодіє повільно. При цьому утворюються тільки похідні Mn(II):



Марганець реагує з кислотами-окисниками (HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$), оскільки він не здатний пасивуватися:



Реній більш пасивний — соляна, розведена сірчана і плавикова кислоти на нього не діють. Азотна кислота окиснює його у ренієву кислоту:

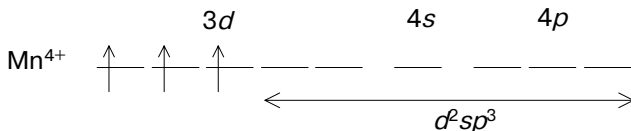


При нагріванні Mn, Tc та Re енергійно взаємодіють з галогенами. Так, марганець із фтором та хлором утворює сполуки, які відповідають нижчим та проміжним ступеням окиснення +2, +3, +4, тоді як з бромом та йодом він утворює лише дигалогеніди.

Хлорид марганцю (II) MnCl_2 — тугоплавка сполука з іонним типом зв'язку. Він існує як у вигляді безводної солі, так і у вигляді кристалогідрату $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ рожевого кольору. *Тетрахлорид марганцю* MnCl_4 дуже нестійкий. Він легко розкладається:



Його стабілізація відбувається шляхом комплексоутворення у вигляді комплексу $[\text{MnCl}_6]^{2-}$. Кординаційне число Mn(IV) дорівнює 6, що відповідає кількості вільних орбіталей:

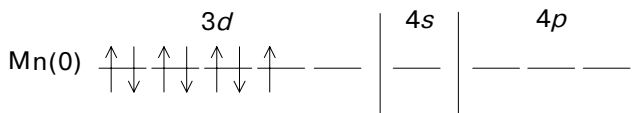


Атомні орбіталі марганцю в цьому комплексі знаходяться у стані d^2sp^3 -гібридизації. Технецій та реній утворюють галогеніди тільки у вищому ступені окиснення, наприклад ReF_7 .

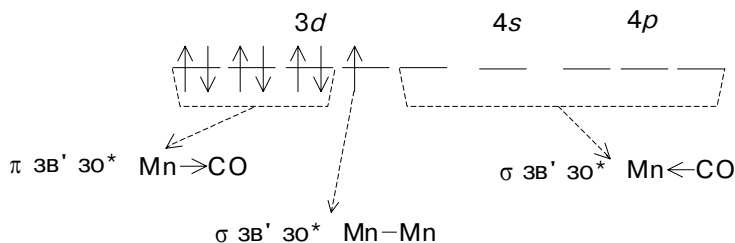
Внаслідок стійкості наполовину заповненого d -підрівня, а отже зниження хімічної активності, елементи VIВ групи з неметалами реагують тільки при нагріванні.

З азотом марганець утворює стехіометричні та нестехіометричні нітриди: Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N_2 ; з вуглецем — карбіди: Mn_3C , Mn_5C_2 ; з сіркою — сульфіди: MnS , MnS_2 ; з кремнієм — силіциди: Mn_3Si , Mn_3Si_3 . Усі ці сполуки використовують у металургійній промисловості.

Марганець, як і основна маса d -елементів, утворює сполуки у нульовому ступені окиснення. Цей ступінь окиснення виявляється у декакарбонілдимарганцю $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. Ця комплексна сполука містить марганець з електронною конфігурацією d^7 :

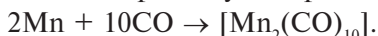


За рахунок вільних $3d$ -, $4s$ - та $4p$ -орбіталей атом марганцю здатний приєднувати п'ять молекул CO за донорно-акцепторним механізмом. При цьому донором виступає неподілена електронна пара молекули CO , а акцептором — вільні орбіталі $Mn(0)$. Внаслідок такої взаємодії утворюється радикал $Mn(CO)_5$ з одним неспареним електроном. У зв'язку з ненасиченістю цієї молекули утворюється димер $[Mn_2(CO)_{10}]$, в якому за рахунок неспарених електронів утворюється σ -зв'язок $Mn-Mn$:



Діамагнетизм $[Mn_2(CO)_{10}]$ підтверджує утворення зв'язку $Mn-Mn$ за обмінним механізмом.

Тільки карбоніли нікелю та заліза одержують безпосередньою взаємодією металу з оксидом вуглецю(II). Карбоніл марганцю утворюється внаслідок відновлення ацетату марганцю(II) в присутності CO . Як відновник використовують триетилалюміній:

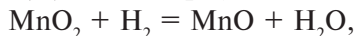


$[Mn_2(CO)_{10}]$ — це тверда золотисто-жовта речовина з $t_{пл} = +154^\circ C$. Технецій та реній утворюють карбоніли аналогічної будови.

Оксиди і гідроксиди марганцю

Марганець утворює такі оксиди: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7 .

Оксид марганцю(II) MnO одержують відновленням MnO_2 :



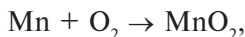
або термічним розкладанням $MnCO_3$ в інертній атмосфері:



При тривалому нагріванні на повітрі MnO_2 утворюється оксид марганцю(III):



Діоксид марганцю MnO_2 одержують безпосереднім окисненням марганцю киснем повітря:



або термічним розкладанням нітрату марганцю(II):



Вищий оксид марганцю Mn_2O_7 можна одержати тільки непрямим шляхом, взаємодією перманганату калію з концентрованою сірчаною кислотою:



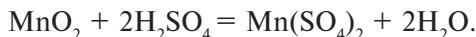
Оксид марганцю(VII) Mn_2O_7 є зеленувато-бура масляниста рідина. Цей оксид — дуже сильний окисник, він вибухає навіть при слабкому ударі:



Ефір, етанол та інші органічні рідини при контакті з Mn_2O_7 спалахують.

У залежності від ступеня окиснення марганцю змінюється і характер оксидів. Нижчі оксиди MnO , Mn_2O_3 характеризуються основними властивостями, оксид у проміжному ступені окиснення MnO_2 — амфотерними, вищий оксид Mn_2O_7 — кислотними.

Найбільше значення серед усіх оксидів має діоксид марганцю MnO_2 — тверда речовина, яка має забарвлення від темно-сірого до чорного і зустрічається в природі у вигляді мінералу піролюзиту. Його амфотерність виявляється слабо. На холоді діоксид марганцю не реагує з більшістю кислот, але з концентрованою сірчаною кислотою утворює дуже нестійку сіль $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ чорного кольору:



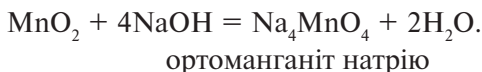
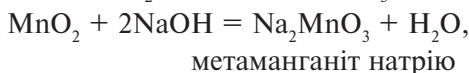
При нагріванні MnO_2 з концентрованою сірчаною кислотою можуть перебігати декілька процесів, які супроводжуються виділенням кисню і характеризуються такими рівняннями реакцій:



При нагріванні MnO_2 з концентрованою HCl відбувається виділення хлору, внаслідок окиснення хлорид-іонів:



Кислотний характер MnO_2 виявляється тільки при його прожарюванні з оксидами металів чи лугами:



Оксид марганцю(IV) має високу каталітичну активність. Так, він прискорює розкладання H_2O_2 та KClO_3 .

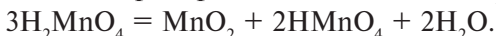
Усі оксиди марганцю, крім Mn_2O_7 , з водою не взаємодіють, тому відповідні їм гідроксиди одержують побічним шляхом.

Оксид марганцю(VII) енергійно взаємодіє з водою, утворюючи HMnO_4 :

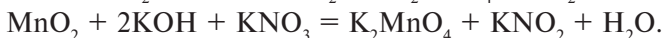
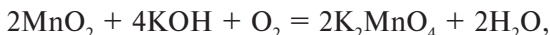


У чистому вигляді HMnO_4 не виділений, а його водний розчин — це *марганцева кислота*. Технецій та реній у аналогічних умовах утворюють *технецієву* HTcO_4 та *ренієву* HReO_4 кислоти. Солі цих кислот називають відповідно *перманганатами*, *пертехнатами* та *перренатами*.

При спробі одержати марганцевату кислоту H_2MnO_4 дією концентрованої H_2SO_4 на відповідну сіль утворюється суміш MnO_2 та HMnO_4 , внаслідок диспропорціювання нестійкої H_2MnO_4 :



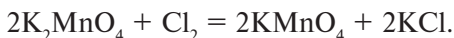
Манганат-іон MnO_4^{2-} стабільний тільки у лужному середовищі, тому солі H_2MnO_4 — *манганати* одержують сплавленням з лугами у присутності кисню або інших окисників:



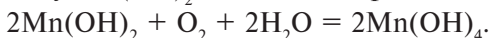
Манганати — сполуки яскраво-зеленого кольору. У нейтральному та кислому середовищі диспропорціонують, як і відповідна їм кислота:



Дією сильних окисників манганати окиснюються у перманганати:

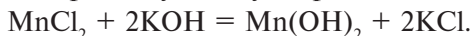


У зв'язку з тим, що MnO_2 нерозчинний у воді, відповідний йому малорозчинний гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_4$ можна одержати окисненням гідроксиду $\text{Mn}(\text{OH})_2$ киснем повітря:

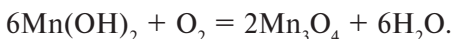


Як і відповідний йому оксид, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ з хімічної точки зору є амфотерним гідроксидом. Формула гідроксиду марганцю(IV) $\text{Mn}(\text{OH})_4$ є умовною, гідрат оксиду, який йому відповідає, має вигляд: $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Гідратованому діоксиду марганцю відповідають дві кислоти — *метамарганцеватиста* H_2MnO_3 та *ортомарганцеватиста* H_4MnO_4 , яким відповідають солі — *манганіти*.

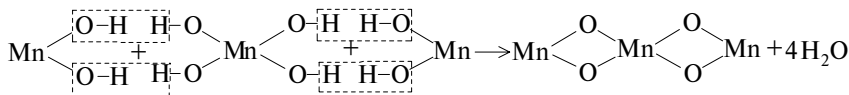
Гідроксид марганцю(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ утворюється у вигляді білого осаду дією лугів чи розчину аміаку на розчинні солі Mn^{2+} :



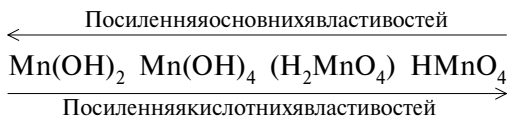
Це основа середньої сили, яка легко окиснюється киснем:



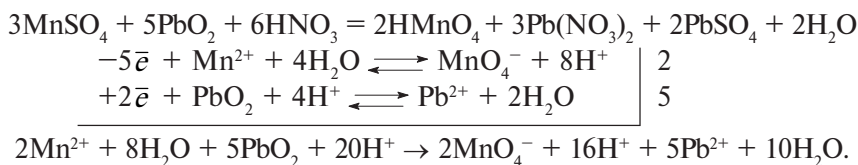
Mn_3O_4 з хімічної точки зору є манганітом марганцю(II) Mn_2MnO_4 і може бути одержаний взаємодією основи $\text{Mn}(\text{OH})_2$ з кислотою H_4MnO_4 :



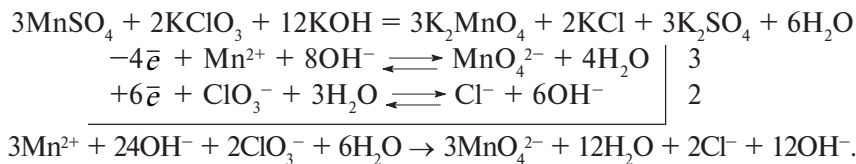
Аналізуючи хімічні властивості гідроксидів марганцю у різних ступенях окиснення, можна зробити висновок про те, що підвищення ступеня окиснення атома марганцю пов'язано із збільшенням його заряду та зменшенням іонного радіуса. Це призводить до зміцнення зв'язку $\text{Mn}-\text{O}$ і навпаки до послаблення зв'язку $\text{O}-\text{H}$, що неодмінно впливає на збільшення кислотних властивостей. Як показує наведена схема, кислотно-основні властивості у цьому ряді закономірно змінюються:



Так само закономірно змінюється окиснювально-відновний характер сполук марганцю. У нижчому ступені окиснення (+2) вони мають відновні властивості. При їх окисненні сильними окисниками, у кислому середовищі утворюються похідні $\text{Mn}(\text{VII})$, які забарвлюють розчин у червоно-фіолетовий колір:



Дана реакція лежить в основі якісного виявлення солей $\text{Mn}(\text{II})$. У лужному середовищі продуктами окиснення $\text{Mn}(\text{II})$ є сполуки $\text{Mn}(\text{VI})$:



Окиснювально-відновна двоїстість MnO_2 була розглянута вище.

Найбільше значення у фармацевтичній практиці має *перманганат калію* KMnO_4 — сполука марганцю у вищому ступені окиснення (+7). Перманганат калію — це темно-фіолетові кристали,

малорозчинні у воді. Його одержують електролізом концентрованого розчину K_2MnO_4 .

Перманганат калію — сильний окисник, в залежності від pH середовища утворюються різні продукти його відновлення.

Водні розчини перманганату калію самі по собі нестійкі і повільно розкладаються. У кислому середовищі цей процес прискорюється:



Як сіль, утворена сильною основою і сильною кислотою, $KMnO_4$ у водному розчині не гідролізується. У нейтральних розчинах розкладання відбувається досить повільно. Воно прискорюється дією світла, тому приготовлені розчини перманганату калію слід зберігати у склянках з темного скла.

Розчин $KMnO_4$ широко використовують в аналітичній хімії для кількісного визначення відновників титруванням (метод перманганатометрії). Кінцеву точку титрування визначають за встановленням рожевого забарвлення, обумовленого однією надлишковою краплею титранту $KMnO_4$.

У кислому розчині при надлишку відновника перебігає відновлення перманганат-іона до майже безбарвного Mn^{2+} :



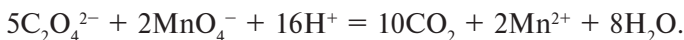
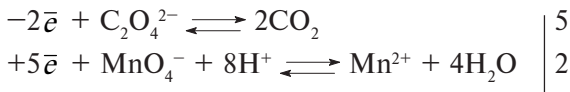
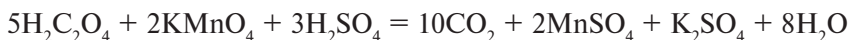
У нейтральному та слаболужному середовищі утворюється бурий осад MnO_2 :



У сильнолужному середовищі розчин набуває зеленого забарвлення:



Перманганат калію, як сильний окисник, здатний окиснювати багато органічних речовин. Так, суміш гліцерину з подрібненим $KMnO_4$ самоспалахує. Щавлева кислота знебарвлює перманганат-іон, сама при цьому окиснюється до CO_2 :



При нагріванні перманганат калію розкладається з утворенням кисню:



Цю реакцію використовують у лабораторії для одержання кисню.

Біологічне значення і використання в медицині сполук марганцю

Марганець є важливим елементом для життєдіяльності усіх живих організмів. Загальна масова частка марганцю в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-5} \%$. Добова потреба людини у марганці 5–7 мг. Він потрапляє в організм, головним чином, з рослинними харчовими продуктами. Найбільша його кількість міститься у вівсяній, пшеничній крупі та рисі. Багато марганцю знаходиться в мигдальних горіхах, молочному шоколаді.

Біологічна дія марганцю обумовлена його здатністю до комплексоутворення з кисне- та азотовмісними лігандами ферментів, гормонів та вітамінів. Завдяки цьому він впливає на жировий, білковий та вуглеводний обмін. Нестача марганцю призводить до відкладення жиру в організмі, викликаючи патологічне ожиріння.

Марганець впливає на мінеральний обмін: солі марганцю сприяють засвоєнню фосфору і кальцію, приймають участь у засвоєнні йоду та синтезі гормонів щитовидної залози. У комбінації з солями міді марганець стимулює процеси кровотворення.

Невеликі додатки марганцевих сполук до звичайних добрив помітно покращують врожайність деяких сільськогосподарських культур (кукурудза, цукровий буряк, картопля та інші).

Солі марганцю входять до складу багатьох полівітамінів з мікроелементами. Широке застосування у медичній практиці має *перманганат калію*. Розчини KMnO_4 з масовою часткою 0,01–0,1 % використовують в урології та гінекології для полоскань і спринцевань, для промивання шлунку при отруєннях. Розчини більш високих концентрацій (0,1–0,5 %) — для промивання ран. При опіках першого ступеня рекомендують обробляти поверхню розчином KMnO_4 з масовою часткою 2,5–4 %.

Розділ 13
ЕЛЕМЕНТИ VIIIВ ГРУПИ

Загальна характеристика елементів VIIIВ групи

VIIIВ група періодичної системи є особливою. На відміну від інших груп вона містить по три елементи у кожному періоді. Це метали, які, по-перше, не мають типових аналогів, а по-друге, не утворюють сполук, ступінь окиснення в яких відповідав би повному числу валентних електронів, а саме — восьми.

До складу VIIIВ групи входять дев'ять *d*-елементів, що об'єднуються у триаду (родину) заліза Fe, Co, Ni та платинові метали, які містять всі інші елементи групи. У свою чергу, базуючись на аналогії властивостей, платинові метали об'єднуються по два (рутеній Ru — осмій Os, родій Rh — іридій Ir та паладій Pd — платина Pt).

Найбільше значення у фармацевтичній та медичній практиці мають метали триади заліза.

Характеристика елементів триади заліза

Головною причиною об'єднання трьох послідовних елементів в одну групу є схожість їх хімічних властивостей.

Таблиця 37

Характеристики елементів і простих речовин триади заліза

	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
Вміст у земній корі, мас. частка, о	5,1	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Відносна атомна маса	55,847	58,933	58,70
Валентні електрони	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
Металічний радіус атома, нм	0,126	0,125	0,124
Умовний радіус іона E^{2+} , нм	0,080	0,078	0,74
Умовний радіус іона E^{3+} , нм	0,067	0,064	0,062
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, еВ	7,87	7,86	7,63
Відносна електронегативність	1,8	1,8	1,8
Густина, г/см ³	7,87	8,84	8,91
Температура плавлення, °С	1536	1493	1453

Як видно з таблиці, Fe, Co та Ni мають дуже близькі атомні та іонні радіуси, енергію іонізації і відносну електронегативність. Зовнішні електрони їх ізольованих атомів мають однакову будову $4s^2$. При збільшенні заряду ядра атома у цих елементів добудовується $3d$ -підрівень, ступінь заповнення якого майже не впливає на розміри атомів та іонів. Найбільш типовими для них є ступені окиснення +2, +3. У заліза ступінь окиснення +3 більш стійкий, ніж +2, оскільки у даному випадку атом заліза набуває стійку енергетично вигідну d^5 -електронну конфігурацію. У кобальта стійкими є сполуки як у ступені окиснення +2, так і +3. Для нікелю найбільш характерним ступенем окиснення є +2. Для заліза відома ступінь окиснення +6, яка не характерна для кобальту та нікелю.

Залізо і нікель представлені у природі сумішшю великої кількості стабільних ізотопів, а кобальт містить тільки один важкий природний ізотоп $^{59}_{26}\text{Co}$. Тому атомна маса нікелю виявилась меншою за атомну масу кобальту. Слід зазначити, що Д. І. Менделєєв, крім основного критерію розміщення елементів у періодичній системі — величини атомної маси, — використовував закономірність зміни хімічних властивостей відповідних однотипних сполук елементів тріади заліза, що співпадає зі зміною їх валентних електронних конфігурацій.

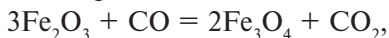
Розповсюдження в природі та одержання металів тріади заліза

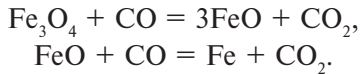
Залізо — другий за розповсюдженням метал, який поступається лише алюмінію, і четвертий (після O, Si, Al) за наявністю у земній корі елемент. Їнколи у природі зустрічається у вільному стані залізо метеоритного походження. Основні залізні руди: *магнітний залізняк (магнетит)* Fe_3O_4 , *червоний залізняк (гематит)* Fe_2O_3 та *бурий залізняк (лімоніт)* $\text{FeO}(\text{OH})$.

Кобальт і нікель — малопоширені елементи. Їх важливі мінерали: *кобальтовий блиск (кобальтин)* CoAsS та *нікелін* NiAs . Ці мінерали, як правило, зустрічаються разом із сполуками заліза, міді та інших d -елементів у складі поліметалічних руд.

Залізо одержують з руд шляхом карботермічного відновлення оксидів заліза. Якщо залізо в рудах знаходиться у вигляді сульфідів чи арсенідів, такі руди попередньо зазнають окиснювального випалювання.

Зараз головним чином залізо одержують у доменних печах. Хімізм процесів, які при цьому відбуваються, представлено наступними послідовними реакціями:





У ході відновлення залізо насичують вуглецем (3–4 %), внаслідок чого утворюється *чавун*.

З такого чавуну відливають деталі машин, станини верстатів, труби тощо. Чавун, який містить вуглецю близько 6 %, називають передільним і використовують для одержання сталі. Сутність сталеплавильного процесу зводиться до окиснення домішок в чавуні та зниження у ньому вмісту вуглецю.

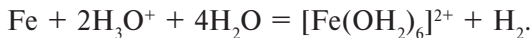
Кобальт і нікель при одержанні переводять із сульфідів та арсенідів у оксиди з наступним їх відновленням. Остаточне одержання та очищення Co і Ni здійснюється електролізом, так як у техніці використовують ці метали вищої чистоти.

Фізичні і хімічні властивості простих речовин

У компактному кристалічному стані залізо, кобальт і нікель — це сріблясто-білі метали, стійкі на повітрі внаслідок утворення захисної оксидної плівки. У дрібнодисперсному стані ці метали *пірофорні* — самозаймаються на повітрі. Всі три метали — *феромагнетики*, вони притягуються магнітом.

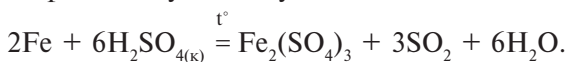
На механічні та фізико-хімічні властивості Fe, Co і Ni значний вплив мають домішки інших елементів. Тому при розгляді їх хімічних властивостей мають на увазі властивості чистих металів.

У електрохімічному ряді напруг залізо, кобальт та нікель розташовані ліворуч від водню (між Zn і Sn), тож вони легко взаємодіють з розчинами кислот неокисників з виділенням водню:



Концентровані H_2SO_4 та HNO_3 пасивують поверхню металів, що дає змогу зберігати і перевозити ці кислоти у залізній тарі.

При нагріванні у концентрованій сірчаній кислоті залізо розчиняється і утворює сполуки зі ступенем окиснення +3:



Розведена азотна кислота окиснює залізо до Fe^{2+} :

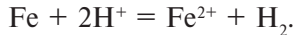


Залізо, кобальт і особливо нікель належать до небагатьох металів, стійких до розчинів і розплавів лугів. Це пов'язано з тим, що їх оксиди майже не виявляють амфотерні властивості.

Чисті метали в компактному стані при кімнатній температурі стійкі по відношенню до води, але у вологому повітрі в нейтральному середовищі відбувається реакція:

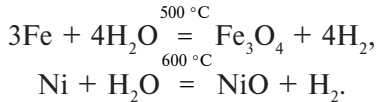


У кислих розчинах (наприклад, у присутності CO_2 і води) утворюється двовалентне залізо:



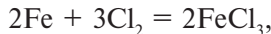
Ці реакції відбуваються на поверхні виробів, виготовлених із заліза, та обумовлюють процес корозії. Внаслідок корозії щорічно втрачається до 20 % добутого заліза.

При значному нагріванні метали тріади заліза активно реагують з водою:



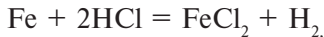
З воднем Fe, Co та Ni не утворюють стехіометричних сполук, але поглинають його в значній кількості. Найбільш активно поглинає водень дрібнодисперсний нікель, який використовують як каталізатор у реакціях гідрування.

При нагріванні елементи тріади заліза досить активні по відношенню до багатьох неметалів: кисню, галогенів, азоту, сірки і багатьох інших. Особливо легко залізо взаємодіє з хлором:

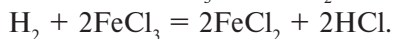


оскільки отриманий FeCl_3 при нагріванні леткий і не утворює на поверхні металу захисної плівки.

Хлорид заліза (II) FeCl_2 одержують внаслідок взаємодії заліза з соляною кислотою:



або відновленням FeCl_3 :



Фториди даних металів, на відміну від хлоридів, нелеткі, тому Fe, Co і особливо Ni стійкі до дії фтору. Нікель не руйнується фтором навіть при температурі до кольору жару, тому з нього виготовляють хімічну апаратуру, яка стійка в атмосфері фтору.

У нульовому ступені окиснення залізо, кобальт і нікель з оксидом вуглецю(II) утворюють карбоніли: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ і $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

Карбоніли $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ та $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ одержують дією CO на дрібнодисперсні метали при підвищеному тиску і нагріванні до 100–200 °С. Дрібнодисперсний нікель вступає в реакцію вже при кімнатній температурі, хоча оптимальною умовою є нагрівання реакційної суміші до 50 °С.

Пентакарбонілзалізо $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ — жовта летка рідина ($t_{\text{пл}} = -20$ °С, $t_{\text{кип}} = +103$ °С), розчинна у бензолі та ефірі і нерозчинна у воді. Як ліганд сильного поля, CO спарює валентні електрони атома залі-

за, і воно, як акцептор у стані dsp^3 -гібридизації АО, утворює п'ять σ -зв'язків з неподіленими електронними парами молекул СО і чотири π -зв'язки з молекулами СО як донора неподілених електронних пар.

Нікель у нульовому ступені окиснення утворює *тетракарбонілнікель* $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. У межах теорії валентних зв'язків атомні орбітали $\text{Ni}(0)$ знаходяться у стані sp^3 -гібридизації і є акцепторами чотирьох неподілених електронних пар СО і донорами п'яти неподілених електронних пар, які утворюють π -зв'язки з молекулами СО.

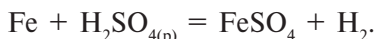
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = -19,3 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = +43 \text{ }^\circ\text{C}$). Тетракарбонілнікель одержують дією СО на порошок нікелю при $60 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$:



При подальшому нагріванні тетракарбонілнікель розкладається, що використовують для одержання чистого нікелю і його покриття на металах.

Сполуки заліза(II)

Сполуки заліза(II) одержують дією на метал кислот неокисників або розбавлених розчинів кислот окисників, наприклад:



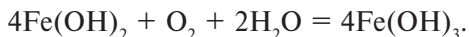
Найбільш важливими сполуками заліза(II) є його солі. При випарюванні з водних розчинів зазвичай утворюються кристалогідрати зеленого кольору, наприклад: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*залізний купорос*), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*сіль Мора*). Сіль Мора найстійкіша на повітрі. Вона не втрачає воду, мало окиснюється, її використовують для приготування стандартних розчинів заліза(II).

Для заліза(II) найбільш типовим є координаційне число 6, що відповідає октаедричному розташуванню зв'язків у комплексі. В основі більшості кристалогідратів лежить структурна одиниця $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ катіон гексааквазаліза(II). Навіть у залізному купоросі існує октаедрична симетрія: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ або $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. У координаційну сферу заліза(II) в $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, крім чотирьох молекул H_2O , входять іони Cl^- (у транс-положенні) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

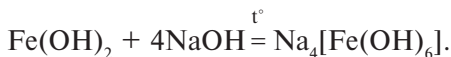
Солі заліза(II) у водних розчинах гідролізуються:



При додаванні лугів до розчинів, які містять Fe^{2+} , випадає безбарвний осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$, який одразу окиснюється у $\text{Fe}(\text{OH})_3$, тому осад швидко темніє:

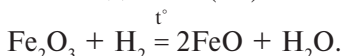


Гідроксид заліза(II) — основа середньої сили, хоча має ознаки амфотерності. Їх можна виявити кип'ятінням $\text{Fe}(\text{OH})_2$ з розчином NaOH з масовою часткою 50 % за наявності подрібненого заліза (для створення відновного середовища):

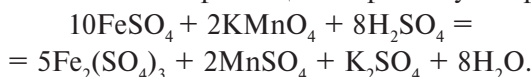


При випарюванні одержаного розчину утворюються кристали гексагідроксоферат(II) натрію.

Гідроксиду заліза(II) відповідає оксид чорного кольору FeO , який має пірофорні властивості. Зневожуванням $\text{Fe}(\text{OH})_2$ оксид заліза(II) одержати неможливо, оскільки він є сильним відновником і в умовах прожарювання миттєво окиснюється. Його синтезують, відновлюючи оксид заліза(III):



Соли заліза(II) мають відновні властивості. Для їх кількісного визначення в аналітичній практиці використовують реакцію:



Аніонні комплекси заліза(II) — загалом малостійкі. Найбільш стійким є гексаціаноферат(II) калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Він утворюється при взаємодії:



Міцність $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ пояснюється тим, що CN^- -іони є лігандами сильного поля, які очолюють спектроскопічний ряд і утворюють низькоспинові комплекси з внутрішньоорбітальною d^3sp^3 -гібридизацією, стійкість яких досить висока ($K_{\text{н}} = 1 \cdot 10^{24}$).

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — *жовта кров'яна сіль*, її використовують в аналітичній практиці для виявлення іонів Fe^{3+} .

Сполуки заліза(III)

Сполуки заліза(III) одержують дією окисників на металічне залізо чи окисненням сполук двовалентного заліза.

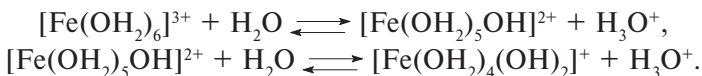
Найбільш поширеними сполуками заліза(III) є: оксид Fe_2O_3 , гідрат оксиду $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — *залізо-амонійні галуни*.

Координаційні числа $\text{Fe}(\text{III})$ дорівнюють 6, рідше — 4, що відповідає октаедричному та тетраедричному комплексу.

У водному розчині солі заліза(III) утворюють гексааквакомплекс $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ червоно-бурого кольору. Інтенсивність забарвлення змінюється в залежності від ступеня гідролізу.

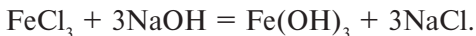
Соли заліза(III) гідролізовані сильніше, ніж соли заліза(II). По-перше, це пов'язано з тим, що гідроксид заліза(III), якому відповідає сіль, є більш слабкою основою, ніж $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а значить його сіль сильніше гідролізується, по-друге, катіон Fe^{3+} сильніше поляризує молекули води, що його оточують, ніж катіон Fe^{2+} .

Внаслідок гідролізу водні розчини солей $\text{Fe}(\text{III})$ мають сильнокислу реакцію. Механізм гідролізу солей заліза(III) — дуже складний, тому за допомогою рівнянь реакцій зображують цей процес схематично:



Тільки у сильно кислих розчинах ($\text{pH} < 1$) гідроліз солей заліза(III) пригнічується. Додаванням луку чи тривалим кип'ятінням водних розчинів гідроліз можна довести до кінця. Внаслідок полімеризації продуктів гідролізу утворюються багатоядерні комплекси, які виділяються з розчинів у вигляді червоно-коричневої колоїдної маси, якій відповідає формула $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

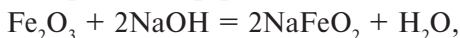
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ одержують дією луку на розчини солей заліза(III):



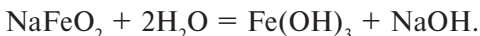
Гідроксид заліза(III) — слабка основа. Але в зв'язку з тим, що аніонні комплекси $\text{Fe}(\text{III})$ стійкіші і легше утворюються, ніж аналогічні комплекси $\text{Fe}(\text{II})$, свіжоприготований $\text{Fe}(\text{OH})_3$ розчиняється у концентрованих лугах, виявляючи тим самим амфотерні властивості:



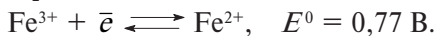
При сплавленні Fe_2O_3 чи $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з лугами чи карбонатами лужних металів утворюються *ферити*:



Дією води ферити повністю гідролізуються:



Сполуки заліза(III) під дією сильних відновників, таких як SO_3^{2-} , $[\text{SnCl}_4]^{2-}$, H_2S , проявляють окиснювальні властивості.

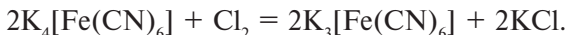


Внаслідок окиснювальної дії $\text{Fe}(\text{III})$ його йодид нестійкий. При спробі одержати FeI_3 у розчині за обмінним механізмом відбувається окиснювально-відновний процес:



У зв'язку з тим, що аніонні комплекси заліза(III) міцніші за аналогічні комплекси заліза(II), їх набагато більше. Серед аніонних комплексів заліза(III) особливо стійкий *гексаціаноферат(III)*

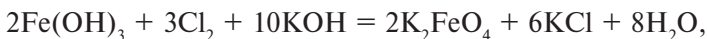
калію ($K_H = 1 \cdot 10^{-31}$). Його одержують окисненням жовтої кров'яної солі:



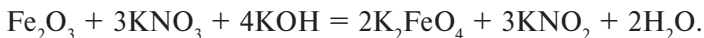
$K_3[Fe(CN)_6]$ — червона кров'яна сіль, її використовують в аналітичній хімії як реактив на іони Fe^{2+} .

Хімічні властивості сполук заліза(VI)

На відміну від кобальту та нікелю, для заліза відомі сполуки зі ступенем окиснення +6. Це головним чином солі гіпотетичної залізної кислоти H_2FeO_4 — ферати складу M_2FeO_4 . Існує декілька способів їх одержання. Оскільки іон FeO_4^{2-} досить стійкий тільки у лужних розчинах, а в нейтральному чи кислому середовищі розкладається, одержання ферату натрію чи калію відбувається у лужному середовищі окисненням сполук заліза(III) хлором чи бромом:



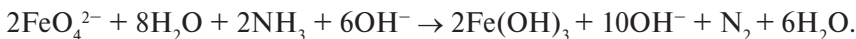
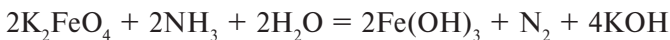
або внаслідок сплавлення твердих реагентів:



Ферати — це червоно-фіолетові кристалічні речовини. Вони мають сильні окиснювальні властивості, які перевершують такий сильний окисник, як перманганат калію:



Ферат калію може окиснювати NH_3 до N_2 , $Cr(III)$ до $Cr_2O_7^{2-}$, наприклад:



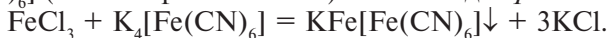
Важливі сполуки кобальту і нікелю

Для кобальту і нікелю найбільш характерний ступінь окиснення +2. Головними представниками цього ряду сполук є: оксиди CoO і NiO , відповідні їм гідроксиди $Co(OH)_2$ і $Ni(OH)_2$ та солі типу $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $CoSO_4$, $NiCl_2$, $NiSO_4$.

Оксиди кобальту(II) CoO (сіро-зелені кристали) та нікелю(II) NiO (зелені кристали) одержують взаємодією простих речовин або термічним розкладом гідроксидів $Co(OH)_2$ і $Ni(OH)_2$, наприклад:

Виявлення іонів заліза(III)

Іони Fe^{3+} утворюють з розчином гексаціаноферату(II) калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жовтої кров'яної солі) синій осад *берлінської лазурі*:



У кристалічній структурі $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ обидва атоми заліза (+2 та +3) знаходяться в октаедричному ціанідному оточенні і кожний ціанід-іон зв'язаний з обома іонами заліза одночасно. Тому, як показали дослідження, турнбулева синь та берлінська лазур повністю ідентичні $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Утворення роданіду заліза(III)

Іони Fe^{3+} утворюють з розчинами роданіду калію або амонію забарвлений у криваво-червоний колір роданід заліза(III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$:



У присутності надлишку роданід-іонів утворюються іони $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$ чи $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Ця реакція дуже чутлива, і тому забарвлення з'являється при дуже малій концентрації Fe^{3+} .

Виявлення іонів кобальту(II)

Іони Co^{2+} окиснюються в оцтовокислом середовищі нітрит-іонами:



Co^{3+} , який при цьому утворюється, з надлишком нітрит-іонів в присутності іонів K^+ утворює жовтий осад гексанітрокобальтату(III) калію:



Біологічна роль і використання в медицині сполук заліза, кобальту та нікелю

Залізо має велике біологічне значення. Загальна його масова частка в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-5} \%$, це близько 4–5 г, в тому числі 60–73 % у складі *гемоглобіну*, а також у дихальних ферментах *цитохромах*, які приймають участь у переносі електронів. Добова потреба організму у залізі складає 15–20 мг. Загальна його кількість потрапляє в організм людини з рослинною їжею та м'ясом.

Головна функція заліза полягає в тому, що воно у складі гемоглобіну приймає участь в переносі кисню від органів дихання до тканин і діоксиду вуглецю від тканин до дихальних органів. Ге-

моглобін складається з білкової частини (глобіну) та залізопорфірину — гему, в якому залізо знаходиться у ступені окиснення +2. Процес переносу кисню не супроводжується окисненням заліза.

При втраті крові, вагітності, пологах і менструаціях потреба у залізі перевищує кількість, яку людина отримує з їжею. Нестача заліза в організмі може привести до залізодефіцитної анемії (недокрів'я) — стану, який характеризується зменшенням кількості еритроцитів та гемоглобіну крові.

Препарати заліза широко використовують в медичній практиці як протианемічні засоби. Основою таких препаратів як фероплекс, феромед, ферлецид та фєро-градумент є сульфат заліза(II) в комплексі з фолієвою та аскорбіноювю кислотою, вітамінами та вуглеводами, які сприяють його засвоєнню. Провізор, відпускаючи хворому вищезазначені препарати, повинен попередити, що такі продукти харчування, як яйця та молоко перешкоджають процесу засвоєння заліза.

Кобальт — мікроелемент, який різнобічно впливає на життєві процеси організму людини: на білковий, жировий, вуглеводний та мінеральний обміни. Кобальт у вигляді вітаміну B_{12} (ціанкобаламіну) приймає участь у синтезі гемоглобіну, і його нестача викликає важку анемію. Найбільш багатий вітаміном B_{12} такий харчовий продукт, як печінка тварин. Радіоактивний кобальт ^{60}Co (у вигляді кобальтової гармати) використовують у медицині для лікування злоякісних пухлин. При надлишку кобальту він стає токсичним. Тому на деяких іграшках, у виробництві яких використовують кобальтвмісні барви, позначають «для дітей не молодше 3-х років!».

Добова потреба організму у нікелі всього 0,63 мг, але цей елемент навіть у малих дозах приймає участь у процесах кровотворення, впливає на вуглеводний обмін, каталізує розщеплення сечовини на NH_3 та CO_2 . Механізм дії нікелю на біологічні процеси остаточно не з'ясований.

Розділ 14
ЕЛЕМЕНТИ ІВ ГРУПИ

Загальна характеристика елементів ІВ групи

До елементів ІВ групи періодичної системи належать мідь Cu , срібло Ag та золото Au . Хоча усі вони є передостанніми d -елементами у своєму періоді, атоми їх містять на d -підрівні не 9, а 10 електронів; їх загальна валентна конфігурація $(n-1)d^{10}ns^1$.

Подібно до елементів ІА групи мідь, срібло та золото мають по одному електрону на s -підрівні зовнішнього шару, але вони мало схожі на лужні метали.

Таблиця 38

Характеристика простих речовин елементів ІВ групи

	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>
Вміст у земній корі, мас. частка, о	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Відносна атомна маса	63,62	107,87	196,97
Валентні електрони	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Металічний радіус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Радіус іона E^+ , нм	0,098	0,113	0,137
Енергія іонізації, еВ			
$E^0 \rightarrow E^+$	7,73	7,58	9,23
$E^+ \rightarrow E^{2+}$	20,29	21,49	20,5
$E^{2+} \rightarrow E^{3+}$	36,83	34,82	43,5
Відносна електронегативність	2,0	1,9	2,4
Густина, г/см ³	8,94	10,5	19,32
Температура плавлення, °С	1083	960,8	1063
Стандартний електродний потенціал, В	+0,34 (Cu^{2+}/Cu)	+0,799 (Ag^+/Ag)	+1,42 (Au^{3+}/Au)

Мала хімічна активність елементів підгрупи міді пояснюється ефектом проникнення зовнішнього ns -електрона під екран $(n-1)d^{10}$ -оболонки. Внаслідок цього порівняно з лужними металами вони характеризуються набагато більшим значенням першого потенціалу іонізації, відносної електронегативності.

Завдяки наявності одного *s*-електрона у зовнішньому шарі ці елементи мають характерний ступінь окиснення +1. У зв'язку з тим, що відносно легко відбувається збудження та перехід електронів із *d*- на *s*-підрівень, елементи підгрупи міді можуть утворювати сполуки у ступенях окиснення +2 та +3.

Для срібла найбільш характерний ступінь окиснення +1, для міді +2, для золота +3. Усі вони мають яскраво виражену здатність до комплексоутворення. Як і для більшості *d*-елементів, із збільшенням ступеня окиснення тенденція до утворення аніонних комплексів зростає. Залежно від ступеня окиснення елементів їх координаційні числа у комплексах змінюються від 2 до 6.

Поширення в природі та одержання металів підгрупи міді

Усі елементи ІВ групи належать до малопоширених у земній корі. Вони існують як у вільному стані, так і у вигляді сполук. Мідь найчастіше знаходиться у природі у формі сульфідів (Cu_2S — *мідний блиск*, CuFeS_2 — *мідний колчедан*) та кисневмісних сполук (Cu_2O — *куприт*, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ — *малахіт*). Крім *аргентиту* Ag_2S срібло міститься в поліметалічних рудах. Золото також є у домішках поліметалічних руд, але в основному у природі воно знаходиться в самородному стані. З кисневмісних руд мідь безпосередньо відновлюють вугіллям (коксом), а сульфідні руди перш за все випалюють на повітрі. До утвореного при цьому рідкого шлаку, який містить Cu_2S , додають флюс та продувають повітрям. Внаслідок цього відбувається вигорання сірки та виділення металічної міді. «Вороновану» мідь очищають електролізом.

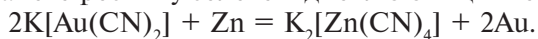
При одержанні міді гідрометалургічним способом руду спочатку обробляють сірчаною кислотою, потім виділяють мідь шляхом електролізу.

Срібло одержують при переробці поліметалічних (Ag , Pb , Zn) сульфідних руд. Після їх випалювання срібло міститься у розплаві цинку. У розплаві срібло та цинк знаходяться над свинцем. Із суміші срібла та цинку останній відганяють ($t_{\text{кип}} \text{Zn} = +906^\circ\text{C}$), а свинець видаляють у вигляді оксиду. Одержане срібло очищають електролізом.

Із золотовмісних руд золото переважно одержують хімічним способом. Для цього золото від пустої породи відділяють промиванням водою, а потім його розчиняють у ртуті або у розчині ціаніду калію в присутності кисню. Внаслідок цього утворюється комплексна сіль диціаноаурат(І) калію:



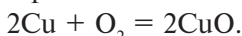
З одержаного розчину золото відновлюють цинком:



Фізичні та хімічні властивості простих речовин

Мідь, срібло та золото м'які блискучі метали. Мідь має червоний колір, срібло — сріблясто-білий, золото — жовтий. Усі ці метали дуже пластичні. Металічні пластинки можна прокатати до товщини 10^{-4} мм. Срібло має найвищу серед металів теплопровідність та електропровідність. На цьому засновано його використання у приладобудуванні. Хімічна активність міді та її аналогів невелика і в ряді $Cu-Ag-Au$ швидко зменшується.

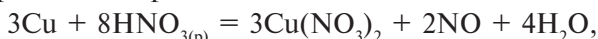
З киснем реагує лише мідь. При нагріванні міді до $400-500$ °C у присутності кисню утворюється CuO :



При нагріванні вище 1100 °C CuO розкладається на Cu_2O та O_2 . Благородні метали Ag та Au не окиснюються киснем навіть при нагріванні.

Хоча мідь малоактивна, але у вологому повітрі вона поступово вкривається зеленою плівкою гідроксокарбонату міді(II) $(CuOH)_2CO_3$. При нагріванні Cu та Ag реагують з сіркою, утворюючи Cu_2S та Ag_2S . При нагріванні з хлором утворюються вищі хлориди $CuCl_2$, $AgCl_2$, $AuCl_3$.

В електрохімічному ряді напруг Cu , Ag та Au розміщені за воднем, тому не витісняють водень з розчинів кислот неокисників. Мідь та срібло легко розчиняються в азотній кислоті:



Продуктом відновлення концентрованої H_2SO_4 при реакції з міддю та сріблом є SO_2 , наприклад:



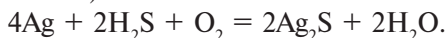
Золото в HNO_3 не розчиняється, але взаємодіє з «царською водкою»:



Золото легко розчиняється у гарячій концентрованій H_2SeO_4 :

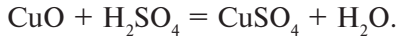
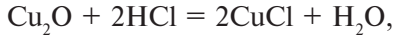


Срібло має велику спорідненість до сірки та, незважаючи на те, що у ряді напруг воно розміщене за воднем, у присутності кисню повітря реагує з сірководнем з утворенням сульфідів срібла Ag_2S (вироби із срібла на повітрі, в якому є незначні домішки сірководню, темніють):

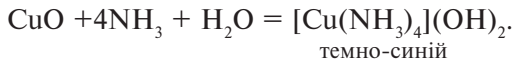
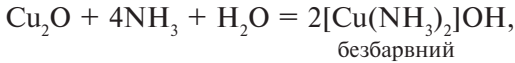


Сполуки міді

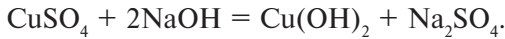
З киснем мідь утворює два нерозчинні у воді оксиди: червоний Cu_2O та чорний CuO . Вони реагують з кислотами з утворенням солей Cu(I) та Cu(II) :



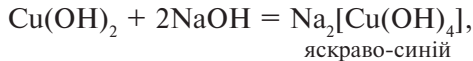
Оксиди міді(I) та міді(II) легко розчиняються у водному розчині NH_3 :



При дії лугів на розчини солей Cu(II) утворюється гідроксид міді(II) блакитного кольору:



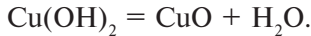
Гідроксид міді(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — слабка основа, яка невеликою мірою виявляє амфотерні властивості — вона розчиняється в концентрованих розчинах лугів з утворенням тетрагідроксокупрат(II)-іонів:



а також у розчинах кислот:



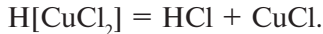
При нагріванні $\text{Cu}(\text{OH})_2$ легко розкладається:



Для одержання білого малорозчинного у воді хлориду міді(I) CuCl нагрівають суміш CuCl_2 , концентрованої HCl та порошокподібної міді (для створення відновного середовища):



При розведенні водою комплекс руйнується і CuCl випадає в осад:

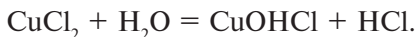


Хлорид міді(I) малостійкий, проявляє відновні властивості, тому легко окиснюється киснем повітря до CuCl_2 :

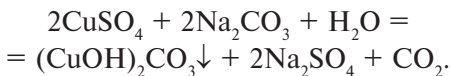


У водному розчині катіон міді(II) утворює катіон гексаакваміді(II) синьо-зеленого кольору, $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Катіон міді(II) утворює велику кількість солей. Найчастіше на практиці застосовують синій $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — *мідний купорос*. При нагріванні мідний купорос втрачає воду. Безводний CuSO_4 безбарвний.

Гідроліз солей міді(II) супроводжується утворенням малорозчинних у воді основних солей:



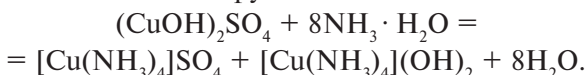
Дією на розчини, які містять солі міді(II), карбонатів лужних металів утворюється зеленувато-блакитний осад основного карбонату міді:



При взаємодії розчину сульфату міді(II) з гідратом аміаку утворюється блакитний осад гідроксосульфату міді(II):



Під дією надлишку аміаку утворюється катіон тетраамінміді(II) інтенсивного синього кольору:



Солі міді(II) мають окиснювальні властивості. Так, при додаванні до розчину CuSO_4 йодиду калію виділяється йод та білий осад йодиду міді(I):



Окиснення CuI на повітрі не відбувається внаслідок дуже малої величини його добутку розчинності.

Сполуки срібла

Для одержання більшості сполук срібла використовують нітрат срібла AgNO_3 , який добувають розчиненням срібла в азотній кислоті:



При дії лугів на AgNO_3 випадає бурий осад оксиду срібла Ag_2O :



Утворення оксиду срібла Ag_2O , а не гідроксиду AgOH обумовлено тим, що гідроксид срібла нестійкий і існує лише в розведеному розчині. При спробі його виділення він розкладається на Ag_2O та H_2O . Оксид срібла Ag_2O також можна одержати при додаванні аміаку до розчину AgNO_3 :



Суспензія Ag_2O у воді має лужну реакцію середовища:

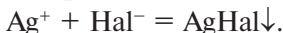


AgOH є основою середньої сили ($K_{\text{д}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$), тому солі Ag^+ не гідролізуються.

Добре розчинними солями срібла є фторид AgF , нітрат AgNO_3 , хлорат AgClO_3 та перхлорат AgClO_4 . Менш розчинними — сульфат

Ag_2SO_4 , ацетат AgCH_3COO та нітрит AgNO_2 . Інші солі срібла мало-розчинні у воді. До них належать фосфат Ag_3PO_4 , хромат Ag_2CrO_4 та галогеніди срібла: хлорид AgCl , бромід AgBr та йодид AgI .

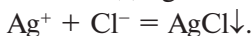
Галогеніди срібла утворюються за обмінною реакцією:



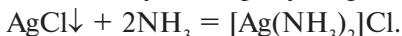
У ряді галогенідів срібла зі зменшенням їх різниці електронегативності зменшується ступінь іонності зв'язку, збільшується поляризованість галогенід-іонів, що приводить до поступового зменшення розчинності та поглиблення забарвлення відповідних сполук:

Властивості	<i>AgF</i>	<i>AgCl</i>	<i>AgBr</i>	<i>AgI</i>
добуток розчинності	добре розчинний	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$
забарвлення	безбарвний	білий	жовтуватий	світло-жовтий

Іони срібла утворюють з соляною кислотою та розчинними хлоридами білий сирнистий осад AgCl :



Осад легко розчиняється в розчинах аміаку внаслідок утворення міцної комплексної сполуки хлориду тетраамінсрібла(I):

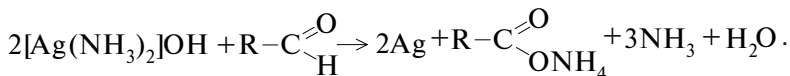


Бромід срібла(I) AgBr чутлива до світла речовина, тому її використовують для виготовлення фотоплівок і фотопаперу. Для закріплення зображення дією розчину тіосульфату натрію з плівки вилучають невикористаний бромід срібла:



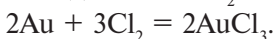
Добре розчинний дитіосульфатоаргентат(I) натрію $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]$ вилучають промиванням фотоматеріалів водою.

Сполуки срібла легко відновлюються. При додаванні до аміачного розчину оксиду срібла(I) будь-якого відновника — формальдегіду або глюкози — виділяється металічне срібло (реакція «срібно-го дзеркала» — якісна реакція на альдегіди):

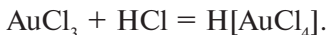


Сполуки золота

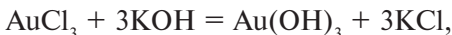
Основними вихідними речовинами для одержання інших сполук золота є AuCl_3 та $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Хлорид золота(III) одержують нагріванням порошку Au з надлишком Cl_2 :



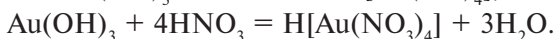
Тетрахлороаурат(III) водню $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ утворюється внаслідок розчинення золота в «царській водці» або взаємодією AuCl_3 з соляною кислотою:



При дії лугів на розчини AuCl_3 та $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ утворюється бурий осад гідроксиду золота(III):



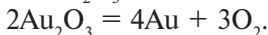
$\text{Au}(\text{OH})_3$ — амфотерний гідроксид, розчинний у кислотах і лугах з утворенням відповідних аніонних комплексів:



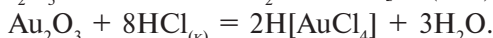
При обережному нагріванні $\text{Au}(\text{OH})_3$ до 140—150 °С утворюється оксид Au_2O_3 :



Якщо нагрівати оксид Au_2O_3 , то він в свою чергу розкладається:



Оксид золота(III), як і відповідний йому гідроксид, має амфотерні властивості:



Для золота малохарактерні сполуки зі ступенем окиснення +1. При нагріванні AuCl_3 до 185 °С утворюється хлорид золота(I) AuCl :



Сполуки золота(I) — нестійкі. Процес комплексоутворення призводить до їх стабілізації:



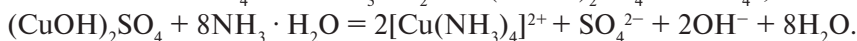
Сполуки золота(III) — окисники. При взаємодії Au^{3+} та I^- у водному розчині утворюється AuI :



Реакції якісного виявлення елементів підгрупи міді

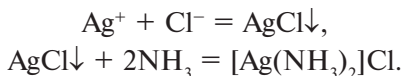
Виявлення іонів міді

При додаванні аміаку до розчинів солей міді(II) спочатку утворюється блакитний осад основної солі, який розчиняється в надлишку аміаку з утворенням катіонів тетраамінміді(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, забарвлених в інтенсивно синій колір:



Виявлення іонів срібла

Іони срібла утворюють з соляною кислотою та розчинними хлоридами білий сирнистий осад AgCl , який легко розчиняється в розчинах аміаку, карбонату амонію, тіосульфату натрію, ціаніду натрію (калію):



Біологічна роль та використання в медицині сполук міді, срібла і золота

Мідь належить до життєвонеобхідних мікроелементів та відіграє важливу біологічну роль в усіх процесах, які протікають в організмі людини. Загальна масова частка міді в органах та тканинах людини складає $1 \cdot 10^{-4} \%$.

Як правило, в жіночому організмі міді більше, ніж у чоловічому. У дитячому організмі міді міститься у три рази більше, ніж у дорослому, що визначається більшою інтенсивністю процесу метаболізму. Найбільший вміст міді зосереджений у жовчному міхурі та печінці.

Мідь специфічно діє на синтез гемоглобіну та утворення еритроцитів. Солі міді позитивно впливають на ріст та розвиток організму, приймаючи участь у білковому обміні. Добова потреба в міді близько 2 мг, вона з надлишком перекривається, якщо в раціоні харчування людини є теляча печінка, хліб грубого помолу, насіння стручкових рослин. Велика кількість міді міститься у дріжджах.

В організмі людини мідь утворює комплексні сполуки з біологічно активними субстратами — амінокислотами та білками, сприяючи процесам кровотворення, хребетоутворення, розумовому та фізичному розвитку. Комплекси міді з багатьма лікарськими препаратами підвищують їх фармакологічну активність.

Сульфат міді(II) використовують як зовнішній антисептичний, в'яжучий або припікальний засіб у вигляді розчинів з масовою часткою 0,25 % в очній та урологічній практиці.

Срібло. Фізіологічна та біологічна роль срібла мало вивчена. Залежно від концентрації срібло здійснює в'яжучу, припікальну, протизапальну та бактерицидну дію.

Срібла нітрат AgNO_3 у вигляді водних розчинів з масовою часткою 1–2 % використовують як антисептичний засіб зовні для лікування очних хвороб та захворювань шкіри. Колоїдні розчини срібла — *протаргол* (комплексна сполука білка зі сріблом), *колларгол* (колоїдне срібло) використовують для промивання сечовивід-

них шляхів, в очній практиці та дерматології як в'яжучі та антисептичні засоби.

Бактерицидні властивості срібла використовують для знезараження питної води.

Золото. Існує розділ медицини, який вивчає методи лікування препаратами золота — *хризотерапія*. Біологічна роль золота вивчена недостатньо. Ще у середньовіччі було відомо, що золото проявляє цілющі властивості при лікуванні прокази. Пізніше було встановлено, що ціаніди золота зменшують ріст туберкульозних паличок та інших патогенних організмів. У зв'язку з тим, що сполуки золота(III) є сильними окисниками, їх не використовують у сучасній хризотерапії. Похідні Au(I) нестійкі у водних розчинах. Для їх стабілізації використовують комплекси, які містять сірковмісні та фосфоровмісні ліганди. Так, препарат *кризаніл* — $(\text{Au}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ca}$ застосовують для лікування кісткового туберкульозу. Усі сірковмісні препарати золота проявляють лікарську дію при введенні внутрішньом'язово.

Фосфоровмісні препарати золота менш токсичні, ніж тіолові комплекси золота(I). Вони виявилися активними протиаартритними засобами. Оскільки ці сполуки добре всмоктуються у шлунку, їх можна застосовувати у вигляді таблеток.

Оскільки препарати золота накопичуються у печінці та нирках, при наявності функціональних захворювань цих органів хризотерапія протипоказана.

Розділ 15
ЕЛЕМЕНТИ ІІВ ГРУПИ

Загальна характеристика елементів ІІВ групи

До ІІВ групи періодичної системи належать цинк Zn, кадмій Cd та ртуть Hg. Усі елементи підгрупи цинку є електронними аналогами та останніми *d*-елементами відповідних періодів. Електронна конфігурація їх валентних електронів $ns^2(n-1)d^0$. Така електронна конфігурація свідчить про те, що на зовнішньому енергетичному рівні цинк, кадмій та ртуть мають по 2*s*-електрони як і елементи ІІА групи. Однак елементи ІІВ групи мало схожі на лужноземельні метали. Це зумовлено наявністю у них на передостанньому рівні десяти *d*-електронів, які відсутні у елементів ІІА групи.

Таблиця 39

Характеристика елементів і простих речовин ІІВ групи

	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Hg</i>
Вміст у земній корі, мас. частка, о	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
Відносна атомна маса	65,37	112,40	200,59
Валентні електрони	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Металічний радіус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Радіус іона E^{2+} , нм	0,083	0,099	0,112
Енергія іонізації, еВ			
$E^0 \rightarrow E^+$	9,39	8,99	10,44
$E^+ \rightarrow E^{2+}$	17,96	16,91	18,76
$E^{2+} \rightarrow E^{3+}$	39,70	37,47	34,2
Відносна електронегативність	1,7	1,5	1,5
Густина, г/см ³	7,14	8,65	13,55
Температура плавлення, °С	419,5	321	-38,9
Стандартний електродний потенціал, В	-0,763	-0,403	+0,854

Як видно з даних таблиці, у елементів підгрупи цинку атомний та іонний радіус монотонно збільшується, а енергія іонізації від Zn

до Cd зменшується. Зростання енергії іонізації Hg обумовлено проникненням 6s-електронів під подвійний екран $5d^{10}$ і 4 f^{14} -електронів.

У Zn, Cd і Hg радіуси атомів менші, а енергія іонізації вища, ніж у металів ІА групи. У порівнянні з лужноземельними металами ці елементи мають значно меншу відновну активність, яка зменшується при переході від цинку до ртуті.

Передостанній електронний рівень атомів цинку, кадмію та ртуті, на відміну від елементів ІВ групи, є досить стабільним. Тому значення третьої енергії іонізації майже вдвічі більше, ніж значення другої енергії. Цим пояснюється, чому в утворенні хімічного зв'язку приймають участь лише s-електрони зовнішнього енергетичного рівня.

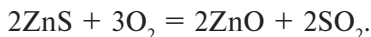
Цинк, кадмій та ртуть у сполуках виявляють ступінь окиснення +2, але ртуть може утворювати сполуки із ступенем окиснення +1. Мова йде про радикал Hg_2^{2+} , в якому атоми ртуті пов'язані між собою ковалентним зв'язком $-\text{Hg}-\text{Hg}-$. Як показали дослідження, одновалентної ртуті не існує.

За фізичними і особливо за хімічними властивостями ртуть дуже відрізняється від цинку та кадмію, тому її слід розглядати окремо.

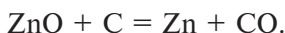
Поширення в природі і одержання металів підгрупи цинку

Основні мінерали цих металів: *сфалерит* ZnS (цинкова обманка), *гринокіт* CdS , *кіновар* HgS . Ісколи ртуть зустрічається у вільному стані.

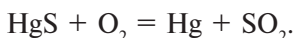
Для одержання цинку та кадмію їх сульфідні руди піддають окиснювальному випалюванню:



Утворений оксид цинку відновлюють вуглецем:



Ртуть одержують випалюванням кіноварі:



Фізичні і хімічні властивості

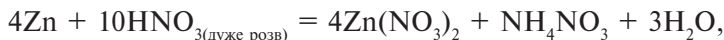
Цинк і кадмій — сріблясто-білі м'які метали, а ртуть — єдиний рідкий за звичайних умов метал. На відміну від лужноземельних елементів, за величинами густини Zn, Cd і Hg є важкими металами.

На повітрі метали ІІВ групи втрачають блиск внаслідок утворення на їх поверхні оксидної плівки.

В електрохімічному ряді напруг цинк і кадмій розміщені до водню, тому вони витісняють водень з кислот неокисників:



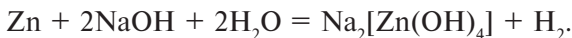
Ртуть більш електронегативна, ніж водень, тому вона розчиняється лише в кислотах-окисниках. Азотна кислота розчиняє усі три метали:



У присутності аніонів, які утворюють міцні комплекси, ртуть також розчиняється:

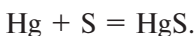


У зв'язку з тим, що цинк має амфотерні властивості, він розчиняється не лише в кислотах, а і у лугах з утворенням тетрагідроксоцинкат(ІІ)-іону:



Для металів ІІВ групи найбільш характерною ознакою є утворення інтерметалічних сполук. Ртуть з лужними, лужноземельними металами та елементами підгрупи міді утворює *амальгами*. Амальгами срібла, золота та олова використовують у стоматології.

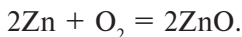
У зв'язку з рідким станом металічна ртуть за звичайних умов реагує з сіркою:



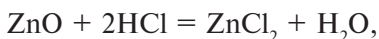
На цій реакції базується знезараження приміщень від ртуті. Її попередньо збирають амальгамованою мідною пластинкою, а рештки ртуті засипають порошком сірки.

Сполуки цинку та кадмію

Оксиди цинку та кадмію одержують окисненням відповідних елементів:

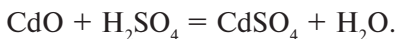


Оксид цинку ZnO — білий порошок, використовують у медичній практиці, а також для виготовлення фарби — цинкових білил. Це амфотерний оксид, який розчиняється у кислотах і лугах:

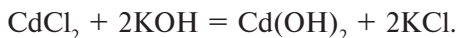
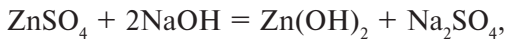




Оксид кадмію CdO — речовина коричневого кольору, розчинна у кислотах:



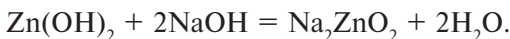
Гідроксиди цинку $\text{Zn}(\text{OH})_2$ і кадмію $\text{Cd}(\text{OH})_2$ одержують дією лугів на розчини їх солей:



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ — типова амфотерна сполука, яка при взаємодії з лугами у розчинах утворює гідроксоцинкати:



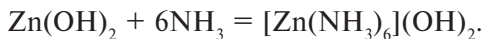
При сплавленні з лугами $\text{Zn}(\text{OH})_2$ утворює цинкати:



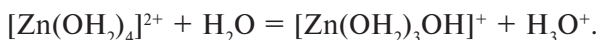
Амфотерні властивості гідроксиду кадмію $\text{Cd}(\text{OH})_2$ виражені досить слабо, він лише частково розчиняється у дуже концентрованих розчинах лугів при кип'ятінні:



Гідроксиди цинку та кадмію також розчиняються у водному розчині аміаку з утворенням амінокомплексів, наприклад:

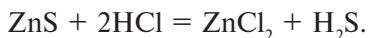


Солі сильних кислот цинку та кадмію (нітрати, сульфати) добре розчиняються у воді. Внаслідок гідролізу аквакатіон цинку(II) утворює у розчині слабкі кислоти середовище:



У вигляді розчинів з масовою часткою 0,25 % і 0,5 % сульфат цинку ZnSO_4 використовують для виготовлення очних крапель. Для запобігання гідролізу сульфату цинку очні краплі стабілізують додаванням розчину H_3BO_3 з масовою часткою 2 %.

Сульфіди цинку та кадмію одержують безпосередньою взаємодією елементів, а також їх осадженням із водних розчинів солей за допомогою H_2S . ZnS — єдиний сульфід, який має білий колір. CdS утворюється у вигляді яскраво-жовтого осаду. Обидва сульфіди малорозчинні у воді. ZnS розчиняється у розведених, а CdS — у концентрованих кислотах:



При їх кип'ятінні з концентрованою азотною кислотою утворюються розчинні сульфати:



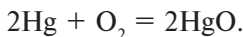
ZnS у кристалічному стані здатний фосфоресцювати, тому його використовують для виробництва екранів, призначених для рентгенівського випромінювання та телевізорів. CdS застосовують як жовту фарбу.

Сполуки ртуті

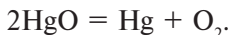
Ртуть за своїми властивостями відрізняється від цинку та кадмію. З кислотами-окисниками в умовах надлишку кислоти ртуть утворює солі ртуті(II), а при надлишку ртуті — солі ртуті(I):



При нагріванні ртуті на повітрі при незначній температурі одержують оксид ртуті(II) HgO червоного кольору:



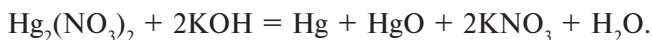
При подальшому сильному нагріванні HgO знову розкладається на ртуть і кисень:



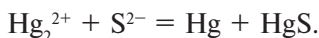
При дії лугів на розчини солей ртуті(II) виділяється дрібно-дисперсний жовтий осад HgO:



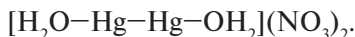
Гідроксид ртуті(II) невідомий. При спробі одержати гідроксид ртуті(I) катіон диртуті (2+) диспропорціонує:



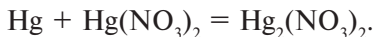
Як видно з рівняння реакції, гідроксид ртуті(I) та оксид ртуті(I) не відомі. Це ж стосується і сульфід ртуті(I). При введенні сульфід іонів у розчин солей ртуті(I) також спостерігається дисмутація катіону Hg₂²⁺:



Як було зазначено раніше, сполуки ртуті(I) містять катіон диртуті (2+), в якому два атоми ртуті пов'язані чисто ковалентним зв'язком —Hg—Hg—. Більшість сполук ртуті(I) (Hg₂Cl₂, Hg₂Br₂, Hg₂I₂, Hg₂SO₄) малорозчинні у воді. Динітрат диртуті Hg₂(NO₃)₂ сильний електроліт, добре розчиняється у воді. У кристалічному стані Hg₂(NO₃)₂ · 2H₂O має вигляд:



$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ утворюється при відновленні $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ металічною ртуттю:



Динітрат диртуті є вихідною сполукою для одержання інших сполук ртуті(I).

Хлорид ртуті(I) Hg_2Cl_2 (*каломель*) — нерозчинна біла речовина, яка утворюється при додаванні до $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ розчинів, які містять хлорид-іони:

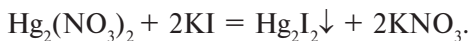


Молекула хлориду ртуті(I) має лінійну форму:



Каломель раніше використовували у медичній практиці як антисептичний, сечогінний та послаблюючий засіб. Зараз з каломелі виробляють каломельні електроди, які широко застосовують в електрохімічних вимірюваннях.

Йодид ртуті(I) є малорозчинною речовиною ($DP = 4,5 \cdot 10^{-29}$), що перешкоджає її дисмутації:



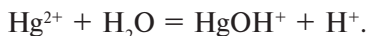
При додаванні надлишку KI осад Hg_2I_2 диспропорціонує, утворюючи комплекс — тетраїодомеркурат(II) калію та осад ртуті:



Нітрат, сульфат і хлорат ртуті(II) — іонні сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіона Hg^{2+} :



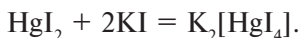
Внаслідок гідролізу катіонів Hg^{2+} реакція їх водних розчинів кисла:



Хлорид ртуті(II) HgCl_2 (*сулема*) добре розчиняється у воді, але дисоціює лише частково (її ступінь дисоціації у насиченому розчині складає 0,1 %). У розведених розчинах HgCl_2 реагує з NH_3 з утворенням малорозчинної речовини білого кольору *амідохлориду ртуті*:

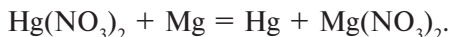


HgNH_2Cl використовують у косметології для відбілювання шкіри. Катіон ртуті(II) є вираженим комплексоутворювачем. Наприклад, при розчиненні оранжевого йодиду ртуті(II) у розчині йодиду калію утворюється безбарвна комплексна сіль тетраїодомеркурат(II)-калію:

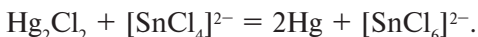
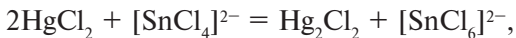


Цю реакцію використовують для якісного виявлення солей ртуті(II).

Похідні ртуті(II) виявляють окиснювальні властивості. Активні метали легко відновлюють ртуть із її солей:



Солянокислий розчин хлориду олова(II) відновлює солі ртуті(II) з утворенням білого осаду Hg_2Cl_2 , який у надлишку відновника перетворюється на металічну ртуть:



Біологічна роль і використання в медицині сполук цинку, кадмію та ртуті

Цинк належить до незамінних мікроелементів організму людини. Його загальна масова частка складає $1 \cdot 10^{-3} \%$. Добова потреба в цинку складає 10–15 мг. У організм людини сполуки цинку потрапляють як з рослинною, так і з тваринною їжею. Біологічна роль цинку пов'язана з діяльністю залоз внутрішньої секреції. Як складова частина деяких ферментів цинк впливає на процеси розмноження, жирового та вуглецевого обмінів. При недостатці цинку в організмі виявляються досить серйозні захворювання — цироз печінки, ураження шкіри та очей.

Із сполук цинку в медичній практиці використовують *сульфат цинку* ZnSO_4 у вигляді очних крапель з масовою часткою 0,25 і 0,3 %. Сульфат цинку пригнічує розмноження мікроорганізмів. *Оксид цинку* ZnO використовують у дерматології у вигляді мазей та присипок як в'язучий, підсушуючий та антимікробний засіб.

Біологічна роль кадмію досліджена недостатньо. Сполуки кадмію токсичні та кумулюються в печінці та нирках.

Ртуть відома з стародавніх часів. Її препарати використовують у медичній практиці ще з XVI сторіччя. Завдяки специфічним властивостям сполуки ртуті виявляють антисептичну, протипаразитарну, сечогінну та послаблюючу дію. *Оксид ртуті(II)* використовують в офтальмології, а також дерматології у вигляді мазей. *Хлорид ртуті(II)* HgCl_2 (сулема) у концентрації 1:1000 використовують для дезинфекції. *Хлорид ртуті(I)* Hg_2Cl_2 (каломель) певний час використовували як сечогінний та послаблюючий засіб.

Слід пам'ятати, що ртуть та її розчинні солі дуже токсичні.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Адсорбенти 326
Азеотропні суміші 398
Азот 343
Азотиста кислота 352
Азотна кислота 352
Активність
— активні молекули 145
— активований комплекс 146
Акцептор 62
Алебастр 307
Алмаз 324
Алотропія 324
Альфа-розпад 35, 36
Алюміній 316
Алюмогель 322
Амальгама 455
Аміак 345
— будова молекули 74
— розчинник 345
Амідохлорид ртуті 458
Амфотерність 106, 181
Анод 238
Антимонати (стибати) 367
Аргон 410
Арсенати 368
Арсеніти 367
Арсин 365
Астат 392
Атомна одиниця маси 5
Барій 300
Берилій 300
Берлінська лазур 442
Бертолетова сіль 400
Бета-розпад 35
Бор 311
Борани 315
Борна кислота 313
Борогідриди 315
Бром 403
Бромна кислота 406
Бромнувата кислота 405
Бромнуватиста кислота 405
Бромоводнева кислота 403
Бура 312
Валентність 66
Ван-дер-Ваальса сили 94
Вісмут 363
Вісмуту нітрат основний 367
Вода 276
— будова кристалу 276
— будова молекули 74
— важка 273
— іонізація 179
— іонний добуток 191
— дистильована 278
— твердість 306
Водень 272
Водневий показник 192
Вольфрамова кислота 420
Вуглець 324
— оксид(II) 326
— оксид(IV) 328
Гази благородні 410
Газ гримучий 275
Галій 310
Галуни 322
Гальванічний елемент 230
Гелій 410
Гемоглобін 271
Германій 335
Гетерогенні системи 126
Гібридизації теорія 71
Гідразин 347
Гідратація 166, 178
Гідроксиламін 349
Гідроліз 197
Гіпс 307
Гомогенні системи 127
Графіт 324
Дальтоніди 7
Дебай, одиниця 80
Дейтерій 273
Дефект маси 32
Диборан 315
Диполь 80
Дисперсна система 157
Дисперсійна взаємодія 95
Диспропорціонування 216
Дифосфорна кислота 360
Дихромат калію 421
Диціан 330
Добуток розчинності 193
Донор 66
Ебуліоскопія 172
Еквівалент 7
Електрод водневий 228
Електроліз 240
Електроліти 176
Електрон 15
— хвильова природа 21
Електронегативність 57
Електронна хмара 23
Електронний захват 37
Енергія
— активації 145
— Гіббса 136
— іонізації 54
Ентальпія 127
— утворення 132
— процесу 126

- Ентропія 127
 — утворення 133
 — процесу 133
 Ефективний заряд 77
 Жовта кров'яна сіль 260, 438
 Закони
 — Авогадро 13
 — Вант-Гоффа 174
 — Гесса 130
 — діяння мас 142
 — збереження маси 6
 — еквівалентів 8
 — кратних відношень 7
 — Менделєєва 42
 — Мозлі 46
 — Рауля 170
 — розведення Оствальда 186, 204
 — сталості складу 7
 — Фарадея 242
 Залізо 433
 Зв'язок хімічний 61
 — водневий 96
 — дативний 71
 — делокалізований 75
 — дельта 70
 — довжина 62
 — донорно-акцепторний механізм 66
 — іонний 90
 — ковалентний 63
 — кратність 75
 — міжмолекулярний 94
 — металічний 92, 279
 — напрямленість 70
 — насичуваність 69
 — полярність 76
 — поляризованість 76
 — пі 70
 — порядок 85
 — сигма 70
 — енергія зв'язку 61
 — енергія дисоціації 62
 Золото 452
 Ізобари 34
 Ізополікислоти 113, 421
 Ізотони 34
 Ізотонічний розчин 175
 Ізотопи 33
 Інгібітори 150, 250
 Іон 167, 177
 Іоніти 307
 Іонна сфера 189
 Іонна сила 190
 Іонний добуток води 191
 Йод 403
 Йодна кислота 406
 Йоднувата кислота 405
 Йоднуватиста кислота 405
 Йодоводнева кислота 405
 Кадмій 453
 Калій 294
 Каломель 458
 Кальцій 300
 Кам'яна сіль 397
 Карбіди 100, 330
 Карбін 324
 Карбоніли 327
 Каталіз 150
 — гетерогенний 150
 — гомогенний 150
 — ферментативний 151
 Катіони 177
 Квантові числа 24
 Квант 19
 Кисень 371
 Кислоти 100, 180
 Кінетика хімічна 140
 Кобальт 433
 Коефіцієнт
 — активності 190
 — ізотонічний 176
 — швидкості реакції 142
 Коларгол 451
 Комплекси 253
 — аніонні 257
 — високоспінові 267
 — катіонні 257
 — неелектроліти 252
 — низькоспінові 267
 — просторова конфігурація 261
 Константа
 — газова універсальна 144
 — гідролізу 201
 — дисоціації 185
 — ебуліоскопічна 172
 — криоскопічна 172
 — нестійкості комплексу 256
 — стійкості комплексу 256
 — хімічної рівноваги 153
 — швидкості реакції 142
 Корозія 245
 Кремній 331
 Криптон 410
 Кристалогідрати 169
 Криоскопічний метод 173
 Ксенон 410
 Купорос 447
 Лантаніди 49
 Лантанійдний стиск 54
 Ліганди 252
 — сильного поля 263
 — слабого поля 263
 Лід 276
 Літій 294
 Лужні метали 294
 Лужноземельні метали 300

- Магній 303
- Манганати 429
- Марганець 424
- Марганцева кислота 429
- Марша реакція 365
- Маса
 - атомна 5
 - молекулярна 5
 - молярна 6
- Метали
 - властивості 282
 - добування 289
 - кольорові 281
 - лужні 294
 - чорні 281
- Миш'як 363
- Миш'якова кислота 367
- Миш'яковиста кислота 366
- Мідь 444
- Молибден 414
- Молибденова кислота 420
- Момент диполя 80
 - електричний 80
- Мора сіль 437
- Надпероксиди 107, 372
- Натрій 294
- Натрію хлорид 299
 - аденозинтрифосфат 363
 - гідрокарбонат 299
 - карбонат 298
- Нейтрон 31
- Неон 410
- Нікель 433
- Нітрати 354
- Нітриди 346
- Нітриди 352
- Нуклоні 31
- Озон 371
- Озоніди 107, 372
- Окиснювально-відновні реакції 210
 - відновник 210
 - окисник 211
 - процес відновлення 211
 - процес окиснення 210
- Оксиди 100
 - амфотерні 102
 - кислотні 102
 - основні 102
 - подвійні 104
- Олеум 383
- Олово 335
- Орбіталь
 - атомна 23
 - зв'язуюча 84
 - молекулярна 82
 - незв'язуюча 84
 - розпушуюча 84
- Ортофосфорна кислота 360
- Осмос 177
- Основи 100
 - луги 100
- Парамагнітні речовини 82
- Пероксид водню 107, 374
 - пергідроль 375
- Періоди 44
- Періодична система елементів 43
- Періодичність вторинна 59
- Перманганати 429
- Пероксомоносірчана кислота 385
- Перхлорати 401
- Пірофорні речовини 435
- Плавікова кислота 394
- Планка постійна 17
- Платина 433
- Позитрон 35
- Полікумулен 324
- Полііононі кислоти 387
- Постулати Бора 17
- Потенціал 220
 - іонізації 54
 - окиснювально-відновний 234
 - електродний 229
- Правила
 - Хунда 29
 - Вант-Гоффа 144
- Принцип Ле Шательє 154
 - невизначеності Гейзенберга 20
 - Паулі 28
- Проста речовина 4, 100
- Протаргол 451
- Протій 273
- Протон 32
- Процеси 127
 - ізобарні 127
 - ізохорні 127
- Радикали 82, 147
- Радіоактивність 34
 - період напіврозпаду 35
- Радіуси
 - атомні 53
 - іонні 54
 - орбітальні 53
- Радон 410
- Реакції
 - ланцюгові 147
 - молекулярність 143
 - порядок 143
 - радикальні 147
 - ядерні 38
- Ренієва кислота 429
- Реній 424
- Рівновага хімічна 152
 - зміщення 154
- Рівняння
 - Арреніуса 144
 - Ейнштейна 19

- Нернста 230
- Шредінгера 21
- Розчини 157
 - газові 158
 - гіпертонічні 175
 - гіпотонічні 175
 - ізотонічні 175
 - рідкі 158
 - тверді 158
 - температура замерзання 171
 - температура кипіння 171
 - хімічна теорія 166
- Розчинність 161
- Рубідій 294
- Ряд спектрохімічний 262
- Свинець 335
- Селен 370
- Селениста кислота 388
- Селенова кислота 389
- Селеноводень 387
- Селітри 343
- Силікони 334
- Синильна кислота 330
- Сірка 377
- Сірководень 379
- Сірчана кислота 383
- Сірчиста кислота 388
- Сода 298
- Сольвати 166
- Соляна кислота 398
- Співвідношення Де Бройля 20
- Спін електрона 26
- Сплави 290
- Спорідненість до електрона 57
- Срібло 444
- Сталь 294
- Стандартний електродний потенціал 230
 - металу 230
 - окиснювально-відновний 235
- Стронцій 300
- Ступінь
 - гідролізу 201
 - дисоціації 183
 - окиснення 78
- Сулема 458
- Сульфурил 385
- Сурма 342
- Талій 310
- Телур 370
- Телурова кислота 389
- Телуроводень 387
- Теорія
 - валентних зв'язків 65, 260
 - гібридизації орбіталей 71
 - електролітичної дисоціації 177
 - каталізу 152
 - локалізованих електронних пар 65
 - молекулярних орбіталей 81
- Теплота утворення 129
 - гідратації 130
- Тетратонат натрію 387
- Технеційова кислота 429
- Технецій 424
- Тіонілхлорид 382
- Тіосульфати 385
- Тритій 273
- Турнбулева синь 441
- Ферати 440
- Фосфати 361
- Фосфіди 100, 358
- Фосфін 358
- Фосфор 356
- Фосфориста кислота 361
- Фосфорноватиста кислота 362
- Фтор 393
- Фторид водню 98, 394
- Хвильова функція 21
- Хімічні джерела струму 238, 239
- Хлор 395
- Хлориста кислота 400
- Хлорна кислота 401
- Хлорне вапно 400
- Хлорнувата кислота 400
- Хлорноватиста кислота 399
- Хлороводнева кислота 398
- Хлороксид фосфору 359
- Хлорсульфонова кислота 385
- Хризотерапія 452
- Хром 414
- Хромова кислота 420
- Царська водка 354
- Цезій 294
- Цинк 453
- Ціанід водню 330
- Ціанкобаламін (Вітамін В₁₂) 271, 443
- Ціановоднева кислота 330
- Чавун 435
- Червона кров'яна сіль 260, 440
- Числа
 - магічні 33
- Шеніті 118, 251
- Шпінелі 104
- Ядро атома 30

Зміст

Передмова	3
-----------------	---

Частина I. ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

<i>Розділ 1.</i> Основні поняття та закони хімії	4
<i>Розділ 2.</i> Будова атома	15
<i>Розділ 3.</i> Періодичний закон та періодична система елементів Д. І. Менделєєва .	41
<i>Розділ 4.</i> Хімічний зв'язок і будова молекул	61
<i>Розділ 5.</i> Класифікація та номенклатура неорганічних сполук	99
<i>Розділ 6.</i> Основні закономірності перебігу хімічних реакцій	126
<i>Розділ 7.</i> Хімічна кінетика. Хімічна рівновага	140
<i>Розділ 8.</i> Дисперсні системи. Розчини	157
<i>Розділ 9.</i> Властивості розчинів неелектролітів	170
<i>Розділ 10.</i> Властивості розчинів електролітів	176
<i>Розділ 11.</i> Гідроліз солей	197
<i>Розділ 12.</i> Окиснювально-відновні реакції	210
<i>Розділ 13.</i> Основи електрохімії	228
<i>Розділ 14.</i> Комплексні сполуки	251

Частина II. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

<i>Розділ 1.</i> Хімія <i>s</i> -елементів. Водень	272
<i>Розділ 2.</i> Метали	279
<i>Розділ 3.</i> Елементи IA групи	294
<i>Розділ 4.</i> Елементи IIA групи	300
<i>Розділ 5.</i> Елементи IIIA групи	310
<i>Розділ 6.</i> Елементи IVA групи	323
<i>Розділ 7.</i> Елементи VA групи	342
<i>Розділ 8.</i> Елементи VIA групи	370
<i>Розділ 9.</i> Елементи VIIA групи	392
<i>Розділ 10.</i> Елементи VIIIA групи	410
<i>Розділ 11.</i> Хімія <i>d</i> -елементів. Елементи VIB групи	414
<i>Розділ 12.</i> Елементи VIIB групи	424
<i>Розділ 13.</i> Елементи VIIIB групи	433
<i>Розділ 14.</i> Елементи IВ групи	444
<i>Розділ 15.</i> Елементи IIВ групи	453
<i>Предметний покажчик</i>	460