

Міністерство освіти і науки України  
Дніпровський державний технічний університет  
(ДДТУ)

**ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ :**  
**ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ**

*Навчальний посібник*

*Для студентів вищих навчальних закладів*

Кам'янське  
«ДДТУ»  
2019

УДК 54:546(075.8)

314

**Колектив авторів:**

**В. М. Гуляєв, В. О. Маховський,  
А. Л. Коваленко, А. С. Анацький**

**Рецензенти:**

- В. Д. Барський** — докт. техн. наук, професор кафедри процесів і апаратів та загальної хімічної технології Українського державного хіміко-технологічного університету (м. Дніпро);
- В. П. Лялюк** — докт. техн. наук, професор, завідувач кафедри металургійних технологій Криворізького металургійного інституту НМетАУ (м. Кривий Ріг);
- В. П. Новіков** — докт. хім. наук, професор, завідувач кафедри технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету “Львівська політехніка” (м. Львів)

*Рекомендовано до друку вченою радою*

*Дніпровського державного технічного університету, протокол № 2 від 25.02.2019 р.*

- 314** Загальна та неорганічна хімія : теоретичні та лабораторно-практичні аспекти : навчальний посібник / В. М. Гуляєв, В. О. Маховський, А. Л. Коваленко, А. С. Анацький. — Кам'янське : ДДТУ, 2019. — 315 с.

**ISBN 978-966-175-190-2**

*У навчальному посібнику наведені основні теоретичні та практичні аспекти з загальної та неорганічної хімії, висвітлені загальні поняття і закони хімії, описані властивості хімічних елементів та сполук головних та побічних підгруп, основні способи їх отримання та застосування. Матеріали, наведені в навчальному посібнику, допомагають студентам у вивченні відповідного курсу, а також закріпленні та перевірки знань.*

**ISBN 978-966-175-190-2**

**УДК 54:546(075.8)**

© В. М. Гуляєв, В. О. Маховський,  
А. Л. Коваленко, А. С. Анацький, 2019  
© ДДТУ, 2019

---

---

## ЗМІСТ

Тема 1	Вступ. Атомно-молекулярне вчення. Основні поняття і закони хімії.....	4
Тема 2	Періодичний закон і періодична система Д. І. Менделєєва.....	20
Тема 3	Основні класи неорганічних сполук.....	39
Тема 4	Хімічний зв'язок і будова молекул.....	54
Тема 5	Хімічна термодинаміка.....	64
Тема 6	Хімічна кінетика.....	80
Тема 7	Агрегатний стан.....	95
Тема 8	Розчини.....	99
Тема 9	Окисно-відновні реакції.....	128
Тема 10	Основи електрохімії.....	134
Тема 11	Комплексні сполуки.....	158
Тема 12	Головна підгрупа VI групи.....	170
Тема 13	Водень.....	183
Тема 14	Головна підгрупа VII групи.....	188
Тема 15	Головна підгрупа V групи.....	195
Тема 16	Головна підгрупа IV групи.....	208
Тема 17	Головна підгрупа III групи.....	220
Тема 18	Головна підгрупа II групи.....	231
Тема 19	Елементи I-A підгрупи.....	238
Тема 20	Головна підгрупа VIII групи.....	247
Тема 21	Побічна підгрупа I групи.....	250
Тема 22	Побічна підгрупа II групи.....	258
Тема 23	Побічна підгрупа III групи.....	265
Тема 24	Побічна підгрупа IV групи.....	268
Тема 25	Побічна підгрупа V групи.....	273
Тема 26	Побічна підгрупа VI групи.....	279
Тема 27	Побічна підгрупа VII групи.....	286
Тема 28	Побічна підгрупа VIII групи (підгрупа заліза).....	294
Тема 29	Побічна підгрупа VIII групи (платинові метали).....	304
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....		314

---

---

## Тема 1. Вступ. Атомно-молекулярне вчення. Основні поняття і закони хімії

### *Предмет хімії. Значення хімії. Основні поняття і закони хімії. Атомно-молекулярне вчення*

Хімія відноситься до числа природничих наук, що вивчають навколишній світ з усім багатством його форм і різноманітним явищ, що відбуваються в ньому. При всіх різноманітних переходах одних форм руху в інші діє основний закон природи — закон вічності матерії і її руху. Окремі форми руху матерії вивчаються різними науками: фізикою, хімією, біологією і іншими.

Кожний вид матерії, що має за даних умов певні фізичні властивості, наприклад вода, залізо, сірка, вапно і т.п., у хімії називають речовиною. Для встановлення властивостей речовини необхідно мати його можливо більш чистим.

Речовини в чистому вигляді в природі не зустрічаються. Природні речовини є сумішами, що складаються іноді з дуже великої кількості різних речовин.

Речовини, що випускаються хімічною промисловістю, також містять певну кількість домішок.

Чисті речовини завжди однорідні, суміші ж можуть бути однорідними або неоднорідними.

Однорідними називають суміші, в яких не можна знайти частинки окремих речовин, унаслідок малої їх величини. Такими сумішами є суміші газів, багатьох рідин, деякі сплави.

Прикладами неоднорідних сумішей можуть служити різні гірські породи, ґрунт, каламутна вода, заповнене повітря і т.п.

Скрізь можна спостерігати, що речовини піддаються різним змінам. Явища, при яких з одних речовин утворюються інші, нові речовини, називаються хімічними. Вивченням таких явищ займається хімія.

Хімія — це наука про перетворення речовин. Вона вивчає склад і будову речовин, залежність властивостей речовин від їх

---

---

складу і будови, умови і шляхи перетворення одних речовин в інші.

Хімічні зміни завжди супроводжуються змінами фізичними. Тому хімія тісно пов'язана і з біологією, оскільки біологічні процеси супроводжуються безперервними хімічними перетвореннями. Проте хімічні явища не зводяться до фізичних процесів, а біологічні — до хімічних і фізичних: кожна форма руху матерії має свої особливості.

У сучасному житті, особливо у виробничій діяльності людини, хімія грає виключно важливу роль. Немає майже жодної галузі виробництва, не зв'язаної із застосуванням хімії. Природа дає лише початкову сировину. Піддаючи природні матеріали хімічній переробці, одержують різноманітні речовини, необхідні для сільського господарства, промисловості, домашнього побуту і т.п. Для хімічної переробки природної сировини необхідно знати загальні закони перетворення речовин, а ці знання дає хімія.

Уявлення про те, що речовина складається з окремих, дуже малих частинок, — атомна гіпотеза — виникло ще в Стародавній Греції. Проте створення наукове обґрунтованого атомно-молекулярного вчення стало можливим значно пізніше — в XVIII-XIX століттях, коли наука стала базуватись на точному експерименті. В хімію кількісні методи дослідження були введені М.В. Ломоносовим в другій половині XVIII століття.

Поняття «елемент» введено в хімію Р. Бойлем для позначення «найпростіших тіл», з яких складені складні тіла і які не можуть бути хімічно розкладені. Подальший розвиток поняття «хімічний елемент» міститься у працях М.В. Ломоносова. В своїй книзі в 1714 році «Елементи математичної хімії» він висуває ряд положень, серед яких вводиться поняття «корпускул». Таким чином, М.В. Ломоносов заклав основи атомно-молекулярного вчення. Він чітко розрізняв два ступеня в будові речовини: елементи (атоми) і корпускули (молекули).

Великий внесок у розвиток атомно-молекулярного вчення було здійснено французьким хіміком Лавуазьє. Він розробив кисневу теорію горіння. Лавуазьє дійшов важливого висновку: «При хімічних реакціях не тільки зберігається загальна маса речовини, але і маса кожного з елементів». (Він не допускав зміни хімічних елементів).

В основі атомно-молекулярного вчення лежить принцип дискретності (перервності будови) речовини: будь-яка речовина не є чимось суцільним, а складається з окремих дуже малих частинок. Атомно-молекулярне вчення в хімії повністю перемогло, коли у 1860 році в м. Карлсрує на I Міжнародному з'їзді хіміків були прийняті наступні основні поняття.

**Молекула** — це найменша частинка речовини, що має його хімічні властивості. Хімічні властивості молекул визначаються її складом і хімічною будовою.

**Атом** — найменша частинка елемента в молекулах простих і складних речовин.

Сучасне визначення **атома** — це електронейтральна частинка, що складається з позитивно зарядженого атомного ядра і негативно заряджених електронів.

**Хімічний елемент** — певний вид атомів з однаковим (+) зарядом ядра.

Кожен окремий атом є хімічним елементом. Поєднання атомів не буде елементом: поєднання одних і тих же атомів — це **проста речовина**, поєднання атомів різних елементів — це **складна речовина** або суміш простих.

**Алотропія** — здатність хімічних елементів утворювати декілька простих речовин, різних за будовою і властивостями.

**Приклад:**

- 1) різним числом атомів в молекулі.  $O_2$ — $O_3$  (кисень—озон)
- 2) утворенням різних кристалічних форм (вуглець—алмаз—графіт).

Масу атомів і молекул прийнято виражати у відносних величинах — атомних одиницях маси.

**Відотною атомною масою** ( $A_r$ ) елемента називають відношення середньої маси атома природного ізотопічного складу елемента до  $1/12$  маси атома Карбону  $^{12}\text{C}$  (а.о.м.  $^{12}\text{C} = 1,661 \cdot 10^{-27}$  кг). Наприклад, маса атома Гідрогену складає  $1,674 \cdot 10^{-27}$  кг, тоді атомна маса водню дорівнює:

$$A_r(\text{H}) = 1,674 \cdot 10^{-27} / 1,661 \cdot 10^{-27} = 1,0079 \text{ г/моль}$$

**Відотною молекулярною масою речовини** ( $M_r$ ) називається величина, яка дорівнює відношенню середньої маси молекул природного ізотопічного складу речовини до  $1/12$  маси атома Карбону  $^{12}\text{C}$ . Визначається сумою відносних мас елементів, з яких складається молекула. Наприклад, відносна молекулярна маса карбон (II) оксиду дорівнює:

$$M_r(\text{CO}) = A_r(\text{C}) + A_r(\text{O}) = 12 + 16 = 28 \text{ г/моль}$$

**Моль** — це кількість речовини, що містить стільки структурних одиниць (молекул, атомів і ін.), скільки атомів міститься в  $0,012$  кг ізотопу  $^{12}\text{C}$ .

**Число Авогадро** ( $N_A$ ) — число структурних одиниць (молекул, атомів, іонів і ін.), що містяться в молі будь-якої речовини і дорівнює:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

**Молярна маса** — це маса  $1$  моль речовини; чисельно дорівнює відношенню маси  $m$  речовини до кількості його молів  $n$ :

$$M = \frac{m}{n} \quad (1.1)$$

Молярна маса речовини виражається в г/моль, має те ж числове значення, що і його відносна молекулярна (атомна) маса.

Молярна маса газу дорівнює його густині по відношенню до іншого газу, помноженої густини на молярну масу другого газу:

$$M_1 = D \cdot M_2 \quad (1.2)$$

Молярна маса будь-якої газоподібної речовини може бути визначена за його відносною густиною:

- за повітрям:  $M_{\text{пов}} = 29 \cdot D_r$

- за воднем:  $M_{\text{H}_2} = 2 \cdot D_r$

Масу атома обчислюють за формулою:

$$m = \frac{A_r}{N_A} \quad (1.3)$$

Моль будь-якого газу за нормальних умов займає об'єм 22,4 л. Для обчислення молярних мас газів доцільно використовувати рівняння стану ідеального газу Менделєєва-Клапейрона:

$$p \cdot V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M}, \quad (1.4)$$

де  $p$  — тиск газу, Па;

$V$  — об'єм газу, м<sup>3</sup>;

$m$  — маса газу, кг;

$M$  — молярна маса газу, кг/моль;

$R$  — універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль·К);

$T$  — абсолютна температура, К

#### **Правило Дюлонга і Пті:**

Добуток питомої теплоємності на атомну масу для більшості елементів приблизно дорівнює 26 Дж/(моль·К)

$$A_r \cdot c \approx 26 \quad (1.5)$$

**Валентність елемента** — це здатність його атомів з'єднуватися з іншими атомами в певних співвідношеннях.

Елементи позначають хімічними знаками. Склад складних речовин зображається у вигляді формул, наприклад  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Явища, при яких одні речовини перетворюються на інші, відмінні від початкових складом і властивостями, і при цьому не відбуваються зміни складу ядер атомів, називаються **хімічними**.



### **Основні стехіометричні закони хімії**

**Закон збереження маси речовин** відкритий Ломоносовим в 1748 році і застосовується в розрахунках матеріального балансу: маса речовин, що вступають до реакції дорівнює масі речовин, що утворюються в результаті реакції.

Цей закон є окремим випадком закону збереження маси і енергії:

$$E = m \cdot c^2 \quad (1.6)$$

Через величезне значення величини  $c^2$ , тим енергіям, які виділяються або поглинаються при хімічних реакціях, відповідають дуже малі маси, що лежать за межами можливості вимірювань.

**Закон сталості складу**, відкритий Прустом в 1808 році, формулюється наступним чином: будь-яка речовина, незалежно від способу її отримання, має постійний хімічний склад (при однаковому ізотопному складі хімічних елементів); або: при утворенні складної речовини елементи з'єднуються один з одним у чітко визначеному порядку.

Вчений Клод Луї Бертолле вважав, що склад речовини залежить від способу отримання, тому речовини можуть мати змінний склад. Обидва вчені мали рацію, оскільки закон застосовний тільки для речовин з молекулярною структурою. Речовини постійного складу — дальтоніди ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ). Речовини змінного складу — бертоліди. Наприклад, залежно від способу отримання, оксид ванадію (II) має склад від  $\text{VO}_{0,9}$  до  $\text{VO}_{1,3}$  або  $\text{VO}_{0,3}$  -  $\text{VO}_{2,5}$  до  $\text{VO}_3$ .

Сполуки змінного складу утворюють перехідні d-елементи.

**Сучасне формулювання закону постійності складу:** склад сполук з молекулярною структурою є постійним незалежно від способу отримання. Склад сполук з немоллекулярною структурою (атомними, іонними і металевими ґратами) не є постійним і залежить від умов отримання.

**Закон кратних відносин Дальтона (1803 р.):** якщо два хімічні елементи утворюють між собою дві або декілька хімічних

сполук, то на однакову кількість одиниць маси одного елемента доводяться аналогічні кількості одиниць маси іншого елемента, які співвідносяться між собою як невеликі цілі числа.

Закон застосовується тільки для речовин з молекулярною структурою (табл. 1.1).

**Таблиця 1.1. Приклади застосування закону кратних відносин**

Речовина	Кількість кисню на одну вагову частину нітрогену	Відносна вага вмісту кисню
N <sub>2</sub> O	0,57	1
NO	1,14	2
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,71	3
NO <sub>2</sub>	2,28	4
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,85	5

**Закон еквівалентів:** речовини з'єднуються одна з однією в кількостях, пропорційних їх еквівалентним масам.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{e1}}{m_{e2}}, \quad (1.7)$$

де  $m_1, m_2$  — маси речовин, г;

$m_{e1}, m_{e2}$  — еквівалентні маси, г/моль.

Якщо одна з речовин знаходиться в газоподібному стані, то закон має вигляд:

$$\frac{m}{m_e} = \frac{V}{V_{me}}, \quad (1.8)$$

де  $V$  — об'єм речовини, л;

$V_{me}$  — еквівалентний об'єм газоподібної речовини, л/моль.

Приклад:  $V_{m_e(\text{H}_2)} = 22,4/2 = 11,2$  л;

$V_{m_e(\text{O}_2)} = 22,4/4 = 5,6$  л.

**Еквівалент елемента** — це така кількість, яка з'єднується з 1 молем атомів гідрогену або заміщає ту ж кількість атомів гідрогену в хімічних реакціях (молі).

Маса одного еквівалента елемента називається **еквівалентною масою  $m_e$  (г/моль)**.

Наприклад, еквівалент алюмінію дорівнює  $E_{(Al)} = 1/3$  моль, еквівалентна маса алюмінію:  $m_{e(Al)} = 27/3 = 9$  г/моль.

**Еквівалентом складної речовини** називається така його кількість, яка взаємодіє без залишку з одним еквівалентом гідрогену або іншої речовини.

**Еквівалентна маса сполуки** визначається за наступними формулами.

Еквівалентна маса кислоти:

$$m_{e.k} = \frac{M_k}{n(H^+)}, \quad (1.9)$$

де  $n(H^+)$  – основність кислоти.

Приклад:

$$m_{e(H_3PO_4)} = 98/3 = 32,7 \text{ г/моль.}$$

Еквівалентна маса основи:

$$m_{e.o} = \frac{M_o}{n(OH^-)}, \quad (1.10)$$

де  $n(OH)$  – кислотність основи.

Приклад:

$$m_{e(Ca(OH)_2)} = 74/2 = 37 \text{ г/моль.}$$

Еквівалентна маса солі:

$$m_{e.c} = \frac{M_c}{n_{Me} \cdot B_{Me}}, \quad (1.11)$$

де  $n_{Me}$  — число атомів металу;

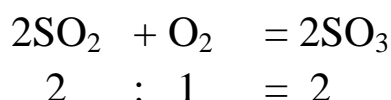
$B_{Me}$  – валентність металу.

Приклад:

$$m_{e(Al_2(SO_4)_3)} = 342/(2 \cdot 3) = 57 \text{ г/моль.}$$

## Газові закони

**Закон Гей-Люссака (закон об'ємних відношень):** об'єми газів, що вступають в реакцію за однакових умов (температура і тиск) відносяться один до одного як прості цілі числа:



**Закон Авогадро:** у рівних об'ємах газів за однакових умов (температура і тиск) міститься однакова кількість молекул.

Наслідки з закону Авогадро:

1) один моль любого газу займає об'єм 22,4 л і містить  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> речовини ( $V_m = 22,4$  л/моль).

2) Відношення маси одного газу до іншого є відносною густиною:

$$D = \frac{m_1}{m_2}; \quad (1.13)$$

$$D = \frac{M_1}{M_2} \quad (1.14)$$

## Закон Бойля-Маріотта:

$$pV = \text{const}, \text{ при } T = \text{const}$$

При  $T = \text{const}$  об'єм даної кількості газу обернено пропорційний до тиску, під яким він знаходиться.

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} \quad (1.15)$$

## Закон Гей-Люссака

При  $p = \text{const}$  зміна об'єму газу пропорційна температурі.

$$V/T = \text{const}, \text{ при } p = \text{const}$$

Об'єднаний закон Бойля-Маріотта і Гей-Люссака:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \text{const} \quad (1.16)$$

### **Закон парціального тиску Дальтона**

Тиск суміші газів, що хімічно не взаємодіють один з одним, дорівнює сумі парціальних тисків газів, що становлять суміш:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n \quad (1.17)$$

Парціальний тиск газу — це тиск, який чинила б кількість газу, що є в суміші, якби він займав при тій же температурі весь об'єм, що займає суміш.

Закон Дальтона, закон простих об'ємних відносин і закон Авогадро — наближені закони. При високому тиску газів спостерігаються великі відхилення від цих законів.

## **Лабораторна робота 1**

### **Визначення еквівалентної маси металу**

**Мета роботи** — дослідним шляхом визначити еквівалентну масу металу за об'ємом витисненого водню та порівняти її з теоретичною.

### **Теоретична частина**

Експериментально еквівалентна маса може бути визначена такими методами:

1. Хімічним шляхом — за даними аналізу різних сполук або на основі заміщення одного елемента іншим за законом еквівалентів.

2. Електрохімічним шляхом — у відповідності з законом Фарадея, згідно якому однакові кількості електрики виділяють еквівалентні кількості елементів (речовин). При цьому кількість електрики  $F = 96484,6$  Кл/моль (число Фарадея) виділяє один еквівалент і — відповідно — еквівалентну масу речовини (елементу).

В обох випадках спочатку за експериментальними даними визначається еквівалентна маса, а потім розраховується еквівалент.

Згідно закону еквівалентів, маси елементів, що реагують, співвідносяться між собою як їхні еквівалентні маси.

### Експериментальна частина

Сутність даного методу полягає у вимірюванні об'єму газоподібного водню, витісненого з розбавленої фосфатної кислоти певною кількістю металу. Знаючи об'єм водню і масу металу, можна обчислити еквівалентну масу металу і його еквівалент.

Прилад складається з двох наповнених водою бюреток, закріплених в тримачах штативу і з'єднаних гумовою трубкою. До однієї з бюреток приєднано Y-подібна пробірка. Оскільки визначення еквівалентної маси проводиться методом витіснення газоподібного водню, прилад треба перевірити на герметичність, інакше водень, що вилетів, може викликати значну помилку у розрахунках.

Для перевірки на герметичність слід приєднати пробірку до бюретки, підняти її за допомогою кріпильного гвинта на 10-15 см і спостерігати за рівнями рідини у бюретках протягом 3-5 хвилин. Якщо прилад герметичний, рівні залишаться незмінними. Переконавшись у герметичності, встановити бюретки на один рівень рідини.

Наважку металу помістити в одне коліно сухої пробірки. У друге коліно обережно, за допомогою піпетки, внести 3-4 мл фосфатної кислоти. Співвідношення кислоти і металу розраховане так, щоб кислота була у надлишку. Приєднати пробірку до бюретки і знову перевірити прилад на герметичність. Закріпити бюретки так, щоб рідина була в них на одному рівні. Записати початковий рівень рідини  $V_1$  в бюретці, до якої приєднана пробірка.

Переливши кислоту в коліно, яке містить метал, починається бурхливе виділення водню, який витісняє воду з бюретки. Коли реакція закінчиться (повне розчинення металу), охолодити реакційну суміш до кімнатної температури, зануливши відповідне коліно пробірки у склянку з водою. У цей момент стовп води

знаходиться в рівновазі — зверху на нього тисне атмосферний тиск, знизу — газова суміш (водень плюс водяна пара), тобто, тиск газової суміші дорівнює атмосферному тиску.

Привести стан води в бюретках до одного рівня і записати кінцевий рівень води  $V_2$ .

Різниця рівнів  $V_2 - V_1$  дорівнює об'єму водню, що виділився (у суміші з водяною парою). Записати показання термометру, барометру і тиск водяної пари за температури дослідів:

Наважка металу, г,  $m$

Рівень води у першій бюретці: мл

до дослідів  $V_1$

після дослідів  $V_2$

Температура, °С,  $t$

Атмосферний тиск, мм рт. ст.,  $P_{\text{атм}}$

Тиск насиченої водяної пари, мм рт. ст.,  $P_{\text{пар}}$

Розрахунки

Об'єм гідрогену, що виділився (у суміші з водяною парою):

$$V_{H_2} = V_2 - V_1$$

Абсолютна температура, К:

$$T = 273 + t$$

Тиск газоподібного гідрогену, мм рт. ст.:

$$P_{H_2} = P_{\text{атм}} - P_{\text{пар}}$$

Еквівалентний об'єм гідрогену за температури  $T$  і тиску  $P$ :

$$V_e^{H_2} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot P_{H_2}}$$

де  $R$  — універсальна газова стала,

$R \approx 62400$  (мл·мм рт.ст.)/(град·моль), або 8,3144 Дж/(моль·К).

1 мм рт. ст. = 133,332 Па;

1 Па = 1 Н/м<sup>2</sup>.

Еквівалентна маса металу:

$$m_{e.досл} = \frac{m \cdot V_e^{H2}}{V_{H2}}$$

За обчисленою величиною еквівалентної маси за періодичною системою визначити метал і розрахувати істинну величину  $m_{e.теор}$  за формулою:

$$m_{e.теор} = \frac{M_{Me}}{B_{Me}},$$

де  $M_{Me}$  — молярна маса металу;

$B_{Me}$  — валентність металу.

Обчислити відносну похибку дослідів за формулою:

$$\Pi = \frac{|m_{e.теор} - m_{e.досл}|}{m_{e.теор}} \cdot 100\%$$

### Контрольні питання і завдання

1. Що називається еквівалентом, еквівалентною масою? Методи визначення еквівалентних мас і розрахунку еквівалентів.
2. Обчислити еквівалент Меркурію, якщо при аналізі виявлено, що сполука його з Оксигеном містить 92,56 % Меркурію.
3. При аналізі 1,97 г сполуки знайдено, що Гідрогену в ній 0,348 г. Визначити еквівалентну масу другого елемента, який входить до складу цієї сполуки.
4. Знайти еквівалентну масу елемента, якщо при згорянні 0,981 г його утворилося 1,221 г оксиду.
5. Визначити еквівалентну масу і еквівалент Магнію, якщо 1,215 г його витісняють з сульфатної кислоти 1120 мл газоподібного водню, виміряного за нормальних умов.



## Практичне заняття 1

### Основні хімічні поняття й закони

XIV Генеральна конференція з мір та вагів (1971р.) затвердила в якості сьомої основної одиниці Міжнародної системи **моль** (моль) — одиницю кількості речовини. *Моль дорівнює кількості речовини системи, що містить стільки ж структурних елементів, скільки втримується атомів у вуглеці-12 масою 0,012кг.* При застосуванні моля ці структурні елементи повинні бути специфіковані й можуть бути атомами, молекулами, іонами, електронами й іншими частками або специфікованими групами часток. Моль речовини відповідає числу Авогадро  $N_A = (6,022045 \pm 0.000031) \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> структурних елементів.

#### Приклад.

Визначите в молях: а)  $6,02 \cdot 10^{21}$  молекул  $\text{CO}_2$ ; б)  $1,20 \cdot 10^{24}$  атомів Оксигену; в)  $2,00 \cdot 10^{23}$  молекул води. Чому дорівнює мольна (молярна) маса даних речовин?

#### Рішення.

Моль — це кількість речовини, в якій міститься число часток, що дорівнює числу Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ). Звідси а)  $6,02 \cdot 10^{21}$ , тобто 0,01 моль; б)  $1,20 \cdot 10^{24}$ , тобто 2 моль; в)  $2,00 \cdot 10^{23}$ , або 1/3 моль.

Маса молю речовини виражається в кг/моль або г/моль. Мольна (молярна) маса речовини в грамах чисельно дорівнює його відносній молекулярній (атомній) масі, вираженій в атомних одиницях маси (а.о.м.).

Молекулярні маси  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  та атомна маса Оксигену відповідно рівні 44; 18; 16 а.о.м., тоді їх мольні (молярні) маси дорівнюють відповідно 44 г/моль; 18 г/моль; 16 г/моль.

#### Приклад.

Визначите еквівалент (E) і еквівалентну масу  $m_e$  Нітрогену, Сульфуру й Хлору в сполуках  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ .

*Рішення.*

У даних сполуках 1 моль атомів Гідрогену з'єднується з  $1/3$  моль Нітрогену,  $1/2$  моль Сульфуру й 1 моль Хлору. Звідси,  $E(N) = 1/3$  моль,  $E(S) = 1/2$  моль,  $E(Cl) = 1$  моль. Виходячи з мольних мас цих елементів, визначаємо еквівалентні маси:  $m_{e(N)} = 1/3 \cdot 14 = 4,67$  г/моль;  $m_{e(S)} = 1/2 \cdot 32 = 16$  г/моль;  $m_{e(Cl)} = 1 \cdot 35,45 = 35,45$  г/моль.

**Завдання**

1. Визначте еквівалент і еквівалентну масу Фосфору, Кисню і Броду в сполуках  $PH_3$ ,  $H_2O$ ,  $HBr$ .

2. У якій масі  $NaOH$  міститься стільки ж еквівалентів, стільки ж в 140 г  $KOH$ . Відповідь: 100 г.

3. З 1,35 г оксиду металу виходить 3,15 г його нітрату. Обчисліть еквівалентну масу цього металу. Відповідь: 32,5 г/моль.

4. З 1,3 г гідроксиду металу виходить 2,5 г його сульфату. Обчисліть еквівалентну масу цього металу. Відповідь: 9 г/моль.

5. Оксид тривалентного елемента містить 31,58 % Кисню. Обчисліть еквівалентну, молярну і атомну маси цього елемента.

6. Чому рівний за н.у. еквівалентний об'єм Гідрогену. Обчисліть еквівалентну масу металу, якщо на відновлення 1,017 г його оксиду витрачено 0,28 л Гідрогену (н.у.). Відповідь: 32,68 г/моль.

7. Обчисліть в молях: а)  $6,02 \cdot 10^{22}$  молекул  $C_2H_2$ ; б)  $1,80 \cdot 10^{24}$  атомів Нітрогену в)  $3,01 \cdot 10^{23}$  молекул  $NH_3$ . Яка молярна маса вказаних речовин?

8. Обчисліть еквівалент і еквівалентну масу  $H_3PO_4$  в реакціях утворення: а) гідрогенфосфату, б) дигідрогенфосфату, в) ортофосфату.

9. У 2,48 г оксиду одновалентного металу міститься 1,84 г металу. Обчисліть еквівалентні маси металу і його оксиду. Чому дорівнює молярна і атомна маса цього металу?

10. Чому дорівнює за нормальних умов еквівалентний об'єм кисню? На спалювання 1,5 г двовалентного металу потрібно

---

---

0,69 г кисню (н.у.). Обчисліть еквівалентну масу, молярну масу і атомну масу цього металу.

11. З 3,31 г нітрату метала виходить 2,78 г його хлориду. Обчисліть еквівалентну масу цього металу. Відповідь: 103,6 г/моль.

12. Напишіть рівняння реакцій  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  з хлоридною (соляною) кислотою, при яких утворюються наступні сполуки Ферума:

а) Ферум (III) дигідроксидхлорид, б) ферум (III) дихлорид, в) ферум (III) хлорид. Обчисліть еквівалент і еквівалентну масу  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в кожній з цих реакцій.

13. Надлишком калій гідроксиду подіяли на розчини: а) калій дигідрофосфату; б) Бісмут (III) дигідроксид нітрату. Напишіть рівняння реакцій цих речовин з  $\text{KOH}$  і визначте їх еквіваленти і еквівалентні маси.

14. Надлишком хлордної (соляної) кислоти подіяли на розчини: а) кальцій гідрогенкарбонату; б) алюміній гідроксиддихлорид. Напишіть рівняння реакцій цих речовин з  $\text{HCl}$  і визначте їх еквіваленти і еквівалентні маси.

15. При окисненні 16,74 г двовалентного металу утворилося 21,54 г оксиду. Обчисліть еквівалентні маси металу і його оксиду. Чому дорівнює молярна і атомна маси металу.

16. При взаємодії 3,24 г тривалентного металу з кислотою виділяється 4,03 г водню (н.у.). Обчисліть еквівалентну, молярну і атомну маси металу.

17. Виходячи з молярної маси вуглецю і води, визначте абсолютну масу атома вуглецю і молекули води в грамах. Відповідь:  $2,0 \cdot 10^{-23}$  г,  $3,0 \cdot 10^{-23}$  г.

18. На нейтралізацію 9,797 г ортофосфатної кислоти витрачено 7,998 г  $\text{NaOH}$ . Обчисліть еквівалент, еквівалентну масу і основність  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в цій реакції. На підставі розрахунку напишіть рівняння реакції. Відповідь: 0,5 моль, 49 г/моль, 2.

## Тема 2. Періодичний закон і періодична система

Д. І. Менделєєва

### Будова атома і ядра

*Ядерна модель атома. Квантова теорія світла. Теорія Бора і Зоммерфельда. Основні положення квантової механіки. Рівняння де Бройля. Хвильова функція. Квантові числа. Принцип Паулі.*

*Розміщення електронів в атомах. Нормальний і збуджений стан атомів. Розподіл електронів по чотирьох квантових числах. Правило Хунда. Періодичний закон і система елементів в світлі вчення про будову атома. Протонно-нейтронна теорія будови ядра атома. Поняття радіоактивності і ядерних реакцій.*

Після затвердження атомно-молекулярної теорії найважливішою подією в хімії було відкриття періодичного закону Д. І. Менделєєвим в 1869 році.

Як головна характеристика елемента при побудові періодичної системи була прийнята його атомна маса.

Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають в періодичній залежності від величини атомних мас елементів.

У відповідності до цього закону і була складена періодична система елементів, яка об'єктивно на той час відображала періодичний закон.

Спроби систематизувати відкриті хімічні елементи проводилися і до Менделєєва. Це виражено в працях Доберейнера, Ньюлендса, Майєра, Одлінга і ін. хіміків.

Міжнародний з'їзд хіміків в 1860 році, на якому були прийняті єдині визначення основних понять: атом, елемент, атомна вага, валентність та ін. дав поштовх і розширив можливості класифікації елементів. Це призвело до появи нових гіпотез і таб-

---

---

лиць, більш-менш близьких за формою до первинних варіантів періодичної системи Д.І. Менделєєва.

Це система елементів, запропонована де Шанкуртуа в 1863 році у вигляді циліндра, система елементів англійського вченого Ньюлендса, розроблена 1865 року у вигляді октав, згідно якої властивості елементів повторюються через кожні сім елементів на восьмій.

У таблиці, що запропонована німецьким хіміком Майєром, елементи, розташовані за збільшенням атомних мас у вертикальних стовпцях, вважалися аналогічними за хімічними властивостями.

Головний недолік запропонованих таблиць — не розкривається періодичність у зміні властивостей елементів.

Менделєєв вже в первинному варіанті таблиці розташовує елементи через певні інтервали, в порядку зростання їх атомної ваги, з дотриманням періодичності в зміні властивостей, незалежно від відсутності не відкритих на той час елементів.

У 1871 році Менделєєв розробляє новий клітинний варіант таблиці, яку називають природною системою елементів. У цьому варіанті всі елементи розділяються на вісім груп. Номер групи відповідає вищій валентності елементів, що входять в неї. Кожна група, окрім VIII, має головну і побічну підгрупи. Елементи підгрупи є хімічними аналогами по відношенню один до одного. В системі 12 горизонтальних рядків елементів названих рядами. Елементи парних рядів характеризуються більш вираженими металевими властивостями, а елементи непарних рядів — неметалічними. В системі вказані форми вищих кисневих і водневих з'єднань елементів. Виходячи з того, що властивості будь-якого елемента знаходяться в закономірному зв'язку з властивостями сусідніх елементів, Менделєєв передбачає 11 ще невідомих елементів, які пізніше були відкриті, що підтвердило правильність теорії.

Проте цілий ряд питань на той час залишався невирішеним:

- не була розкрита причина періодичності;
- не можна було визначити, скільки елементів знаходяться між гідрогеном і ураном і чи можливі елементи між гідрогеном і гелієм;
- не визначено число рідкоземельних елементів і порядок їхнього розташування в періодичній системі;
- причини невідповідності валентності і номера групи (наприклад:  $F^{-1}$ ,  $Au^{+2}$ ,  $Os^{+8}$ ,  $O^{-2}$  в VII групі) та ін.

Більшість цих питань отримали пояснення пізніше з відкриттям будови атомів Резерфордом.

З дослідів Резерфорда виходило, що заряд ядра чисельно рівний порядковому номеру елементу в періодичній системі. Це підтверджено Г.Мозлі, англійським фізиком, що встановив в 1913 році простий зв'язок між довжинами хвиль певних ліній рентгєнівського спектру елементу і його порядковим номером:

$$\sqrt{\frac{I}{\lambda}} = a \cdot (z - b), \quad (2.1)$$

де  $\lambda$  — довжина хвиль;

$a$ ,  $b$  — сталі величини для даної серії однотипних ліній;

$z$  — заряд ядра, порядковий номер елементу.

Встановлено фізичне значення порядкового номера елементу в періодичній системі: порядковий номер виявився найважливішою константою елементу, що виражає позитивний заряд ядра його атома. З електронейтральності атома виходить, що і число електронів, які обертаються навкруги ядра, дорівнює порядковому номеру елементу.

Це відкриття дало нове обґрунтування розташуванню елементів у періодичній системі. Разом з тим воно усувало і уявну суперечність в системі Менделєєва — розташування деяких елементів з більшою атомною масою попереду елементів з меншою масою (Телур і Йод, Аргон і Калій і т.п.). Виявилось, що суперечності тут немає, оскільки місце елементу в системі визначається зарядом атомного ядра.

---

---

Отже, заряд атомного ядра є тією основною величиною, від якої залежать властивості елементу і його розташування в періодичній системі.

Періодичний закон Менделєєва на даний час формулюється таким чином: **властивості елементів і утворюваних ними простих і складних речовин знаходяться в періодичній залежності від заряду ядра атомів елементів.** Вираз періодичного закону знайшов своє віддзеркалення в періодичній системі елементів.

Найпоширенішими варіантами періодичної системи є довгий і короткий.

Довга форма періодичної системи елементів містить 7 періодів і 18 груп. Групи нумеруються римськими цифрами з буквами А і В. Лантаноїди, як і актиноїди, називають сімейством і не відносять до жодної групи.

Короткий варіант складається з періодів, рядів і груп.

У періодичній системі по горизонталі є 7 періодів, що позначаються арабськими цифрами. 1-3 називаються малими, а інші великими. В першому періоді — 2 елементи, в 2 і 3 — по 8, 4 і 5 — по 18, в 6 — 32, 7 — незавершений.

Номери елементів називаються порядковими або атомними номерами.

Елементи 2 і 3 періодів Менделєєв назвав типовими. Властивості їх закономірно змінюються від типового металу до благородного газу. Закономірно змінюються в періодах і форми з'єднань елементів.

У системі 10 рядів. Кожний малий період складається з одного ряду, кожний великий — з двох: парного верхнього і непарного (нижнього). У парних рядах великих періодів (4, 6, 8 і 10) знаходяться одні метали, і властивості елементів у ряді зліва направо змінюються слабо. У непарних рядах великих періодів (5, 7, 9) властивості елементів в ряду зліва на право змінюються, як у типових елементів, тобто посилюються неметалічні властивості.

Основною ознакою, за якою елементи великих періодів розділені на два ряди, є їх ступінь окиснення (за часів Менделєєва — валентність).

У 6 періоді вслід за лантаном розташовуються 14 елементів, що мають назву лантаноїди. Вони поміщені внизу таблиці. Їхні хімічні властивості дуже схожі. Для них характерна горизонтальна аналогія.

У 7 періоді розташовується сімейство актиноїдів. Проте, на відміну від лантаноїдів горизонтальна аналогія у них виражена слабо. Вивчення хімічних властивостей актиноїдів украй складне унаслідок нестійкості їхніх ядер.

У періодичній системі по вертикалі розташовано вісім груп. Номер групи пов'язаний із ступенем окиснення елементів.

Кожна група поділяється на дві підгрупи — головну і побічну. Головну підгрупу складають типові елементи (елементи 2 і 3 періодів) і схожі з ними по хімічних властивостях елементи великих періодів.

Побічну підгрупу складають тільки метали — елементи великих періодів. VIII група відрізняється від інших. Окрім головної підгрупи гелію вона містить три побічні підгрупи: підгрупу заліза, підгрупу кобальту і підгрупу нікелю. Хімічні властивості елементів головної і побічної підгрупи значно розрізняються. В системі вказані форми вищих кисневих і водневих сполук елементів.

Властивості елементів в підгрупах закономірно змінюються: зверху вниз посилюються металеві властивості. В періодах зліва направо посилюються неметалічні властивості.

У світлі вчення про будову атомів стає обґрунтованим розділення Менделєєвим всіх елементів на сім періодів. Номер періоду відповідає числу енергетичних рівнів атомів, що заповнюються електронами. Легко з'ясовано і розподіл груп на підгрупи, заснований на відмінності в заповненні електронами енергетичних рівнів. Таким чином, у кожній підгрупі з'єднані елементи, атоми яких мають схожу будову зовнішнього електронного рівня.



При цьому атоми елементів головної підгрупи містять на зовнішніх рівнях число електронів, яке дорівнює номеру групи. До побічних підгруп входять елементи, атоми яких мають на зовнішньому рівні по два або по одному електрону. Номер групи, як правило, вказує число електронів, які можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків.

Періодичний закон Д.І. Менделєєва поклав початок сучасної хімії, зробив її єдиною цілісною наукою. На основі періодичного закону були заповнені всі порожні клітини системи елементів, і сьогодні цей закон є орієнтиром для відкриття або штучного створення нових хімічних елементів. Він підтвердив загальні закони розвитку природи. На основі періодичного закону розвивалося вчення про будову атома, яке розкрило його фізичне значення і пояснило розташування елементів у періодичній системі.

До початку ХХ сторіччя про складність будови атома свідчать:

- радіоактивний розпад елементів, при якому виділяються  $\alpha$ - ${}^4_2\text{He}$ ,  $\beta = e$  і  $\gamma$ -проміння;
- термоелектронна емісія — виділення електронів при нагріванні твердих тіл (W);
- фотоелектронна емісія — виділення електронів при освітленні деяких твердих тіл ( $\text{Cs} + h\nu \rightarrow \text{Cs}^+ + e^-$ );
- природа електролізу.

Було встановлено, що атоми є складними утвореннями, побудованими з дрібніших структурних одиниць.

Складова частина атома, що має позитивний (+) електричний заряд і компенсуючий негативний (-) заряд, що знаходяться в атомі електронів, була відкрита на початку 1911 року Ернестом Резерфордом при дослідженні проходження  $\alpha$ -випромінювання через речовини.

Дослідженнями Е. Резерфорда, а також Гейгера і О. Марсдена було встановлено, що при проходженні  $\alpha$ -випромінювання крізь шар газу або тонку металеву пластинку більшості  $\alpha$ -

частинок продовжує рухатися по прямій, невелика кількість відхиляється на різні кути, але деякі дуже небагато  $\alpha$ -частинки відкидаються назад. Також зміна напрямку руху  $\alpha$ -частинок пояснюється тим, що вони натрапляють на однойменний (+) і притому значний по величині заряд, що має відносно велику масу.

Виходячи з результатів досліджень, Резерфорд запропонував ядерну модель атома, згідно якої в центрі атома знаходиться (+) заряджене ядро, навкруги якого обертаються електрони. Сумарний (-) заряд електронів чисельно рівний (+) заряду ядра. В ядрі зосереджено 99,97 % маси всього атома. Розмір ядер надзвичайно малий в порівнянні з розміром самих атомів. З дослідів Резерфорда виходило, що заряд ядра (виражений в одиницях заряду електрона) чисельно рівний порядковому номеру елементу в періодичній системі.

У 1932 році після відкриття Дж. Чедвіком електронної частинки, що не має електричного заряду і названої нейтроном, маса якої перевищує масу протона 1,008665 у.о.,  $m_p = 1,007825$  у.о., запропонована незалежно один від одного сучасна теорія атомних ядер Д.Д. Іваненко, Е.Н. Гапоном і В. Гейзенбергом. Згідно якої ядра атомів всіх елементів (за винятком  $H_2$ ) складаються з протонів і нейтронів. Число протонів в ядрі визначає значення його (+) заряду, а сумарне число протонів і нейтронів — значення його маси. Ядерні частинки — протони і нейтрони об'єднуються загальною назвою нуклони.

Число нейтронів в ядрі  $N$  визначається по формулі:

$$N = A - Z, \quad (2.2)$$

де  $A$  — атомна маса;

$Z$  — (+) заряд (порядковий номер елементу)

Проте, модель Резерфорда в деяких відносинах суперечила твердо встановленим фактам, зокрема, не могла пояснити стійкості атома і приводила до неправильних висновків про характер атомних спектрів.

Істотний крок в розвитку уявлень про будову атома зробив в 1913 році Нільс Бор, що запропонував теорію, об'єднуючу ядерну модель атома з квантовою теорією світла.

У 1900 році Планк Макс показав, що промениста (електромагнітна) енергія випускається і поглинається тілами не безперервно, а дискретно, тобто окремими партіями — квантами. При цьому енергія  $E$  кожної порції пов'язана з частотою випромінювання  $\nu$  співвідношенням:

$$E = h \cdot \nu, \quad (2.3)$$

де  $h$  — постійна Планка, що дорівнює  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с.

У 1905 році А. Ейнштейн аналізуючи явище фотоелектронного ефекту дійшов висновку, що електромагнітна енергія існує тільки у формі квантів і отже, випромінювання є потоком неподільних частинок (фотонів), енергія яких визначається рівнянням Планка. З квантової теорії світла виходить, що фотон не здатний дробитися, він взаємодіє як ціле з електронами металу, з світлочутливою речовиною, фотографічної плівки і т.д., тобто проявляє корпускулярні властивості. Проте, фотон має і хвильові властивості: це проявляється в хвильовому характері розповсюдження світла, в здібності фотона до дифракції, інтерференції. Тому, фотону властива корпускулярно-хвильова подвійність.

Ґрунтуючись на положенні квантової теорії світла і на лінійчатому характері атомних спектрів, Нільс Бор зробив висновок, що енергія електронів в атомі не може мінятися безперервно, а змінюється скачками, дискретно. Перехід з одного дозволеного полягання в інше скоюється стрибкоподібно і супроводжується випуском або поглинанням кванта електромагнітного випромінювання.

### **Основні постулати теорії Бора**

1. Електрон обертається навкруги ядра не будь-як, а тільки по певних кругових орбітах. Ці орбіти одержали назву стаціонарних.

2. Рухаючись по стаціонарній орбіті, електрон не випромінює електромагнітної енергії.

3. Випромінювання відбувається при стрибкоподібному переході електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу, при цьому випускається або поглинається квант електромагнітного випромінювання, енергія якого дорівнює різниці енергії атома в кінцевому і в початковому станах.

Теорія Бора дозволила розраховувати спектр атома гідрогену. Розрахунки складніших атомів виконати виявилось проблематично, не дивлячись на удосконалення даної теорії Арнольдом Зоммерфельдом, у зв'язку з якими була врахована можливість руху електронів в атомі не тільки по кругових, але і по еліптичних орбітах.

Ця задача була вирішена в 20-х роках ХХ століття після появи квантової механіки.

### **Основні положення квантової механіки**

1. Корпускулярні властивості фотона виражаються рівнянням Планка:

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

2. Хвильові властивості фотона виражаються рівнянням:

$$\lambda \cdot \nu = c;$$

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda};$$

Згідно рівняння Енштейна  $E = m \cdot c^2$ , тоді отримаємо:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c} \quad (2.4)$$

Добуток маси тіла на його швидкість називається кількістю руху або імпульсом, позначається імпульс через  $p$ , одержимо:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.5)$$

У 1924 році Луї де Бройль припустив, що корпускулярно-хвильова подвійність властива не тільки фотонам, але і електронам. Тому для електрона справедливе останнє рівняння, яке одержало назву рівняння де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot V} \quad (2.6)$$

Ця пропозиція була підтверджена в 1927 році К.Д. Девиссоном і Л.Х. Джермером в США П. Томсоном в Англії і П.С. Тарковським в СРСР.

Корпускулярні властивості електрона виражаються в його здатності проявляти свою дію тільки як цілого. Хвильові властивості електрона виявляються в особливостях його руху, в дифракції і інтерференції електронів.

Уявну подвійну природу мікрочастинок пояснює встановлений Гейзенбергом в 1927 році принцип невизначеності: неможливо одночасно визначити швидкість (або імпульс  $p = mV$ ) і положення мікрочастинок (її координати).

Виходячи з уявлення про наявність у електрона хвильових властивостей Шредінгер Ервін в 1925 році припустив, що стан рухомого в атомі електрона повинен описуватись рівнянням стоячої електромагнітної хвилі, тобто вірогідність виявлення електрона в деякому малому об'ємі  $\Delta V$  виражається добутком  $\psi^2 \Delta V$ , де  $\psi$  — хвильова функція. Таким чином, величина  $\psi^2$  виражає густину вірогідності виходу електрона у відповідній області простору. Іншими словами, густина електронної хмари пропорційна квадрату хвильової функції. Задача визначення хвильової функції електрона, що зводиться до знаходження амплітуди хвилі, може бути вирішена тільки для найпростіших атомів або іонів.

Атоми різних елементів характеризуються певним значенням заряду ядра і рівним йому числом електронів, які розподіляються по енергетичних рівнях.

Поведінка електронів в атомі характеризується чотирма квантовими числами:

1. Головне квантове число ( $n$ ) визначає найвірогіднішу відстань електрона від ядра, тобто середні розміри електронної хмари і енергію електрона.

Сукупність електронів, що характеризуються певним головним квантовим числом, утворює в атомі енергетичний рівень або шар. Число може приймати значення ряду натуральних чисел від 1 до 7. Ці числа відповідають електронним шарам атома або енергетичним рівням, які позначаються прописними буквами латинського алфавіту:

1	2	3	4	5	6	7
K	L	M	N	O	P	Q

2. Орбітальне (побічне або азимутне) квантове число ( $l$ ) визначає форму електронної хмари і відхилення енергетичного стану від середнього значення, що характеризується головним квантовим числом. Орбітальне квантове число приймає значення від 0 до  $(n-1)$ , тобто для першого енергетичного рівня ( $n = 1$ )  $l$  може мати тільки одне значення 0; для другого ( $n = 2$ )  $l$  може мати два значення 0 і 1 і т.д. Сукупність електронів даного рівня, що характеризуються певним орбітальним квантовим числом, утворює підрівень. Чисельним позначенням підрівнів відповідають буквени:

0	1	2	3	4	5
s	p	d	f	g	h

3. Магнітне квантове число ( $m_l$ ) визначає орієнтацію електронної хмари в просторі. Воно пов'язано з орбітальним квантовим числом і може приймати цілочисельні значення від  $-l$  до  $+l$ . Таким чином, число значень  $m_l$  для даного підрівня складає  $(2l + 1)$ .

Стан електрона в атомі, що характеризується певним значенням головного орбітального і магнітного квантових чисел (іншими словами — розміром, формою і орієнтацією в просторі електронної хмари), називається **атомною електронною орбіталлю**.

4. Спінове квантове число ( $m_s$ ) не пов'язано з характеристикою атомної орбітали, а умовно характеризує власне обертання

електрона навкруги своєї осі. Воно може приймати тільки два значення  $+1/2$  і  $-1/2$ .

Перші три квантові числа характеризують орбіталь, на якій знаходиться даний електрон; четверте квантове число характеризує поведінку електрона на даній орбіталі.

Загальна характеристика стану електрона в багатоелектронному атомі регулюється принципом В. Паулі (1925 р.):

**У атомі не може бути двох електронів, які характеризувалися б однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел.**

Це означає, що на орбіталі, яка характеризується трьома квантовими числами не може бути більше двох електронів. Два електрони, що знаходяться на одній орбіталі, відрізняються один від одного значеннями квантового числа (спіну), тобто протилежними спінами і називаються **спареними**.

Кількість електронів:

- на рівнях:  $X_n = 2n^2$ ;

- на підрівнях  $X_l = 2(2l + 1)$ .

Електрони розміщуються на рівнях і підрівнях оболонок атомів відповідно до принципу, згідно якого стійкий стан електрона в атомі пов'язаний з мінімальним значенням його енергії і з принципом Паулі. Електрони, число яких в атомі рівно заряду його ядра, заповнюють послідовно енергетичні рівні і підрівні від низьких до вищих. Розміщення електронів по рівнях і підрівнях, що характеризується головним і орбітальним квантовими числами, виражається формулами, в яких рівні позначаються цифрами, підрівні — буквами, а число електронів в підрівні — індексами біля відповідних букв. Так, наприклад, формула  $Ne\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$  показує, що в s-підрівні першого рівня — два і в p-підрівні другого рівня — шість електронів, а загальне їх число дорівнює сумі індексів, тобто десяти.

Порядок заповнення електронних рівнів передбачений правилом послідовного заповнення електронами  $(n+1)$  — груп В. Клечковського:

**Із зростанням атомного номера елемента електрони розміщуються послідовно на орбіталях, що характеризуються зростанням суми головного і орбітального квантових чисел; при однакових значеннях цієї суми  $(n+1)$  електрони заповнюють підрівні з меншим значенням головного квантового числа.**

Схема заповнення електронами рівнів і підрівнів:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s <$$

$$4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p.$$

Розміщення по енергетичних рівнях і підрівнях електронів по приведеній схемі відповідає мінімальним значенням енергії атомів, і отже, нормальному стану атомів. Перехід електронів з низьких енергетичних рівнів на більш високі можливий тільки под дією ззовні більш менш значної енергії. Стан атома, в якому при незаповненому низькому підрівні є електрони на більш високому підрівні називається **збудженим**.

Наприклад, для атома вуглецю — нормальний стан виражається формулою:  $1s^2 2s^2 2p^2$ , а збуджений —  $1s^2 2s^1 2p^3$ .

Дані електронні формули відображають розподіл електронів тільки по головному і орбітальному квантовим числам. Проте, поведінка електронів в атомі характеризується ще магнітним і спіноним квантовими числами. Для їх віддзеркалення структуру електронних оболонок умовно зображають за допомогою осередків або графічних електронних схем. Кожна відповідь даній орбіталі осередок зображається кліткою, в якій стрілками позначаються електрони. Напрямок стрілки — вгору або вниз — відповідає знаку спінового квантового числа; вільна від стрілок клітка означає вільну орбіталь, яку може займати електрон при збудженні атома. Число осередків в кожному підрівні рівне максимальному числу електронів в даному підрівні, діленому на два. В кожному



---

---

енергетичному осередку можуть знаходитися максимум два електрони із спінами різних знаків.

Розподіл електронів по декількох осередках одного підрівня відбувається відповідно до **правила Хунда**, згідно якому **в даному підрівні електрони розташовуються так, щоб сума їх спінових чисел була максимальною, у зв'язку з чим, вони займають найбільше число вільних осередків.**

Теорія будови атомів пояснює періодичну зміну властивостей елементів в періодичній системі.

У межах кожного періоду металеві властивості найбільш виражені у першого члена періоду. Потім вони поступово слабшають. Це пояснюється будовою зовнішніх електронних шарів. Метали легко віддають електрони, вступаючи у взаємодію, а неметали приєднують. Здібність до віддачі електронів характеризується потенціалом **іонізації**. Він залежить від заряду ядра, радіусу атома і взаємодії електронів в полі ядра. У елементів одного і того ж періоду заряд ядра зростає, а радіус атома зменшується, отже, для відриву електронів потрібна велика енергія, потенціал іонізації збільшується. Атоми неметалів приєднують електрони, перетворюючись на (-) заряджені іони, при цьому виділяється енергія.

У великих періодах ослаблення металевих властивостей відбувається повільніше. Причина — відбувається забудова передостаннього шару, а в зовнішніх шарах кількість електронів постійна.

На хімічні властивості атома роблять вплив головним чином електрони зовнішнього шару.

Велика схожість лантаноїдів пояснюється тим, що число електронів змінюється в третьому зовнішньому шарі атомів і тому робить незначний вплив на властивість атомів. В головних підгрупах із збільшенням порядкового номера елемента зростає радіус атома, тому збільшується відштовхуюча дія на зовнішні електрони, зростають металеві властивості, потенціал іонізації зменшується.

Між частинками ядра діють два види сил: електростатичні сили взаємного відштовхування (+) заряджених протонів і сили тяжіння, звані **ядерними силами**.

Не всяке поєднання протонів з нейтронами стійке. У міру збільшення заряду ядра відносне число нейтронів зростає більшою мірою, ніж протонів, досягаючи значної переваги. Ядро важчих елементів взагалі нестійкі. Насправді виявляється, що маса ядра завжди менша суми мас протонів і нейтронів, що розглядаються окремими один від одного. Це явище одержало назву **дефекту маси**.

Атоми, що володіють однаковим зарядом ядра (і отже, схожими хімічними властивостями), але різним числом нейтронів (а значить, і різним масовим числом), **називають ізотопами**.

Так, природний Хлор складається з двох ізотопів з масовими числами 35 і 37, Магній - з трьох з масовими числами 24, 25 і 26.

Для позначення ізотопів використовують запис:



**Радіоактивністю** називається мимовільне перетворення нестійкого ізотопу одного хімічного елементу в ізотоп іншого елементу, що супроводжується випуском елементарних частинок або ядер.

Радіоактивність, що проявляється природними ізотопами елементів, називається **природною радіоактивністю**.

Проміжок часу, протягом якого розкладається половина первинної кількості радіоактивного елементу, називається **періодом напіврозпаду**.

До основних видів радіоактивного розпаду відносяться:  $\alpha$ -розпад,  $\beta$ -розпад, електронне захоплення і спонтанний розподіл.

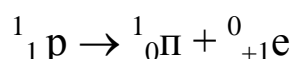
Часто ці види радіоактивного розпаду супроводжуються випуском  $\gamma$ -проміння, тобто жорсткого електромагнітного випромінювання (з малою довжиною хвилі).

При  $\alpha$ -розпаді ядро атома випускає два протони і два нейтрони, зв'язані в ядро атома Гелію  ${}^4_2\text{He}$ . Це призводить до змен-

шення заряду початкового радіоактивного ядра на 2, а його масового числа на 4.

При  $\beta$ -розпаді утворюється атом елемента, зміщеного на одне місце від початкового радіоактивного елемента до кінця періодичної системи (у випадку  $\beta$ -розпаду) за схемою:

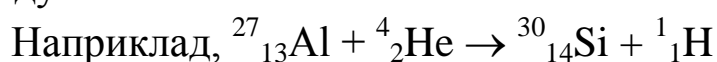
${}^1_0n \rightarrow {}^1_1p + {}^0_{-1}e$  або до її початку (у випадку  $\beta^+$  розпаду) по схемі:



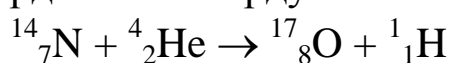
До зменшення заряду ядра на одиницю при збереженні масового числа атома призводить і електронне захоплення за схемою:  $e + p \rightarrow n$

**Спонтанним розподілом** називається мимовільний розпад ядер важких елементів на два ядра елементів середини періодичної системи.

**Ядерні реакції** — перетворення атомних ядер в результаті їх взаємодії з елементарними частинками і один з одним. Написання рівнянь цих реакцій засновано на законах збереження маси і заряду.



Вперше ядерна реакція була здійснена в 1919 році Резерфордом бомбардуванням ядер атомів Нітрогену  $\alpha$ -частинками:



Елементи, що складаються тільки з радіоактивних ізотопів, називаються **радіоактивними**. Це елементи з  $Z = 43,61$  і  $84-107$ .

## Практичне заняття 2

### Будова атомів і систематика хімічних елементів

#### Приклад

Що таке квантові числа?

*Відповідь.* Рух електронів в атомі носить імовірнісний характер. Навколоядерний простір, у якому з найбільшою ймовірніс-

тю (0,9-0,95) може перебувати електрон, називається атомною орбіталлю (АО). Атомна орбіталь, як будь-яка геометрична фігура, характеризується трьома параметрами (координатами), що одержали назву квантових чисел ( $n$ ,  $l$ ,  $m$ ). Квантові числа приймають не будь-які, а певні дискретні (перервані) значення. Сусідні значення квантових чисел розрізняються на одиницю. Квантові числа визначають розмір ( $n$ ), форму ( $l$ ) і орієнтацію ( $m_l$ ) атомної орбіталі в просторі. Займаючи ту або іншу атомну орбіталь, електрон утворює електронну хмару, яка у електронів того самого атома може мати різну форму.

### Приклад.

Яку вищу й нижчу ступені окиснення проявляють Арсеніум, Селен і Бром? Складіть формули сполук даних елементів, що відповідають цим ступеням окиснення.

### Відповідь.

Вищий ступінь окиснення елемента визначає номер групи періодичної системи Д. І. Менделєєва, у якій він перебуває. Нижчий ступінь окиснення визначається тим умовним зарядом, що здобуває атом при приєднанні тієї кількості електронів, яка необхідна для утворення стійкої восьми-електронної оболонки ( $ns^2$ ,  $np^6$ ).

Дані елементи перебувають відповідно в V, VI, VII-групах (табл. 2.1) і мають структуру зовнішнього енергетичного рівня  $s^2p^3$ ,  $s^2p^4$  й  $s^2p^5$ .

Таблиця 2.1. Ступені окиснення миш'яку, селен, броду

Елемент	Ступінь окиснення		Сполуки
	вищий	нижчий	
As	+5	-3	$H_3AsO_4$ ; $H_3As$
Se	+6	-2	$SeO_3$ ; $Na_2Se$
Br	+7	-1	$Br_2O_7$ ; $KBr$

### Завдання

1. Напишіть електронні формули атомів елементів з порядковими номерами 9 і 28. Покажіть розподіл електронів цих атомів по квантових осередках. До якого електронного сімейства відноситься кожний з цих елементів.

2. Напишіть електронні формули атомів елементів з порядковими номерами 16 і 26. Розподіліть електрони цих атомів по квантових осередках. До якого електронного сімейства відноситься кожен з цих елементів?

3. Яке максимальне число електронів можуть містити s-, p-, d- і f-орбіталі даного енергетичного рівня. Чому. Напишіть електронну формулу атома елемента з порядковим номером 31.

4. Напишіть електронні формули атомів елементів з порядковими номерами 25 і 34. До якого електронного сімейства відноситься кожний з цих елементів.

5. Які орбіталі атома заповнюються електронами раніше: 4s або 3d, 5s або 4p. Чому? Напишіть електронну формулу атома елемента з порядковим номером 21.

6. Ізотоп Ніколу-57 утворюється при бомбардуванні  $\alpha$ -частками ядер атомів Феруму-54. Складіть рівняння цієї ядерної реакції.

7. Які орбіталі атома заповнюються електронами раніше: 4d або 5s, 6s або 5p. Чому? Напишіть електронну формулу атома елемента з порядковим номером 43.

8. Що таке ізотопи? Чим можна пояснити, що у більшості елементів періодичної системи атомні маси виражені дробовим числом? Чи можуть атоми різних елементів мати однакову масу? Як називаються подібні атоми?

9. Ізотоп Сіліцію-40 утворюється при бомбардуванні  $\alpha$ -частками ядер атомів Алюмінію-27. Складіть рівняння цієї ядерної реакції.

10. Напишіть електронні формули атомів елементів з порядковими номерами 14 і 40. Скільки вільних *d*-орбіталей у атомів останнього елементу?

11. Ізотоп Карбону-11 утворюється при бомбардуванні протонами ядер атомів Нітрогену-14. Складіть рівняння цієї ядерної реакції.

12. Напишіть електронні формули атомів елементів з порядковими номерами 15 і 28. Чому рівний максимальний спин *p*-електронів у атомів першого і другого елементу?

13. Напишіть електронні формули атомів елементів з порядковими номерами 21 і 23. Скільки вільних *d*-орбіталей в атомах цих елементів?

14. Скільки і які значення може приймати магнітне квантове число *ml* при орбітальному числі  $l = 0, 1, 2$  і  $3$ . Які елементи в періодичній системі називають *s*-, *p*-, *d*-, *f*-елементами? Наведіть приклади.

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

16. Які з електронних формул, що відображують будову незбудженого атома деякого елементу невірні: а)  $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$ , б)  $1s^2 2s^2 2p^6$ , в)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$ , г)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ , д)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^2$ . Чому? Атомам яких елементів відповідають правильно складені електронні формули?

17. Напишіть електронні формули атомів елементів з порядковими номерами 24 і 33, враховуючи, що у першого відбувається «провал» одного *4s*-електрона на *3d*-підрівень. Чому дорівнює максимальний спин *d*-електронів у атомів першого і *p*-електронів у атомів другого елементів?

18. Квантові числа для електронів зовнішнього енергетичного рівня атомів деякого елементу мають наступні значення:  $n = 4, l = 0, m_l = 0, m_s = + 1/2$ . Напишіть електронну формулу атома цього елементу і визначте, скільки вільних *3d*-орбіталей він містить.

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

20. Складіть електронні формули атомів елементів з порядковими номерами 32 і 42, враховуючи, що у останнього відбувається «провал» одного  $5s$ -електрона на  $4d$ -підрівень. До якого електронного сімейства відноситься кожний з цих елементів?

### Тема 3. Основні класи неорганічних сполук

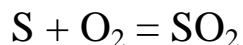
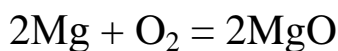
*Оксиди. Гідроксиди (основи). Кислоти. Солі. Графічні формули*

Найважливішими класами неорганічних сполук є оксиди, кислоти, основи, солі.

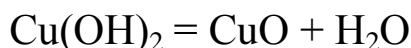
**Оксиди** — це складні сполуки, що складаються з двох елементів один з яких Оксиген з зарядом (-2), наприклад,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

**Отримання оксидів:**

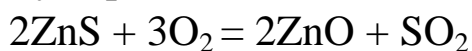
1. Безпосередня взаємодія простих речовин з киснем:



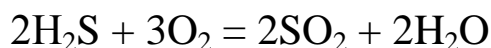
2. Розкладання кислот, основ, солей:



3. Спалювання сульфідів:



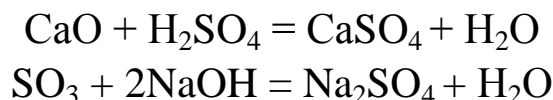
4. Спалювання водневих сполук:



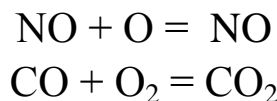
### Типи оксидів

За хімічним характером оксиди підрозділяються на солетворні і несолетворні.

Солетворні оксиди CaO, MgO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> при взаємодії з кислотами і основами утворюють солі:

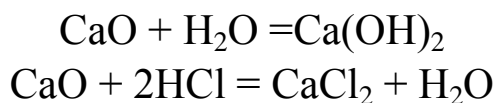


Несолетворні оксиди NO, CO не утворюють солей, але вступають в хімічні реакції:



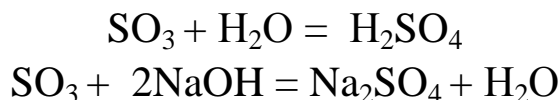
Залежно від хімічних властивостей солетворні оксиди підрозділяють на три типи: основні, кислотні і амфотерні.

**Основні оксиди** — це оксиди, гідрати яких є основами або взаємодіючі з кислотами з утворенням солей.



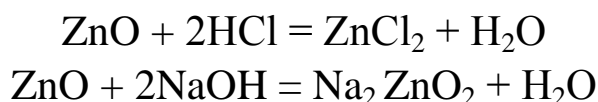
До складу основних оксидів входять типовий або перехідний метал, якщо він проявляє низький (+) позитивний ступінь окиснення, наприклад: CrO, TiO і т.п.

**Кислотні оксиди** — це оксиди, гідрати яких є кислотами або взаємодіючі з основами з утворенням солі.



До складу кислотних оксидів входять неметал або перехідний метал, якщо він проявляє вищий (+) ступінь окиснення. Наприклад, CO, SiO, CrO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

**Амфотерні оксиди** — це оксиди, що володіють властивостями як основних, так і кислотних оксидів або утворюють солі при взаємодії як з кислотами так і з основами.





До складу амфотерних оксидів входить метал, що володіє амфотерними властивостями, а також перехідний метал, що проявляє більш високі (+) ступені окиснення.

Наприклад:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ .

Тип оксиду визначається положенням елементів, що їх створюють, в періодичній системі.

У періодах у елементів головної підгрупи: зліва направо, у зв'язку із зменшенням атомного радіусу, відбувається ослаблення основних і наростання кислотних властивостей оксидів. Так, наприклад, для елементів третього періоду:

$\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{SO}_3$ , $\text{Cl}_2\text{O}_7$
основні оксиди	амфотерний	кислотні оксиди

У групах у елементів головних підгруп: зверху вниз, у зв'язку із зростанням атомного радіусу, спостерігається посилення основних властивостей оксидів. Наприклад, для елементів третьої групи:

$\text{B}_2\text{O}_3$  — кислотний;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — амфотерний;  $\text{In}_2\text{O}_3$  — основний.

У елементів побічних підгруп (перехідні метали), характер зміни властивостей оксидів в періодах і групах складніший. З підвищенням їх ступеня окиснення відбувається ослаблення основних і наростання кислотних властивостей, утворених ними оксидів.

$\text{MnO}$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_7$
основні оксиди	амфотерний	кислотні оксиди

За агрегатним станом оксиди підрозділяються на тверді, рідкі і газоподібні.

Тверді:  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

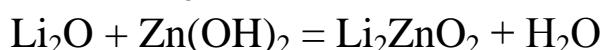
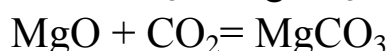
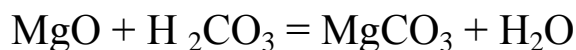
Рідкі:  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$

Газоподібні:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$

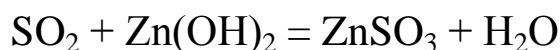
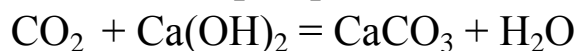
Також оксиди розділяються на розчинні і нерозчинні у воді. Розчинні у воді оксиди утворюють основи.

### Реакції, характерні для кожного типу оксидів

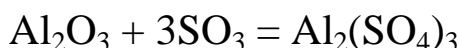
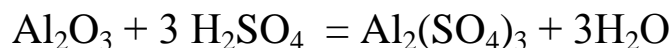
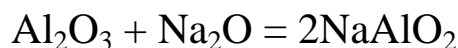
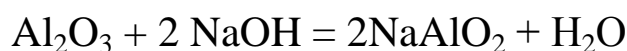
Для основних оксидів характерні реакції взаємодії з кислотними оксидами, а також амфотерними оксидами і гідроксидами:



Для кислотних оксидів характерні реакції з основами і основними оксидами, а також з амфотерними оксидами і гідроксидами:



Для амфотерних оксидів характерні реакції — з основами і основними оксидами, з кислотами і кислотними оксидами.



Назва оксидів походить з назви елемента і додавання слова «оксид». Якщо елемент виявляє різну валентність, то її вказують у дужках римськими цифрами.

Наприклад: MgO — магній оксид;

SO<sub>2</sub> — сульфур (IV) оксид;

CuO — купрум (II) оксид.

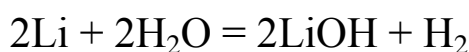
**Основи** — це складні сполуки, в яких частки електропозитивних елементів пов'язані з гідроксогрупами (OH<sup>-1</sup>). Наприклад: NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> і т.п.

Основи (гідроксиди) бувають розчинні і нерозчинні у воді. Розчинні у воді основи називають **лугами**. Луги утворюються елементами головних підгруп IA і IIA групи (виключення Be, Mg).

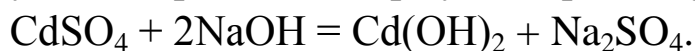
По числу гідроксогруп основи підрозділяються на одно- і багатокислотні. Кислотність основ визначається кількістю гідроксогруп.

### Отримання основ

Розчинні у воді основи одержують при взаємодії активних металів і їх оксидів з водою:

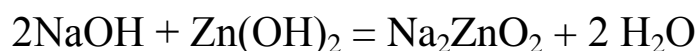
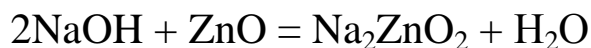
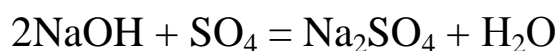
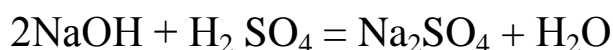


Нерозчинні у воді гідроксиди одержують при дії лугів на солі:

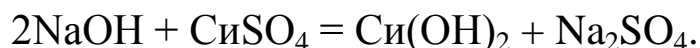


### Хімічні властивості основ

Характерними реакціями для основ є реакції взаємодії з кислотами і кислотними оксидами, а також амфотерними оксидами і гідроксидами.



Гідроксиди також взаємодіють із солями:



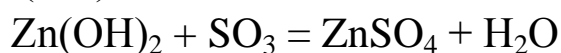
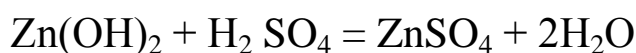
Назва основ складається з назви металічного елемента з додаванням слова «гідроксид». Якщо елемент виявляє різну валентність, то її вказують у дужках римськими цифрами. Наприклад:

KOH – калій гідроксид;

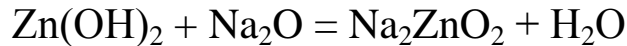
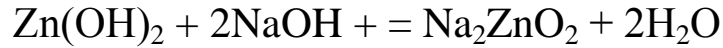
Fe(OH)<sub>3</sub> – ферум (III) гідроксид.

**Амфотерні гідроксиди** — це складні сполуки, які залежно від умов, проявляють властивості як кислот, так і основ. Наприклад: Zn(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, Mn(OH)<sub>4</sub>.

По відношенню до кислот і кислотних оксидів вони поведуться як основи:



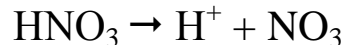
По відношенню до основ і основних оксидів — поводяться як кислоти:



**Кислоти** — це складні речовини, до складу яких входять атоми Гідрогену, пов'язані з кислотними залишками.

Наприклад,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ .

З погляду теорії електролітичної дисоціації кислоти — це сполуки, при дисоціації яких утворюються позитивно заряджені іони Гідрогену:



По числу атомів Гідрогену, що входять до їх складу, кислоти поділяються на одно- і багатоосновні. Основність кислот визначається кількістю атомів Гідрогену.

Наприклад:  $\text{HNO}_3$  — одноосновна

$\text{H}_3\text{PO}_4$  — трьохосновна.

Група атомів, що утворюється в результаті відщеплювання одного або декількох атомів Гідрогену в молекулі кислоти, називається **кислотним залишком**. Заряд кислотного залишку визначається числом відщеплених атомів Гідрогену і завжди негативний.

Наприклад:  $\text{HNO}_3$  —  $\text{NO}_3^-$

$\text{H}_3\text{PO}_4$  —  $\text{PO}_4^{3-}$

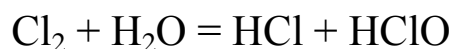
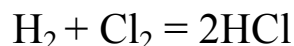
Кислоти бувають безокисигенові ( $\text{HCl}$ ) і окисигенові ( $\text{HClO}_4$ ).

### Отримання кислот

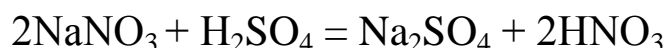
1. Безпосередня взаємодія кислотних оксидів з водою:



2. Безпосередня взаємодія з гідрогеном або водою:

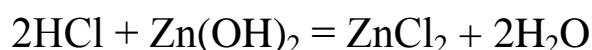
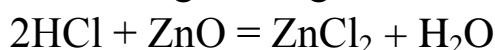
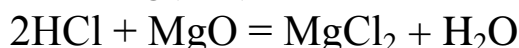
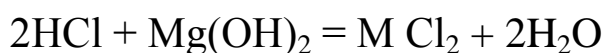


3. Взаємодія кислот з солями:

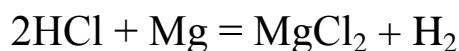


### Хімічні властивості

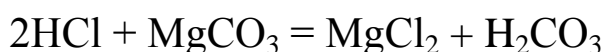
1. Характерними реакціями для кислот є реакції взаємодії з основами і основними оксидами, а також амфотерними оксидами і гідроксидами.



2. Кислоти взаємодіють з металами:



3. З солями:



При утворенні назв кислот використовуються як хімічні назви, так і тривіальні (табл. 3.1).

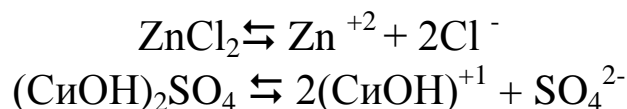
Таблиця 3.1. Номенклатура кислот

Формула	Назва	
	хімічна	тривіальна
HJ	йодидна	йодоводнева
H <sub>2</sub> S	сульфідна	сірководнева
HCl	хлоридна	хлороводнева, соляна
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	карбонатна	вугільна
HNO <sub>3</sub>	нітратна	азотна
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	сульфатна	сірчана

### Солі

**Солі** — це складні речовини, що складаються з атомів металу або групи NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, основних залишків, пов'язаних з кислотними залишками. Наприклад: ZnCl<sub>2</sub>, (CuOH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

З погляду теорії електролітичної дисоціації солі — це електроліти, які при дисоціації утворюють в розчині негативно заряджені іони кислотних залишків.



### Отримання солей

Солі одержують при взаємодії:

1. Металів з неметалами:  $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$
2. Металів з кислотами:  $\text{Ca} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$
3. Основних і кислотних оксидів:  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$
4. Основних і амфотерних оксидів з кислотами:
 
$$\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

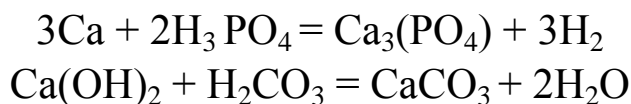
$$\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
5. Кислотних і амфотерних оксидів з основами:
 
$$\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{ZnO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
6. Основ з кислотами:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
7. Солей з основами:  $\text{NiSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ni}(\text{OH})_2$
8. Солей з кислотами:  $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl}$
9. Солей з солями:  $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} = \text{CaS} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
10. Металів з солями:  $\text{Ca} + \text{SiSO}_4 = \text{Si} + \text{CaSO}_4$

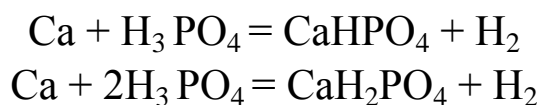
### Типи солей

Залежно від складу розрізняють такі типи солей: нормальні (середні), кислі, основні, комплексні, подвійні.

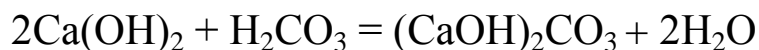
**Нормальні (середні) солі** — це продукти повного заміщення атомів Гідрогену в молекулі кислоти на метал або гідроксильних груп в молекулі основи на кислотні залишки. Ці солі утворюються, коли метал і кислота або основа і кислота взяті в еквівалентних кількостях.



**Кислі солі** — це продукт неповного заміщення атомів гідрогену в молекулі кислоти на метал. Ці солі утворюються, коли метал узятий в надоліку. Одноосновні кислоти кислих солей не утворюють.



**Основні солі** — це продукт неповного заміщення гідроксильних груп в молекулах багатокислотних основ кислотними залишками. Ці солі утворюються, коли кислота взята в недоліку.



### **Хімічні властивості**

Солі взаємодіють:

1. З основами:  $\text{NiSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ni}(\text{OH})_2$
2. З кислотами:  $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl}$
3. З солями:  $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} = \text{CaS} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
4. З металами:  $\text{Ca} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{CaSO}_4$

### **Назва солей**

Назви середніх солей складаються з назви металу та кислотного залишку. Якщо метал має змінну валентність, то її вказують у дужках римськими цифрами:

$\text{NiSO}_4$  — нікель (II) сульфат.

Назви кислих солей походять від назви відповідної середньої солі з додаванням префіксу гідроген:  $\text{CaHPO}_4$  — кальцій гідрогенфосфат.

Назви основних солей походять від назви катіона з додаванням префіксу гідроксид - або дигідроксид-:  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ -алюміній дигідроксиднітрат.

### **Графічні (структурні) формули**

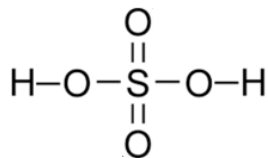
Графічні або структурні формули показують положення атомів, що входять до складу сполук, на площини і послідовність їх з'єднання.

Для складання графічних формул необхідно визначити ступінь окиснення кожної частинки, що входить в дану молекулу. Одиничний заряд в графічній формулі визначається однією межею. Елементи, що мають однаковий знак заряду, між собою не з'єднуються, окрім перекисних сполук, вуглецевих містків.

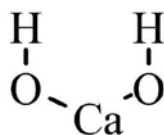
Приклади графічних формул

Оксиди:  $\text{CuO}$ :  $\text{Cu}=\text{O}$

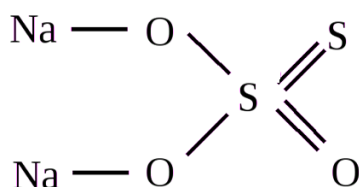
У кислотах кожний гідроген через кисень зв'язується з кислотоутворювачем, наприклад, для сульфатної кислоти:



Основи:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Графічні формули солей кресляться, виходячи з початкових речовин, з яких утворені солі, наприклад для натрій тіосульфату:



## Лабораторна робота 2

### Класи неорганічних сполук

**Мета роботи:** вивчення основних класів неорганічних сполук

#### Експериментальна частина

##### Дослід 1. Дія розчинів кислот і основ на індикатори

В одну пробірку внести 2-3 краплини 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду), в іншу — 2-3 краплини 2н розчину  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти). В кожну пробірку додати по 1-2 краплини розчину лакмусу. Як зміниться забарвлення індикатору?

Лакмус в лужному середовищі —  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Лакмус в кислотному середовищі —  $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

Аналогічний дослід зробити з індикатором фенолфталеїном. Як змінюється забарвлення індикатору?



## Дослід 2. *Отримання і властивості гідроксидів*

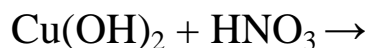
**А) Отримання і властивості  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (купрум (II) гідроксиду).**

Внести у дві пробірки по 2-3 краплини розчину  $\text{CuSO}_4$  (купрум (II) сульфату) і стільки ж 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду).

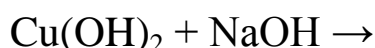


Що спостерігається? (Відмітити колір осаду).

В одну пробірку з осадом додати 2н розчин  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти) до повного розчинення осаду.



В другу пробірку додати надлишок 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду).

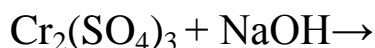


Що спостерігається?

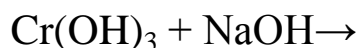
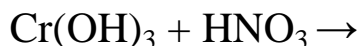
Написати рівняння реакцій, визначити властивості купрум (II) гідроксиду.

**Б) Отримання і властивості хром (III) гідроксиду.**

У дві пробірки внести по 3-4 краплини розчину  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (хром (III) сульфату) і додати в кожну по 1 краплини 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрію гідроксиду).



Додати в одну пробірку з осадом 2н розчин  $\text{HNO}_3$ , в другу — надлишок 2н  $\text{NaOH}$  (натрію гідроксиду).



Що спостерігається?

Відмітити колір отриманих розчинів і написати рівняння реакцій. Визначити характер і властивості хром (III) гідроксиду.

**Дослід 3. *Отримання одних солей з інших реакцією обміну***

Внести в пробірку 2-3 краплини розчинів солей  $\text{BaCl}_2$  і  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Відмітити колір отриманого осаду.



Написати рівняння реакції в молекулярній та іонно-молекулярній формах.

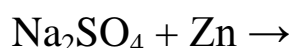
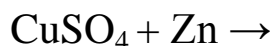
Дослід 4. **Утворення солей при взаємодії кислот з металами**

В пробірку внести шматочок заліза, додати 3-4 краплини 2н розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ортофосфатної кислоти).



Дослід 5. **Отримання солі витісненням менш активного металу з його розчину більш активним металом**

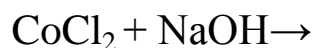
В одну пробірку внести 3-4 краплі розчину  $\text{CuSO}_4$  (купрум (II) сульфату), в іншу — 3-4 краплі розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (натрій сульфату). В кожну пробірку додати по шматочку Цинку.



Що спостерігається? Зробити висновок про напрямок подібних реакцій з точки зору *взаємного* розташування металів в ряду активності?

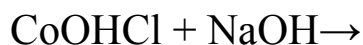
Дослід 6. **Отримання основної солі та основи.**

В пробірку внести 2 краплі розчину  $\text{CoCl}_2$  (кобальту (II) хлориду) і додати 1 краплю 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду).



Звернути увагу на зміну кольору осаду. Написати рівняння реакції.

В отриманий осад додати надлишок 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду).



Спостерігати за зміною кольору осаду. Написати рівняння реакції.

Мати на увазі, що спочатку утворюється основна сіль  $\text{CoOHCl}$ , а потім основа —  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (кобальт (II) гідроксид).

### Контрольні запитання і завдання

1. Які з наведених оксидів реагують з хлоридною кислотою:  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ? Написати рівняння реакцій.
2. До яких груп належать за своїми хімічними властивостями наведені нижче оксиди:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ?
3. Написати формули кислот, які відповідають солям:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{BO}_3$ . Назвати ці кислоти і написати формули їхніх ангідридів.
4. Виходячи з формул кислот, написати формули відповідних ангідридів:  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Визначити усі можливі кислотні залишки і вказати їхні заряди.
5. Написати у вигляді сполучення оксидів такі солі:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ .

### Практичне заняття 3

#### Властивості хімічних елементів та їх сполук

##### Завдання

1. Виходячи з положення Германію і Технецію в періодичній системі, складіть формули мета-, ортогерманієвої кислот і оксиду технецію, що відповідають їх вищому ступеню окиснення. Зобразіть формули цих сполук графічно.
2. Що таке енергія іонізації? В яких одиницях вона виражається? Як змінюється відносна активність s-, p-елементів в групах періодичної системи із збільшенням порядкового номера? Чому?
3. Що таке електронегативність? Як змінюється електронегативність p-елементів в періоді, в групі періодичної системи із збільшенням порядкового номера? Чому?
4. Виходячи з положення Германію, Молібдену і Ренію в періодичній системі, складіть формули водневих сполук Германію,

оксиду молібдену і ренієвої кислоти, що відповідають їх вищому ступеню окиснення. Зобразіть формули цих сполук графічно.

5. Що таке спорідненість до електрона? В яких одиницях воно виражається. Як змінюється окисна активність неметалів в періоді і в групі періодичної системи із збільшенням порядкового номера? Відповідь мотивуйте будовою атома відповідного елемента.

6. Складіть формули оксидів і гідроксидів елементів третього періоду періодичної системи, що відповідають їх вищому ступеню окиснення. Як змінюється кислотно-основний характер цих з'єднань при переході від Натрію до Хлору? Напишіть рівняння реакцій, що доводять амфотерність алюміній гідроксиду.

7. Який з елементів четвертого періоду — Ванадій або Арсен — володіє більш вираженими металевими властивостями? Відповідь мотивуйте, виходячи з будови атомів даних елементів.

8. Манган утворює сполуки, в яких він проявляє ступінь окиснення +2, +3, +4, +6, +7. Складіть формули його оксидів і гідроксидів, що відповідають цим ступеням окиснення. Напишіть рівняння реакцій, що доводять амфотерність манган (IV) гідроксиду.

9. У якого елемента четвертого періоду — Хрому або Селену — сильніше виражені металеві властивості? Який з цих елементів утворює газоподібну сполуку з Гідрогеном? Відповідь мотивуйте будовою атомів Хрому і Селену.

10. Який нижчий ступінь окиснення проявляють Хлор, Сульфур, Нітроген, і Карбон? Чому? Складіть формули сполук Алюмінію з даними елементами в цьому ступені окиснення. Як називається відповідні сполуки?

11. У якого з р-елементів п'ятої групи періодичної системи — Фосфору або Сурми — сильніше виражені неметалічні властивості? Яке з водневих сполук даних елементів більш сильний відновник? Відповідь мотивуйте будовою атома цих елементів.

12. Виходячи з положення металу в періодичній системі, дайте мотивовану відповідь на питання: який з двох гідроксидів

---

---

більш сильна основа:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  або  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  або  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  або  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ?

13. Виходячи із ступеня окиснення атомів відповідних елементів, дайте мотивовану відповідь на питання: який з двох гідроксидів є більш сильною основою:  $\text{CuOH}$  або  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  або  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  або  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ? Напишіть рівняння реакцій, що доводять амфотерність станум (II) гідроксиду.

14. Який низький ступінь окиснення проявляють Гідроген, Флуор, Сульфур і Нітроген? Чому? Складіть формули сполук кальцію з даними елементами в цьому їх ступені окиснення. Як називаються відповідні сполуки?

15. Яку нижчу і вищу ступінь окиснення проявляють кремній, миш'як, селен, хлор? Чому? Складіть формули сполук даних елементів, що відповідають цим ступеням окиснення.

16. Хром утворює сполуки, в яких він проявляє ступені окиснення +2, +3, +6. Складіть формули його оксидів і гідроксидів, що відповідають цим ступеням окиснення. Напишіть рівняння реакцій, що доводять амфотерність хром (III) гідроксиду.

17. Атомні маси елементів в періодичній системі безперервно збільшуються, тоді як властивості простих тіл змінюються періодично. Чим це можна пояснити? Дайте мотивовану відповідь.

18. Яке сучасне формулювання періодичного закону? Поясніть, чому в періодичній системі елементів Аргон, Кобальт, Телур і Торій поміщені відповідно перед Калієм, Нікелем, Йодом і Протактінієм, хоча і мають більшу атомну масу?

19. Яку нижчу і вищу ступінь окиснення проявляють Карбон, Фосфор, Сульфур і Йод? Чому? Складіть формули сполук даних елементів, що відповідають цим ступеням окиснення.

20. Атоми яких елементів четвертого періоду періодичної системи утворюють оксид, що відповідає їх вищому ступеню окиснення  $\text{E}_2\text{O}_5$ ? Який з них дає газоподібну сполуку з Гідрогеном? Складіть формули кислот, що відповідають цим оксидам, і зобразіть їх графічно.

## Тема 4. Хімічний зв'язок і будова молекул

*Характеристика хімічного зв'язку. Теорія хімічної будови. Метод валентних зв'язків. Ковалентний зв'язок, його види. Спрямованість зв'язку, поняття гібридизації атомних орбіталей. Іонний зв'язок. Металевий зв'язок. Водневий зв'язок.*

При взаємодії атомів між ними виникає хімічний зв'язок, що приводить до утворення стійкої багатоатомної системи — молекули, молекулярного іона, кристала. Чим міцніше хімічний зв'язок, тим більше енергії потрібно затрачувати для її розриву; тому енергія розриву зв'язку служить мірою її міцності. Вона завжди позитивна.

Умовою утворення хімічного зв'язку є зменшення потенційної енергії системи взаємодіючих атомів. Хімічний зв'язок виникає завдяки взаємодії електричних полів, створюваних електронами і ядрами атомів, що беруть участь в утворенні молекули або кристала. Пізнання характеру цієї взаємодії виявилось можливим на основі уявлень про будову атома і про корпускулярно-хвильові властивості електрона.

Розрізняють три типи хімічного зв'язку:

- металевий;
- ковалентний або атомний в нейтральних молекулах;
- іонний.

Хімічний зв'язок характеризується завдовжки (міжатомною відстанню), валентними кутами, які утворені лініями, що сполучають центри атомів у напрямі дії зв'язку і енергією зв'язку.

Довжина зв'язку — це відстань між центрами атомів, створюючих даний зв'язок. Між'ядерна відстань пов'язана із зміною атомних радіусів елементів в порядку їх розташування в періодичній системі.

При незмінному валентному стані між'ядерна відстань для даного типу зв'язків практично постійна в різних сполуках.

Валентні кути залежать від геометричної конфігурації молекул.

Міра міцності хімічного зв'язку — кількість енергії, затрачуваної на її розрив.

Хімічний зв'язок здійснюється за рахунок зсуву електронів від одного атома до іншого. Електрони переміщуються до атома того елемента, який має велику електронегативність.

**Електронегативність** — це величина, що характеризує прагнення до приєднання електронів при утворенні хімічного зв'язку, залежно від складу молекули і є наближеним поняттям.

Між атомами, що мають різну електронегативність, виникає іонний зв'язок.

Зв'язок, утворений електронами, що належать обом атомам, називається **ковалентним**.

Значним кроком в розвитку уявлень про будову молекул з'явилася теорія хімічної будови О.М. Бутлерова, висунута в 1861 р.

Основу теорії складають наступні положення:

1. Атоми в молекулах сполуки зв'язані один з одним в певній послідовності. Зміна цієї послідовності приводить до утворення нової речовини з новими властивостями.

2. Сполуки атомів відбувається відповідно до їх валентності.

3. Властивості речовин залежать не тільки від їх складу, але і від хімічної будови, тобто порядку з'єднання атомів в молекулах і характеру їх взаємного впливу.

Теорія Бутлерова дозволила орієнтуватися у величезній різноманітності речовин, дала можливість визначати будову молекул на основі вивчення їх властивостей, передбачати властивості речовин по їх будові і шляху синтезу різних сполук.

Уявлення про механізм утворення хімічного зв'язку вперше було встановлено в 1927 р. В. Гетлером і Ф. Лондоном на прикладі молекули гідрогену.

Розроблена на цій основі **теорія хімічного зв'язку одержала назву методу валентних зв'язків (метод ВЗ)**.

Метод ВЗ дав теоретичне пояснення найважливіших властивостей ковалентного зв'язку, дозволив зрозуміти будову молекул. В його основі лежать наступні положення:

- ковалентний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно направленими спінами, причому ця пара належить двом атомам;

- ковалентний зв'язок тим міцніше, ніж більшою мірою перекриваються взаємодіючі електронні хмари.

Для наочного зображення валентних схем валентні електрони позначаються крапками, що розташовуються навкруги хімічного символу атома, наприклад:



З схем видно, що кожна пара електронів, що зв'язують два атоми, відповідає одній межі, що зображає ковалентний зв'язок в структурних формулах.

Число таких загальних електронних пар, що зв'язують атоми, називається ковалентністю елементу в сполуці. Так ковалентність N в сполуці  $\text{N}_2$  рівна 3, H в сполуці  $\text{H}_2$  — 1.

Якщо двоатомна молекула складається з атомів одного елементу, то кожна електронна хмара, утворена загальною парою електронів, що здійснює ковалентний зв'язок, розподіляється в просторі симетрично щодо ядер обох атомів і називається **неполярним ковалентним зв'язком**.

Якщо двоатомна молекула складається з атомів різних елементів, то загальна електронна хмара зміщена у бік одного з атомів, володіючого більшої електронегативністю, такий зв'язок називається **полярним**.



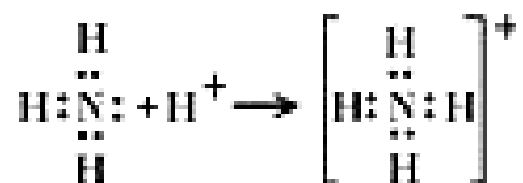
Багатоатомні молекули також можуть бути неполярними — при симетричному розподілі зарядів або полярними — при асиметричному розподілі.



Якщо між атомами виник один ковалентний зв'язок, то він називається одинарним, якщо дві — подвійним і три — потрійним.

Ковалентний зв'язок утворюється не тільки за рахунок перекриття одноелектронних хмар — це обмінний механізм утворення ковалентного зв'язку, але і можливий інший механізм її утворення — *донорно-акцепторний*.

У цьому випадку хімічний зв'язок виникає за рахунок двохелектронної хмари одного атома і вільної орбіталі іншого. Приклад: механізм утворення іона амоніа  $\text{NH}_4^+$ . В молекулі аміаку атом азоту має неподілену пару електронів. У іона гідрогену вільна незаповнена  $1s$ -орбіталь. При утворенні іона  $\text{NH}_4^+$  двохелектронна хмара Нітрогену стає загальною для атомів Нітрогену і Гідрогену, тобто перетворюється на молекулярну електронну хмару, а значить, виникає четвертий ковалентний зв'язок. Процес утворення іона амонію можна представити за схемою:



Заряд іона гідрогену стає загальним, а двохелектронна хмара (неподілена пара електронів), що належить Нітрогену в молекулі аміаку, стає загальним з Гідрогеном.

Атом, що надає неподілену пару, називають донором, а атом приймаючий її акцептором.

Таким чином, механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок двохелектронної хмари одного атома (донора) і вільної орбіталі іншого атома (акцептора) називається донорно-акцепторним.

Зв'язок, утворений електронними хмарами, що мають максимальну густину на лінії, що сполучає центри атомів, називається  **$\sigma$ -зв'язком**.

Зв'язок, утворений електронними хмарами, що мають максимальну густину по обидві сторони від лінії, що сполучає центри атомів, називається  **$\pi$ -зв'язком**.

**Під насиченістю** ковалентного зв'язку мається на увазі неможливість приєднання інших атомів до атома, у якого використані всі валентні електрони для утворення електронних пар.

**Спрямованість** ковалентного зв'язку обумовлена тим, що перекриття валентних електронних хмар можливе тільки при їх певній взаємній орієнтації. Область перекриття розташовується в певному напрямі по відношенню до взаємодіючих атомів, так виникає  $\sigma$  або  $\pi$ - зв'язок.

Дуже часто електрони, що беруть участь в утворенні ковалентного зв'язку, знаходяться в різних станах, наприклад один в  $s$ , інший в  $p$ -орбіталах. Здавалося б і зв'язки в молекулі по міцності повинні бути нерівноцінними. Проте, досвід показує, що вони рівноцінні. Це явище пояснюється уявленням про гібридизацію атомних орбіталей, яке введене Л. Полінгом.

Гібридизацію валентних орбіталей розглянемо на прикладі  $\text{BeCl}_2$ .

Перехід атомів  $\text{Be}$  в збуджений стан супроводжується роз'єднанням спарених електронів, тобто розпадом  $2s^2$  хмари на одноелектронні.

Схематично це можна представити:  $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p^1$ .

У збудженому стані Берилій приєднує два атоми  $\text{Cl}_2$ . Обидва зв'язки  $\text{Cl-Be-Cl}$  міцні і розташовані під кутом  $180^\circ$ .

Даний вид гібридизації є  $sp$ -гібридизацією. В ній беруть участь один  $s$ - і один  $p$ -електрони.

Хімічний зв'язок, утворюваний за участю електронів гібридних орбіталей, міцніше за зв'язок з участю електронів негібридних орбіталей, оскільки відбувається більше перекриття електронних хмар.

Відомі також  $sp^2$ -гібридизація, яка характерна для трьохвалентних електронів, один з яких знаходиться на  $s$ -орбіталі і два

---

---

— на р-орбіталі. З трьох орбіталей утворюються три  $sp^2$ -гібридні орбітали, розташовані в одній площині під кутом  $120^\circ$  один до одного.

$sp^3$  -гібридизація, характерна для 4-х валентних електронів, один з яких знаходиться на s-орбіталі, три на р-орбіталі. Чотири гібридні орбітали розташовані під кутом  $109,5^\circ$  один до одного і направлені до вершин тетраедра, в центрі якого знаходиться чотиривалентний атом.

**Іонний зв'язок** здійснюється в результаті взаємного електростатичного тяжіння протилежно заряджених іонів. До типових з'єднань з іонним типом зв'язку відносять галогеніди лужних металів: NaF, CsF, KCl і ін.

На відміну від ковалентного зв'язку, іонний зв'язок не володіє спрямованістю. Це пояснюється тим, що електричне поле іона володіє сферичною симетрією, тобто зменшується з відстанню по одному закону в будь-якому напрямі. Тому взаємодія між іонами здійснюється однаково, незалежно від напрямку.

Іонний зв'язок також не володіє насичуваністю, тому до даного іона може приєднуватися різне число іонів протилежного знаку.

Іонні молекули схильні до утворення асоціацій, тобто до з'єднання один з одним. Це особливо наочно виявляється при пониженні температури і при переході в рідкий і особливо твердий стан.

У іонних з'єднаннях не відбувається повного розділення (-) і (+) зарядів, тобто повного переходу електрона від одного атома до іншого. Неповне розділення зарядів в іонних з'єднаннях пояснюється взаємною **поляризацією** іонів, тобто впливом їх один на одного, яке приводить до деформації електронних оболонок іонів. Причиною поляризації служить дія електричного поля. Проте, під дією одного і того ж електричного поля різні іони деформуються різною мірою, тобто поляризуємість різних іонів неоднакова: чим слабкіше зв'язані зовнішні електрони з ядром, тим легше поляризується іон, тим сильніше він деформується в елек-

тричному полі. Так у іонів лужних металів поляризуємість зростає в ряду:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ .

Поляризація іонів робить помітний вплив на властивості утворюваних ними сполук — це позначається на дисоціації солей у водних розчинах.

### **Металевий зв'язок**

Атоми більшості металів на зовнішньому електричному рівні містять невелику кількість електронів. Елементи метали утворюють прості речовини — метали. В звичних умовах — це кристалічні речовини. При зближенні атомів в результаті утворення кристалічних ґрат валентні орбітали сусідніх атомів перекриваються, завдяки чому електрони вільно переміщаються з однієї орбітали в іншу, здійснюючи зв'язок між всіма атомами кристала металу. Такий тип хімічного зв'язку називається **металевим**.

Металевий зв'язок утворюють елементи, атоми яких на зовнішньому рівні мають малу кількість валентних електронів в порівнянні із загальним числом зовнішніх електрично близьких орбіталей, а валентні електрони через велику енергію іонізації слабо утримуються в атомі. Хімічний зв'язок в металевих кристалах сильно делокалізований, тобто електрони, що здійснюють зв'язок обобществлені і переміщаються по всьому об'єму металу, в цілому електронейтральному.

Цей зв'язок характерний для металів в твердому і рідкому станах. В пароподібному стані атоми металів зв'язані між собою ковалентним зв'язком.

**Водневий зв'язок** — це своєрідний хімічний зв'язок. Вон може бути міжмолекулярним і внутрішньомолекулярним. Міжмолекулярний водневий зв'язок виникає між молекулами, до складу яких входять гідроген і сильно електричнонегативний елемент. Оскільки, в такій молекулі загальна електрична пара сильно зміщена від гідрогену до атома електронегативного елемента (+), заряд водню сконцентрований в малому об'ємі, то протон взаємодіє з неподіленою електронною парою іншого атома або

іона. В результаті утворюється другий, більш слабкий зв'язок, що одержав назву водневий. Для неї характерні спрямованість в просторі і насичуваність.

Водневий зв'язок робить вплив на властивості багатьох речовин. Завдяки ньому флуороводень в звичних умовах існує в рідкому стані (нижче 19,5 °С). Наявністю водневого зв'язку пояснюється більш висока температура кипіння води (100 °С) в порівнянні з водневими сполуками елементів підгрупи кисню. У разі води треба затрачувати додаткову енергію на руйнування водневих зв'язків.

Особливо поширені водневі зв'язки в молекулах білків, нуклеїнових кислот та інших біологічно важливих сполуках.

## Практичне заняття 4

### Хімічний зв'язок

#### Приклад.

Яку валентність, обумовлену неспареними електронами (спінвалентність), може проявляти Фосфор у нормальному і збудженому (\*) станах?

*Відповідь.*

Розподіл електронів зовнішнього енергетичного рівня фосфору ...  $3s^2 3p^3$ , з огляду на правило Хунда,  $3s^2$ ,  $3p_x$   $3p_y$   $3p_z$ ) по квантовим коміркам має вигляд ( $_{15}\text{P}$ )

s	p			d				
↑↓	↑	↑	↑					
$3s^2$	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$					

Атоми Фосфору мають вільні d-орбіталі, тому, можливий перехід одного 3s-електрона в 3d-стан:

s	p			d				
↑	↑	↑	↑	↑				
$3s^2$	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	$3d_{xy}$				

Звідси, валентність (спінвалентність) Фосфору в нормальному стані дорівнює трьом, а в збудженому — п'ятьох.

### Завдання

1. Який хімічний зв'язок називають ковалентним? Чим можна пояснити спрямованість ковалентного зв'язку? Як метод валентних зв'язків (ВЗ) пояснює будову молекули води?

2. Який ковалентний зв'язок називають полярним? Що слугує кількісною мірою полярності ковалентного зв'язку? Виходячи із значень електронегативності атомів відповідних елементів визначте, який із зв'язків: HI, ICl, BrF — найбільш полярний.

3. Який спосіб утворення ковалентного зв'язку називають донорно-акцепторним? Які хімічні зв'язки є в іонах  $\text{NH}_4^+$  і  $\text{BF}_4^-$ . Вкажіть донор і акцептор.

4. Як метод валентних зв'язків (ВЗ) пояснює лінійну будову молекули  $\text{BeCl}_2$  і тетраедричну  $\text{CH}_4$ ?

5. Який ковалентний зв'язок називають  $\pi$ -зв'язком і який  $\sigma$ -зв'язком? Розберіть на прикладі будови молекули нітрогену.

6. Скільки неспарених електронів має атом хлору в нормальному і збудженому стані? Розподіліть ці електрони по квантових осередках. Чому рівна валентність Хлору, обумовлена неспареними електронами?

7. Розподіліть електрони атома сульфуру по квантових осередках. Скільки неспарених електронів мають її атоми в нормальному і збудженому станах? Чому рівна валентність Сульфуру, обумовлена неспареними електронами?

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

9. Які кристалічні структури називають іонними, атомними, молекулярними і металевими? Кристали яких речовин: алмаз, хлорид натрію, діоксид вуглецю, цинк — мають вказані структури?

10. Як метод валентних зв'язків (ВЗ) пояснює кутову будову молекул  $\text{H}_2\text{S}$  і лінійне молекули  $\text{CO}_2$ ?

11. Нарисуйте енергетичну схему утворення молекули  $\text{He}_2$  і молекулярного іона  $\text{He}_2^+$  за методом молекулярних орбіталей. Як метод МО пояснює стійкість іона  $\text{He}_2^+$  і неможливість існування молекули  $\text{He}_2$ ?

12. Який хімічний зв'язок називають водневим? Між молекулами яких речовин вона утворюється? Чому  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{HF}$ , маючи меншу молекулярну масу, плавляться і киплять при більш високих температурах, ніж їх аналоги?

13. Який хімічний зв'язок називають іонним? Який механізм її утворення? Які властивості іонного зв'язку відрізняють її від ковалентного? Наведіть два приклади типових іонних сполук. Напишіть рівняння перетворення відповідних іонів в нейтральні атоми.

14. Що слід розуміти під ступенем окиснення атома? Визначте ступінь окиснення атома Карбону і його валентність, обумовлену числом неспарених електронів, в сполуках  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}_2$ .

15. Які сили молекулярної взаємодії називають орієнтаційними, індукційними і дисперсійними? Коли виникають ці сили і яка їх природа?

16. Нарисуйте енергетичну схему утворення молекулярного іона  $\text{H}_2^+$  і молекули  $\text{H}_2$  по методу молекулярних орбіталей. Де енергія зв'язку більше? Чому?

17. Які електрони атома Бору беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків? Як метод валентних зв'язків (ВЗ) пояснює симетричну трикутну форму молекули  $\text{BF}_3$ ?

18. Нарисуйте енергетичну схему утворення молекули  $\text{O}_2$  за методом молекулярних орбіталей (МО). Як метод МО пояснює парамагнітні властивості молекули кисню?

19. Нарисуйте енергетичну схему утворення молекул  $\text{F}_2$  за методом молекулярних орбіталей (МО). Скільки електронів знаходиться на зв'язуючих і розпушуючих орбіталях? Чому дорівнює порядок зв'язку в цій молекулі?

20. Нарисуйте енергетичну схему утворення молекули  $N_2$  за методом молекулярних орбіталей (МО). Скільки електронів знаходиться на зв'язуючих і розпушуючих орбіталях? Чому дорівнює порядок зв'язку в цій молекулі?

## Тема 5. Хімічна термодинаміка

*Поняття хімічної термодинаміки. Енергетика хімічних процесів. Внутрішня енергія і ентальпія. Термохімічні рівняння. Закон Гесса. Напрямок мимовільного протікання хімічних процесів. Ентропія і енергії Гіббса.*

Перехід енергії з однієї форми в іншу, з однієї системи в іншу, енергетичні ефекти, можливість і напрями мимовільного протікання хімічних процесів вивчає хімічна термодинаміка. Ця наука розглядає також зв'язок між різними ознаками системи. До них відносяться маса, об'єм, температура, хімічний склад і ін. Сукупність всіх ознак — це термодинамічний стан системи.

Хімічна термодинаміка застосовує закони термодинаміки до поведінки речовин в хімічних реакціях. Вона розглядає тільки початковий і кінцевий стан хімічної системи і не описує протікання процесу в часі. Хімічна термодинаміка вивчає системи, що знаходяться або в рівновазі, або близькому до нього.

Рівновага хімічних реакцій, визначає наскільки повно протікає реакція, передбачає можливість здійснення тієї або іншої реакції і передбачає кількість тієї або іншої речовини в реагуючій суміші досягнувши рівноваги. Проте хімічна термодинаміка не може встановити як скоро наступить стан рівноваги, оскільки це залежить від властивостей компонентів.

Протікання хімічної реакції супроводжується зміною внутрішньої енергії реагуючих систем. Внутрішня енергія системи  $U$  складається з енергії поступального, обертального і коливального стану молекул, атомів і електронів речовин, що входять в систе-



му, енергії зв'язку атомів в молекулах, енергії розміщення електронів на різних рівнях і підрівнях на атомних і молекулярних орбіталях, енергії зв'язку ядерних частинок в ядрі і ряду інших видів енергії, у тому числі і невідомих в даний час. У внутрішню енергію системи не входить кінетична енергія всієї системи в цілому і її потенційна енергія положення в полі тяжіння.

Абсолютну величину  $U$  визначити неможливо, і в цьому немає необхідності, оскільки на практиці ми маємо справу тільки із змінами енергії під час переходу систем з одного стану в інший. Величина  $U$  є функцією стану, тобто залежить від стану системи, але не від способу яким він досягнутий.

Якщо внутрішня енергія системи зменшується:

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_2 - U_1; \\ \Delta U &< 0,\end{aligned}\tag{5.1}$$

де  $\Delta U$  — зміна внутрішньої енергії системи під час переходу неї зі стану 1 в стан 2; якщо внутрішня енергія системи зменшується, тобто  $\Delta U < 0$ , то реакція протікає з виділенням енергії (екзотермічна реакція).

Якщо внутрішня енергія системи зростає  $\Delta U > 0$ , то процес супроводжується поглинанням енергії із зовнішнього середовища (ендотермічна реакція).

Будь-які енергетичні зміни в системі в результаті протікання хімічних реакцій підкоряються закону збереження енергії:

$$Q = \Delta U + W,\tag{5.2}$$

де  $Q$  — теплота, що підведена до системи (для протікання хімічної реакції), затрачувана на зміну внутрішньої енергії  $\Delta U$  і здійснення роботи  $W$  (робота  $W$ , в загальному випадку — робота проти всіх сил, діючих на систему — зовнішнього тиску, електричних і магнітних сил і ін.).

Величина  $\Delta U$  залежить тільки від початкового і кінцевого стану системи.

Хімічні реакції частіше за все протікають при постійному тиску  $p$  ( $\Delta p = 0$  — ізобарний процес). В подібних випадках для характеристики процесу зручніше користуватися не внутрішньою енергією, а ентальпією  $H$ , яка виводиться з наступних співвідношень при  $p = \text{const}$ :

$$Q = \Delta U + W;$$

$$W = p \cdot \Delta V;$$

$$Q = U_2 - U_1 + p \cdot \Delta V;$$

$$Q = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1) \quad (5.3)$$

Величину  $U + pV$  називають ентальпією системи і позначають через  $H$ . Тоді для ізобарних процесів одержуємо:

$$Q_p = \Delta H \quad (5.4)$$

Таким чином, при постійному тиску зміна ентальпії  $\Delta H$  дорівнює сумі внутрішньої енергії  $\Delta U$  і здійснення системою роботи розширення  $p\Delta V$ .

Для екзотермічної реакції  $\Delta H < 0$  (знак «-» відповідає зменшенню ентальпії системи).

Для ендотермічної реакції  $\Delta H > 0$ .

Ентальпія має таку ж розмірність, що і функції  $U$  і  $W$ . Ентальпія, як і внутрішня енергія, є функцією стану, тобто залежить тільки від стану системи, але не від способу, яким він досягнутий.

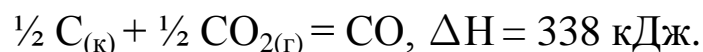
Зміна внутрішньої енергії  $\Delta U$  і  $\Delta H$  для всіх початкових речовин і продуктів реакції прийнято відносити до стандартних умов [ $T = 298 \text{ K}$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$  (760 мм рт. ст.)] і позначати  $\Delta U^0$ ;  $\Delta H^0$  або  $\Delta U^0_{298}$ ;  $\Delta H^0_{298}$ . Стандартні зміни ентальпії при хімічній реакції  $\Delta H^0$  називають **стандартною ентальпією реакції**.

Стандартна ентальпія реакції утворення 1 моля даної речовини з простих речовин називається **стандартною ентальпією утворення цієї речовини**.

Ентальпія і внутрішня енергія утворення простих речовин рівна нулю.

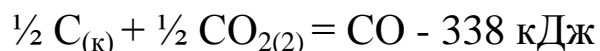
Термохімічні рівняння реакцій відрізняються від звичних хімічних рівнянь тим, що в них вказані теплові ефекти реакцій (зміни ентальпії) і агрегатний стан речовин (1 ккал = 4,8 кДж). Тепловий ефект реакції залежить від агрегатного стану речовин, який указується в рівнянні — кристалічне (к), рідке (р) і газоподібний (г).

Оскільки часто розрахунок ведуть на 1 моль, то можливі дробові показники, наприклад:



$\Delta H$  — тепловий ефект реакції, віднесеної до 1 моля речовин.

Це ж рівняння можна записати:



Тепловий ефект, відповідний утворенню 1 моля сполуки з елементарних речовин, віднесений до стандартних умов, називається **теплотою утворення даної сполуки**.

Отримання сполуки називається **екзотермічним**, якщо  $\Delta H^0 < 0$  і **ендотермічним**, якщо  $\Delta H^0 > 0$ .



Вода — сполука екзотермічна, нітроген (II) оксид — ендотермічна.

Розкладання екзотермічної сполуки супроводжується поглинанням тепла, а ендотермічного — виділенням.

При утворенні хімічної сполуки поглинається або виділяється така кількість тепла, еквівалентна кількості тепла яке виділяється або поглинається при його розкладанні на первинні складові частини (окремий випадок загального закону збереження маси і енергії). Теплота утворення  $\Delta H^0$  і теплові ефекти хімічних

реакцій для більшого числа випадків приводяться в спеціальних таблицях.

Найважливішим законом, що лежить в основі термохімічних обчислень, є закон суми теплових ефектів, відкритий і експериментально перевірений вченим Гессом (1840 р.).

Тепловий ефект хімічної реакції, що протікає при  $p = \text{const}$ , або  $V = \text{const}$  (тобто зміна ентальпії або внутрішньої енергії системи в результаті реакції), залежить тільки від початкового і кінцевого стану речовин, що беруть участь в реакції і не залежить від проміжних стадій процесу. Іншими словами, сумарний тепловий ефект реакції  $\Delta H$  рівний, сумі теплових ефектів окремих стадій:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \text{ — для двохстадійної реакції.}$$

Слідства із закону Гесса:

1. Стандартний тепловий ефект реакції  $\Delta H^0$  рівний сумі (стандартних) теплот утворення продуктів реакції  $\sum \Delta H^0_{\text{прод.}}$  за вирахуванням суми (стандартних) теплот утворення вихідних речовин  $\sum \Delta H^0_{\text{вих.}}$

$$\Delta H^0_{\text{реакції}} = \sum \Delta H^0_{\text{прод.}} \cdot n_{\text{прод.}} - \sum \Delta H^0_{\text{вих.}} \cdot n_{\text{вих.}}, \quad (5.5)$$

де  $n_{\text{прод.}}$  і  $n_{\text{вих.}}$  — число молей кожного з продуктів і вихідних речовин.

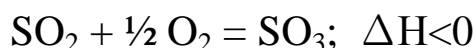
2. У круговому процесі сума теплових ефектів хімічних реакцій дорівнює нулю:

Вивчення теплових ефектів хімічних процесів показало, що екзотермічні реакції протікають мимовільно, тобто без притоку енергії ззовні. На основі цих наглядів Бертло (1867 р.) зтверджував, що мимовільно протікають лише ті процеси, які супроводжуються виділенням тепла.

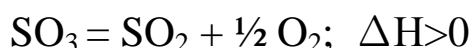
Проте, згодом стали відомі мимовільно протікаючі процеси, які всупереч принципу Бертло супроводжувалися ендотермічним ефектом.



Відомо також, що ряд мимовільно протікаючих реакцій (екзотермічних)



може при деякій високій температурі мимовільно протікати у зворотному напрямі, тобто з поглинанням тепла:



Приведені приклади, а також зворотність багатьох хімічних реакцій підтверджують, що за винятком окремих випадків, теплові ефекти реакцій не можуть служити мірою порівняльної оцінки напряму протікання хімічного процесу.

Напрямок мимовільного протікання будь-якого хімічного процесу визначається зміною вільної енергії системи, тобто тієї частини її загального тепловмісту ( $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ ), яка може бути використана для здійснення максимальної роботи. Її позначають символом  $\Delta G$ . Вільна енергія  $G$ , ще її називають енергія Гіббса, ізобарно-ізотермічний потенціал, визначається при  $p$  і  $T = \text{const}$ , звідси назва і є складною функцією стану, залежною від зміни тепловмісту системи і її ентропії  $S$ .

Ентропія  $S$  є функціями стану, як  $U$  так і  $H$ , і характеризує можливий стан речовини і його безперервні зміни. Будь-якому стану речовини, взятої за певних умов, відповідає велика різноманітність мікростанів. Це обумовлено тим, що речовини — атоми, молекули і іони скоюють безперервні коливальні рухи, переходячи в кожний даний момент з одного мікростану в інший. Чим більше мікростанів речовини, що безперервно переміщуються, тим більше неврегульованість його загального стану, мірою якого є ентропія. Будь-який рух порушує порядок і, отже, збільшує ентропію. Рідина в порівнянні з твердою речовиною володіє більшою ентропією.

Зміна ентропії  $\Delta S > 0$ , якщо збільшується число частинок (при  $p = \text{const}$ ) або зростає об'єм протікає при розчиненні речовин. Навпаки, в процесах конденсації і кристалізації ентропія зменшується  $\Delta S < 0$ . При збільшенні об'єму ентропія росте, при зменшенні знижується:



Якщо ж об'єм незмінний, то ентропія постійна і її зміна  $\Delta S = 0$ . Це, проте, не означає завжди, що якщо об'єм системи не міняється, то її загальна ентропія зберігає своє первинне значення. Тут грає роль склад молекул. Складніші молекули як в якісному так і в кількісному відношенні характеризуються великим числом мікростанів, а, отже, і більш високими значеннями ентропії.

Так для реакції  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ ,  $\Delta S \neq 0$ , оскільки ентропія двох молей  $\text{HCl}$  більше суми ентропій 1 моля  $\text{H}_2$  і 1 моля  $\text{Cl}_2$ , тобто для цієї реакції  $\Delta S > 0$ .

Досвід показує, що процеси, що протікають мимовільно без витрати енергії, йдуть у напрямі збільшення безладдя в системі і супроводжуються збільшенням ентропії.

Ентропію відносять до 1 моля речовини, позначають в стандартних умовах  $S^\circ$ , виражають Дж/моль·град або умовних ентропійних одиницях (у.е.о.) 1 у.е.о. = 1 Дж/моль °С.

$$\Delta S_{\text{реакц.}} = \sum n_{\text{прод}} S_{\text{прод}} - \sum n_{\text{вих.}} \cdot S_{\text{вих.}}, \quad (5.6)$$

З підвищенням температури ентропія речовин  $S$  виростає — збільшується рух частинок. Слід зазначити, що на відміну від ентальпії утворення, ентропія простої речовини не дорівнює нулю, оскільки при  $T \neq 0$  мікростан речовини може бути реалізовано не єдиним мікростаном, а великим числом рівноімовірних мікростанів.

У хімічних процесах одночасно виявляється дія двох тенденцій: з одного боку, прагнення системи до мінімальної енергії (за

рахунок утворення хімічних зв'язків) і зменшення ентальпії, а з іншою — прагнення частинок, створюючих систему до безладного розподілу (за рахунок теплового руху) і збільшення ентропії системи.

Функцією стану, одночасно, що відображає вплив обох тенденцій на напрям протікання хімічних процесів, служить вільна енергія  $G$ , що пов'язана з ентальпією  $H$  і ентропією  $S$  співвідношенням

$$G = H - T \cdot S \quad (5.7)$$

Вільна енергія має ту ж розмірність, що і ентальпія.

Для ізобарно-ізотермічних процесів ( $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) зміна вільної енергії  $\Delta G$  дорівнює:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (5.8)$$

Як і  $\Delta H$  і  $\Delta S$ , зміна вільної енергії в результаті хімічної реакції  $\Delta G_{\text{реакц}}$  дорівнює:

$$\Delta G_{\text{реакц.}} = \sum n_{\text{прод.}} \cdot \Delta G_{\text{прод.}} - \sum n_{\text{вих.}} \cdot \Delta G_{\text{вих.}} \quad (5.9)$$

Вільну енергію утворення відносять до 1 моля речовини, при цьому  $\Delta G^\circ$  утворення простої речовини приймають рівною нулю.

При  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  хімічні реакції можуть мимовільно протікати тільки в такому напрямі, при якому вільна енергія системи зменшується  $\Delta G < 0$ ; зростання  $\Delta G > 0$  свідчить про неможливість здійснення процесу в даних умовах.

Якщо  $\Delta G = 0$ , то система знаходиться в стані хімічної рівноваги і в цьому випадку дія ентальпійного  $\Delta H$  і ентропійного  $T \Delta S$  чинників на напрям протікання процесу еквівалентного, тобто:

$$\Delta H = T \cdot \Delta S \quad (5.10)$$

Якщо  $\Delta S > 0$ , те підвищення температури сприятиме зсуву  $\Delta G$  в область негативних значень.

При  $\Delta S < 0$  підвищення температури зміщує рівновагу в область позитивних значень  $\Delta G$ .

У загальному випадку при низьких температурах найбільш ймовірно мимовільне протікання екзотермічних реакцій навіть якщо при цьому ентропія системи зменшується.

При високих температурах найбільш вірогідне протікання реакцій, що супроводжуються зростанням ентропій, у тому числі і ендотермічних реакцій.

Необхідно відзначити, що (-) знак зміни вільної енергії даної реакції  $\Delta G < 0$  указує тільки на можливість її протікання. Чи спостерігатиметься процес насправді, залежить від конкретних умов і кінетичних чинників, оскільки час не враховується при термохімічному описі. Насправді реакція може і не спостерігатися, оскільки швидкість її може бути дуже малою.

Тоді для з'ясування особливостей протікання процесу на допомогу хімічній термодинаміці приходить хімічна кінетика.

## **Практичне заняття 5**

### **Енергетика хімічних процесів і хімічна спорідненість**

Науку про взаємні перетворення різних видів енергії називають *термодинамікою*. Термодинаміка встановлює закони цих перетворень, а також напрямок мимовільного протікання різних процесів у даних умовах.

При хімічних реакціях відбуваються глибокі якісні зміни в системі, рвуться зв'язки у вихідних речовинах і виникають нові зв'язки в кінцевих продуктах. Ці зміни супроводжуються поглинанням або виділенням енергії. У більшості випадків цією енергією



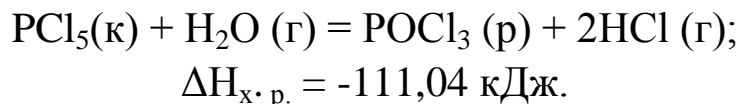
єю є теплота. Розділ термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, називають *термохімією*. Реакції, які супроводжуються виділенням теплоти, називають *екзотермічними*, а ті, які супроводжуються поглинанням теплоти, — *ендотермічними*. Теплоти реакцій  $Q_r$ , таким чином, мірою зміни властивостей системи, і знання їх може мати велике значення при визначенні умов протікання тих або інших реакцій.

### Приклад

При взаємодії кристалів фосфор (V) хлориду з парами води утворився рідкий  $\text{POCl}_3$  і хлористий водень. Реакція супроводжується виділенням 111,4 кДж теплоти. Напишіть термохімічне рівняння цієї реакції.

### Відповідь

Рівняння реакцій, у яких біля символів хімічних сполук вказуються їхні агрегатні стани або кристалічна модифікація, а також чисельне значення теплових ефектів, називають *термохімічними*. Значення  $\Delta H_r$  приводять звичайно в правій частині рівняння, відокремлюючи його комою або крапкою з комою. Прийнято наступні скорочені позначення агрегатного стану речовин: г - газоподібне, р - рідке, к - кристалічного. Ці символи опускаються, якщо агрегатний стан речовин очевидний. Якщо в результаті реакції виділяється теплота, то  $\Delta H < 0$ . З огляду на сказане, становимо термохімічне рівняння даної в прикладі реакції:



Мимовільно можуть протікати реакції, що супроводжуються не тільки виділенням, але й поглинанням теплоти.

Реакція, що йде при даній температурі з виділенням теплоти, при іншій температурі проходить із поглинанням теплоти. Тут проявляється діалектичний закон єдності й боротьби протилежностей. З одного боку, система прагне до впорядкування (агрегації), до зменшення  $H$ ; з іншого боку, система прагне до безладдя (деагрегації). Перша тенденція росте зі зниженням, а друга з

підвищенням температури. Тенденцію до безладдя характеризує величина, що називають *ентропією*.

### Приклад

У якому стані ентропія 1 моль речовини більше в кристалічному або в пароподібному при тій же температурі?

### Рішення

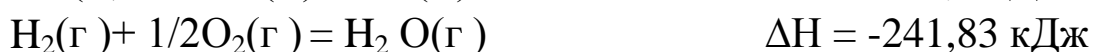
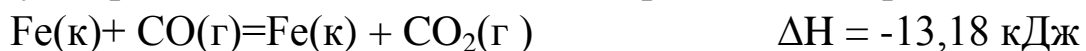
Ентропія є міра неупорядкованості стану речовини. У кристалі частки (атоми, іони) розташовані впорядковано й можуть перебувати лише в певних крапках простору, а для газів таких обмежень немає. Об'єм 1 моль газу набагато більше, ніж об'єм 1 моль кристалічної речовини; можливість хаотичного руху молекул газу більше. А тому що ентропію можна розглядати як кількісну міру хаотичності атомно-молекулярної структури речовини, то ентропія 1 моль пар речовини більше ентропії 1 моль його кристалів при однаковій температурі.

### Завдання

1. Обчисліть, яка кількість теплоти виділиться при відновленні  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  металевим алюмінієм, якщо було одержано 335,1 г заліза. Відповідь: 2543,1 кДж.

2. Газоподібний етиловий спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  можна одержати при взаємодії етилену  $\text{C}_2\text{H}_4$  (г) і водяної пари. Напишіть термохімічне рівняння цієї реакції, обчисливши її тепловий ефект. Відповідь: -45,76 кДж.

3. Обчисліть тепловий ефект реакції відновлення ферум (II) оксиду Гідрогеном, виходячи з таких термохімічних рівнянь:



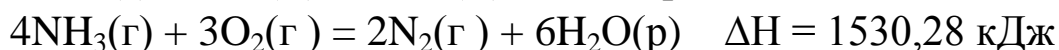
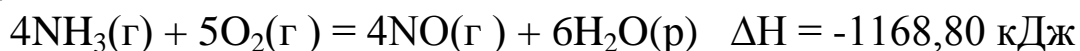
Відповідь: + 27,99 кДж

4. При взаємодії газоподібних сірководню і карбон (IV) оксиду утворюються пари води і сірковуглець  $\text{CS}_{2(\text{г})}$ . Напишіть тер-

мохімічне рівняння цієї реакції, обчисліть її тепловий ефект. Відповідь: +65,43 кДж.

5. Напишіть термохімічне рівняння реакції між  $\text{CO}_{(г)}$  і Гідрогеном, в результаті якої утворюються  $\text{CH}_4_{(г)}$  і  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ . Скільки теплоти виділяється при цій реакції, якщо було одержано 67,2 л метану в перерахунку на нормальні умови? Відповідь: 618,48 кДж.

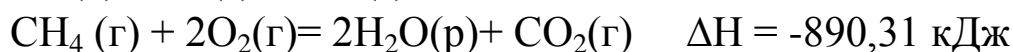
6. Тепловий ефект якої реакції рівний теплоті утворення  $\text{NO}$ . Обчисліть теплоту утворення  $\text{NO}$ , виходячи з таких термохімічних рівнянь:



Відповідь: 90,37 кДж

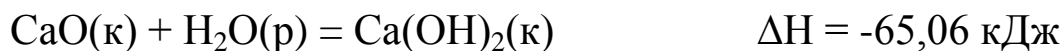
7. Кристалічний амоній хлорид утворюється при взаємодії газоподібних аміаку і Гідроген хлориду. Напишіть термохімічне рівняння цієї реакції, обчисливши її тепловий ефект. Скільки теплоти виділиться, якщо в реакції було витрачено 10 л аміаку в перерахунку на нормальні умови. Відповідь: 78,97 кДж.

8. Тепловий ефект якої реакції рівний теплоті утворення метану. Обчисліть теплоту утворення метану, виходячи з таких термохімічних рівнянь



Відповідь: -74,88 кДж

9. Тепловий ефект якої реакції рівний теплоті утворення кальцій гідроксиду. Обчисліть теплоту утворення гідроксиду кальцію, виходячи з таких термохімічних рівнянь:



Відповідь: -986,50 кДж

10. Тепловий ефект реакції горіння рідкого бензену з утворенням пари води і карбон (IV) оксиду дорівнює -3135,58 кДж.

Складіть термохімічне рівняння цієї реакції і обчисліть теплоту утворення  $C_6H_6(p)$ . Відповідь: +49,03 кДж.

11. Обчисліть, скільки теплоти виділиться при горінні 165 л (н.у.) ацетилену  $C_2H_2$ , якщо продуктами горіння є карбон (IV) оксид і пари води. Відповідь: 924,88 кДж.

12. При горінні газоподібного аміаку утворюються пари води і нітроген (II) оксид. Скільки теплоти виділиться при цій реакції, якщо було одержано 44,8 л  $NO$  в перерахунку на нормальні умови. Відповідь: 452,37 кДж.

13. Реакція горіння метилового спирту виражається термохімічним рівнянням:



Обчисліть тепловий ефект цієї реакції, якщо відомо, що молярна теплота пароутворення  $CH_3OH(p)$  дорівнює +37,4 кДж. Відповідь: -726,62 кДж.

14. При горінні 11,5 г рідкого етилового спирту виділилося 308,71 кДж теплоти. Напишіть термохімічне рівняння реакції, в результаті якої утворюються пари води і карбон (IV) оксид. Обчисліть теплоту утворення  $C_2H_5OH(p)$ . Відповідь: -277,67 кДж/моль.

15. Реакція горіння бензену виражається термохімічним рівнянням:  $C_6H_6(p) + 7/2O_2(g) = 6CO_2(g) + 3H_2O(g)$   $\Delta H = ?$

Обчисліть тепловий ефект цієї реакції, якщо відомо, що молярна теплота пароутворення бензену рівна +33,9 кДж. Відповідь: -3135,58 кДж.

16. Обчисліть тепловий ефект і напишіть термохімічне рівняння реакції горіння 1 моль етану  $C_2H_6(g)$ , в результаті якої утворюються пари води і карбон (IV) оксид. Скільки теплоти виділиться при тому, що згоряє  $1m^3$  етану в перерахунку на нормальні умови. Відповідь: 63742,86 кДж.

17. Реакція горіння аміаку виражається термохімічним рівнянням



Обчисліть теплоту утворення  $\text{NH}_3(\text{г})$ .

Відповідь:  $-46,19 \text{ кДж/моль}$ .

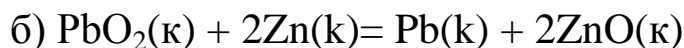
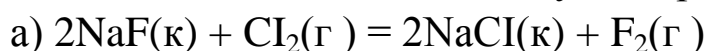
18. При взаємодії  $6,3 \text{ г}$  заліза з сіркою виділилося  $11,31 \text{ кДж}$  теплоти. Обчисліть теплоту утворення ферум (II) сульфїду  $\text{FeS}$ .

Відповідь:  $-100,26 \text{ кДж/моль}$ .

19. При згоранні  $1 \text{ л}$  ацетилену (н.у.) виділяється  $56,053 \text{ кДж}$  теплоти. Напишіть термохімічне рівняння реакції, в результаті якої утворюються пари води і карбон (IV) оксид. Обчисліть теплоту утворення  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$ . Відповідь:  $226,75 \text{ кДж/моль}$ .

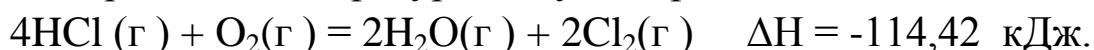
20. При отриманні еквівалентної маси гідроксиду кальцію з  $\text{CaO}(\text{к})$  і  $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$  виділяється  $32,53 \text{ кДж}$  теплоти. Напишіть термохімічне рівняння цієї реакції і обчисліть теплоту утворення оксиду кальцію. Відповідь:  $-635,6 \text{ кДж}$ .

21. Обчисліть  $\Delta G^0_{298}$  для наступних реакцій:

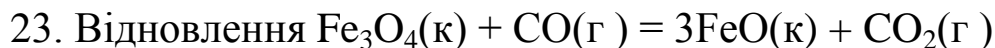


Чи можна одержати флуор по реакції (а) і відновити  $\text{PbO}_2$  цинком по реакції (б). Відповідь:  $+313,94 \text{ кДж}$ ,  $-417,4 \text{ кДж}$ .

22. При якій температурі наступить рівновага системи



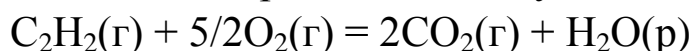
Хлор або кисень в цій системі є більш сильним окислювачем і при яких температурах. Відповідь:  $891 \text{ К}$ .



Обчисліть  $\Delta G^0_{298}$  і зробіть висновок про можливість мимовільного протікання цієї реакції за стандартних умов. Чому дорівнює  $\Delta S^0_{298}$  в цьому процесі.

Відповідь:  $+24,19 \text{ кДж}$ ,  $+31,34 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ .

24. Реакція горіння ацетилену йде по рівнянню



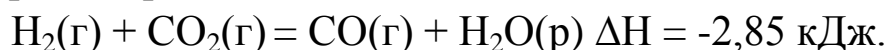
Обчисліть  $\Delta G^0_{298}$  і  $\Delta S^0_{298}$ .

Поясніть зменшення ентропія в результаті цієї реакції. Відповідь:  $-1235,15 \text{ кДж}$ ,  $-216,15 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ .

25. Зменшується або збільшується ентропія при переходах:  
а) води в пару, б) графіту в алмаз. Чому? Обчисліть  $\Delta S^0_{298}$  для кожного перетворення. Зробіть висновок про кількісну зміну ентропії при фазових і алотропічних перетвореннях.

Відповідь: а) 118,78 Дж/(моль·К), б) -3,25 Дж/(моль·К).

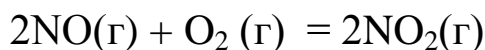
26. Чим можна пояснити, що за стандартних умов неможлива екзотермічна реакція:



Знаючи тепловий ефект реакції і абсолютні стандартні ентропії відповідних речовин, визначте  $\Delta G^0_{298}$  цієї реакції.

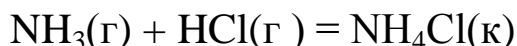
Відповідь: +19,91 кДж.

27. Пряма або зворотна реакція протікатиме за стандартних умов в системі



Відповідь мотивуйте, обчисливши  $\Delta G^0_{298}$  прямої реакції. Відповідь: -69,70 кДж.

28. Виходячи із значень стандартних теплот утворення і абсолютних стандартних ентропій відповідних речовин, обчисліть  $\Delta G^0_{298}$  реакцій, що протікають по рівнянню



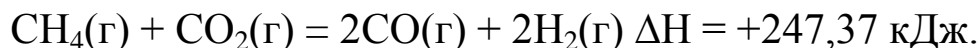
Чи може ця реакція за стандартних умов йти мимовільно. Відповідь: -92,08 кДж.

29. При якій температурі наступить рівновага системи



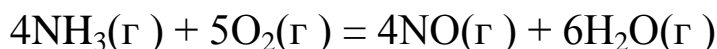
Відповідь: 385,6 К.

30. При якій температурі наступить рівновага системи



Відповідь: 961,9 К.

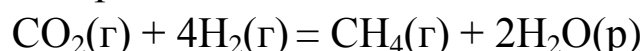
31. На підставі стандартних теплот утворення і абсолютних стандартних ентропій відповідних речовин обчислите  $\Delta G^0_{298}$  реакції, що протікає по рівнянню:



Чи можлива ця реакція за стандартних умов?

Відповідь: -957,77 кДж.

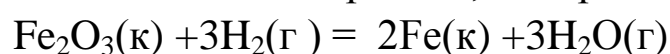
32. На підставі стандартних теплот утворення і абсолютних стандартних ентропій відповідних речовин обчислите  $\Delta G^0_{298}$  реакції, що протікає по рівнянню:



Чи можлива ця реакція за стандартних умов?

Відповідь: -130,89 кДж.

33. Обчисліть  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$  реакції, що протікає по рівнянню



Чи можлива реакція відновлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  воднем при температурах 500 і 2000 К?

Відповідь: +96,61 кДж, 138,83 Дж/(моль·К), 27,2 кДж,  
-181,05 кДж.

34. Які з карбонатів:  $\text{BeCO}_3$  або  $\text{BaCO}_3$  — можна одержати по реакції взаємодії відповідних оксидів з  $\text{CO}_2$ . Яка реакція йде найбільш енергійно. Висновок зробіть, обчисливши  $\Delta G^0_{298}$  реакцій.

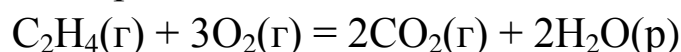
Відповідь: +31,24 кДж, -130,17 кДж, -216,02 кДж.

35. На підставі стандартних теплот утворення і абсолютних стандартних ентропій відповідних речовин обчислите  $\Delta G^0_{298}$  реакції, що протікає по рівнянню  $\text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$

Чи можлива ця реакція за стандартних умов?

Відповідь: -142,16 кДж.

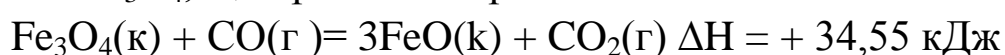
36. На підставі стандартних теплот утворення і абсолютних стандартних ентропій відповідних речовин обчислите  $\Delta G^0_{298}$  реакції, що протікає по рівнянню:



Чи можлива реакція за стандартних умов?

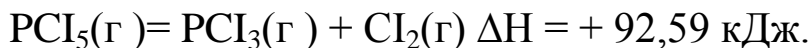
Відповідь: -1331,21 кДж.

38. Визначте, при якій температурі почнеться реакція відновлення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , що протікає по рівнянню:



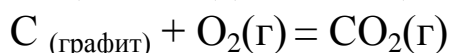
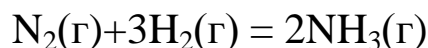
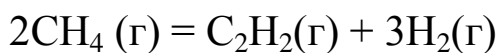
Відповідь: 1102,4 К.

39. Обчисліть, при якій температурі почнеться дисоціація фосфор (V) хлориду, що протікає по рівнянню:



Відповідь: 509 К.

40. Обчисліть зміни ентропії для реакцій, що протікають по рівняннях:



Відповідь: 220,21 Дж/К, -198,26 Дж/К, 2,93 Дж/К.

## Тема 6. Хімічна кінетика

*Поняття хімічної кінетики. Гомогенні і гетерогенні системи. Швидкість хімічних реакцій. Чинники, що впливають на швидкість реакцій. Поняття каталізу. Ланцюгові реакції. Хімічне рівняння. Незворотні і оборотні реакції. Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє.*

**Хімічною кінетикою** називається вчення про швидкість хімічних реакцій і залежності її від різних чинників — природи і концентрації реагуючих речовин, температури, наявності каталізаторів і ін.

Відомо, що різні хімічні реакції протікають з різними швидкостями. Одні з них здійснюються блискавично, інші за більш тривалий час. Крім того, багато реакцій швидко відбуваються при високій температурі, а на холоді йдуть надзвичайно поволі.

При вивченні швидкості хімічних реакцій необхідно розрізняти реакції в гомогенних системах (гомогенні реакції) і гетерогенних системах (гетерогенні реакції).

У хімії **системами** називають умовно виділені частини для розгляду сукупності властивостей речовин.



**Гомогенною** називається система, що складається з однієї фази, **гетерогенної** — система, що складається з декількох фаз.

**Фазою** називається частина системи, що відокремлена від інших її частин поверхнею розділу, під час переходу через яку властивості змінюються стрибкоподібно.

Прикладами гомогенних систем можуть бути газові суміші або розчини незалежно від числа компонентів. Такі системи складаються з однієї фази.

Приклади гетерогенних систем — рідини, що містять декількох фаз — вода з льодом, розчин з осадом і ін.

Таким чином, гомогенні реакції протікають в однофазних системах, а гетерогенні — в багатофазних системах.

**Швидкістю гомогенної реакції** називається кількість речовини, що вступає в реакцію або що утворюється при реакції за одиницю часу в одиниці об'єму системи.

**Швидкістю гетерогенної реакції** називається кількість речовини, що вступає в реакцію або утворюється при реакції за одиницю часу на одиниці площі поверхні розділу фаз або в одиниці маси або об'єму твердої фази.

Оскільки речовини реагують один з одним в еквівалентних кількостях, то про швидкість реакції судять по зміні концентрації будь-якої з реагуючих речовин.

Швидкість хімічних реакцій залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрацій і умов, в яких протікає дана реакція.

Концентрація реагуючих речовин впливає на швидкість хімічних реакцій через різну вірогідність зіткнення молекул реагуючих речовин. Згідно молекулярно-кінетичним уявленням, із збільшенням концентрації однієї з реагуючих речовин, збільшується і швидкість хімічної реакції.

Основним законом хімічної кінетики є закон діючих мас, відкритий норвезькими вченими К. Гульдбергом і П. Вааге в 1867 р., згідно якому: **швидкість хімічної реакції при постійній темпера-**

турі прямо пропорційна добутку концентрації реагуючих речовин, зведених в ступені їх стехіометричних коефіцієнтів.

Наприклад для реакції типу:



де: А, В — реагуючі речовини;

к — константа швидкості реакції.

Величина константи швидкості (к) залежить від природи реагуючих речовин, температури, присутність каталізатора, але не залежить від концентрації речовин.

У вираз для швидкості хімічних реакцій входять концентрації речовин тільки в газовій і рідкій фазах.

Молекулярно-кінетична теорія дозволяє підрахувати число зіткнень між молекулами, але не всяке зіткнення молекул реагуючих речовин приводить до утворення нової речовини. Для цього необхідно затрачувати певну енергію.

Надмірна енергія, якою повинні володіти молекули для того, щоб їх зіткнення приводили до утворення нової речовини називається **енергією активації** даної реакції. Молекули, що володіють такою енергією, називаються **активними молекулами**.

Із зростанням температури число активних молекул зростає, звідси витікає, що і швидкість реакції збільшується з підвищенням температури.

Кількісно залежність швидкості гомогенних реакцій від температури визначається правилом Вант-Гоффа, згідно якому, при підвищенні температури на кожні 10° швидкість гомогенних хімічних реакцій збільшується в два-чотири рази. При цьому байдуже, на якому саме відрізку температурної шкали відбувається підвищення температури.

Математично правило Вант-Гоффа записується:

$$V_{t2} = V_{t1} \cdot \gamma^{\frac{t2-t1}{10}}, \quad (6.2)$$

де  $\gamma$  — температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Співвідношення (6.2) має наближений характер.

Збільшити швидкість реакції можна також за допомогою каталізаторів. Їх вживання набагато вигідніше, ніж підвищення температури, оскільки воно не завжди здійснюється.

Речовини, що не витрачаються в результаті протікання реакції, але, що збільшують її швидкість називаються **каталізаторами**.

Речовини, що уповільнюють швидкість хімічних реакцій називаються **інгібіторами**.

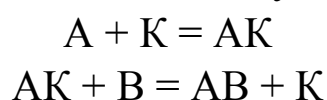
Реакції, що протікають під дією каталізаторів, називаються **каталітичними**.

У більшості випадків дія каталізатора пояснюється тим, що він знижує енергію активації реакції. У присутності каталізатора реакція проходить через інші проміжні стадії, ніж без нього, причому ці стадії енергетично більш вигідні.

Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз. Гомогенний каталіз здійснюється в тих випадках, коли реагуючі речовини і каталізатор знаходяться в одній фазі. При гетерогенному каталізі каталізатор в реагуючій системі знаходиться в самостійній фазі. Як каталізатори при гетерогенному каталізі використовуються перехідні метали, їх оксиди і солі.

Дія каталізатора заснована на тому, що він вступає у взаємодію з реагуючими речовинами з утворенням проміжних продуктів і тим самим спрямовує процес по новому реакційному шляху.

При гомогенному каталізі каталізатор утворює реакційноздатні продукти, наприклад в загальному вигляді:



Складніший механізм гетерогенного каталізу. В ході гетерогенних реакцій виділяють три основні стадії:

— підведення реагуючої речовини до поверхні розділу фаз;

- хімічна реакція на поверхні розділу фаз;
- відведення продукту реакції від поверхні розділу фаз.

Стадія, що визначає швидкість протікання реакції, називається лімітуючою, тобто протікаюча повільніше за інші.

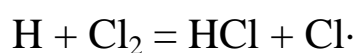
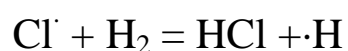
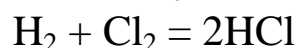
Якщо найбільш поволі йде хімічна реакція, то процес протікає в кінетичній області, в цьому випадку необхідно усилити ті чинники (концентрацію початкових речовин, температуру, вживання каталізатора і т.п.), які впливають особливо на швидкість реакції.

Якщо загальну швидкість процесу лімітує підведення реагентів або відведення продуктів, то це значить, що процес відбувається в дифузійній області. Отже, необхідно усилити ті чинники, які сприяють збільшенню швидкості дифузії (перемішування, підвищення температури і концентрації, перехід системи з багатофазної в однофазну).

Дуже велику роль грає каталізатор в біологічних системах. Каталізатори, називаються в цьому випадку ферментами і є простими або складними.

Відомі також ряд складніших реакцій, таких як горіння, вибух, окиснення вуглеводнів і полімеризація, що мають назву ланцюгових. Вони лімітуються вільними радикалами, за рахунок яких відбувається перетворення неактивних молекул в активні.

Розрізняють ланцюгові реакції з нерозгалуженим ланцюгом і розгалуженим, коли взаємодія вільного радикала з молекулою початкової речовини приводить до утворення не одного, а двох або більшого числа нових активних центрів. Приклад нерозгалуженого ланцюга — реакція синтезу HCl:



З розгалуженим ланцюгом:  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{H}$  і т.п.

До ланцюгових реакцій відносяться і ядерні реакції. Тут роль активної частинки грає нейтрон, проникнення якого в ядро атома приводить до його розпаду, що супроводжується виділенням великої енергії і утворенням нових нейтронів, що продовжують ланцюг ядерних реакцій.

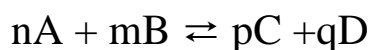
Всі хімічні реакції можна розбити на дві групи: необоротні і оборотні. Необоротні реакції протікають до кінця — до повного витрачання однієї з реагуючих речовин. Оборотні реакції протікають не до кінця: при оборотній реакції жодна з реагуючих речовин не витрачається повністю. Ці реакції протікають як в прямому так і у зворотному напрямі.

Наприклад:  $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- у разі оборотних реакцій  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

Коли швидкості прямої і зворотної реакції стають однаковими настає хімічна рівновага.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги слугує константа хімічної рівноваги  $K_p$ . Наприклад, для реакції типу:



Швидкість прямої реакції:

$$V_1 = k_1 \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b;$$

Швидкість зворотної реакції:

$$V_2 = k_2 \cdot [\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q;$$

При рівновазі:

$$V_1 = V_2;$$

$$k_1 \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b = k_2 \cdot [\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q$$

Відношення константи швидкості прямої реакції до зворотної називається константою рівноваги, одержуємо:

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^n \cdot [B]^m} \quad (6.3)$$

Константа рівноваги залежить від температури, природи речовин і не залежить від концентрації і каталізатора. Таким чином, рівняння константи рівноваги показує, що в умовах рівноваги концентрації всіх речовин, що беруть участь в реакції зв'язані між собою. Зміна концентрації будь-якого з них спричиняє за собою зміни концентрацій всієї решти речовин; у результаті встановлюються нові концентрації, але співвідношення між ними відповідає константі рівноваги.

У разі гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги входять концентрації речовин, що знаходяться в газовій і рідкій фазах.

Константа рівноваги пов'язана із зміною стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу хімічної реакції  $\Delta G^0$ :

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (6.4)$$

З чого видно, великим негативним значенням  $\Delta G^0 < 0$  відповідають великі значення  $K_p$ , тобто в рівноважній суміші переважають продукти реакції. Якщо ж  $\Delta G^0 > 0$ , то в рівноважній суміші переважають початкові речовини.

Якщо система знаходиться в стані рівноваги, то вона перебуватиме в ньому до тих пір, поки зовнішні умови зберігаються постійними. Якщо ж умови зміняться, то система вийде з рівноваги — швидкості прямого і зворотного процесів зміняться неоднаково, тобто протікатиме реакція.

Найбільше значення мають випадки порушення рівноваги унаслідок зміни концентрації якого-небудь з речовин, що беруть участь в рівновазі, тиску і температури.

#### *Порушення рівноваги внаслідок зміни концентрації*

Процес зміни концентрацій, викликаний порушенням рівноваги, називається зсувом або зсувом рівноваги. Якщо при цьому

відбувається збільшення концентрацій речовин, що стоять в лівій частині рівняння, то рівновага зміщується вправо, тобто у напрямі перебігу прямої реакції; при зворотній зміні концентрацій рівновага зміщується вліво — у напрямі зворотної реакції.

Таким чином, при збільшенні концентрації якої-небудь з речовин, що беруть участь в рівновазі, рівновага зміщується у бік витрати цієї речовини; при зменшенні концентрації якої-небудь з речовин рівновага зміщується у бік утворення цієї речовини.

*Порушення рівноваги внаслідок зміни тиску*

При збільшенні тиску шляхом стиснення системи рівновага зсовується у бік зменшення числа молекул газів, тобто у бік пониження тиску; при зменшенні тиску рівновага зсовується у бік зростання числа молекул газів, тобто у бік збільшення тиску.

У тому випадку, коли реакція протікає без зміни числа молекул газів, рівновага не порушується при стисненні або при розширенні системи, наприклад, в системі  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  рівновага не порушується при зміні об'єму, вихід HI не залежить від тиску.

*Порушення рівноваги внаслідок зміни температури*

Рівновага переважної більшості хімічних реакцій зсовується при зміні температури.

Чинником, який визначає напрям зсуву рівноваги, є при цьому знак теплового ефекту реакції.

При підвищенні температури рівновага зміщується у напрямі ендотермічної, а при пониженні — у напрямі екзотермічної реакції.

Закономірності, які виявляються при порушенні хімічної рівноваги, є окремими випадками загального принципу, що визначає вплив різних чинників на рівноважні системи. Цей принцип носить назву принципу рухомої рівноваги (принцип Ле-Шательє).

Якщо на систему, що знаходиться в рівновазі, надати яку-небудь дію, то в результаті протікаючих в ній процесів рівновага зміститься в такому напрямі, що надана дія зменшиться.

Так, наприклад:



Для зсуву рівноваги вправо: знизити температуру, збільшити тиск, збільшити концентрації  $\text{SO}_2$  і  $\text{O}_2$  і знизити концентрацію  $\text{SO}_3$ .

Принцип Ле-Шательє розповсюджується не тільки на хімічні, але і на різні фізико-хімічні рівноваги. Зсув рівноваги при зміні умов таких процесів, як кипіння, кристалізація, розчинення відбувається відповідно до принципу Ле-Шательє.

### Лабораторна робота 3

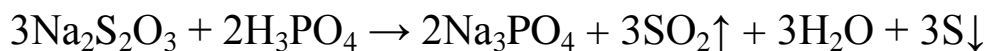
#### Швидкість хімічних реакцій і хімічна рівновага

**Мета роботи** — вивчення швидкості хімічних реакцій та хімічної рівноваги та впливу зміни концентрації реагуючих речовин на зсув хімічної рівноваги

#### Експериментальна частина

Дослід 1. **Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість хімічної реакції**

Прикладом гомогенної реакції є взаємодія між розчинами  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (натрій тіосульфату) і  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (фосфатною кислотою), яка протікає за рівнянням:



В результаті реакції між розчинами  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (натрій тіосульфату) і  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (фосфатною кислотою) утворюється сірка, яка випадає у вигляді мути. Час від початку досліду до моменту появи першої мути залежить від швидкості цієї реакції. Необхідно виміряти за секундоміром час від зливання розчинів до появи ледь помітної мути.

В чотири пробірки помістити по 6 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (фосфатної кислоти). В інші чотири пробірки налити указані в табл. 6.1 об'єми (мл) розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (натрій тіосульфату) і води.



Таблиця 6.1. Результати досліджень

№ п/п	Об'єм, мл		Об'єм розчину H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , мл	Час, τ, с	Швидкість реакції $v = 100/\tau$
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O			
1.	6	0	6		
2.	4	2	6		
3.	3	3	6		
4.	2	4	6		

Провести чотири досліди, зливаючи однакові за номером розчини кислоти і Натрію тіосульфату, і кожного разу фіксувати час до появи першої муті. Дані занести в таблицю. Розрахувати умовну швидкість реакції.

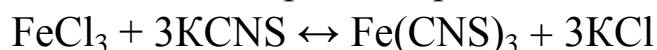
За отриманими даними побудувати графік залежності швидкості реакції від концентрації Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (натрію тіосульфату) (на фоні незмінної концентрації H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (фосфатної кислоти). Який вигляд має ця залежність?

Зробити висновок про вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції.

**Дослід 2. Вплив зміни концентрації реагуючих речовин на зсув хімічної рівноваги.**

Закономірності впливу зовнішніх факторів на динамічну хімічну рівновагу визначається принципом Ле-Шательє: *якщо на систему, яка знаходиться у стані рівноваги, подіяти зовні, в системі прискориться той процес, який протидіє заподіяній зміні.*

Вплив зміни концентрації реагуючих речовин на хімічну рівновагу зручно дослідити на прикладі реакції:



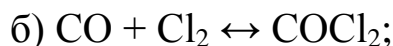
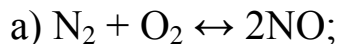
Червоне забарвлення Fe(CNS)<sub>3</sub> (ферум (III) роданіду) дозволяє слідкувати за зсувом хімічної рівноваги при зміні концентрації реагуючих речовин: чим більша концентрація Fe(CNS)<sub>3</sub>, тим інтенсивніший червоний колір розчину, і навпаки.

Помістіть в склянку 10 мл 0,1н розчину  $\text{FeCl}_3$  і додайте 10 мл 0,1н розчину  $\text{KCNS}$ . Розлийте отриманий розчин у чотири пробірки, по 5 мл у кожен. В першу пробірку внесіть 4-5 краплин концентрованого розчину  $\text{FeCl}_3$ , в другу — стільки ж концентрованого розчину  $\text{KCNS}$ , в третю — трохи кристалічного  $\text{KCl}$ . Четверту — контрольну — пробірку треба струснути для прискорення розчинення солі.

Порівняйте забарвлення розчинів у трьох пробірках із забарвленням в четвертій — контрольній — пробірці і поясніть (на основі принципу Ле-Шательє) характер зсуву хімічної рівноваги, пов'язаного зі зміною концентрації реагуючих речовин. Напишіть вираз для константи рівноваги.

### Контрольні питання і завдання

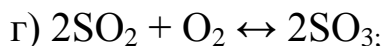
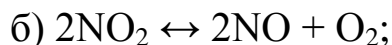
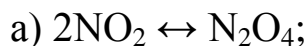
1. Написати математичний вираз для швидкості прямої та зворотної реакцій:



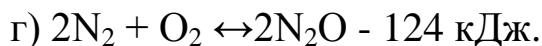
2. Який фізичний зміст константи швидкості?

3. Що таке каталізатор?

4. Написати вираз константи рівноваги для таких оборотних процесів:



5. В якому напрямку зміщується рівновага наступних реакцій при підвищенні температури:



## Практичне заняття 6

### Хімічна кінетика й рівновага

#### Приклад.

У скільки разів зміниться швидкість прямої й зворотної реакції в системі  $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$  якщо об'єм газової суміші зменшити в три рази? У яку сторону зміститься рівновага системи?

#### Рішення.

Позначимо концентрації реагуючих речовин:  $[\text{SO}_2] = a$ ,  $[\text{O}_2] = b$ ,  $[\text{SO}_3] = c$ . Відповідно до закону дії мас швидкості  $v$  прямої і зворотної реакції до зміни об'єму:

$$v_{\text{пр}} = k \cdot a^2 \cdot b;$$

$$v_{\text{звор}} = k_1 \cdot c^2.$$

Після зменшення об'єму гомогенної системи в три рази концентрація кожного з реагуючих речовин збільшиться в три рази:  $[\text{SO}_2] = 3a$ ,  $[\text{O}_2] = 3b$ ;  $[\text{SO}_3] = 3c$ .

При нових концентраціях швидкості  $v'$  прямої й зворотної реакції:

$$v'_{\text{пр}} = k \cdot (3a)^2 \cdot (3b) = 27 \cdot k \cdot a^2 \cdot b;$$

$$v'_{\text{звор}} = k_1 \cdot (3c)^2 = 9 \cdot k_1 \cdot c^2.$$

Звідси:

$$\frac{v'_{\text{пр}}}{v_{\text{пр}}} = \frac{27 \cdot k \cdot a^2 \cdot b}{k \cdot a^2 \cdot b} = 27;$$

$$\frac{v'_{\text{звор}}}{v_{\text{звор}}} = \frac{9 \cdot k_1 \cdot c^2}{k_1 \cdot c^2} = 9.$$

Отже, швидкість прямої реакції збільшилася в 27 разів, а зворотної — тільки в дев'ять разів. Рівновага системи зміщується у бік утворення  $\text{SO}_3$ .

### Завдання

1. Окиснення Сульфуру і Сульфур (IV) оксиду протікає по рівняннях: а)  $S(k) + O_2 = SO_2(k)$ , б)  $2SO_2(г) + O_2 = 2SO_3(г)$

Як зміняться швидкості цих реакцій, якщо об'єми кожної з систем зменшити в чотири рази?

2. Напишіть вираз для константи рівноваги гомогенної системи  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ . Як зміниться швидкість прямої реакції — утворення аміаку, якщо збільшити концентрацію водню в три рази?

3. Реакція відбувається згідно рівняння:  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ . Початкові концентрації речовин:  $[N_2] = 0,049$  моль/л,  $[O_2] = 0,01$  моль/л. Обчисліть концентрацію цих речовин в мить, коли  $[NO] = 0,049$  моль/л,  $[O_2] = 0,01$  моль/л. Обчисліть концентрацію цих речовин в мить, коли  $[NO] = 0,005$  моль/л. Відповідь:  $[N_2] = 0,0465$  моль/л,  $[O_2] = 0,0075$  моль /л.

4. Реакція відбувається згідно рівняння:  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ . Концентрації речовин, що беруть участь в ній, були:  $[N_2] = 0,80$  моль/л,  $[H_2] = 1,5$  моль/л,  $[NH_3] = 0,10$  моль/л. Обчисліть концентрацію водню і аміаку, коли  $[N_2] = 0,5$  моль/л. Відповідь:  $[NH_3] = 0,70$  моль/л,  $[H_2] = 0,60$  моль/л.

5. Реакція відбувається згідно рівняння:  $H_2 + I_2 = 2HI$ . Константа швидкості цієї реакції при деякій температурі рівна 0,16. Початкові концентрації реагуючих речовин:  $[H_2] = 0,04$  моль/л,  $[I_2] = 0,05$  моль/л. Обчисліть початкову швидкість реакції та швидкість, коли  $[H_2] = 0,03$  моль/л. Відповідь:  $3,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,92 \cdot 10^{-4}$ .

6. Обчисліть у скільки разів зменшиться швидкість реакції, що відбувається в газовій фазі, якщо знизити температуру від 120 до 80 °С. Температурний коефіцієнт швидкості реакції 3.

7. Як зміниться швидкість реакції, що протікає в газовій фазі, при підвищенні температури на 60 °С, якщо температурний коефіцієнт швидкості даної реакції 2?

8. У гомогенній системі  $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$  рівноважні концентрації реагуючих речовин:  $[CO] = 0,2$  моль/л,  $[Cl_2] = 0,3$  моль/л,  $[COCl_2] = 1,2$  моль/л. Обчисліть константу рівноваги системи і по-

чаткові концентрації хлора і СО. Відповідь:  $k = 20$ ,  $[\text{Cl}_2]_{\text{поч.}} = 1,5$  моль/л,  $[\text{CO}]_{\text{поч.}} = 1,4$  моль/л.

9. У гомогенній системі  $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$  рівноважні концентрації реагуючих газів:  $[\text{B}] = 0,12$  моль/л,  $[\text{C}] = 0,216$  моль/л. Обчисліть константу рівноваги системи і початкові концентрації речовин А і В. Відповідь:  $K = 2,5$ ,  $[\text{A}]_{\text{поч.}} = 0,276$  моль/л,  $[\text{B}]_{\text{поч.}} = 0,552$  моль/л.

10. У гомогенній газовій системі  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$  рівновага встановилася при концентраціях:  $[\text{B}] = 0,05$  моль/л і  $[\text{C}] = 0,02$  моль/л. Константа рівноваги системи рівна 0,04. Обчисліть початкові концентрації речовин А і В. Відповідь:  $[\text{A}]_{\text{поч.}} = 0,22$  моль/л,  $[\text{B}]_{\text{поч.}} = 0,07$  моль/л.

11. Константа швидкості реакції розкладання  $\text{N}_2\text{O}$ , що протікає по рівнянню  $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ , рівна  $5 \cdot 10^{-4}$ . Початкова концентрація  $\text{N}_2\text{O} = 6,0$  моль/л. Обчисліть початкову швидкість реакції і її швидкість, коли розкладеться 50 %  $\text{N}_2\text{O}$ . Відповідь:  $1,8 \cdot 10^{-2}$ ,  $4,5 \cdot 10^{-3}$

12. Напишіть вираз для константи рівноваги гетерогенної системи  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ . Як зміниться швидкість прямої реакції — утворення СО, якщо концентрацію  $\text{CO}_2$  зменшити в чотири рази? Як слід змінити тиск, щоб підвищити вихід СО?

13. Напишіть вираз для константи рівноваги гетерогенної системи  $\text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ . Як слід змінити концентрацію і тиск, щоб змістити рівновагу у бік зворотної реакції — утворення водяної пари?

14. Рівновага гомогенної системи:

$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$  встановилася при наступних концентраціях реагуючих речовин:  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 0,14$  моль/л,  $[\text{Cl}_2]_{\text{р}} = 0,14$  моль/л,  $[\text{HCl}]_{\text{р}} = 0,20$  моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,32$  моль/л. Обчисліть початкові концентрації хлоридної кислоти і кисню. Відповідь:  $[\text{HCl}]_{\text{поч.}} = 0,48$  моль/л,  $[\text{O}_2]_{\text{поч.}} = 0,39$  моль/л.

15. Обчисліть константу рівноваги для гомогенної системи:

$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ , якщо рівноважні концентрації реагуючих речовин:  $[\text{CO}]_{\text{р}} = 0,004$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 0,064$  моль/л,

$[\text{CO}_2]_p = 0,016$  моль/л,  $[\text{H}_2]_p = 0,016$  моль/л. Чому дорівнюють початкові концентрації води і CO? Відповідь:  $K=1$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{поч}} = 0,08$  моль/л,  $[\text{CO}]_{\text{поч}} = 0,02$  моль/л.

16. Константа рівноваги гомогенної системи:

$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$  при деякій температурі рівна

1. Обчисліть рівноважні концентрації всіх реагуючих речовин, якщо початкові концентрації  $[\text{CO}]_{\text{поч}} = 0,10$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{поч}} = 0,40$  моль/л. Відповідь:  $[\text{CO}_2]_p = [\text{H}_2]_p = 0,08$  моль/л,  $[\text{CO}]_p = 0,02$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}]_p = 0,32$  моль/л.

17. Константа рівноваги гомогенної системи:

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  при деякій температурі рівна 0,1. Рівноважні концентрації гідрогену і аміаку відповідно рівні 0,2 і 0,08 моль/л. Обчисліть рівноважну і початкову концентрацію азоту. Відповідь:  $[\text{N}_2]_p = 8$  моль/л,  $[\text{N}_2]_{\text{поч}} = 8,04$  моль/л.

18. При деякій температурі рівновага гомогенної системи:

$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  встановилося при наступних концентраціях реагуючих речовин:  $[\text{NO}]_p = 0,2$  моль/л,  $[\text{O}_2]_p = 0,1$  моль/л,  $[\text{NO}_2]_p = 0,1$  моль/л. Обчисліть константу рівноваги і початкову концентрацію NO і O<sub>2</sub>. Відповідь:  $k=2,5$ ,  $[\text{NO}]_{\text{поч}}=0,3$  моль/л,  $[\text{O}_2]_{\text{поч}} = 0,15$  моль/л.

19. Чому при зміні тиску зміщується рівновага системи  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  і не зміщується рівновага системи  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ ? Відповідь мотивуйте на підставі розрахунку швидкості прямої і зворотної реакції в цих системах до і після зміни тиску. Напишіть вираз рівноваги кожної з даних систем.

20. Початкові концентрації  $[\text{NO}]_{\text{поч}}$  і  $[\text{Cl}_2]_{\text{поч}}$  в гомогенній системі  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOCl}$  складають відповідно 0,5 і 0,2 моль/л. Обчисліть константу рівноваги, якщо до моменту настання рівноваги прореагувало 20 % NO. Відповідь: 0,416.

## Тема 7. Агрегатний стан

*Твердий стан. Кристали. Зонна теорія кристалів. Рідкий стан. Структура рідини. Газовий стан. Плазма*

Залежно від зовнішніх умов речовина може знаходитися в різних агрегатних станах — в твердому, рідкому або газоподібному. Виникнення того або іншого агрегатного стану залежить від природи і характеру взаємодії частинок речовини (іони, атоми, молекули).

Кожен агрегатний стан відрізняється від іншого характером руху частинок щодо один одного, залежним, у свою чергу, від типу взаємодії їх між собою.

Природа сил тяжіння частинок у всіх станах електрична, тобто прямо або побічно пов'язана з участю електронів. Перехід з одного стану в інший відноситься до явищ хімічних.

По ступеню поширеності серед середовищ твердих тіл є кристалічний стан, що характеризується строго певною орієнтацією частинок один щодо одного. Це визначає і зовнішню форму речовини у вигляді кристала. В ідеальних випадках кристал обмежений плоскими гранями, що сходяться в точкових вершинах і прямолінійних стегнах. Відповідно до геометричної форми кристалів розрізняють їх наступні системи: кубічна, тетрагональна, орторомбічна та ін.

Частинки в кристалах скоюють лише теплові коливання біля положення рівноваги (вузла кристалічних ґраток).

Характерною особливістю кристалічних крапок, витікаючою з їх будови, є анізотропія. Вона виявляється в тому, що механічні, електричні і інші властивості кристалів залежать від напрямку в кристалі.

Відповідно до природи частинок, що утворюють кристалічні ґратки можуть бути іонними, атомними (ковалентними або металевими) і молекулярними.

Іонні ґратки складаються з іонів протилежного знаку, що чергують у вузлах. Іони можуть бути простими (приклад кристали  $\text{NaCl}$ ) і складними ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Вони пов'язані один з одним силами електростатичного тяжіння.

У атомних ґратах атоми зв'язані за рахунок ковалентного або металевих зв'язку. Наприклад, алмаз, кремній і деякі неорганічні сполуки. Для них характерні висока твердість, тугоплавкість.

Вузли молекулярних ґрат утворені молекулами. Такі ґратки мають наприклад, твердий водень, кисень, нітроген, галогени, а також багато органічних сполук.

ґратки різних речовин розрізняються між собою не тільки за природою частинок, але і по взаємному розташуванню частинок в просторі. Кожні ґратки можна охарактеризувати її елементарним осередком — якнайменшою частиною кристала, що має всі особливості структури даних ґрат. Число найближчих частинок для тієї або іншої частинки в кристалі називається **координаційним числом**.

Відмінності в типі хімічного зв'язку і структурі кристалів визначають істотну відмінність фізичних і хімічних властивостей іонних, атомно-ковалентних, атомно-металевих і молекулярних сполук. Так, речовини з атомно-ковалентними ґратами характеризуються високою твердістю, з атомно-металевою — пластичністю.

Дані структури характерні для ідеальних кристалів. В реальних кристалах спостерігаються дефекти структури. Число дефектів і їх тип роблять вплив на деякі властивості кристалічних речовин. Дефекти можуть бути різні по своїй природі — точкові, лінійні і поверхневі.

Загальний підхід до розгляду іонних, ковалентних і металевих кристалів дає теорія кристалів. Вона розглядає тверде тіло як єдиний колектив взаємодіючих речовин і є методом молекулярних орбіталей для системи з  $10^{23}$  атомами. Зона, яку займають



---

---

електрони, що здійснюють хімічний зв'язок називається **валентною**. Вільна зона, розташована енергетично вище за валентну називається **зоною провідності**. Між зонами може бути розрив, іменований забороненою зоною.

Відповідно до характеру розташування і заповнення зон речовини є діелектричними, напівпровідниками і провідниками.

У рідкому стані сили взаємодії між частинками достатньо міцні, щоб перешкоджати безладному переміщенню частинок, але все таки недостатні для припинення переміщення щодо один одного. Подібно твердому тілу рідина володіє певною структурою. Безперервне переміщення частинок визначає сильно виражену самодифузію рідини і її текучість.

По структурі рідина займає проміжне положення між твердим тілом і газом.

Звідси для рідини характерно, з одного боку, наявність певного об'єму, а з іншого — відсутність певної форми.

Здатність рідин легко змінювати свою форму говорить про відсутність в них жорстких сил міжмолекулярної взаємодії. В той же час низька стисливість рідин, обумовлююча здатність зберігати постійний при даній температурі об'єм, вказує на присутність хоча і не жорстких, але все таки значних сил взаємодії між частинками.

Для рідин кінетична і потенційна енергія частинок приблизно однакова, тобто частинки пов'язані один з одним, але не жорстко. Тому рідини текучі, але мають постійний при даній температурі об'єм.

Структура і фізичні властивості рідини залежать від хімічної індивідуальності частинок, а також від характеру і інтенсивності сил, діючих між ними.

Характерною особливістю газоподібного стану є те, що молекули (атоми) газу не утримуються разом, а вільно рухаються в об'ємі, що значно перевищує об'єм самих частинок.

Сили міжмолекулярної взаємодії виявляються, коли молекули підходять один до одного на достатньо близьку відстань. Слабка міжмолекулярна взаємодія обумовлює малу густину газів і їх основні характерні властивості.

Внаслідок слабкої міжмолекулярної взаємодії при малому тиску і високих температурах всі типові гази поведуться приблизно однаково. Але вже при звичних температурах і тиску починають виявлятися індивідуальності газів.

Рівняння Ван-дер-Ваальсу:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T, \quad (7.1)$$

де  $p$  — тиск, Па;

$V$  — молярний об'єм, м<sup>3</sup>/моль;

$a$  і  $b$  — постійні для даного газу.

Вплив сил тяжіння між молекулами газу враховує  $a/V^2$ , а власний об'єм частинок — постійна  $b$ .

Істотні зміни зазнає речовина при нагріванні до температур порядку тисяч і мільйонів градусів. В цих умовах вона переходить в іонізований газ — плазму. Плазма є сумішшю атомів, електронів, позитивних іонів і навіть атомних ядер. Плазма з температурою від 10-100 тис. градусів називається холодною, з температурою порядку мільйона градусів — гарячою. В останньому випадку нейтральні атоми в плазмі існувати не можуть, і вона складається з суміші електронів, іонів і атомних ядер. Плазма в цілому електронейтральна, але володіє електронною і іонною провідністю.

У земних умовах плазмовий стан реалізується в блискавках і північному сяйві, електричній дугі і деякі ін. Колосальним згустком плазми є Сонце.

## Тема 8. Розчини

*Характеристика розчинів. Способи виразу концентрації розчинів. Гідрати і кристалогідрати. Розчинність. Поняття осмосу і осмотичного тиску. Перший закон Рауля. Замерзання і кипіння розчинів. Особливості розчинів солей, кислот і основ. Теорія електролітичної дисоціації. Ступінь дисоціації. Константа дисоціації. Теорія сильних електролітів. Властивості кислот, основ і солей з погляду теорії електролітичної дисоціації. Поняття про іонно-молекулярні рівняння. Добуток розчинності. Дисоціація води. Водневий показник. Зсув іонних рівноваг. Гідроліз солей.*

**Розчином** називається гомогенна система, що складається з двох і більш компонентів і продуктів їх взаємодії.

Розчин складається з розчинених речовин і розчинника. По агрегатному стану розчини діляться на рідкі, тверді і газоподібні.

Розчин, що знаходиться в рівновазі з речовиною, що розчиняється, називається **насиченим**. Розчини з низьким змістом розчиненої речовини називається **розбавленим**, з високим — **концентрованим**.

**Концентрація** — це кількість розчиненої речовини, що знаходиться в певній кількості розчину або розчинника.

### Способи виразу концентрації розчинів

1. Масова частка — відношення маси розчиненої речовини до маси розчину:

$$w_{\text{реч}} = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \quad (8.1)$$

або:

$$w_{\text{реч}} = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \cdot 100\%$$

2. Молярна частка — відношення кількості розчиненої речовини (розчинника) до суми кількостей всіх речовин, що складають розчин:

$$N_i = \frac{n_{реч}}{n_{розч}} \quad (8.2)$$

3. Молярна концентрація (молярність) — відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчину або число молей розчиненої речовини в 1 л розчину (моль/л, М):

$$C_m = \frac{m_{реч}}{M_{реч} \cdot V_{розч}} \quad (8.10)$$

4. Моляльна концентрація (моляльність) — відношення кількості розчиненої речовини до маси розчинника або число молей розчиненої речовини в 1 кг розчинника (моль/кг):

$$C_m = \frac{m_{реч}}{M_{реч} \cdot m_{розч}} \quad (8.11)$$

5. Еквівалентна або нормальна концентрація (нормальність) — відношення числа еквівалентів розчиненої речовини до об'єму розчину або число еквівалентів розчиненої речовини в 1 л розчину (г·екв/л, н):

$$C_n = \frac{m_{реч}}{m_{e.реч} \cdot V_{розч}} \quad (8.12)$$

Тітр – маса речовини в 1 мл розчину:  $T = C_n \cdot m_e / 1000$

Кількість теплоти, що поглинається або виділяється при розчиненні одного моля речовини, називається **теплотою розчинення** цієї речовини. Теплота розчинення — негативна, якщо вона поглинається і позитивна, якщо — виділяється.

При розчиненні багатьох речовин їх молекули (іони) зв'язуються з молекулами розчинника, утворюючи з'єднання, звані со-

**льватами**, а процес **сольватацією**. Якщо розчинником є вода, то сполуки називаються **гідратами**, а процес — **гідратацією**.

Гідрати, що утворюються в результаті донорно-акцепторної взаємодії, є окремим випадком комплексних сполук.

При розчиненні речовин з молекулярною структурою сольвати утворюються унаслідок діполь-діпольної взаємодії. Процес розчинення — не тільки фізичний, але і хімічний. Речовини, що розчиняються у воді, утворюють з нею сполуки.

Гідрати, як правило, нестійкі з'єднання і розкладаються при випаровуванні розчинів. Але іноді гідрати настільки міцні, що при виділенні розчиненої речовини з розчину, вода входить до складу його кристалів. Речовини, в кристали яких входять молекули води, називаються **кристалогідратами**, а вода, що міститься в них, — **кристалізаційною**.

Склад кристалогідратів зображається формулами, що показують, яку кількість кристалізаційної води містить кристалогідрат. Наприклад,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Міцність зв'язку між речовиною і водою в кристалогідратах різна. При розчиненні речовини, що піддається гідратації, загальний тепловий ефект складається з теплового ефекту власного розчинення і теплового ефекту гідратації.

**Розчинністю** називається здатність речовини розчинитися в тому або іншому розчиннику. Мірою розчинності речовини за даних умов служить вміст його в насиченому розчині.

Речовини, що складаються з полярних молекул і речовини з іонним типом зв'язку, краще розчиняються в полярних розчинниках (вода, спирти,  $\text{NH}_3$ ), а неполярні речовини — в неполярних розчинниках (бензен, сірковуглець). Розчинення більшості твердих тіл супроводжується поглинанням теплоти в результаті втрати енергії на руйнування кристалічних ґрат.

### **Закон розподілу**

Речовина, здатна розчинитися в двох розчинниках, що не змішуються, розподіляється між ними так, що відношення його

концентрацій в цих розчинниках при постійній температурі залишається постійним, незалежно від загальної кількості розчиненої речовини:

$$C_1/C_2 = k,$$

де  $C_1$  і  $C_2$  — концентрації розчиненої речовини в 1 і 2 розчинниках,  $k$  — коефіцієнт розподілу.

Розчинення газів у воді є екзотермічним процесом, тому розчинність газів з підвищенням температури зменшується.

### **Закон Генрі**

Маса газу, що розчиняється при постійній температурі в даному об'ємі рідини, прямо пропорційна парціальному тиску газу.

$$C = k \cdot p, \quad (8.13)$$

де  $C$  — масова концентрація газу в насиченому розчині;

$p$  — парціальний тиск;

$k$  — константа Генрі.

### **Наслідок закону Генрі:**

Об'єм газу, що розчиняється при постійній температурі в даному об'ємі рідини, не залежить від його парціального тиску.

Процес переміщення речовини, що приводить до вирівнювання його концентрації, називається **дифузією**, при цьому ентропія системи зростає.

Якщо між двома системами розчинів з різною концентрацією помістити перегородку, проникну для води і непроникну для розчиненої речовини, вирівнювання їх концентрацій здійснюватиметься лише дифузією розчинника. Така одностороння дифузія через напівпроникну перегородку називається **осмосом**.

Надмірний тиск стовпа рідини, прагнучої до вирівнювання концентрацій, протистояче осмосу, називається **осмотичним тиском**.

Вант-Гофф показав, що для розчинів неелектролітів невисоких концентрацій залежність осмотичного тиску від концентрації розчину виражається рівнянням:

$$P_{осм} = C_m \cdot R \cdot T, \quad (8.14)$$

де  $C_m$  — молярна концентрація, моль/л;

$R$  — універсальна газова постійна, Дж/(моль·К);

$T$  — абсолютна температура розчину, К.

При даній температурі тиск насиченої пари над рідиною — величина постійна. При розчиненні в рідині речовини тиск насиченої пари цієї рідини знижується, тобто тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди нижче, ніж над чистим розчинником.

Відношення пониження тиску до тиску насиченої пари над чистим розчинником називається **відносним пониженням тиску пари над розчином**.

#### Перший закон Рауля

Відносне пониження тиску насиченої пари розчинника над розчином рівне молярній частці розчиненої речовини:

$$N_2 = \frac{P_0 - P}{P_0}, \quad (8.15)$$

де  $P_0, P$  — тиск насиченої пари розчинника над чистим розчинником і над розчином відповідно, Па;

$N_2$  — молярна частка розчиненої речовини.

Індивідуальна речовина володіє строго постійними температурами кипіння і плавлення, або кристалізації. Присутність розчиненого з'єднання підвищує температуру кипіння і знижує температуру плавлення або замерзання розчинника.

Різниця між температурами кипіння розчину і чистого розчинника називається **підвищенням температури кипіння розчину**  $\Delta t_{\text{кип}}$ . Різницю між температурами замерзання чистого розчинника і розчину називають **пониженням температури замерзання**  $\Delta t_{\text{зам}}$ .

Рідина кипить, коли тиск її насиченої пари досягає значення зовнішнього тиску.

Рауль встановив, що для розбавлених розчинів неелектролітів підвищення температури кипіння і пониження температури замерзання пропорційні моляльній концентрації розчину.

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m;$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m,$$

де  $E$  — ебуліоскопична константа;

$K$  — кріоскопична константа.

Вони залежать від природи розчинника і не залежать від природи розчиненої речовини.

Оскільки  $C_m = m_{\text{реч}}/M \cdot m_{\text{роз}}$ , тоді

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot m_{\text{реч}}/M \cdot m_{\text{роз}};$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot m_{\text{реч}}/M \cdot m_{\text{роз}},$$

звідси молярна маса розчинної речовини:

$$M = E \cdot m_{\text{реч}}/\Delta t_{\text{кип}} \cdot m_{\text{роз}};$$

$$M = K \cdot m_{\text{реч}}/\Delta t_{\text{зам}} \cdot m_{\text{роз}}$$

Для солей, кислот і лугів характерне те, що їх розчини відхиляються від розглянутих законів. Для них осмотичний тиск, пониження тиску пари, зміни температур кипіння і замерзання завжди більші, ніж це відповідає концентрації розчину. Тому Вант-Гофф ввів поправочний коефіцієнт  $i$  (ізотонічний коефіцієнт) в рівняння  $p_{\text{осм}} = C_M RT$ , показуючий у скільки разів осмотичний тиск даного розчину більше «нормального», тоді  $p_{\text{осм}} = i C_M RT$ .

Ці явища пояснюються тим, що молекули розчиненої речовини розпадаються в розчині на іони і загальне число частинок в розчині зростає, а оскільки осмотичний тиск залежить від кількості частинок розчиненої речовини, то з їх збільшенням воно теж збільшується.

Це вперше було відкрито в 1887 році С. Арреніусом і дана гіпотеза лягла в основу його теорії, що пояснює поведінку солей, кислот і луг у водних розчинах.



Водні розчини солей, кислот і луг володіють ще однією особливістю — вони проводять електричний струм. Дані явища були пояснені пізніше з розвитком теорії електролітичної дисоціації.

Згідно якої, при розчиненні у воді електроліти — речовини, що проводять електричний струм своїми іонами дисоціюють на (+) і (-) заряджені іони.

(+) заряджені іони називаються **катионами**.

(-) заряджені іони **аніонами**.

Процес електролітичної дисоціації зображається рівняннями, наприклад:  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ .

Проте теорія Арреніуса не враховувала всієї складності явищ в розчинах. Зокрема, вона розглядала іони як вільні, незалежні від молекул розчинника частинки. Теорії Арреніуса протистояла хімічна або гідратна теорія розчинів, в основі якій лежало уявлення про взаємодію розчиненої речовини з розчинником. Пізніше вчений Каблуков вирішив дану суперечність висунувши припущення про гідратацію іонів, яка надалі привела до об'єднання даних теорій.

Залежно від структури розчиненої речовини в безводному стані його дисоціація протікає по-різному. Найбільш типові два випадки: дисоціація солей, що розчиняються, з іонною структурою і другий — дисоціація при розчиненні кислот, тобто речовин, що складаються з полярних молекул.

У обох випадках, при розчиненні як і іонного кристала, так і при дисоціації полярних молекул у воді іони гідратуються при цьому в останньому випадку іон водню  $\text{H}^+$  виявляється міцно пов'язаним з молекулою води в іон гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Схематично цей процес зображається:  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ .

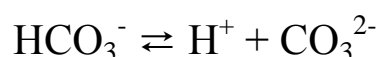
Іони, що перейшли в розчин, залишаються зв'язаними з молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  і утворюють гідрати іонів. В загальному випадку будь-якого розчинника ці з'єднання називаються **сольватами іонів**. Але в рівняння дисоціації пишуть формули іонів, а не їх гідратів або сольватів.

Ступенем дисоціації електроліту  $\alpha$  називається відношення числа його молекул, що розпалися в даному розчині на іони, до загального числа його молекул в розчині.

Електроліти поділяються на сильні і слабкі. Сильні електроліти у водних розчинах дисоціюють практично повністю.

Сильні електроліти — майже всі солі, луги і ряд кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HBr, HI і ін.).

Розглянемо приклад дисоціації карбонатної кислоти:



Перша рівновага характеризується константою дисоціації:

$$K_1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Друга:

$$K_2 = [\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$$

Сумарне рівняння:

$$K_d = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{H}_2\text{CO}_3], \text{ тоді } K_d = K_1 \cdot K_2$$

Константа рівноваги, що відповідає дисоціації слабого електроліту називається **константою дисоціації**.

Вона залежить від природи електроліту і розчинника, від температури, але не залежить від концентрації розчину. Вона характеризує здатність електроліту розпадатися на іони в розчині: чим вище  $K$ , тим сильніше електроліт.

**Закон розбавлення Оствальда:**

$$K_d = C\alpha^2/(1-\alpha), \quad (8.16)$$

де  $\alpha$  — ступінь дисоціації;

$C$  — концентрація електроліту.

Це рівняння дає можливість обчислювати ступінь дисоціації при різних концентраціях електроліту, якщо відома його константа дисоціації.

Ступінь дисоціації зростає при розбавленні розчину.

У водних розчинах сильні електроліти повністю дисоціювані. Тому число іонів в них більше, ніж в розчинах слабких електролітів тієї ж концентрації.

Для оцінки стану іонів в розчині користуються величиною, званою **активністю**.

Під активністю іона ( $a$ ) розуміють ту ефективну, умовну концентрацію його, відповідно якій він діє при хімічних реакціях. Активність іона ( $a$ ) рівна його концентрації ( $C$ ), помноженій на коефіцієнт активності ( $f$ ):  $a = f \cdot C$ .

Якщо коефіцієнт активності менше 1, то указує на взаємодію між іонами, що приводить до їх скріплення. Якщо він близький до 1, то це свідчить про слабку міжіонну взаємодію, що характерне для дуже розбавлених розчинів.

У розчинах сильних електролітів концентрація іонів велика, відстань між ними порівняно мала і в таких розчинах іони не цілком вільні, рух їх обмежений взаємним тяжінням один до одного. Завдяки чому кожний іон оточений кулястим роєм протилежно заряджених іонів, що одержали назву іонної атмосфери.

Ізотонічний коефіцієнт  $i$  пов'язаний із ступенем дисоціації електроліту  $\alpha$  співвідношенням:

$$i = 1 + \alpha(k-1), \quad (8.17)$$

де  $k$  — число іонів, на які розпадається при дисоціації молекула електроліту.

Іонна сила розчину  $I$  рівна:

$$I = 0,5(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2), \quad (8.18)$$

де  $C_n$  — молярна концентрація кожного іона в розчині,

$Z$  — заряд іона.

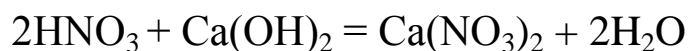
Коефіцієнт активності  $f$  іона в розбавленому розчині:

$$\lg f = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} \quad (8.19)$$

У обмінних реакціях, що протікають в розчинах електролітів, разом з недисоційованими молекулами слабких електролітів, твердими речовинами і газами беруть участь також, іони, що зна-

ходяться в розчині. В таких рівняннях слабкі електроліти, малорозчинні з'єднання і гази записуються в молекулярній формі, а іони, що знаходяться в розчині, електроліти — у вигляді їх іонів.

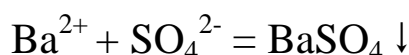
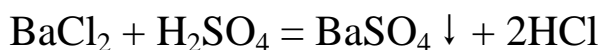
Наприклад, рівняння реакцій нейтралізації сильних кислот сильними основами:



виражається одним і тим же іонно-молекулярним рівнянням:

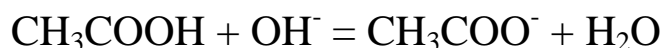
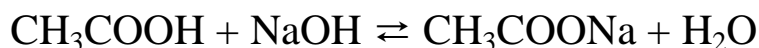


Обмінні реакції в розчинах електролітів протікають у напрямі скріплення іонів, що приводить до утворення малорозчинних речовин (осаду або газів) або молекул слабких електролітів:



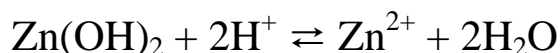
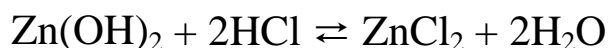
У випадках, коли малорозчинні речовини є як серед початкових речовин, так і серед продуктів реакції, рівновага зміщується у бік утворення якнайменше дисоціюючих речовин.

Приклад: нейтралізація слабкої кислоти сильною основою:



Рівновага зміщується вправо, у бік утворення більш слабого електроліту — води.

Нейтралізація слабкої основи сильною кислотою:



Рівновага зміщується вправо, тому що вода більш слабкий електроліт.

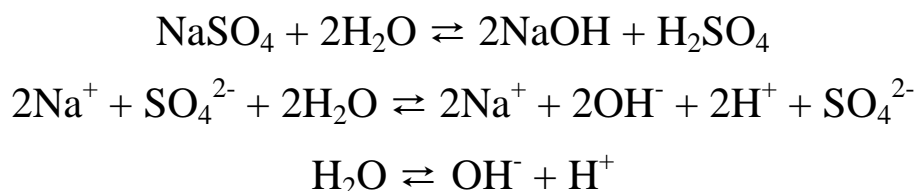
На підставі розглянутих прикладів можна зробити загальний висновок.

Обов'язковою умовою перебігу реакцій між електролітами є видалення з розчину тих або інших іонів — наприклад, внаслідок утворення слабо дисоціюючих речовин або речовин, що виділя-

ються з розчину у вигляді осаду або газу. Інакше кажучи, реакції в розчинах електролітів йдуть у бік утворення якнайменше дисоціюючих або якнайменше розчинних речовин.

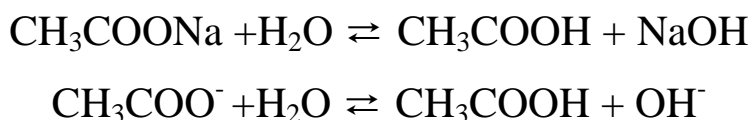
**Гідролізом** називається взаємодія речовини з водою, при якій складові частини речовини з'єднуються з складовими частинами води.

Солі, утворені сильною кислотою і сильною основою, гідролізу не піддаються, оскільки нейтралізація в цьому випадку зводиться:



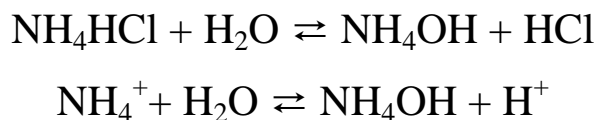
а дисоціація молекули води на іони протікає в нікчемно малій формі.

Гідроліз солі, що утворена слабкою кислотою і сильною основою:



Таким чином, розчини солей, утворених слабкою кислотою і сильною основою, мають лужну реакцію.

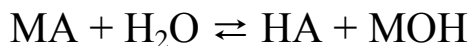
Гідроліз солі, що утворена слабкою основою і сильною кислотою:



Розчини солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою, мають кислу реакцію.

У розглянутих випадках гідролізу піддається не вся кількість солі, що знаходиться в розчині, а тільки частина її. Частина речовини, що піддається гідролізу — ступінь гідролізу, залежить від константи цієї рівноваги, а також від температури і від концентрації солі.

У загальному вигляді  $HA$  — кислота;  $MOH$  — основа,  $MA$  — сіль. Тоді, рівняння реакції гідролізу:



$K = [HA][MOH]/[MA][H_2O]$ , де  $K [H_2O] = K_r$ , отримуємо

$K_r = [HA][MOH]/[MA]$ , де  $K_r$  — константа гідролізу.

Її значення характеризує здатність солі піддаватися гідролізу, чим більше  $K_r$ , тим більшою мірою протікає гідроліз.

Для випадку солі, що утворена слабкою кислотою і сильною основою, константа гідролізу пов'язана з константою дисоціації кислоти  $K_{\text{кисл.}}$  залежністю:

$K_r = K_{H_2O}/K_{\text{кисл.}}$ , де  $K_{H_2O}$  — іонний добуток води.

Чим слабше кислота, тим більшою мірою піддаються гідролізу її солі.

Для солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою одержуємо:  $K_r = K_{H_2O}/K_{\text{осн.}}$

Чим слабше основа, тим більшою мірою піддаються гідролізу утворені солі.

Для солей, утворених слабкою кислотою і слабкою основою, константа гідролізу має вигляд:

$$K_2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}} \quad (8.20)$$

Ступенем гідролізу  $h$  називається частка електроліту, що піддалася гідролізу. Вона пов'язана з константою гідролізу  $K_r$  рівнянням:

$$K_2 = \frac{h^2 \cdot C_M}{1-h} \quad (8.21)$$

Оскільки частина солі, що гідралізована дуже мала, а концентрація продуктів гідролізу незначна, то  $h \ll 1$  і одержуємо:

$$K_2 = h^2 \cdot C_M$$

Таким чином, ступінь гідролізу тим більше, чим менше її концентрація.

При гідролізі солей, утворених слабкою багатоосновною кислотою константа гідролізу по першому ступеню  $K_{Г1}$  пов'язана з другою константою дисоціації кислоти, а константа гідролізу по другому ступеню  $K_{Г2}$  — з першою константою дисоціації кислоти.

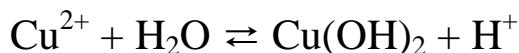
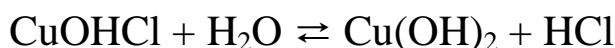
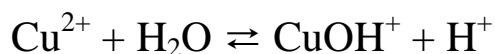
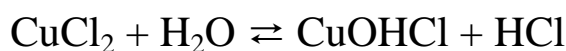
$$K_{Г,1} = K_{H_2O}/K_{2, \text{кисл.}};$$

$$K_{Г,2} = K_{H_2O}/K_{1, \text{кисл.}}$$

$$K_{Г,1} > K_{Г,2}.$$

З цієї причини гідроліз по першому ступеню завжди протікає більшою мірою, ніж по другому.

Аналогічно протікає гідроліз солі, утвореної слабкою основою багатовалентного металу:



Гідроліз по другому ступеню протікає в нікчемно малому ступені.

Особливо глибоко протікає гідроліз солей, утворених слабкою кислотою і слабкою основою.

Якщо в розчин солі, що гідролізується, ввести реактив, що зв'язує іони  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$ , що утворюються при гідролізі, то відповідно до принципу Ле-Шательє рівновага зміщується у бік посилення гідролізу; в результаті гідроліз може протікати повністю — до утворення кінцевих продуктів.

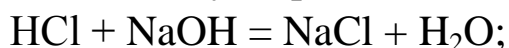
Рівновага гідролізу може бути зміщена також зміною температури. Оскільки зворотний гідролізу процес — реакція нейтралізації — протікає з виділенням теплоти, то реакція гідролізу — ендотермічний процес. Тому підвищення температури веде до посилення гідролізу, а пониження — до його ослаблення.

Згідно теорії електролітичної дисоціації **кислоти** — це електроліти, що диссоціюють в розчинах з утворенням іонів водню.

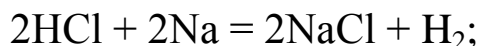


Для кислот характерні наступні загальні властивості:

- взаємодія з основами, з утворенням солей:



- взаємодія з деякими металами з виділенням водню:



- зміна кольору індикаторів (лакмус — червоний колір);

- кислий смак.

Всі властивості кислот, характерні для водних розчинів визначаються присутністю гідратованих іонів водню.

У сильних кислот, які диссоціюють повністю їх властивості виявляються більшою мірою.

Чим краще кислота диссоціює, т.е чим більше її константа дисоціації, тим вона сильніше.

**Основи** — це електроліти, що диссоціюють в розчинах з відщеплюванням гідроксид — іонів.



Як і для кислот, чим більше константа дисоціації, тим основа сильніше.

Для основ характерні наступні загальні властивості:

- взаємодія з кислотами з утворенням солей;

- змінювати колір індикаторів (фенолфталеїн — рожевий колір);

- своєрідний мильний смак.

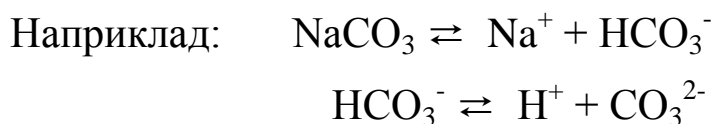
**Солі** — електроліти, які при розчиненні у воді диссоціюють, з відщепленням (+) іонів, що відмінні від іонів водню і (-) іонів, що відмінні від гідроксид іонів.

Іонів, які були б загальними для водних розчинів всіх солей, немає, тому солі не володіють загальними властивостями.

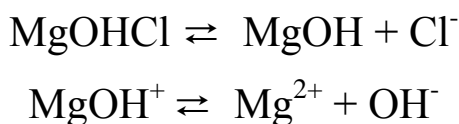
Як правило, солі добре диссоціюють, і тим краще, чим менше заряди іонів, створюючих солі.



При розчиненні кислих солей в розчині утворюються катіони металу, складні атоми кислотного залишку, а також іони, що є продуктами дисоціації цього складного кислотного залишку, у тому числі  $\text{H}^+$ .



При дисоціації основних солей утворюються аніони кислоти і складні катіони, що складаються з металу і гідроксогруп, які диссоціюють з утворенням  $\text{OH}^-$  і іонів металу.



Таким чином, теорія електролітичної дисоціації пояснює загальні властивості кислот присутністю в їх розчинах іонів гідрогену, а загальні властивості основ — гідроксид-іонів. Проте, це пояснення не є загальним. Зокрема, кислоти і основи можуть реагувати один з одним, без дисоціації на іони (безводні властивості), а також, деякі речовини, що не мають в своєму складі групи  $\text{OH}^-$ , але проявляючі властивості основ  $\text{NH}_3$ :  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ .

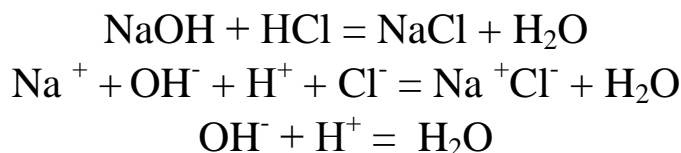
Вивчення такого роду реакцій привело до створення протонної теорії (1923 р.).

### Протонна теорія

Згідно якої **кислотою** є донор протона, тобто частинка, яка здатна віддавати іон — гідрогену, а **основою** — акцептор протона, тобто, частинка, здатна приєднувати протон. Співвідношення між кислотою і основою визначається схемою:

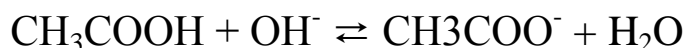
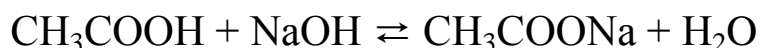


Іонно-молекулярні рівняння розглянемо на прикладі нейтралізації сильної кислоти основами:

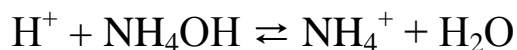
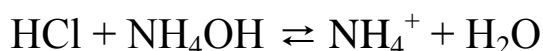


Таким чином, реакції нейтралізації сильних основ сильною кислотою зводяться до одного процесу — до утворення молекул води.

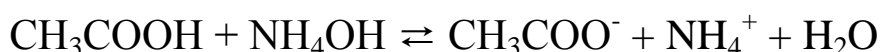
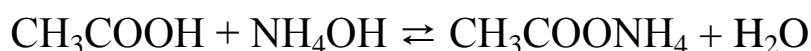
Нейтралізація слабкої кислоти сильною основою:



Нейтралізація сильної кислоти слабкою основою:



Нейтралізація слабкої кислоти слабкою основою:



Реакції нейтралізації сильних кислот сильними основами протікають практично до кінця. Реакції ж нейтралізації, в яких хоча б одна з початкових речовин слабкий електроліт і при яких молекули мало диссоціюючих речовин є не тільки в правій, але і в лівій частині рівнянь, протікають не до кінця. Вони доходять до стану рівноваги, тому дані рівняння і записуються, як оборотні.

### **Добуток розчинності**

Розглянемо процес розчинення електроліту солі, при якому в розчин переходять іони, на прикладі  $\text{CaSO}_4$ :



Константа рівноваги  $K_p = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] / [\text{CaSO}_4]$

Концентрація твердої солі  $\text{CaSO}_4$  постійна величина, яку можна ввести в константу, тоді, позначаючи  $K_p \cdot [\text{CaSO}_4] = \text{ДР}$ , одержимо  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{ДР}$ , тобто, в насиченому розчині електроліту добуток концентрацій його іонів є величина постійна при даній температурі. Вона характеризує здатність електроліту розчинятися і називається **добутком розчинності електроліту [ДР]**.



Знання добутку розчинності дозволяє вирішувати питання, пов'язані з утворенням або розчиненням опадів при хімічних реакціях.

Чиста вода погано проводить електричний струм, це пояснюється слабкою дисоціацією води на іони гідрогену і гідроксид-іони.

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ , тоді вираз для константи дисоціації:

$K_d = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$  або  $K_d[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ , одержане рівняння показує, що для води і роздавлених водних розчинів при незмінній температурі добуток концентрацій іонів гідрогену і гідроксид—іонів є величина постійна. Ця постійна називається іонним добутком води і рівна 25 °С.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Розчини, в яких концентрації іонів гідрогену і гідроксид-іонів однакові, називаються **нейтральними**. В кислих розчинах велика концентрація іонів гідрогену, в лужних — гідроксид-іонів. Але у будь-якому випадку добуток концентрацій іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  залишається постійним. Кислотність або лужність розчину виражають за допомогою водневого показника рН. Він є десятковим логарифмом, узятим із зворотним знаком, концентрації іонів  $\text{H}^+$ , тобто  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ . Таким чином, в кислих розчинах  $\text{pH} < 7$ .

Для вимірювання рН існують різні методи. Одним з них є метод за допомогою індикаторів, забарвлення яких міняється залежно від концентрації іонів Гідрогену. Найбільш поширені — метиловий оранжевий, метиловий червоний, фенолфталеїн, лакмус.

Для багатьох процесів значення рН грає важливу роль. Так, рН крові людини і тварин має постійне значення. Властивості природних вод, зокрема їх корозійна активність, сильно залежать від рН.

## Лабораторна робота 4

### Розчини, концентрація розчинів, гідроліз солей

**Мета роботи** — приготування розчинів різної концентрації, вивчення гідролізу солей.

#### Експериментальна частина

Дослід 1. **Приготування розчинів різної концентрації.**  
(Усі розчини готуються на дистильованій воді).

*А. Приготування 5 %-го розчину калій біхромату.*

Розрахувати масу  $K_2Cr_2O_7$  (калію біхромату) і об'єм води, необхідні для приготування 80 г 5 %-го розчину  $K_2Cr_2O_7$ . Заповнити табл. 4.1.

Таблиця 4.1. Результати досліджень

m, маса розчину, г	□, %	m $K_2Cr_2O_7$ , г	$V_{H_2O}$ , мл	$\rho$ , г/мл
80	5			

На технічних вагах зважити розраховану масу  $K_2Cr_2O_7$ . Відміряти циліндром необхідний об'єм води. Наважку  $K_2Cr_2O_7$  (калій біхромату) висипати в склянку, місткістю 250 мл, вилити туди відміряний об'єм води і розмішувати вміст склянки до повного розчинення кристалів солі. Після цього перенести розчин в мірний циліндр і за допомогою ареометра виміряти його густину. Теоретичне значення густини 5 %-го розчину  $K_2Cr_2O_7$  (калій біхромату) дорівнює  $1,0336 \text{ г/см}^3$ . Обчислити відносну помилку досліду за формулою:

$$\Pi = \frac{[m_{e.теор} - m_{реч}]}{m_{e.теор}}$$

*Б. Приготування 0,1М і 0,1н розчинів  $BaCl_2$  (барію хлориду) з кристалогідрату  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ .*

1. Розрахувати масу  $\text{BaCl}_2$  необхідну для приготування 100 мл 0,1М розчину  $\text{BaCl}_2$

$$C_m = \frac{m_{\text{реч}}}{M_{\text{реч}} \cdot V_{\text{розч}}}$$

Обчислити масу кристалогідрату  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , яка містить розраховану масу  $\text{BaCl}_2$ . На аналітичних терезах зважити необхідну масу  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кількісно перенести її у мірну колбу на 100 мл, повністю розчинити у мінімальній кількості води, довести водою до мітки, щільно закоркувати гумовою коркою і ретельно перемішати.

2. Розрахувати масу  $\text{BaCl}_2$  необхідну для приготування 100 мл 0,1н розчину  $\text{BaCl}_2$ .

$$C_n = \frac{m_{e.\text{реч}}}{M_{\text{реч}} \cdot V_{\text{розч}}}$$

Обчислити масу кристалогідрату  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , яка містить розраховану масу  $\text{BaCl}_2$ . На аналітичних терезах зважити необхідну масу  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кількісно перенести її у мірну колбу на 100 мл, повністю розчинити у мінімальній кількості води, довести водою до мітки, щільно закоркувати гумовим корком і ретельно перемішати.

### Дослід 2. *Гідроліз солей.*

Внести в пробірки по 3-4 краплі розчинів солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Додати в кожен пробірку по 2-3 краплі розчину лакмусу і спостерігати зміну забарвлення індикатора. Які солі піддаються гідролізу?

Складіть рівняння гідролізу цих солей у молекулярній та іонно-молекулярній формі. Поясніть, чим обумовлена реакція середовища в кожному випадку.

### Контрольні питання і завдання

1. Який об'єм води треба прилити до 500 мл 40 %-ої  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,25 \text{ г/см}^3$ ) для отримання 10 %-ої нітратної кислоти?
2. Яку масу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  треба взяти для приготування:

а) 400 мл 0,2М розчину; б) 400 мл 0,2н розчину.

3. Визначити молярну концентрацію і нормальність розчинів, які містять у 600 мл по 30 г: а)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б)  $\text{NaOH}$ ; в)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

4. Написати в молекулярній і іонній формі рівняння гідролізу таких солей:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

## Практичне заняття 7

### Основні характеристики розчинів

Концентрацією розчину називається зміст розчиненої речовини в певній масі або відомому об'ємі розчину або розчинника.

#### Приклад

Обчисліть: а) масову частку (%); б) молярну ( $C_M$ ); в) еквівалентну ( $C_N$ ); концентрації розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , отриманого при розчиненні 18г кислоти в 282 мл води, якщо щільність його  $1,031 \text{ г/см}^3$ .

#### Рішення

а) Масова частка показує число грамів (одиниць маси) речовини, що знаходиться в 100 г (одиниць маси) розчину. Тому, масу 282 мл води можна прийняти рівної 282 г, маса отриманого розчину  $18 + 282 = 300 \text{ г}$ , отже,

$$\begin{array}{l} 300 \text{ — } 18 \\ 100 \text{ — } C \% \end{array} \quad C\% = \frac{100 \cdot 18}{300} = 16\% ;$$

$$100 \text{ — } C \%$$

б) молярна концентрація, або молярність, показує число молей розчиненої речовини, що знаходиться в 1 л розчину. Маса 1 л розчину 1031 г, масу кислоти в літрі розчину знаходимо зі співвідношення

$$\begin{array}{l} 300 \text{ — } 18 \\ 1031 \text{ — } x \end{array} \quad x = \frac{1031 \cdot 18}{300} = 61.86 \text{ г}$$

$$1031 \text{ — } x$$

Молярність розчину одержимо розподілом числа грамів  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в 1 л розчину на мольну масу  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (97,99 г/моль):

$$C_M = 61,86/97,99 = 0,63M;$$

в) еквівалентна концентрація, або нормальність, показує число еквівалентів розчиненої речовини, що знаходиться в 1 л розчину.

Тому що еквівалентна маса

$$H_3PO_4 = M/3 = 97,99/3 = 32,66 \text{ г/моль},$$

$$C_H = 61,86/32,66 = 1,89 \text{ н.}$$

### Приклад

Обчисліть температуру кристалізації 2 % розчину глюкози  $C_6H_{12}O_6$ .

*Рішення*

За законом Рауля зниження температури кристалізації й підвищення температури кипіння розчину у порівнянні з температурами кристалізації й кипіння розчинника виражаються рівнянням

$$\Delta t = K \frac{m \cdot 1000}{Mm_1},$$

де  $K$  — криоскопічна або ебуліоскопічна константа. Для води вони відповідно рівні 1,86 й  $0,52^\circ$ ;  $m$  й  $M$  — відповідно маса розчиненої речовини і його мольна маса;  $m_1$  — маса розчинника.

Зниження температури кристалізації 2 %-ного розчину  $C_6H_{12}O_6$  знаходимо з формули (1):

$$\Delta t = 1,86 \cdot \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,21^\circ \text{ C}$$

Вода кристалізується при  $0^\circ \text{ C}$ , отже, температури кристалізації розчину  $0 - 0,21 = -0,21^\circ \text{ C}$ .

### Завдання

1. Обчисліть молярну і еквівалентну концентрації 20 %-го розчину кальцій хлориду густиною  $1,178 \text{ г/см}^3$ . Відповідь: 2,1 М, 4,2 н.

2. Чому рівна нормальність 30 %-го розчину NaOH густиною  $1,328 \text{ г/см}^3$ ? До 1 л цього розчину додали 5 л води. Обчисліть масову частку одержаного розчину. Відповідь: 9,96 н, 6,3 %.

3. До 3 л 10 %-го розчину  $\text{HNO}_3$  густиною  $1,054 \text{ г/см}^3$  додали 5 л 2 %-ого розчину тієї ж кислоти густиною  $1,009 \text{ г/см}^3$ . Обчисліть відсоткову і молярну концентрацію одержаного розчину, об'єм якого рівний 8 л. Відповідь: 5,0 %, 0,82 М.

4. Обчисліть еквівалентну і молярну концентрацію 20,8 %-го розчину  $\text{HNO}_3$  густиною  $1,12 \text{ г/см}^3$ . Скільки грамів кислоти міститься в 4 л цього розчину? Відповідь: 3,70 н, 4,17 М, 931,8 г.

5. Обчисліть молярну, еквівалентну і моляльну концентрацію 16 %-го розчину алюміній хлориду густиною  $1,149 \text{ г/см}^3$ . Відповідь: 1,38 М, 14 н, 1,43 м.

6. Скільки і якої речовини залишиться в надлишку, якщо до  $75 \text{ см}^3$  0,3 н розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  додати  $125 \text{ см}^3$  0,2 н розчину  $\text{KOH}$ ? Відповідь: 0,14 г  $\text{KOH}$ .

7. Для осадження у вигляді  $\text{AgCl}$  всього срібла, що міститься в  $100 \text{ см}^3$  розчину  $\text{AgNO}_3$ , було потрібно  $50 \text{ см}^3$  0,2 н розчину  $\text{HCl}$ . Яка нормальність розчину  $\text{AgNO}_3$ ? Яка маса  $\text{AgCl}$  випала в осад? Відповідь: 0,1 н, 1,433 г.

8. Який об'єм 20,01 %-го розчину  $\text{HCl}$  (густ.  $1,100 \text{ г/см}^3$ ) потрібен для приготування 1 л 10,17 %-го розчину (густ.  $1,050 \text{ г/см}^3$ )? Відповідь:  $485,38 \text{ см}^3$ .

9. Змішали  $10 \text{ см}^3$  10 %-го розчину  $\text{HNO}_3$  (густ.  $1,056 \text{ г/см}^3$ ) і  $100 \text{ см}^3$  30 %-го розчину  $\text{HNO}_3$  (густ.  $1,184 \text{ г/см}^3$ ). Обчисліть процентну концентрацію одержаного розчину. Відповідь: 28,38 %.

10. Який об'єм 50 %-го розчину  $\text{KOH}$  (густ.  $1,538 \text{ г/см}^3$ ) потрібен для приготування 3 л 6 %-го розчину (густ.  $1,048 \text{ г/см}^3$ )? Відповідь:  $245,5 \text{ см}^3$ .

11. Який об'єм 10 %-го розчину натрій карбонату (густ.  $1,105 \text{ г/см}^3$ ) потрібен для приготування 5 л 2 %-го розчину (густ.  $1,02 \text{ г/см}^3$ )? Відповідь:  $923,1 \text{ см}^3$ .

12. На нейтралізацію  $31 \text{ см}^3$  0,16 н розчину лугу потрібен  $217 \text{ см}^3$  розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Чому рівні нормальність і титр розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ? Відповідь: 0,023 н,  $1,127 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ .



13. Який об'єм 0,3 н розчину кислоти потрібен для нейтралізації розчину, що містить 0,32 г NaOH в 40 см<sup>3</sup>? Відповідь: 26,6 см<sup>3</sup>.

14. На нейтралізацію 1 л розчину, що містить 1,4 л KOH, потрібне 50 см<sup>3</sup> розчину кислоти. Обчисліть нормальність розчину кислоти. Відповідь: 0,53 н.

15. Яка маса HNO<sub>3</sub> міститься в розчині, якщо на нейтралізацію його було потрібно 35 см<sup>3</sup> 0,4 н розчину NaOH? Який титр розчину NaOH? Відповідь: 0,882 г, 0,016 г/см<sup>3</sup>.

16. Яку масу NaNO<sub>3</sub> потрібно розчинити в 400 г води, щоб приготувати 20 %-ий розчин? Відповідь: 100 г.

17. Змішали 300 г 20 %-го розчину і 500 г 40 %-го розчину NaCl. Чому рівна процентна концентрація одержаного розчину? Відповідь: 32,5 %.

18. Змішали 247 г 62 %-го і 145 г 18 %-го розчину сульфатної кислоти. Яка масова частка одержаного розчину? Відповідь: 45,72 %.

19. З 700 г 60 %-ої сульфатної кислоти випаровуванням видалили 200 г води. Чому дорівнює масова частка розчину, що залишився? Відповідь: 84 %.

20. З 10 кг 20 %-го розчину при охолодженні виділилося 400 г солі. Чому дорівнює масова частка охолодженого розчину? Відповідь: 16,7 %.

21. Розчин, що містить 0,512 г неелектроліту в 100 г бензену, кристалізується при 5,296 °С. Температура кристалізації бензену 5,5 °С. Кріоскопична константа 5,1°. Обчисліть молярну масу розчиненої речовини. Відповідь: 128 г/моль.

22. Обчисліть масову частку водного розчину цукру C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> знаючи, що температура кристалізації розчину -0,93 °С. Кріоскопична константа води 1,86°. Відповідь: 14,6 %.

23. Обчисліть температуру кристалізації розчину сечовини (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, що містить 5 г сечовини в 150 г води. Кріоскопична константа води 1,86°. Відповідь: -1,03 °С.

24. Розчин, що містить 3,04 г камфори  $C_{10}H_{16}O$  в 100 г бензену, кипить при  $80,714^\circ C$ . Температура кипіння бензену  $80,2^\circ C$ . Обчисліть ебуліоскопічну константу бензену. Відповідь:  $2,57^\circ$

25. Обчисліть відсоткову концентрацію водного розчину гліцерину  $C_3H_5(OH)_3$ , знаючи, що цей розчин кипить при  $100,39^\circ C$ . Ебуліоскопічна константа води  $0,52^\circ$ . Відповідь:  $6,45\%$ .

26. Обчисліть молярну масу неелектроліту, знаючи, що розчин, що містить 2,25 г цієї речовини в 250 г води, кристалізується при  $-0,279^\circ C$ . Кріоскопічна константа води  $1,86^\circ$ . Відповідь:  $60\text{ г/моль}$ .

27. Обчисліть температуру кипіння 5 %-го розчину нафталіну  $C_{10}H_8$  в бензені. Температура кипіння бензену  $80,2^\circ C$ . Ебуліоскопічна константа його  $2,57^\circ$ . Відповідь:  $81,25^\circ C$ .

28. Розчин, що містить 25,65 г деякого неелектроліту в 300 г води, кристалізується при  $-0,465^\circ C$ . Обчисліть молярну масу розчиненої речовини. Кріоскопічна константа води  $1,86^\circ$ . Відповідь:  $342\text{ г/моль}$ .

29. Обчисліть кріоскопічну константу оцетової кислоти, знаючи, що розчин, що містить 4,25 г антрацену  $C_{14}H_{10}$  в 100 г оцетової кислоти, кристалізується при  $15,718^\circ C$ . Температура кристалізації оцетової кислоти  $16,65^\circ C$ . Відповідь:  $3,9^\circ$ .

30. При розчиненні 4,86 г сульфуру в 60 г бензену температура кипіння його підвищилася на  $0,81^\circ$ . Скільки атомів містить молекула сульфуру в цьому розчині. Ебуліоскопічна константа бензену  $2,57^\circ$ . Відповідь: 8.

31. Температура кристалізації розчину, що містить 66,3 г деякого неелектроліту в 500 г води, рівна  $-0,558^\circ C$ . Обчисліть молярну масу розчиненої речовини. Кріоскопічна константа води  $1,86^\circ$ . Відповідь:  $442\text{ г/моль}$ .

32. Яку масу аніліну  $C_6H_5NH_2$  слід розчинити в 50 г етилового ефіру, щоб температура кипіння розчину була вище за температуру кипіння етилового ефіру на  $0,53^\circ$ . Ебуліоскопічна константа етилового ефіру  $2,12^\circ$ . Відповідь:  $1,16\text{ г}$ .

33. Обчисліть температуру кристалізації 2 %-го розчину етилового спирту  $C_2H_5OH$ . Кріоскопічна константа води  $1,86^\circ$ . Відповідь:  $-0,82^\circ C$ .

34. Скільки грамів сечовини  $(NH_2)_2CO$  слід розчинити в 75 г води, щоб температура кристалізації знизилася на  $0,465^\circ$ ? Кріоскопічна константа води  $1,86^\circ$ . Відповідь: 1,12 г.

35. Обчисліть масову частку водного розчину глюкози  $C_6H_{12}O_6$ , знаючи, що цей розчин кипить при  $100,26^\circ C$ . Ебуліоскопічна константа води  $0,52^\circ$ . Відповідь: 8,25 %.

36. Скільки грамів фенолу  $C_6H_5OH$  слід розчинити в 125 г бензену, щоб температура кристалізації розчину була нижче за температуру кристалізації бензену на  $1,7^\circ$ ? Кріоскопічна константа бензену  $5,1^\circ$ . Відповідь: 391 г.

37. Скільки грамів сечовини  $(NH_2)_2CO$  слід розчинити в 250 г води, щоб температура кипіння підвищилася на  $0,26^\circ$ ? Ебуліоскопічна константа води  $0,52^\circ$ . Відповідь: 7,5 г.

38. При розчиненні 2,3 г деякого неелектроліту в 125 г води температура кристалізації знижується на  $0,372^\circ$ . Обчисліть молярну масу розчиненої речовини. Кріоскопічна константа води  $1,86^\circ$ . Відповідь: 92 г/моль.

39. Обчисліть температуру кипіння 15 %-го водного розчину пропилового спирту  $C_3H_7OH$ . Ебуліоскопічна константа води  $0,52^\circ$ . Відповідь:  $101,52^\circ C$ .

40. Обчисліть масову частку водного розчину метанолу  $CH_3OH$ , температура кристалізації якого  $-2,79^\circ C$ . Кріоскопічна константа води  $1,86^\circ$ . Відповідь: 4,58 %.

41. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії в розчинах між: а)  $NaHCO_3$  і  $NaOH$ , б)  $K_2SiO_3$  і  $HCl$  в)  $BaCl_2$  і  $Na_2SO_4$ .

42. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії в розчинах між: а)  $K_2S$  і  $HCl$ , б)  $FeSO_4$  і  $(NH_4)_2S$ , в)  $Cr(OH)_3$  і  $KOH$ .

43. Складіть по три молекулярних рівнянь реакцій, які виражаються іонно-молекулярними рівняннями:

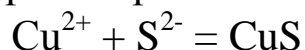


44. Яка з речовин:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  — взаємодіятиме з калій гідроксидом? Виразіть ці реакції молекулярними і іонно-молекулярними рівняннями.

45. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакції взаємодії в розчинах між: а)  $\text{KHCO}_3$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , б)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  і  $\text{NaOH}$ , в)  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{AgNO}_3$ .

46. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії в розчинах між: а)  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{H}_2\text{S}$ , б)  $\text{BaCO}_3$  і  $\text{HNO}_3$ , в)  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{KOH}$ .

47. Складіть по три молекулярні рівняння реакцій, які виражаються іонно-молекулярними рівняннями:

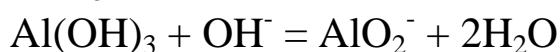


48. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії в розчинах між: а)  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  і  $\text{HCl}$ , б)  $\text{BeSO}_4$  і  $\text{KOH}$ , в)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

49. Яка з речовин:  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  — взаємодіє з розчином сульфатної кислоти? Запишіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння цих реакцій.

50. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії в розчинах між: а)  $\text{AgNO}_3$  і  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , б)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{KI}$ , в)  $\text{CdSO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{S}$ .

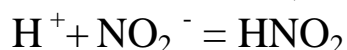
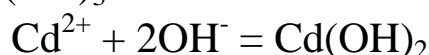
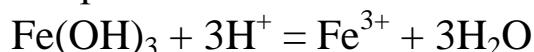
51. Складіть молекулярні рівняння реакцій, які виражаються іонно-молекулярними рівняннями:



52. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії в розчинах між: а)  $\text{Be}(\text{OH})_2$  і  $\text{NaOH}$ , б)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  і  $\text{HNO}_3$ , в)  $\text{ZnOHNO}_3$  і  $\text{HNO}_3$ .

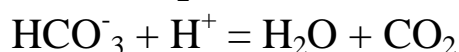
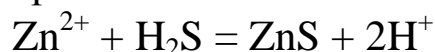
53. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії в розчинах між: а)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  і  $\text{CaCl}_2$ , б)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  і  $\text{BaCl}_2$ , в)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  і  $\text{KOH}$ .

54. Складіть молекулярні рівняння реакцій, які виражаються іонно-молекулярними рівняннями:



55. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії в розчинах між: а)  $\text{CdS}$  і  $\text{HCl}$ , б)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  і  $\text{NaOH}$ , в)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  і  $\text{CoCl}_2$

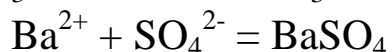
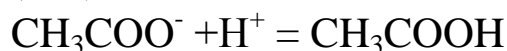
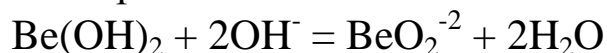
56. Складіть молекулярні рівняння реакцій, які виражаються іонно-молекулярними рівняннями:



57. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії в розчинах між: а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , б)  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$ , в)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  і  $\text{HCl}$ .

58. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії в розчинах між: а)  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{KOH}$ , б)  $\text{NiSO}_4$  і  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , в)  $\text{MgCO}_3$  і  $\text{HNO}_3$ .

59. Складіть молекулярні рівняння реакцій, які виражаються іонно-молекулярними рівняннями:



60. Яка з речовин:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KHCO}_3$  — взаємодіє з розчином натрій гідроксиду? Запишіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння цих реакцій.

61. Складіть іонно-молекулярне і молекулярне рівняння сумісного гідролізу, що відбувається при змішуванні розчину  $\text{K}_2\text{S}$

і  $\text{CrCl}_3$ . Кожна з узятых солей гідролізується незворотно до кінця з утворенням відповідних основи і кислоти.

62. До розчину  $\text{FeCl}_3$  додали наступні речовини: а)  $\text{HCl}$ , б)  $\text{KOH}$ , в)  $\text{ZnCl}_2$ , г)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В яких випадках гідроліз ферум (III) хлориду посилиться? Чому? Складіть іонно-молекулярні рівняння гідролізу відповідних солей.

63. Які з солей  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KCl}$  піддаються гідролізу? Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу відповідних солей. Яке значення рН (<7, >7) мають розчини цих солей?

64. При змішуванні розчину  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  кожна з узятых солей гідролізується незворотно до кінця з утворенням відповідних підстави і кислоти. Виразіть цей сумісний гідроліз іонно-молекулярним і молекулярним рівняннями.

65. До розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  додали наступні речовини: а)  $\text{HCl}$ , б)  $\text{NaOH}$ , в)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  г)  $\text{K}_2\text{S}$ . В яких випадках гідроліз карбонату натрію посилиться. Чому? Складіть іонно-молекулярні рівняння гідролізу відповідних солей.

66. Яке значення рН (<7, >7) мають розчини солей  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ . Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу цих солей?

67. Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу солей  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Яке значення рН (<7, >7) мають розчини цих солей?

68. Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу солей  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Яке значення рН (<7, >7) мають розчини цих солей?

69. Яке значення рН (<7, >7) мають розчини солей  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{CuSO}_4$ . Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу цих солей?

70. Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу солей  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Яке значення рН (<7, >7) мають розчини цих солей?

71. Які з солей  $\text{RbCl}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  піддаються гідролізу? Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу відповідних солей. Яке значення рН ( $<7$ ,  $>7$ ) мають розчини цих солей?

72. До розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  додали наступні речовини: а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , б)  $\text{KOH}$ , в)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , г)  $\text{ZnSO}_4$ . В яких випадках гідроліз алюміній сульфату посилиться? Чому? Складіть іонно-молекулярні рівняння гідролізу відповідних солей.

73. Яка з двох солей за рівних умов більшою мірою піддається гідролізу:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  або  $\text{FeCl}_2$ ? Чому? Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу цих солей.

74. При змішуванні розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  кожна з узятих солей гідролізується незворотно до кінця з утворенням відповідних основи і кислоти. Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння сумісного гідролізу, що відбувається.

75. Які з солей  $\text{NaBr}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$  піддаються гідролізу? Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу відповідних солей. Яке значення рН ( $<7$ ,  $>7$ ) мають розчини цих солей?

76. Яка з двох солей за рівних умов більшою мірою піддається гідролізу:  $\text{NaCN}$  або  $\text{NaClO}$ ,  $\text{MgCl}_2$  або  $\text{ZnCl}_2$ ? Чому? Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу цих солей.

77. Складіть іонно-молекулярне і молекулярне рівняння гідролізу солі, розчин якої має: а) лужну реакцію, б) кислу реакцію.

78. Яке значення рН ( $<7$ ,  $>7$ ) мають розчини наступних солей:  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ? Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу цих солей.

79. Які з солей  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  піддаються гідролізу? Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу відповідних солей. Яке значення рН ( $<7$ ,  $>7$ ) мають розчини цих солей.

80. При змішуванні розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  і  $\text{Na}_2\text{S}$  кожна з узятих солей гідролізується незворотно до кінця з утворенням відповідних основи і кислоти. Виразіть цей сумісний гідроліз іонно-молекулярним і молекулярним рівнянням.

## Тема 9. Окисно-відновні реакції

*Поняття про ступінь окиснення елементів. Окисно-відновні реакції і їх типи. Найважливіші окисники і відновники. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.*

Ступенем окиснення або окисним числом називається заряд атома або іона елемента в сполуці, визначений як число електронів, зміщених від одного атома до інших (при (+) окисненні) або до одного атома від інших (при (-) окисненні).

Ступінь окиснення елемента в сполуці визначається виходячи з таких положень:

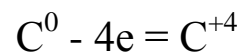
- ступінь окиснення елементів в простих речовинах дорівнює нулю;
- в нейтральних молекулах сума ступенів окиснення атомів дорівнює нулю;
- ступінь окиснення лужних металів дорівнює (+1), металів головної підгрупи II групи, цинк і кадмій (+2);
- Гідроген має ступінь окиснення (+1), окрім гідридів металів  $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$  і ін. (-1).
- ступінь окиснення кисню в сполуках дорівнює (-2), за винятком пероксидів (-1), оксиген флуориду (+2), озону (+4).

Ступінь окиснення часто не співпадає з валентністю ( $\text{N}^3\text{H}_4$ )<sup>+</sup>.

**Окисно-відновними** називаються такі реакції, в результаті яких змінюється ступінь окиснення одного або декількох елементів, що входять до складу реагуючих речовин.

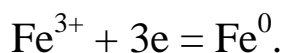


Процес віддачі атомом, молекулою або іоном, електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення, називається **окисненням**



Атоми, молекули або іони, що віддають електрони називаються **відновниками**.

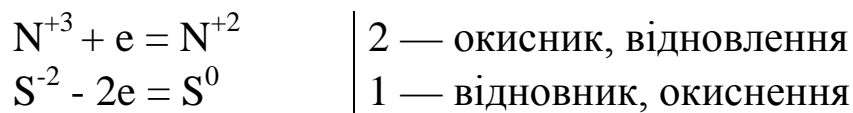
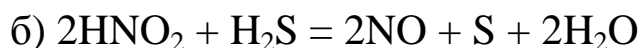
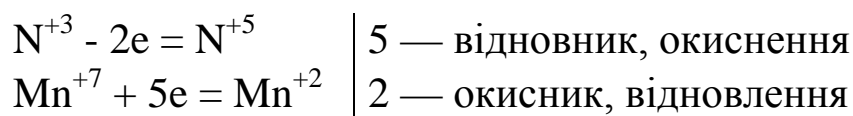
Процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення, називається **відновленням**, а частинки — окисниками.



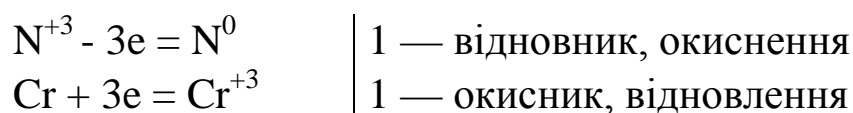
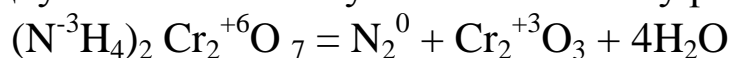
Окисно-відновні реакції діляться на міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні і реакції самоокиснення — самовідновлення (диспропорціювання).

**Міжмолекулярні реакції** властиві елементам, які можуть мати, як вищий, так і нищий ступінь окиснення в сполуках, де даний елемент проявляє проміжний ступінь окиснення і здатністю вступати в реакції, як з окисниками, так і з відновниками.

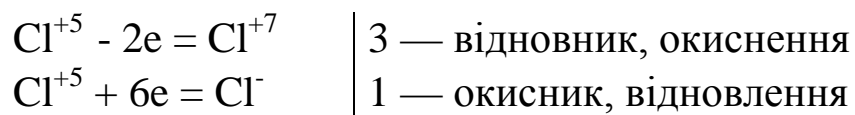
Приклад:



**Внутрішньомолекулярні реакції** — це реакції, коли в одній сполуці відбувається зміна ступеня окиснення у різних атомів.



Реакції диспропорціювання — реакції, коли відбувається зміна ступеня окиснення у одного елемента, що має проміжний ступінь окиснення в ході реакції, частина окислюється, а друга частина відновлюється.



Найважливіші окисники.

1. Типові неметали ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) в елементарному стані, відновлюючись до ступеня окиснення (-1), кисень до (-2).

2. Оксигенвмісні кислоти та їх солі ( $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ ,  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$ ,  $\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Mn}^{+7}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$  і оксид  $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2$ )

3. Оксигенвмісні кислоти галогенів і їх солі ( $\text{H}^{+1}\text{O}^{-2}\text{Cl}^{+1}$ ,  $\text{H}^{+1}\text{Cl}^{+5}\text{O}^{-2}_3$ ,  $\text{HBr}^{+5}\text{O}_3^{-2}$ ).

4. Елементом — окисником в хлоридній кислоті і розбавленій сульфатній є Гідроген, в нітратній — Нітроген, в концентрованій сульфатній — Сульфур.

Найважливіші відновники.

1. Серед елементарних речовин — активні метали (лужні, лужноземельні,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$  і ін.), водень, вуглець, фосфор, кремній.

2. У безкисневих кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) і їх солях носіями відновної функції є аніони.

3. Гідриди лужних і лужноземельних металів.

4. Метали в низькому ступені окиснення (іони  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{+1}$  і ін.).

Складання рівнянь окисно-відновних реакцій методом електронного балансу засновано на порівнянні ступенів окиснення атомів в початкових і кінцевих речовинах. Основна вимога — число електронів, відданих відновником, повинне дорівнювати числу електронів, приєднаних окисником. Якщо необхідно, то для зрівнювання числа відданих і прийнятих електронів, вводяться додаткові множники, які є коефіцієнтами в рівнянні реакції.

При складанні рівнянь дотримуються наступної послідовності:

1. Записують формули початкових і кінцевих речовин з вказівкою ступенів окиснення частинок, що змінили ступінь окиснення.
2. Знаходять окисник і відновник.
3. Складають рівняння електронного балансу.
4. З рівняння електронного балансу знаходять коефіцієнти для відновника і окисника.
5. Зрівнюють метали.
6. Зрівнюють неметали (кислотні залишки), окрім гідрогену і кисню.
7. Зрівнюють гідроген.
8. Зрівнюють кисень.

Правильність складеного рівняння перевіряють підрахунком числа атомів кожного елемента в лівій і правій частинах, яке повинне бути однаковим.

## Лабораторна робота 5

### Окисно-відновні реакції

**Мета роботи:** вивчення окисно-відновних реакцій

#### Експериментальна частина

Дослід 1. **Прості речовини і елементарні іони як окисники і відновники**

А) Дія  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (фосфатної кислоти) на Al (алюміній).

Помістити в пробірку шматочки алюмінієвої стружки, додати 6-10 крапель  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (фосфатної кислоти). Відзначити виділення водню. Написати рівняння реакції.



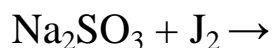
Б) Взаємодія Zn (цинку) з іоном  $\text{Cu}^{2+}$ .

Шматочок Zn (цинку) опустити в розчин  $\text{CuSO}_4$  (купрум (II) сульфату). Як змінилися поверхня цинку і колір розчину? Пояснити явища, що відбуваються. Скласти рівняння реакцій.



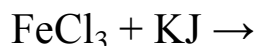
**В)** Окиснення  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (натрій сульфіту) в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (натрій сульфат) вільним йодом  $\text{I}_2$ .

У пробірку внести 2-3 краплі свіжоприготовленого розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (натрій сульфіту) і додати 1-2 краплі спиртового розчину йоду  $\text{I}_2$ . Звернути увагу на зміну кольору спиртового розчину йоду. Написати рівняння окисно-відновної реакції.



**Г)** Окиснення іонів  $\text{I}^-$  іонами  $\text{Fe}^{3+}$ .

У пробірку помістити 2-3 краплі розчину солі -  $\text{FeCl}_3$  (ферум (III) хлориду) і одну краплю розчину  $\text{KI}$ . Вміст пробірки розбавити дистильованою водою до слабо-жовтого кольору і внести 1-2 краплі розчину крохмалю.



Про що свідчить наявність темно-синього забарвлення? Скласти рівняння окисно-відновної реакції.

### Дослід 2. Пероксиди в окисно-відновних процесах

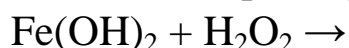
**А)** Окиснення іонів  $\text{Fe}^{2+}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (гідроген пероксидом).

Внести в пробірку 3-4 краплі свіжоприготовленого розчину  $\text{FeSO}_4$  (ферум (II) сульфату) і додати до нього 1-2 краплі розчину 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду).



Відмітити колір осаду.

До отриманого розчину додати 1-2 краплі розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

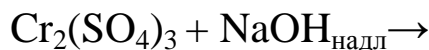


Спостерігати зміну кольору осаду. Скласти рівняння окислювально-відновної реакції.

**Б)** Окиснення іонів  $\text{Cr}^{3+}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (гідроген пероксидом).

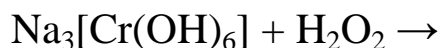
У пробірку внести 1-2 краплі розчину солі  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (хром (III) сульфату) і додавати по краплях 2н розчин 2н розчину  $\text{NaOH}$

(Натрію гідроксиду) доти, поки первинний осад, що випав,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , цілком не розчиниться в результаті утворення хроміту  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ .



Відзначити колір розчину.

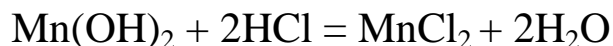
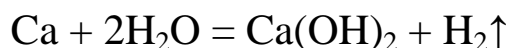
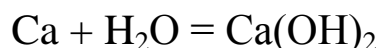
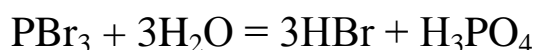
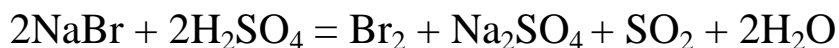
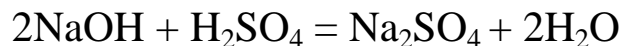
До отриманого розчину хроміту  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$  додати 1-2 краплі розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Гідроген пероксиду).



Відзначити колір розчину. Перехід зеленого кольору в жовтий свідчить про появу в розчині іонів  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Написати рівняння відповідних реакцій.

### Контрольні питання і завдання

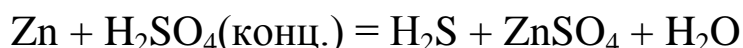
1. Які з приведених нижче рівнянь реакцій є окисно-відновними? Вкажіть в них окисник і відновник. Відповідь мотивуйте.

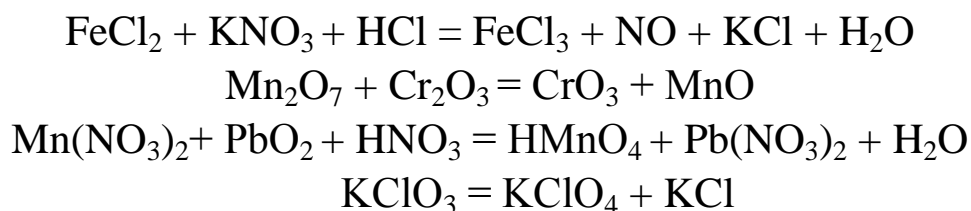


2. Які з зазначених речовин можуть виявляти тільки окисні властивості?



3. Підібрати коефіцієнти в наступних окисно-відновних реакціях і вказати окисники і відновники:





## Тема 10. Основи електрохімії

*Гальванічні елементи. Електродні потенціали. Ряд напруги металів. Електроліз. Закони електролізу. Застосування електролізу в промисловості. Поняття корозії металів.*

Пристрої, які застосовують для безпосереднього перетворення енергії хімічної реакції в електричну енергію, називаються **гальванічними елементами**.

Дія будь-якого гальванічного елемента заснована на протіканні в ньому окисно-відновної реакції. В найпростішому випадку гальванічний елемент складається з двох пластин, виготовлених з різних металів і занурених в розчин електроліту. Така система робить можливим просторове розділення ОВР: окиснення протікає на одному металі, а відновлення на іншому. Електрони передаються від відновника до окисника по зовнішньому ланцюгу.

Прикладом такого гальванічного елемента є мідно-цинковий елемент або елемент Даніеля-Якобі (рис. 10.1), який складається з цинкового електроду, зануреного у водний розчин  $\text{ZnSO}_4$  і мідного електроду, зануреного в розчин  $\text{CuSO}_4$ , але для попередження змішування розчинів, вони розділені перегородкою з пористого матеріалу.

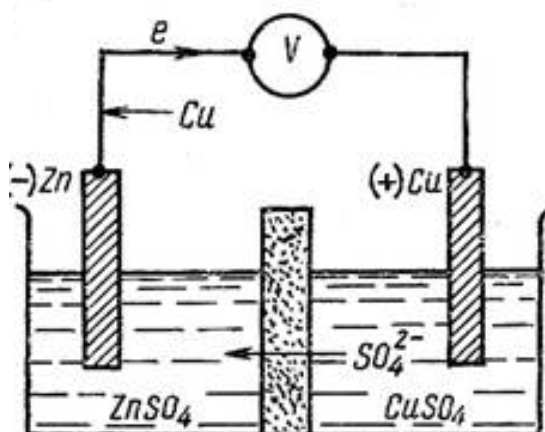
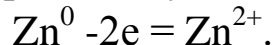


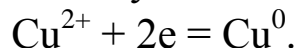
Рис. 10.1. Схема гальванічного елементу Данієля-Якобі

При роботі елементу цинк окислюється: на поверхні його зіткнення з розчином атоми Zn перетворюються на іони і гідратуючись переходять в розчин. Електрони по зовнішньому ланцюгу, що вивільнялися при цьому, рухаються до мідного електроду.

На цинковому електроді відбувається окиснення:



На мідному електроді відбувається відновлення:



Електрод, на якому протікає окиснення, називається **анодом**.

Електрод, на якому протікає відновлення, називається **катодом**.

Одержувана в процесі роботи гальванічного елементу енергія електричного струму рівна добутку кількості електрики, що пройшла від аноду до катоду, на напругу, тобто різницю між потенціалами катода і анода. Максимальне значення цієї напруги називається **е.р.с. гальванічного елементу**.

$$A = q \cdot U;$$

$$U_{max} = E;$$

$$A_{max} = q \cdot E \quad (10.1)$$

У загальному випадку при розчиненні одного моля речовини, іони якої мають заряд  $Z$ , максимальна корисна робота пов'язана з е.р.с. рівнянням:

$$A_{max} = Z \cdot q \cdot E. \quad (10.2)$$

При постійних температурі і тиску  $A_{\max}$  реакції рівна узятій із зворотним знаком зміні енергії Гіббса. Оскільки електрична енергія, одержувана в гальванічному елементі є результат перетворення хімічної енергії, яка виражається енергією Гіббса, в енергію електричну, одержуємо:

$$\Delta G = -Z \cdot q \cdot E \quad (10.3)$$

Якщо дотримуються стандартні умови, то е.р.с. називається стандартною е.р.с. і одержуємо:

$$R \cdot T \cdot \ln K = -Z \cdot q \cdot E^\circ \quad (10.4)$$

Вимірювання е.р.с. можна проводити з високою точністю. Ці вимірювання є одним з найточніших методів визначення стандартних енергій Гіббса, а отже і констант рівноваги ОВР в розчинах.

На відміну від мідно-цинкового елемента, у всіх сучасних гальванічних елементах і акумуляторах використовують не два, а один електроліт. Такі джерела струму значно зручніше в експлуатації. В них анод виготовляють з цинку, а катод з оксидів менш активних металів.

Відповідно до розділення ОВР, що протікає в гальванічному елементі, на дві напівреакції, електрорушійні сили також представляються у вигляді різниці двох величин, кожна з яких відповідає даній напівреакції. Ці величини називаються **електродними потенціалами**.

Відповідно е.р.с. елемента можна представити як різниця електродних потенціалів ( $\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$ ), один з яких  $\varphi_{\text{к}}$  відповідає першій, а інший  $\varphi_{\text{а}}$  — другій напівреакції.  $E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$ .

Значення електродного потенціалу залежить від трьох чинників:

- від природи матеріалу електроду;
- від складу розчину, зокрема від концентрації іонів, що утворюються при взаємодії електроду з розчином;
- від температури.

За певних умов встановлюється рівноважний електродний потенціал. Для кожного металу, що знаходиться в рівновазі з роз-



чином, що містить 1 моль/л іонів даного металу при температурі 25 °С, електродний потенціал називається **стандартним**.

Стандартний електродний потенціал металу характеризує його електрохімічну активність: чим нижче його значення, тим більше активність металу.

Для порівняння електродного потенціалу даного металу з потенціалом іншого електроду застосовують стандартні електроди порівняння: стандартний водневий електрод, хлорсрібний і каломельний електроди.

Водневий електрод є платиновою пластиною, зануреною в розчин кислоти, через яку пропускається водень. Воень розчиняється в платині, при цьому молекули водню частково розпадаються на атоми. На поверхні зіткнення пластини з розчином кислоти може протікати окиснення атомів або відновлення іонів гідрогену. Електродний потенціал, відповідний цій рівновазі приймається рівним нулю.

Хлорсрібний електрод — це срібний дріт, покритий шаром  $\text{AgCl}$  і занурена в розчин  $\text{HCl}$  або її солі. При замкнутому ланцюзі на ньому протікає реакція:  $\text{AgCl} + 1e = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ .

Каломельний електрод є ртуттю, покритою суспензією каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в розчині  $\text{KCl}$ .

Електродний потенціал кожного металу залежить не тільки від його природи, але і від концентрації іонів даного металу в розчині, з яким стикається даний електрод. Залежність електродного потенціалу металу від концентрації його іонів в розчині, дотичним з електродом, виражається рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + (0,059/n) \cdot \lg C,$$
 де  $\varphi_0$  — стандартний електродний потенціал,  $n$  — заряд іона металу,  $C$  — концентрація його іонів в розчині, моль/л.

З рівняння видно, що при концентрації іонів металу в розчині рівній одиниці, електродний потенціал металу рівний стандартному. При збільшенні концентрації іонів металу в розчині електродний потенціал зміщується у (+) бік, а при її зменшенні —

в (-). Таким чином, електродні потенціали одного і того ж металу можуть залежно від концентрації його іонів мати різні значення. На цьому засновані так звані концентраційні гальванічні елементи, в яких електроди з одного і того ж металу занурені в розчини його солі різної концентрації.

З рівняння Нернста також витікає, що е.р.с. гальванічного елемента, яка рівна різниці між електродними потенціалами катода і анода, тим більше, чим менше концентрація іонів металу — анода і чим більше іонів металу — катода.

Якщо зі всього ряду стандартних електродних потенціалів виділити тільки ті електродні процеси, які відповідають рівнянню:  $M^{z+} + ze = M^0$ , то вийде ряд напруги металів. В цей ряд, окрім металів, поміщається водень. Це дозволяє встановити які метали здатні витіснити водень з розчинів кислот. Положення того або іншого металу у ряді напруг характеризує його здібність до окисно-відновних дій в розчинах за стандартних умов.

Іони металів є окисниками, а метали — відновниками. При цьому, чим далі розташований метал у ряді напруг від водню, тим більш сильним окисником в розчині є його іон.

На поверхні деяких металів утворюються захисні плівки, гальмуючі реакції. Явище глибокого гальмування окиснення металу, обумовлене наявністю на його поверхні захисних оксидних або сольових плівок, називається **пасивністю**.

Метали здатні витіснити один одного з розчинів солей. Напряму реакції визначається при цьому їх взаємним положенням у ряді напруг. Метал, розташований ліворуч в ряду, заміщає метал, який стоїть правішим з його солі. Витіснення металів з їх сполук іншими металами детально вивчав Бекетов.

Взаємне положення деяких металів у ряді напруг і в періодичній системі не зовсім відповідає один одному.

На відміну від періодичної системи елементів, ряд напруг металів не є віддзеркаленням загальної закономірності, на основі

якої можна давати різносторонню характеристику хімічних властивостей металів.

За міру хімічної активності приймається робота перетворення металу, що знаходиться в твердому стані, в гідралізовані іони у водному розчині. Ця робота складається з енергії атомізації, іонізації і гідралізації. Лише енергія отримання атомів — відриву від них валентних електронів — безпосередньо визначається його положенням в періодичній системі елементів. Ряд напруги характеризує лише окисно-відновну здатність електрохімічної системи «метал—іон металу» в строго певних умовах; приведені в ньому величини відносяться до водного розчину, температурі 25°C і одиничної концентрації (активності) іонів металу.

### **Електроліз**

Електроліз означає розкладання електрикою. **Електролізом** називають сукупність процесів, що відбуваються при проходженні постійного електричного струму через систему, що складається з розчину або розплаву електроліту і двох електродів. Ці процеси складаються з направленої руху іонів, що знаходяться в розчині (або розплаві) електроліту, і реакцій відновлення і окиснення, що відбуваються на електродах.

При електролізі хімічна реакція здійснюється за рахунок енергії електричного струму, що підводиться ззовні, тоді як при роботі гальванічного елемента енергія мимовільно протікаючої в ньому хімічній реакції перетворюється на електричну енергію.

Для здійснення електролізу до (-) полюс зовнішнього джерела електрики приєднують електрод, на якому відбуватиметься реакція відновлення (тобто катод), а (+) полюс — електрод, на якому відбуватиметься реакція окиснення (тобто анод) і занурюють їх в розчин (розплав) електроліту.

При включенні постійного електричного струму катіони, що знаходяться в розчині (реактиві) електроліту, починають рухатися до (-) зарядженого катода, а аніони до (+) зарядженого анода. При досягненні катіонами поверхні катода на ній відбувається

процес відновлення (приєднання електронів). Таким чином, катодний процес зводиться до розрядки катіонів, що знаходяться в електроліті. На відміну від цього анодні процеси можуть відбуватися по-різному залежно від матеріалу анода і роду електроліту.

У разі нерозчинного анода процес окиснення полягає у віддачі аноду електронів аніонами, які перетворюються на нейтральні атоми і молекули.

У разі розчинного анода, то саме він і піддається окисленню, яке полягає в розщеплюванні атомів матеріалу анода на електрони, які йдуть в зовнішню мережу, і катіони, які поступають в розчин.

Характер катодних реакцій при електролізі водних розчинів визначається положенням катіона у ряду стандартних електродних потенціалів. Чим більш негативний електродний потенціал металу, тим важче йде відновлення його іонів на катоді. Можливі три види реакцій, що протікають при електролізі на катоді:

1) електродний потенціал металу має (+) значення (Cu, Ag), його іони повністю відновлюються;

2) електродний потенціал металу має (-) значення, але не нижче -1В (Fe, Zn і ін.), його іони відновлюються одночасно з іонами гідрогену, утворюваного молекулами води;

3) при (-) значеннях електродного потенціалу відновлюються на катоді тільки іони гідрогену, утворюваного молекулами води.

Якщо водний розчин містить катіони різних металів, то відновлюються ті, які відповідають найбільш (+) значення електродного потенціалу.

Аналогічно, при переході з анода в розчин яких-небудь (+) іонів легше переходитимуть в розчин ті з них, яким відповідають самі негативні значення електродного потенціалу.

При електролізі водних розчинів лугів кисневмісних кислот і їх солей, а також HF і флуоридів відбувається на інертному аноді електрохімічне окиснення води з виділенням кисню.

При електролізі водних розчинів безкисневих кислот і їх солей (окрім HF і флуоридів) біля інертного анода розряджаються аніони.

У разі активного анода число конкуруючих окислювальних процесів зростає. З них йтиме той який енергетично більш вигідний.

### **Закони електролізу**

Кількісні закономірності електролізу вперше сформульовані в 1827 році Фарадеєм.

#### **Перший закон Фарадея**

Маса  $m$  створюючої при електролізі речовини пропорційна кількості електрики, що пройшла через розчин (розплав) електроліту):

$$m = K \cdot I \cdot t; \quad (10.5)$$

$$m = m_e \cdot I \cdot t \cdot \eta / F, \quad (10.6)$$

де  $K$  — електрохімічний еквівалент;

$I$  — сила струму;

$t$  — час;

$F$  — постійна Фарадея 96500 Кл;

$\eta$  — коефіцієнт виходу по струму ( $m_{\text{факт}}/m_{\text{теор}} = \eta$ )

#### **Другий закон Фарадея**

Електрохімічні еквіваленти відносяться як хімічні:

$$K_1/K_2 = E_1/E_2$$

Звідси маса речовин, що виділяється на електродах, прямо пропорційна їх хімічним еквівалентам:

$$m_1/m_2 = E_1/E_2$$

**Електроліз** — один з поширених в технології процесів. За допомогою електролізу розчинів одержують алюміній, магній, натрій, літій, берилій і кальцій. Електроекстракцією на катоді з розчинів солей одержують Zn, Cu і Cd. В хімічній промисловості одержують водень, хлор і ін. речовини.

Електролітичне рафінування застосовують для очищення металів від домішок.

До гальванотехніки відносяться гальваностегія і гальванопластика, електрополірування і оксидування.

**Гальваностегія** — це нанесення за допомогою електролізу на поверхню металевих виробів шарів інших металів для захисту від корозії і додання ним естетичного вигляду: нікелювання, хромування і т.п.

**Гальванопластика** — отримання точних металевих копій з рельєфних предметів електроосадженням металу. Наприклад, матриці для пресування грамофонних пластинок.

**Електрополірування** — це процес при котрому, використовується анодне травлення в електроліті металевих поверхонь, що попереднє оброблені механічним шляхом, які доводять до дзеркального блиску, оскільки мікроступи піддаються розчиненню швидше.

**Оксидування** — анодна обробка металу, в ході якої змінюється структура оксидної плівки на його поверхні.

Металеві матеріали приходивши в зіткнення з навколишнім середовищем піддаються руйнуванню. Причина руйнування лежить в хімічній взаємодії: метали вступають в окислювально-відновні реакції з речовинами, що знаходяться в навколишньому середовищі і окислюються.

Мимовільне руйнування металевих матеріалів, що відбувається під хімічною дією навколишнього середовища називається **корозією**.

До найважливіших випадків корозії відносяться корозія в газах і корозія в розчинах електролітів (електрохімічна корозія).

Корозія в газах відбувається при підвищених температурах, коли конденсація вологи на поверхні металу неможлива. Газовій корозії піддаються арматура печей, деталі двигунів внутрішнього згоряє, метал піддається термічній обробці і т.п.

У результаті газової корозії на поверхні металу утворюються оксиди, сульфіди та ін. сполуки.

**Захист** — жаростійкі сплави, нанесення на поверхню виробу деяких металів, що володіють захисною дією. Це алюміній — алітування, хром — хромування.

До електрохімічної корозії відносяться всі випадки корозії у водних розчинах. В результаті електрохімічної корозії окиснення металу приводить як до утворення нерозчинних продуктів (іржа), так і до переходу металу в розчин у вигляді іонів.

У воді міститься розчинний кисень:  $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$  і іони водню:  $2H^+ + 2e = H_2$  здібні до відновлення.

Таким чином, розчинний кисень і іони водню — найважливіші окислювачі, що викликають електрохімічну корозію металів.

Кисень може окисляти ті метали, потенціал яких менше 0,8В, це метали розташовані у ряді напруг до срібла.

Іони водню, що знаходяться у воді окисляють метали, потенціал яких менше -0,41 В, тобто до кадмію.

Швидкість корозії підвищується при включенні в нього різних домішок, потенціал яких вище за потенціал основного металу.

Так, включення оксидів і шлаків в сталі сильно знижує її корозійну стійкість.

До найважливіших випадків електрохімічної корозії відносяться атмосферна корозія, корозія в ґрунті, корозія при нерівномірній аерації (обмивання повітрям, киснем), контактна корозія.

Для попередження корозії і захисту від неї застосовуються наступні методи:

- вживання хімічно стійких сплавів;
- обробка корозійного середовища;
- захист поверхні металу покриттями;
- електрохімічні методи.

## Практичне заняття 8

### Електрохімічні процеси

#### Приклад

Виходячи зі ступеня окиснення Нітрогену, Сульфуру й Мангану в сполуках  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ , визначте, які з них можуть бути тільки відновниками, тільки окисниками і які проявляють як окисні, так і відновні властивості.

#### Рішення

Ступінь окиснення (N) у зазначених сполуках відповідно дорівнює: -3 (нижча), +3 (проміжна), +5 (вища); (S) відповідно дорівнює: -2 (нижча), +4 (проміжна), +6 (вища); (Mn) відповідно дорівнює: +4 (проміжна), +7 (вища). Звідси:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  — тільки відновники;  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  — тільки окисники;  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  — окисники й відновники.

Якщо металеву пластинку опустити у воду, то катіони металу на її поверхні гідратуватимуться полярними молекулами води й переходять у рідину. При цьому електрони, у надлишку залишаються в металі, заряджають його поверхневий шар негативно. Виникає електростатичне притягіння між перехідними в рідину гідратованими катіонами й поверхнею металу. У результаті цього в системі встановлюється рухлива рівновага:



де  $n$  — число електронів, що приймають участь у процесі.

На межі метал—рідина виникає *подвійний електричний шар*, що характеризується певним стрибком потенціалу — *електродним потенціалом*. Абсолютні значення електродних потенціалів виміряти не вдається. Електродні потенціали залежать від ряду факторів (природи металу, концентрації, температури й ін.) Тому звичайно визначають відносні електродні потенціали в певних умовах — так називані стандартні електродні потенціали ( $E^0$ ).



*Стандартним електродним потенціалом металу називають його електродний потенціал, що виникає при зануренні металу в розчин власного іона з концентрацією (або активністю), рівний 1 моль/л, обмірюваний у порівнянні зі стандартним водневим електродом, потенціал якого при 25 °С умовно приймається рівним нулю ( $E^0 = 0$ ;  $\Delta G^0 = 0$ ).*

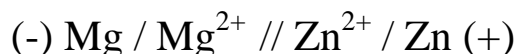
*Розташовуючи метал у ряд у міру зростання їх стандартних електродних потенціалів ( $E^0$ ), одержуємо так званий ряд напруги.*

### **Приклад**

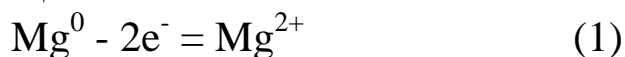
Складіть схему гальванічного елемента, у якому електродами є магнієва й цинкова пластинки, опущені в розчини їхніх іонів з активною концентрацією 1 моль/л. Який метал є анодом, який катодом? Напишіть рівняння окислювально-відновної реакції, що протікає в цьому гальванічному елементі, і обчисліть його ЕРС.

*Рішення.*

Схема даного гальванічного елемента



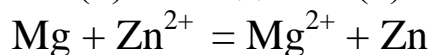
Вертикальна лінія позначає поверхню розділу між металом і розчином, а дві лінії — границю роздязгнула двох рідких фаз — пористу перегородку (або сполучну трубку, заповнену розчином електроліту). Магній має менший потенціал (-2,37В) і є анодом, на якому протікає окисний процес:



Цинк, потенціал якого -0,763В, — катод, тобто електрод, на якому протікає відбудовний процес:



Рівняння окисно-відновної реакції, що характеризує роботу даного гальванічного елемента, можна одержати, склавши електронні рівняння анодного (1) і катодного (2) процесів:

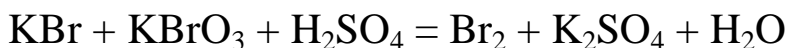


Для визначення ЕРС гальванічного елемента з потенціалу катода варто відняти потенціал анода. Тому, що концентрація іонів у розчині дорівнює 1 моль/л, те ЕРС елементів дорівнює різниці стандартних потенціалів двох його електродів:

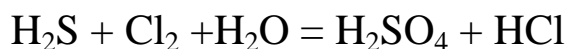
$$E_{\text{РС}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -0,763 - (-2,37) = 1,607\text{В}$$

### Завдання

1. Виходячи із ступеня окиснення Хлору в сполуках  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  визначте, яка з них є тільки окисником, тільки відновником і яка може проявляти як окисні, так і відновні властивості. Чому? На підставі електронних рівнянь розставте коефіцієнти в рівнянні реакції, що йде по схемі

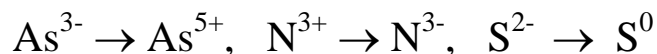


2. Реакції виражаються схемами:

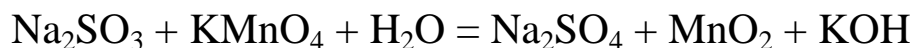


Складіть електронні рівняння. Розставте коефіцієнти в рівняннях реакцій. Для кожної реакції вкажіть, яка речовина є окисником, яка — відновником, яка речовина окислюється, яка — відновлюється.

3. Складіть електронні рівняння і вкажіть, який процес — окиснення або відновлення — відбувається при наступних перетвореннях:



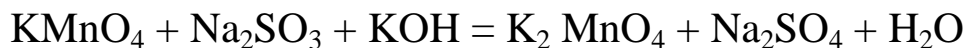
На підставі електронних рівнянь розставте коефіцієнти в рівнянні реакції:



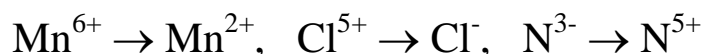
4. Виходячи із ступеня окиснення Фосфору в сполуках  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , визначте, яка з них є тільки окисником, тільки відновником і яке може проявляти як окислювальні, так і відновні властивості? Чому? На підставі електронних рівнянь розставте коефіцієнти в рівнянні реакції, що йде по схемі



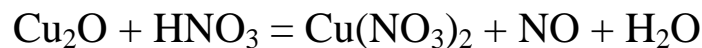
5. Див. умову задачі 2.



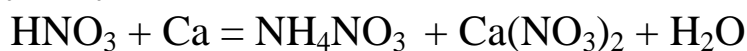
6. Складіть електронні рівняння і вкажіть, який процес — окиснення або відновлення — відбувається при наступних перетвореннях:



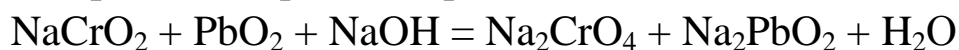
На підставі електронних рівнянь розставте коефіцієнти в рівнянні реакції, що йде по схемі



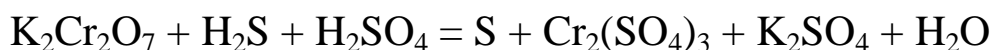
7. Див. умову задачі 2.



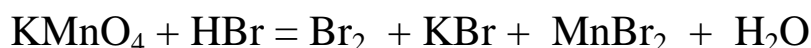
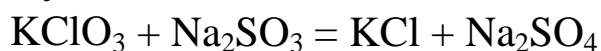
8. Виходячи із ступеня окиснення Хрому, Йоду і Сульфуру в сполуках  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KI$ ,  $H_2SO_3$  визначите, яка з них є тільки окисником, тільки відновником і яке може проявляти як окисні, так і відновні властивості? Чому? На підставі електронних рівнянь розставте коефіцієнти в рівнянні реакції, що йде по схемі



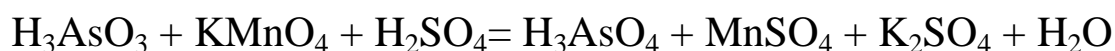
9. Див. умову задачі 2.



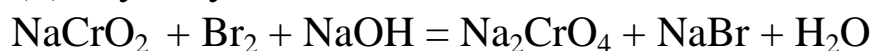
10. Див. умову задачі 2.



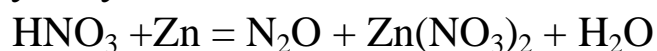
11. Див. умову задачі 2.

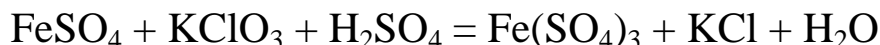


12. Див. умову задачі 2

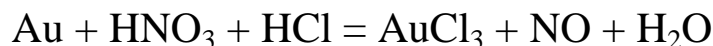
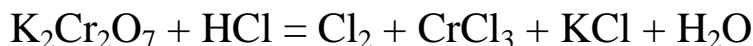


13. Див. умову задачі 2.





14. Див. умову задачі 2.



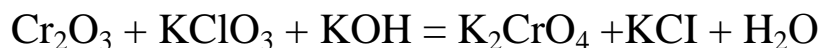
15. Чи можуть відбуватися окисно-відновні реакції між речовинами: а)  $\text{NH}_3$  і  $\text{KMnO}_4$ , б)  $\text{HNO}_2$  і  $\text{HI}$ , в)  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{Se}$ ? Чому? На підставі електронних рівнянь розставте коефіцієнти в рівнянні реакції:



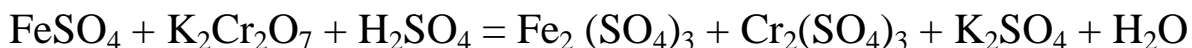
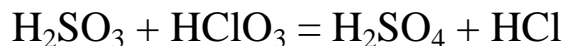
16. Див. умову задачі 2.



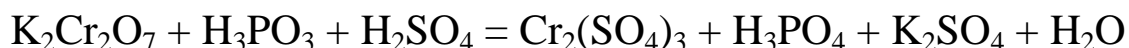
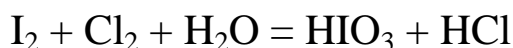
17. Див. умову задачі 2.



18. Див. умову задачі 2.



19. Див. умову задачі 2.



20. Чи можуть відбуватися окисно-відновні реакції між речовинами: а)  $\text{PH}_3$  і  $\text{HBr}$ , б)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  і  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , в)  $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_2\text{S}$ ? Чому? На підставі електронних рівнянь розставте коефіцієнти в рівнянні реакції:



21. У дві судини з голубим розчином мідного купоросу помістили в першій цинкову пластинку, а в другій срібну. В якій судині колір розчину поступово зникне? Чому? Складіть електронні і молекулярне рівняння відповідної реакції.

22. Збільшиться, зменшиться або залишиться без зміни маса цинкової пластинки при взаємодії її з розчинами: а)  $\text{CuSO}_4$ ,

б)  $\text{MgSO}_4$ , в)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Чому? Складіть електронні і молекулярні рівняння відповідних реакцій.

23. При якій концентрації іонів  $\text{Zn}^{2+}$  (в моль/л) потенціал цинкового електроду буде на 0,015 В менше його стандартного електродного потенціалу? Відповідь: 0,30 моль/л.

24. Збільшиться, зменшиться або залишиться без зміни маса кадмієвої пластинки при взаємодії її з розчинами: а)  $\text{AgNO}_3$ , б)  $\text{ZnSO}_4$ , в)  $\text{NiSO}_4$ ? Чому? Складіть електронні і молекулярні рівняння відповідних реакцій.

25. Мангановий електрод в розчині його солі має потенціал - 1,23 В. Визначте концентрацію іонів  $\text{Mn}^{2+}$  (в моль/л.). Відповідь:  $1,89 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

26. Потенціал срібного електроду в розчині  $\text{AgNO}_3$  склав 95 % від значення його стандартного електродного потенціалу. Чому рівна концентрація іонів  $\text{Ag}^+$  (в моль/л)? Відповідь: 0,20 моль/л.

27. Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів і обчисліть ЕРС мідно-кадмієвого гальванічного елемента, в якому  $[\text{Cd}^{2+}] = 0,8$  моль/л, а  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$  моль/л. Відповідь: 0,68 В.

28. Складіть схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких мідь була б катодом, а в іншому — анодом. Напишіть для кожного з цих елементів електронні рівняння реакцій, що протікають на катоді і на аноді.

29. При якій концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  (моль/л) значення потенціалу мідного електроду стає рівним стандартному потенціалу водневого електроду? Відповідь:  $1,89 \cdot 10^{-12}$  моль/л.

30. Який гальванічний елемент називається концентраційним? Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів і обчисліть ЕРС гальванічного елемента, що складається з срібних електродів, опущених: перший в 0,01 н, а другий в 0,1 н розчини  $\text{AgNO}_3$ . Відповідь: 0,059 В.

31. При якій умові працюватиме гальванічний елемент, електроди якого зроблені з одного і того ж металу? Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів і обчисліть ЕРС гальванічного елемента, в якому один нікелевий електрод знаходиться в 0,001 М розчині, а інший такий же електрод — в 0,01 М розчині сульфату нікелю. Відповідь: 0,0295В.

32. Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів і обчисліть ЕРС гальванічного елемента, що складається з свинцевої і магнієвої пластин, опущених в розчини своїх солей з концентрацією  $[Pb^{2+}] = [Mg^{2+}] = 0,01$  моль/л. Чи зміниться ЕРС цього елемента, якщо концентрацію кожного з іонів збільшити в однакове число раз? Відповідь: 2,244 В.

33. Складіть схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких нікель є катодом, а в іншому — анодом. Напишіть для кожного з цих елементів електронні рівняння реакцій, що протікають на катоді і на аноді.

34. Залізна і срібна пластини з'єднанні зовнішнім провідником і занурені в розчин сірчаної кислоти. Складіть схему даного гальванічного елемента і напишіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на аноді і на катоді.

35. Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів і обчисліть ЕРС гальванічного елемента, що складається з пластин кадмію і магнію, опущеного в розчини своїх солей з концентрацією  $[Mg^{2+}] = [Cd^{2+}] = 1$  моль/л. Чи зміниться значення ЕРС, якщо концентрацію кожного з іонів знизити до 0,01 моль/л? Відповідь: 1,967 В.

36. Складіть схему гальванічного елемента, що складається з пластин цинку і заліза, зануреного в розчини їх солей. Напишіть електронні рівняння процесів, що протікають на аноді і на катоді. Якій концентрації треба було б узяти іони заліза (моль/л), щоб ЕРС елемента стала рівною нулю, якщо  $[Zn^{2+}] = 0,001$  моль/л. Відповідь:  $7,3 \cdot 10^{-15}$  моль/л.

37. Складіть схему гальванічного елемента, в основі якого лежить реакція, що протікає по рівнянню  $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$ . Напишіть електронні рівняння анодного і катодного процесів. Обчисліть ЕРС цього елемента, якщо  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$  моль/л,  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$  моль/л. Відповідь: 0,064 В.

38. Які хімічні процеси протікають на електродах при зарядці і розрядці свинцевого акумулятора?

39. Які хімічні процеси протікають на електродах при зарядці і розрядці кадмій-нікелевого акумулятора?

40. Які хімічні процеси протікають на електродах при зарядці і розрядці залізно-нікелевого акумулятора?

### Електроліз

#### Приклад

Яка маса міді виділиться на катоді при електролізі розчину  $\text{CuSO}_4$  протягом 1 год. при силі струму 4 А ?

#### Рішення

Відповідно до законів Фарадея

$$m = m_e \cdot I \cdot t / 96500,$$

де  $m$  — маса речовини, окисленого або відновленого на електроді;  $m_e$  — еквівалентна маса речовини;  $I$  — сила струму, А;  $t$  — тривалість електролізу, с. Еквівалентна маса міді в  $\text{CuSO}_4$  дорівнює  $63,54:2 = 31,77$  г/моль. Підставивши у формулу значення  $E = 31,77$ ,  $I = 4\text{А}$ ,  $t = 60 \cdot 60 = 3600\text{с}$ , Отримаємо

$$m = \frac{31,77 \cdot 4 \cdot 3600}{96500} = 4,74\text{г}.$$

### Завдання

1. Електроліз розчину  $\text{K}_2\text{SO}_4$  проводили при силі струму 5 А протягом 3 год. Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на електродах. Яка маса води при цьому розклалася і чому рівний об'єм газів (н.у.), що виділилися на катоді і аноді? Відповідь: 5,03 г, 6,266 л, 3,133 л.

2. При електролізі солі деякого металу протягом 1,5 год. при силі струму 1,8 А на катоді виділилося 1,75 г цього металу. Обчисліть еквівалентну масу металу. Відповідь: 17,37 г/моль.

3. При електролізі розчину  $\text{CuSO}_4$  на аноді виділилося  $168 \text{ см}^3$  газу (н.у.). Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на електродах, і обчисліть, яка маса міді виділилася на катоді. Відповідь: 0,953 г.

4. Електроліз розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  проводили протягом 5 год. при силі струму 7 А. Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на електродах. Яка маса води при цьому розклалася і чому рівний об'єм газів (н.у.), що виділилися на катоді і аноді? Відповідь: 11,75 г, 14,62 л, 7,31 л.

5. Електроліз розчину аргентум нітрату проводили при силі струму 2 А протягом 4 год. Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на електродах. Яка маса срібла виділилася на катоді і який об'єм газу (н.у.), що виділився на аноді? Відповідь: 32,2 г, 1,67 л.

6. Електроліз розчину сульфату деякого металу проводили при силі струму 6 А протягом 45 хвилин, внаслідок чого на катоді виділилося 5,49 г металу. Обчисліть еквівалентну масу металу. Відповідь: 32,7 г/моль.

7. Наскільки зменшиться маса срібного анода, якщо електроліз розчину  $\text{AgNO}_3$  проводити при силі струму 2 А протягом 38 хвилин 20 секунд? Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на графітних електродах. Відповідь: 4,47 г.

8. Електроліз розчину цинк сульфату проводили протягом 5 год., внаслідок чого виділилося 6 л кисню (н.у.). Складіть рівняння електродних процесів і обчисліть силу струму. Відповідь: 5,74 А.

9. Електроліз розчину  $\text{CuSO}_4$  проводили з мідним анодом протягом 4 год. при силі струму 50 А. При цьому виділилося 224 г міді. Обчисліть вихід по струму (відношення маси речовини, що виділилася, до теоретично можливої). Складіть електронні



рівняння процесів, що відбуваються на електродах у разі мідного і вугільного анода. Відповідь: 94,48 %.

10. Електроліз розчину NaI проводили при силі струму 6 А протягом 2,5 год. Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на вугільних електродах, і обчислите масу речовини, що виділилася на катоді і аноді. Відповідь: 0,56 г, 71,0 г.

11. Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на вугільних електродах при електролізі розчину  $\text{AgNO}_3$ . Якщо електроліз проводити з срібним анодом, то його маса зменшується на 5,4 г. Визначте витрату електрики при цьому. Відповідь: 4830 Кл.

12. Електроліз розчину  $\text{CuSO}_4$  проводили протягом 15 хв. при силі струму 2,5А. Виділилося 0,72г міді. Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на електродах у разі мідного і вугільного анода. Обчисліть вихід по струму (відношення маси речовини, що виділилася, до теоретично можливої). Відповідь: 97,3 %.

13. Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на графітних електродах при електролізі розплавів і водних розчинів NaCl і KOH. Скільки літрів (н.у.) газу виділиться на аноді при електролізі гідроксиду калію, якщо електроліз проводити протягом 30 хв при силі струму 0,5 А? Відповідь: 0,052 л.

14. Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на графітних електродах при електролізі розчину KBr. Яка маса речовини виділяється на катоді і аноді, якщо електроліз проводити протягом 1 год. 35 хв при силі струму 15 А? Відповідь: 0,886 г, 70,79 г.

15. Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на вугільних електродах при електролізі розчину  $\text{CuCl}_2$ . Обчисліть масу міді, що виділилася на катоді, якщо на аноді виділилося 560 мл газу (н.у.). Відповідь: 1,588 г.

16. При електролізі солі трьохвалентного металу при силі струму 1,5 А протягом 30 хв на катоді виділилось 1,071 г металу. Визначите атомну масу металу. Відповідь: 114,82.

17. При електролізі розчинів  $MgSO_4$  і  $ZnCl_2$ , з'єднаних послідовно з джерелом струму, на одному з катодів виділилося 0,25 г водню. Яка маса речовини виділиться на іншому катоді, на аноді? Відповідь: 8,17 г, 8,86 г.

18. Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на вугільних електродах при електролізі розчину  $Na_2SO_4$ . Обчисліть масу речовини, що виділяється на катоді, якщо на аноді виділяється 1,12 л газу (н.у.). Яка маса  $H_2SO_4$  утворюється при цьому біля анода? Відповідь: 0,2 г, 9,8г.

19. При електролізі розчину солі кадмію витрачено 3434 Кл електрики. Виділилося 2 г кадмію. Чому рівна еквівалентна маса кадмію? Відповідь: 56,26 г/моль.

20. Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на електродах при електролізі розчину КОН. Чому рівна сила струму, якщо протягом 1 год. 15 хв 20 с на аноді виділилося 6,4 г газу? Скільки літрів газу (н.у.) виділилося при цьому на катоді? Відповідь: 17,08 А, 8,96 л.

### **Корозія й захист металів**

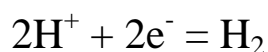
*Корозія* — це процес мимовільного руйнування металів у результаті хімічної або електрохімічної взаємодії їх з навколишнім середовищем.

При електрохімічній корозії на поверхні металу одночасно протікають два процеси:

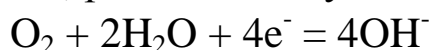
анодний — окиснення металу



і катодний — відновлення іонів гідрогену



або молекул кисню, розчиненого у воді,



Іони або молекули, які відновлюються на катоді, називаються деполяризаторами. При атмосферній корозії — корозії у вологому повітрі при кімнатній температурі — деполяризатором є кисень.

### Приклад

Як відбувається корозія цинку, що перебуває в контакті з кадмієм у нейтральному й кислому розчинах. Складіть електродні рівняння анодного й катодного процесів. Який сполука продуктів корозії?

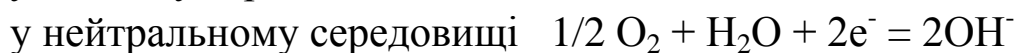
### Рішення

Цинк має більше негативний потенціал (-0,763В), чим Кадмій (-0,403В), тому він є анодом, а кадмій катодом.

Анодний процес:



Катодний процес:



Тому що іони  $\text{Zn}^{2+}$  з гідроксильною групою утворять нерозчинний гідроксид, те продуктом корозії буде  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

### Завдання

1. Як відбувається атмосферна корозія луженого і оцинкованого заліза при порушенні покриття? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.

2. Мідь не витісняє водень з розбавлених кислот. Чому? Проте якщо до мідної пластинки, опущеної в кислоту, торкнутися цинковою, то на міді починається бурхливе виділення водню. Дайте цьому пояснення, склавши електронні рівняння анодного і катодного процесів. Напишіть рівняння протікаючої хімічної реакції.

3. Як відбувається атмосферна корозія луженого заліза і луженої міді при порушенні покриття? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.

4. Якщо пластинку з чистого цинку опустити в розбавлену кислоту, то виділення водню, що починається, незабаром майже

припиняється. Проте при дотику до цинку мідною паличкою на останній починається бурхливе виділення водню. Дайте цьому пояснення, склавши електронні рівняння анодного і катодного процесів. Напишіть рівняння протікаючої хімічної реакції.

5. У чому суттєвість протекторного захисту металів від корозії? Наведіть приклад протекторного захисту заліза в електроліті, що містить розчинений кисень. Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.

6. Залізний виріб покрили нікелем. Яке це покриття — анодне або катодне? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі і в хлороводневій (соляній) кислоті. Які продукти корозії утворюються в першому і в другому випадках.

7. Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів з кисневою і водневою деполяризацією при корозії пари магній — нікель. Які продукти корозії утворюються в першому і в другому випадках?

8. У розчин хлоридної (соляної) кислоти помістили цинкову пластинку і цинкову пластинку, частково покриту міддю. В якому випадку процес корозії цинку відбувається інтенсивніше? Відповідь мотивуйте, склавши електронні рівняння відповідних процесів.

9. Чому хімічно чисте залізо більш стійке проти корозії, ніж технічне залізо? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів, що відбуваються при корозії технічного заліза у вологому повітрі і в кислому середовищі.

10. Яке покриття металу називається анодним і яке — катодним? Назвіть декілька металів, які можуть служити для анодного і катодного покриття заліза. Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів, що відбуваються при корозії заліза, покритого міддю, у вологому повітрі і в кислому середовищі.

11. Залізний виріб покрили кадмієм. Яке це покриття — анодне або катодне? Чому? Складіть електронні рівняння анодно-

го і катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі і в хлороводневої (соляної) кислоті. Які продукти корозії утворюються в першому і в другому випадках?

12. Залізний виріб покрили свинцем. Яке це покриття — анодне або катодне? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі і в хлороводневій (соляній) кислоті. Які продукти корозії утворюються в першому і в другому випадках?

13. Дві залізні пластинки, частково покриті одна оловом, інша міддю, знаходяться у вологому повітрі. На якій з цих пластинок швидше утворюється іржа? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів корозії цих пластинок. Який склад продуктів корозії заліза?

14. Який метал доцільно вибрати для протекторного захисту від корозії свинцевої оболонки кабелю: цинк, магній або хром? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів атмосферної корозії. Який склад продуктів корозії?

15. Якщо опустити в розбавлену сульфатну кислоту пластинку з чистого заліза, то виділення на ній водню йде поволі і з часом майже припиняється. Проте якщо цинковою паличкою торкнутися до залізної пластинки, то на останній починається бурхливе виділення водню. Чому? Який метал при цьому розчиняється? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.

16. Цинкову і залізну пластинки опустили в розчин сульфату міді. Складіть електронні і іонно-молекулярні рівняння реакцій, що відбуваються на кожній з цих пластинок. Які процеси проходять на пластинках, якщо зовнішні кінці їх з'єднати провідником?

17. Як впливає рН середовища на швидкість корозії заліза і цинку? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів атмосферної корозії цих металів.

18. У розчин електроліту, що містить розчинений кисень, опустили цинкову пластинку і цинкову пластинку, частково пок-

риту міддю. В якому випадку процес корозії цинку проходить інтенсивніше? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.

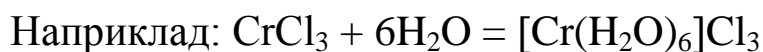
19. Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів з кисневою і водневою деполяризацією при корозії пари алюміній — залізо. Які продукти корозії утворюються в першому і в другому випадках?

20. Як протікає атмосферна корозія заліза, покритого шаром нікелю, якщо покриття порушено? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів. Який склад продуктів корозії?

## Тема 11. Комплексні сполуки

*Поняття про комплексні сполуки. Основні положення координаційної теорії. Основні типи і номенклатура комплексних сполук. Катіонні, аніонні і нейтральні комплекси. Ізомерія в комплексних сполуках. Природа хімічного зв'язку в комплексних сполуках. Дисоціація комплексних сполук в розчинах. Властивості комплексних сполук.*

Іони багатьох d-елементів здатні приєднувати до себе інші іони або нейтральні молекули, утворюючи складніші іони, що становлять разом з іонами протилежного заряду сполуки, звані координаційними (комплексними)



**Комплексні сполуки** — це сполуки, утворення яких з більш простих не пов'язано з виникненням нових електронних пар.

Будову і властивості комплексних сполук пояснює координаційна теорія, розроблена швейцарським хіміком Альфредом Вернером в 1893 році. Згідно даної теорії, в молекулі комплексного сполуки один з атомів частіше всього позитивно заряджений, займає центральне місце і називається **комплексоутворюю-**

**вачем або центральним іоном (атомом).** Електронегативні комплексоутворювачі зустрічаються дуже рідко.

Навкруги нього в безпосередній близькості координовано деяке число протилежно заряджених іонів або нейтральних молекул, які називаються **лігандами** (аддендами). Ліганди можуть бути монодентатними ( $\text{NH}_3$ ) і полідентатними ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ).

При розчиненні комплексних сполук внутрішня сфера комплексу зберігається.

Число лігандів, що оточують центральний іон, називається **координаційним числом** і визначається кількістю  $\sigma$ -зв'язків комплексоутворювача, що беруть участь в утворенні зв'язку. Координаційне число залежить від природи комплексоутворювача і ліганда.

Здатність елементів до комплексоутворення визначається електронною структурою атомів. Утворення координаційних сполук характерне для перехідних елементів, які мають незаповнені d-орбіталі.

Заряд комплексного іона дорівнює алгебраїчній сумі зарядів його складових частин – комплексоутворювача і лігандів.

До основних типів комплексних сполук відносяться:

- аміакати — комплекси, в яких лігандами служать молекули аміаку, наприклад:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , якщо його похідні — аміни  $\text{NH}_2$ , то амінати  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ;

- аквакомплекси — в яких лігандами є молекули води:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ ;  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ ;  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ ;

- ацидокомплекси, в яких лігандами є аніони  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ;  $\text{Ku}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ ;

- циклічні або хелатні (квашнеподібні) комплекси:

До групи хелатів відносяться і внутрішньокмплесні сполуки, в яких центральний атом входить до складу циклу, утворюючи ковалентні зв'язки з лігандами різними способами: донорно-акцепторним і за рахунок неспарених атомних електронів.

Представниками внутрішньокомплексних сполук є гемоглобін (комплексоутворювач  $\text{Fe}^{2+}$ ) і хлорофіл (комплексоутворювач  $\text{Mg}^{2+}$ )

Назву комплексного аніона починають з вказівки складу внутрішньої сфери (для аніонних комплексів), в якій перш за все називають аніони. Потім називають комплексоутворювач. Після позначення складу внутрішньої сфери називають зовнішньосферні катіони.

Наприклад:

$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  — калій алюмінійтетрагідроксид;

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  — аргентумдіамін хлорид.

Однакові ліганди симетрично розташовуються в просторі навкруги центрального атома. Частіше зустрічаються парні координаційні числа — 2, 4, 6. Їм відповідають наступні геометричні конфігурації:

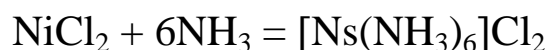
2 — лінійна;

4 — плоска квадратна;

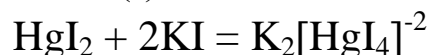
4 — тетраедрична;

6 — октаедрична.

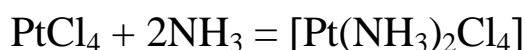
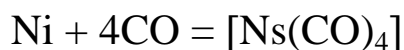
По характеру електричного заряду комплексу розрізняють катіонні, аніонні і нейтральні комплекси. Катіонні комплекси в основному утворюються в результаті координації навкруги (+) іона-комплексоутворювача нейтральних молекул.



Аніонні комплекси утворюються в результаті координації навкруги позитивного іона (-) іонів:



Нейтральні комплекси утворюються в результаті координації навкруги атома комплексоутворювача нейтральних молекул або навкруги (+) іона — комплексоутворювача (-) заряджених іонів і нейтральних молекул.





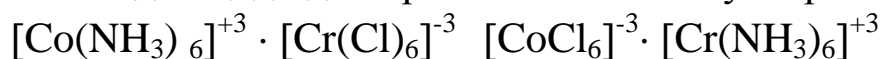
Біля нейтральних комплексів немає зовнішньої координаційної сфери.

Ізомерія — це існування речовин однакового атомного складу, відмінних за будовою і, отже, властивостями.

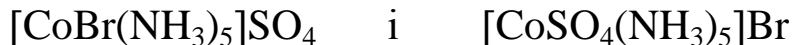
У комплексних сполуках розрізняють геометричну, координаційну, іонізаційну, оптичну, сольову ізомерії.

Геометрична ізомерія має місце для комплексів з різнорідними лігандами. Наприклад  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  — платина (IV)діаминдихлорид існує у вигляді двох сполук (помаранчового і жовтого кольору).

Координаційна ізомерія полягає в різній координації двох однакових лігандів щодо двох різних комплексоутворювачів.



Іонізаційна ізомерія виявляється в з'єднанні складу  $\text{Co}(\text{SO}_4)\text{Br}5\text{NH}_3$  і характеризується неоднаковим розподілом аніонів між внутрішньою і зовнішньою сферами:



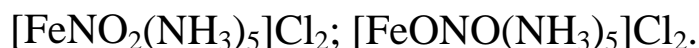
Ізомери по різному взаємодіють з іонами  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{Ag}^+$ .

Оптична ізомерія — це коли сполуки відрізняються одна від одної за оптичною активністю. Оптично активними є сполуки, які обертають площину поляризації світла. Оптичні ізомери можуть обертати площину поляризації вправо або вліво. Оптичний ізомер, який обертає площину вправо, називається D-ізомером (правим), а той, що вліво – L-ізомер (лівий).

Гідратна ізомерія зумовлена різним розподілом молекул води між обома сферами – внутрішньою і зовнішньою:



Сольова ізомерія – вид ізомерії, за якої ліганд здійснює зв'язок з комплексоутворювачем за допомогою кількох атомів, які входять до його складу:

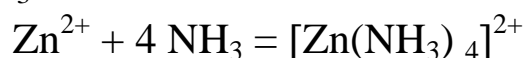


Утворення і властивості комплексних сполук пояснюють теорії: валентних зв'язків, кристалічного поля і молекулярних орбіталей.

### Метод валентних зв'язків

Хімічні зв'язки, що виникають при комплексоутворенні мають донорно-акцепторне походження, тобто утворюються за рахунок неподіленої пари електронів одного з взаємодіючих атомів і вільної орбіталі іншого атома.

Наприклад, утворення аміакатів розглядається як приєднання молекул  $\text{NH}_3$  до іонів металів за рахунок неподіленої пари електронів біля  $\text{NH}_3$ :



Молекула  $\text{NH}_3$  має електронну будову. Три електронні пари утворюють зв'язки N-H четверта пара зовнішніх електронів є неподіленою і належить тільки азоту. Вона і поступає в загальне користування ліганда і центрального іона. В комплексі  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  чотири електронні пари займають  $sp^3$ -гібридні орбіталі.

При утворенні донорно-акцепторних зв'язків в комплексах можуть брати участь не тільки s і p-орбіталі, але і d-орбіталі.

Метод валентних зв'язків пояснює певні значення координаційних чисел і геометричні форми комплексних частинок.

### Теорія кристалічного поля

Вона ґрунтується на чисто електростатичній моделі і враховує зміни в електронних оболонках іона-комплексоутворювача. Згідно цієї теорії, ліганди впливають на d-орбіталі іона-комплексоутворювача.

У атомі або іоні-комплексоутворювачі всі d-електрони мають однакову енергію. Ліганди можуть бути і (-) іонами або полярними молекулами.

Приєднуються ліганди (-) кінцем до (+) зарядженого іона-комплексоутворювача. При цьому, вони впливають на d-електрони, і за рахунок відштовхування збільшується їх енергія. Довколишні ліганди підвищують енергію в більшій мірі, а відокремлені в меншій.

У результаті під дією лігандів відбувається розщеплювання енергетичних рівнів d-орбіталів.

Енергія розщеплювання рівнів d-орбіталів залежить від природи лігандів і конфігурації комплексу.

Якщо величина міжелектронного відштовхування d-орбіталів більше сили, створеної лігандами поля, то електрони центрального іона в комплексі займають ті ж орбіталі, що і у вільному іоні.

Іон-комплексоутворювач знаходиться в змозі з високим спіном і утворюється високоспіновий парамагнітний комплекс. Якщо величина міжелектронного відштовхування d-орбіталів менше сили, створеної лігандами поля, то поле лігандів викликає перехід електронів у вузькі зайняті осередки з більш низькою енергією. В результаті спаровування електронів сумарний спін зменшується, тобто створюється низькоспіновий діамагнітний комплекс.

### **Метод молекулярних орбіталей**

Найбільш строго пояснює природу зв'язку в комплексних сполуках, оскільки центральну частинку не можна повністю розглядати як підлогу.

Для комплексу хвильова функція молекулярної орбіталі є лінійною комбінацією, що складається з хвильових функцій орбіталі центрального атома металу  $f_m$  і груповий орбіталі лігандів  $\Sigma f_l$ :

$$\psi_{MO} = \alpha f_m \pm \beta \Sigma f_l.$$

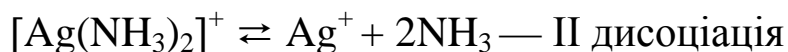
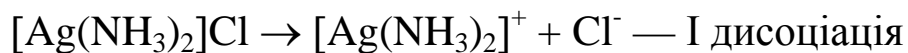
Орбіталі центрального атома — металу і групові орбіталі лігандів можуть перекриватися по  $\sigma$  типу.

Ряд лігандів ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ) мають орбіталі, які перекриваються з d-орбіталями металу по  $\pi$ -типу.

Внутрішня і зовнішня сфера комплексного сполуки сильно розрізняються по стійкості; частинки, що знаходяться в зовнішній сфері, пов'язані з комплексним іоном переважно електростатичними силами і легко розщеплюються у водному розчині. Ця дисоціація називається первинною.

Ліганди, що знаходяться у внутрішній сфері, пов'язані з центральним атомом міцніше і відщеплюються лише в невеликому ступені. Одні з умов, що викликають дисоціацію комплексних

іонів, є розбавлення водного розчину. Оборотний розпад внутрішньої сфери носить назву дисоціації.

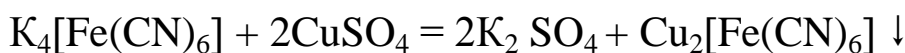


Відношення добутку концентрації частинок, на які дисоціює комплексний іон, до концентрації недисоційованих комплексних іонів є постійною величиною і називається константою нестійкості.

$$K_n = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \quad K_{\text{уст.}} = 1 / K_n$$

Для комплексних сполук характерні реакції обміну, заміщення і ряд інших.

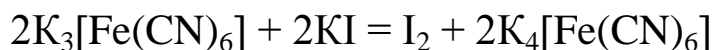
1. Реакції обміну:



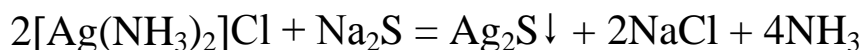
2. Реакції приєднаного заміщення:



3. Окисно-відновні:



4. Реакції розкладу:



## Лабораторна робота 6

### Комплексні сполуки

**Мета роботи:** вивчити утворення, будову та властивості комплексних сполук.

#### Експериментальна частина

Дослід 1. **Утворення речовин з комплексним катіоном.**

Внести в пробірку 5 крапель розчину  $\text{NiSO}_4$  (нікол (II) сульфату) і додати по краплинам 2н розчин  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду) до утворення осаду.

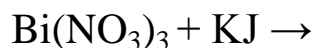


До отриманого осаду додати концентрований  $\text{NH}_4\text{OH}$  (розчин амоніаку) до повного розчинення отриманого осаду. Написати рівняння реакції утворення аміакатного комплексу, враховуючи, що координаційне число  $\text{Ni}^{2+}$  — 6.



### Дослід 2. Утворення речовин з комплексним аніоном

Внести в пробірку 1 краплю  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (Бісмут (III) нітрату) і 2 краплі розчину  $\text{KJ}$  (Калію йодиду) до виділення осаду  $\text{BiJ}_3$  (Бісмут (III) йодиду). Написати рівняння реакції.



В отриманий осад додати розчин  $\text{KJ}$  (калій йодиду) до повного розчинення осаду. Який колір отриманого розчину? Написати рівняння цієї реакції, враховуючи, що координаційне число  $\text{Bi}^{3+}$  дорівнює чотирьом.



### Дослід 3. Вплив концентрації розчину на стійкість комплексних іонів

У пробірку налити 2 краплі розчину  $\text{CoCl}_2$  (кобальт (II) хлориду) і додати 2 краплі концентрованого розчину  $\text{KCNS}$  (калій роданіду) до появи синього кольору. Написати рівняння реакції, враховуючи координаційне число Кобальта  $\text{Co}^{2+}$  — 4.



До отриманого розчину додати води. Як змінюється колір розчину? Чим це пояснюється? Написати вираз для константи нестійкості комплексного іона.

### Дослід 4. Розпад комплексних іонів під дією кислот і лугів.

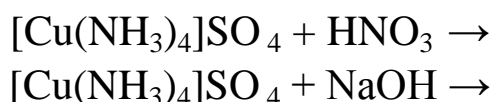
До 3 крапель розчину  $\text{CuSO}_4$  (мідного купоросу) додати надлишок концентрованого розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  (амоніаку розчин) до розчинення осаду, який утворився.



До отриманого розчину додавати по краплям  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (спирту етилового) до виділення темно-синіх кристалів

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ . Потім злити з осаду рідину, розчинити осад невеликою кількістю води.

Розлити розчин у дві пробірки, в одну додати 2н розчин  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти), а в іншу — 2н розчин  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду). Що спостерігається? Чим пояснюються ці явища? Написати рівняння реакцій.



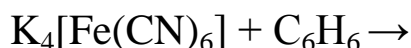
**Дослід 5. Окиснення-відновлення комплексних речовин.**

Відновлення  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  гексациано (III) ферату калію.

До пробірки налити 2 краплі розчину  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  і 2 краплі розчину  $\text{KJ}$  (калій йодиду).



Додати 2 краплі бензену. Перемішати.



Чому після відстоювання бензен виявляється забарвленим? Скласти рівняння реакцій та розставити коефіцієнти.

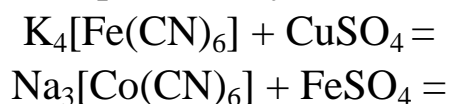
### Контрольні питання і завдання

1. Написати рівняння ступінчастої дисоціації комплексних сполук:  $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{NH}_3$ ,  $\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , взявши комплекси у квадратні дужки, враховуючи координаційне число хрома і кобальта — 6.

2. Встановити величину і знак заряду комплексних іонів:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ . Комплексоутворювачами є іони  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ .

3. Скласти координаційні формули комплексних речовин:  $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{NaNO}_2$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Комплексоутворювачами є іони  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

4. Написати молекулярні та іонні реакції обміну, враховуючи, що комплексні солі нерозчинні у воді:



## Практичне заняття 9

### Хімічна будова і властивості комплексних сполук

1. Визначте, чому дорівнює заряд комплексного іона, ступінь окиснення і координаційне число комплексоутворювача в сполуках  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . Напишіть рівняння дисоціації цих сполук у водних розчинах.

2. Складіть координаційні формули наступних комплексних сполук Платини:  $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . Координаційне число Платини (IV) — шість. Напишіть рівняння дисоціації цих сполук у водних розчинах. Яка зі сполук є комплексним неелектролітом.

3. Складіть координаційні формули наступних комплексних сполук Кобальту:  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . Координаційне число Кобальта (III) — шість. Напишіть рівняння дисоціації цих сполук у водних розчинах.

4. Визначте, чому рівні заряд комплексного іона, ступінь окиснення і координаційне число сурми в сполуках  $\text{Rb}[\text{SbBr}_6]$ ,  $\text{K}[\text{SbCl}_6]$ ,  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]$  Як дисоціюють ці сполуки у водних розчинах.

5. Складіть координаційні формули наступних комплексних сполук Аргентуму:  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$ ,  $\text{AgNO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$ . Координаційне число срібла — два. Напишіть рівняння дисоціації цих сполук у водних розчинах.

6. Визначте, чому рівні заряд комплексного іона, ступінь окиснення і координаційне число комплексоутворювача в сполуках  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ . Як дисоціюють ці сполуки у водних розчинах.

7. З поєднання частинок  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}^{-2}$ ,  $\text{K}^+$  можна скласти сім координаційних формул комплексних сполук Кобальту, одна з яких  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ . Складіть формули інших шести і напишіть рівняння їх дисоціації у водних розчинах.

8. Визначте, чому рівний заряд наступних комплексних іонів:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{HgBr}_4]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , якщо комплексоутворювачами є  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Напишіть формули сполук, що містять ці комплексні іони.

9. Визначте, чому рівний заряд комплексних іонів  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , якщо комплексоутворювачами є  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Напишіть формули комплексних сполук, що містять ці іони.

10. З поєднання частинок  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$  можна скласти сім координаційних формул комплексних сполук хрому, одна з яких  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ . Складіть формули інших шести сполук і напишіть рівняння їх дисоціації у водних розчинах.

11. Складіть координаційні формули наступних комплексних сполук Кобальту:  $3\text{NaNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$ . Координаційне число Кобальту (III) рівно шести. Напишіть рівняння дисоціації цих сполук у водних розчинах.

12. Напишіть вирази для констант нестійкої комплексних іонів  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Чому рівні ступінь окиснення і координаційне число комплексоутворювачів в цих іонах.

13. Константи нестійкої комплексних іонів  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  відповідно рівні  $8 \cdot 10^{-20}$ ,  $4 \cdot 10^{-41}$ ,  $1,4 \cdot 10^{-17}$ . В якому розчині, що містить ці іони, при рівній молярній концентрації іонів  $\text{CN}^-$  більше. Напишіть вирази для констант нестійкої вказаних комплексних іонів.

14. Напишіть вирази для констант нестійкої наступних комплексних іонів:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ . Знаючи, що вони відповідно рівні  $1,0 \cdot 10^{-21}$ ,  $6,8 \cdot 10^{-8}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-11}$ , вкажіть, в якому розчині, що містить ці іони, при рівній молярній концентрації більше іонів  $\text{Ag}^+$ .

15. При додаванні розчину  $\text{KCN}$  к розчину  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  утворюється розчинна комплексна сполука  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ . Напишіть



молекулярне і іонно-молекулярне рівняння реакції. Константа нестійкої якого іона,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  або  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ , більше. Чому?

16. Напишіть рівняння дисоціації солей  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  у водному розчині. До кожної з них підлили розчин луку. В якому випадку випадає осад ферум (III) гідроксиду. Напишіть молекулярне і іонно-молекулярне рівняння реакції. Які комплексні сполуки називаються подвійними солями?

17. Складіть координаційні формули наступних комплексних сполук Платини (II), координаційне число якої рівне чотирьом:  $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Напишіть рівняння дисоціації цих сполук у водних розчинах. Яка із сполук є комплексним неелектролітом?

18. Хлорид срібла розчиняється в розчинах аміаку і тіосульфату натрію. Дайте цьому пояснення і напишіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння відповідних реакцій.

19. Які комплексні сполуки називаються подвійними солями? Напишіть рівняння дисоціації солей  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  у водному розчині. В якому випадку випаде осад гідроксиду заліза (II), якщо до кожної з них підлити розчин луку? Напишіть молекулярне і іонно-молекулярне рівняння реакції.

20. Константи нестійкої комплексних іонів  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  відповідно рівні  $6,2 \cdot 10^{-36}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-37}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-44}$ . Який з цих іонів є більш міцним? Напишіть вирази для констант нестійкої вказаних комплексних іонів і формули сполук, що містять ці іони.

## Тема 12. Головна підгрупа VI групи

*Загальна характеристика. Кисень. (Знаходження в природі. Отримання. Властивості. Застосування). Сульфур (Знаходження в природі. Властивості. Застосування). Сірководень і сульфід. Сульфур (IV) оксид. Сульфитна кислота. Сульфур (VI) оксид. Сульфатна кислота. Тіосульфатна кислота.*

Головну підгрупу шостої групи періодичної системи утворюють Оксиген, Сульфур, Селен, Телур і Полоній (O, S, Se, Te, Po). Полоній радіоактивний елемент.

Будова зовнішнього енергетичного рівня  $ns^2np^4$ . Цим пояснюється схожість їх хімічних властивостей. Атом Оксигену відрізняється від атомів інших елементів підгрупи відсутністю d-підрівня в зовнішньому електронному шарі.

У Сульфурі і елементів підгрупи число неспарених електронів в атомі може бути збільшено шляхом переходу s- і р-електронів на d-підрівень зовнішнього шару. У зв'язку з цим в своїх сполуках вони можуть проявляти ступінь окиснення +6.

Всі елементи даної підгрупи, окрім Po, неметали, хоча і менш активні, ніж галогени (табл. 12.1).

*Таблиця 12.1. Властивості елементів підгрупи оксисену*

Характеристика	O	S	Se	Te	Po
Будова зовнішнього електронного поля	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
Енергія іонізації атома, eV	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43
Радіус атома, нм	0,066	0,104	0,117	0,137	0,164
Ступінь окиснення	-1, -2	-2, +2	-2	-2	-2 +2
Температура плавлення, °C	-218,8	114,3	217	450	-
Температура кипіння, °C	-183	444,6	685	990	-

Сульфур, Селен і Телур утворюють однакові форми сполук з Оксигеном типа  $RO_2$  і  $RO_3$ . Їм відповідають кислоти типа  $H_2RO_3$  і  $H_2RO_4$ . Із зростанням порядкового номера сила кислот знижується. Всі вони проявляють окисні властивості, а кислоти типа  $H_2RO_3$  також і відновні.

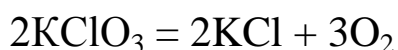
### Кисень

Найпоширеніший на землі елемент. Він складає 47,2 % від маси земної кори. Зміст в повітрі близько 21 % за об'ємом. Природний кисень складається з трьох ізотопів  $^{16}O$  (99,76 %),  $^{17}O$  (0,04 %) і  $^{18}O$  (0,2 %).

Кисень був вперше одержаний в чистому вигляді К.В. Шеєле в 1772 р., а потім в 1774 р. Д. Пристлі (Англія), який виділив його з оксиду ртуті (II).

У даний час в промисловості кисень одержують з рідкого повітря, а також при отриманні водню електролізом води. Кисень бережуть і перевозять в сталевих балонах під тиском до 15 МПа.

Невелику кількість кисню (лабораторні умови) одержують електролізом водного розчину  $NaOH$  (електрод  $Ni$ ), а також розкладанням при нагріванні бертолетової солі (калій хлорат) або калій перманганату.



Кисень — безбарвний газ, без запаху, трохи важче за повітря. Кисень розчиняється у воді в невеликих кількостях. Кисень утворює сполуки зі всіма хімічними елементами, окрім гелію, неону і аргону.

Характерною особливістю багатьох реакцій з'єднання з киснем є виділення теплоти і світла — горіння.

Роль в природі — дихання, тління і гниєння, круговорот речовин в природі.

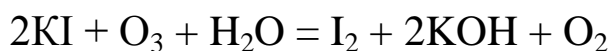
Для завершення зовнішнього електронного рівня атому кисню не вистачає двох електронів, тому характерний ступінь окиснення -2, зі флуором +1( $O_2F_2$ ) та +2( $OF_2$ ).

Молекула кисню складається з двох атомів  $O_2$ .

Хімічний зв'язок в ній — ковалентний неполярний.

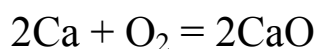
Для кисню при пропусканні електронного розряду характерне утворення озону —  $O_3$ . Озон — аллотропна модифікація елемента кисню. Озон — газ з характерним запахом, більш розчинимо у воді. Руйнує органічні речовини, більш сильний окислювач, ніж кисень. Окисляє золото і платину.

З розчину калій йодиду виділяє йод, в той час, як з киснем ця реакція не протікає:



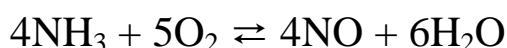
Молекула озону побудована у формі рівнобедреного трикутника з кутом  $116,5^\circ$ , що вказує на те, що центральний атом знаходиться в  $sp^2$ -гібридизації.

Найважливіша хімічна властивість кисню — здатність утворювати оксиди.



Кисень не взаємодіє безпосередньо з галогенами, їх оксиди одержують непрямим шляхом.

Складні речовини за певних умов взаємодіють з киснем.



Застосування кисню вельми багатоманітне. Його застосовують для інтенсифікації хімічних процесів, для отримання високих температур, в медицині.

### Сульфур

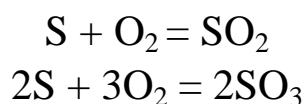
Зустрічається в природі як у вільному стані так і в різних сполуках. Кількість складає 0,05 % маси земної кори. Поширені сполуки сульфуру з різними металами (сульфіди) —  $FeS$  — залізний колчедан або пірит,  $ZnS$  — цинкова обманка,  $PbS$  — свинцевий блиск,  $HgS$  — кіноварь і ін., а також кристалогідрати:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  — гіпс,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  — глауберова сіль,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  — гірка сіль.

Сульфур міститься в організмах тварин і рослин, оскільки входить до складу білкових молекул. Органічні сполуки сульфу-

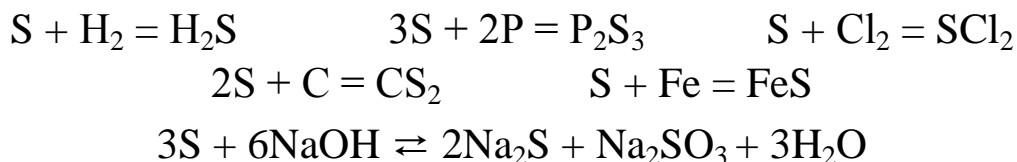
ру містяться в нафті. Деяку кількість Сульфуру (газовий Сульфур) одержують з газів, що утворюються при коксуванні і газифікації вугілля.

Сірка — тверда крихка речовина жовтого кольору. У воді практично нерозчинне, але добре розчиняється в сірковуглеці, аніліні і ін. розчинниках. При звичній температурі для сульфуру характерна ромбічна модифікація, але при повільному охолодженні переходить в моноклінну. Сульфур — типовий неметал.

Сірка легко утворює сполуки з багатьма елементами. При тому, що згоряє на повітрі або в кисні утворюється  $\text{SO}_2$  і часткове  $\text{SO}_3$ :



При нагріванні сірка з'єднується з воднем, галогенами (окрім I), фосфором, а також зі всіма металами, окрім золота, платини і іридію.



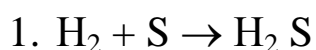
Сірка широко застосовується в промисловості і сільському господарстві.

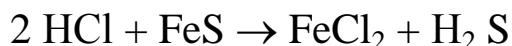
Велика частина витрачається для отримання сульфатної кислоти. В гумовій промисловості для перетворення каучуку в гуму (процес вулканізації). Каучук з дуже великим змістом сульфуру називають ебонітом — хороший електричний ізолятор.

Використовують для знищення шкідників рослин, для приготування сірників, ультрамарину (синя фарба).

**Сірководень**  $\text{H}_2\text{S}$  — безбарвний газ з характерним запахом. Добре розчинимий у воді. Зустрічається у вулканічних газах, у водах деяких мінеральних джерел. Утворюються при цьому сіркомісткі сполуки.

### Отримання



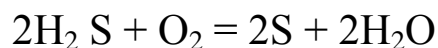
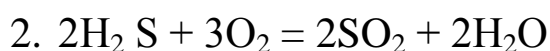
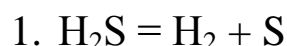


$\text{H}_2\text{S}$  — отруйний газ, уражує нервову систему.

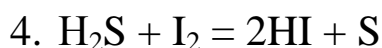
Розчин  $\text{H}_2\text{S}$  у воді називається сірководневою водою або кислотою (слабка).

### Хімічні властивості

$\text{H}_2\text{S}$  — менш міцна сполука, ніж вода, оскільки радіус S більше, ніж O.



3.  $\text{H}_2\text{S}$  — сильний відновник



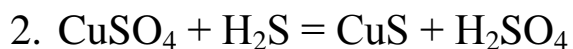
$\text{H}_2\text{S}$  — слабка двоосновна кислота, диссоціює на  $\text{H}^+$  і  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  — міститься в дуже малих кількостях.

Середні солі сірководню називаються сульфідами  $\text{Na}_2\text{S}$ , а кислі гідросульфідами  $\text{NaHS}$

Гідросульфіди — розчинні у воді.

Сульфіди лужних і лужноземельних металів розчиняються у воді.

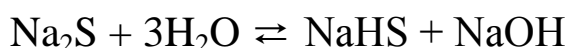
### Отримання



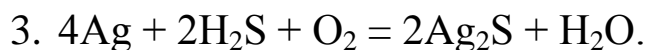
Сульфіди міді не розчиняються ні у воді ні в розбавлених кислотах.

### Властивості

1. Сульфіди, як солі слабкої кислоти піддаються гідролізу.



2. Срібні і мідні предмети чорніють на повітрі і у воді, що містять  $\text{H}_2\text{S}$ :

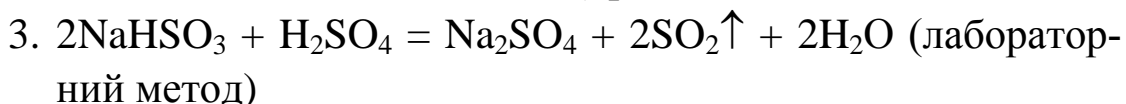
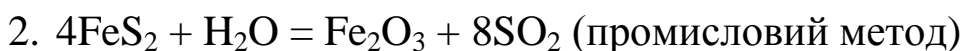


Для сульфідів металів характерні сполуки, що містять велику кількість сульфуру звані полісульфідами, наприклад:  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_5$ .

Сульфіди застосовуються в шкіряному виробництві, сульфіди лужноземельних металів, Zn і Cd є основою люмінофорів. Деякі сульфіди володіють напівпровідниковими властивостями.

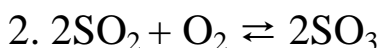
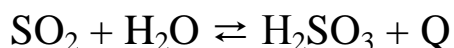
Сульфур (IV) оксид (сірчистий газ) — безбарвний газ з різким, задушливим запахом. При  $-10^\circ\text{C}$  зріджується в безбарвну рідину. Добре розчиняється у воді.

### Отримання



### Властивості

1. Добре розчиняється у воді.



Молекула  $\text{SO}_2$  побудована аналогічно молекулі озону. Ядра атомів рівнобедрений трикутник. Атом Сульфуру знаходиться в стані  $sp^2$ -гібридизація.

В утворенні зв'язки беруть участь 4 електрони сульфуру і по 2 електрони від кожного атома Оксигену.

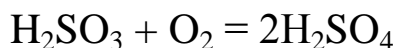
### Застосування

У промисловості для отримання сульфатної кислоти, для білення і як дезинфікуючий засіб, для знищення цвілевих грибків.

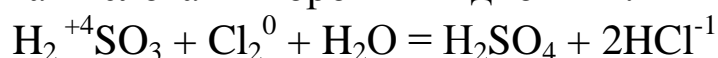
Сульфітна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_3$  — дуже неміцне з'єднання відома тільки у водних розчинах.



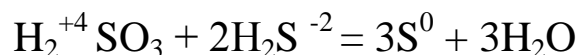
При доступі  $\text{O}_2$  перетворюється в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



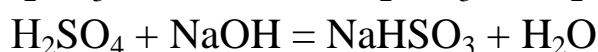
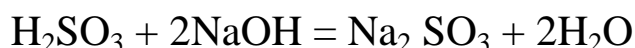
Сульфитна кислота — хороший відновник:



Проте при взаємодії з сильним відновником поводитья як окислювач.



Утворює два ряди солей: середні — сульфідиди і кислі — гідрогенсульфідиди.



Сульфідиди найактивніших металів при прожаренні розкладаються з утворенням сульфідидів і сульфатидів:



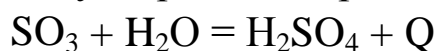
### Застосування

Сульфідиди К і Na — для видбілювання матеріалів і фотографії.

Гідросульфідид Ca (сульфідидний луг) — для переробки деревини в сульфідидну целюлозу, яку потім в папір.

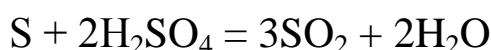
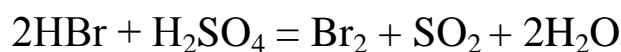
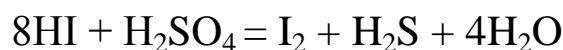
Сульфур (VI) оксид — безбарвна рідина, що твердіє при температурі нижче 17°C. Сильно поглинає вологу вільні молекули  $\text{SO}_3$  побудовані у формі правильного трикутника в центрі з атомом сульфур, який знаходиться в стані  $sp^2$ -гібридизація. Атом сульфур в молекулі зв'язаний атомами кисню трьома  $\sigma$ -зв'язками і одним  $\pi$ -зв'язком.

Сульфатна кислота утворюється при взаємодії  $\text{SO}_3$  з водою:



Безводна кислота — це безбарвна рідина, що кристалізується при 10°C. При розчиненні у воді утворюються гідрати і виділяється велика кількість тепла.

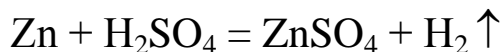
Концентрована  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — сильний окисник:





Взаємодія з металами протікає порізно залежно від її концентрації.

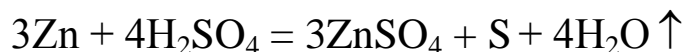
Розбавлена кислота взаємодіє тільки з металами до водню:



Концентрована  $\text{H}_2\text{SO}_4$  взаємодіючи з малоактивними металами відновлюється до  $\text{SO}_2$ :

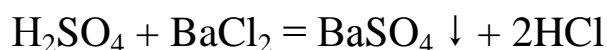


При взаємодії з більш активними металами можуть утворюватися як  $\text{SO}_2$ , S і  $\text{H}_2\text{S}$ .



Соли кислоти — сульфати і кислі — гідрогенсульфати утворюються при недоліку основи. Більшість солей добре розчиняються у воді. Нерозчинні —  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ .

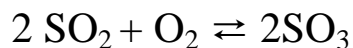
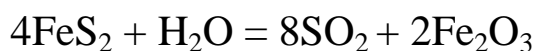
Якісна реакція на сульфат-іон



білий нерозчинний осад

Отримання в промисловості двома методами:

1. Контактний метод: (застосовується порівняно недавно, є основним)



2. Нітрозний метод:



### Застосування

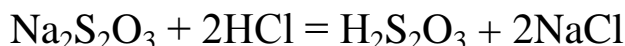
Основний продукт хімічної промисловості. Використовується у виробництві мінеральних добрив, для виробництва кислот, в органічному синтезі, у виробництві вибухових речовин, для очищення гасу, нафтових масел і продуктів коксохімічної

промисловості, для виготовлення фарб, для того, що труїть чорних металів (зняття окалини) і багато що ін.

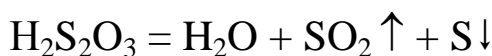
### Тіосульфатна кислота

Це натрієва сіль, структурна формула:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

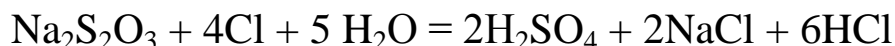
#### Отримання:



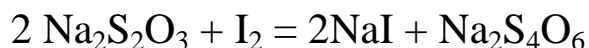
Нестійка, при кімнатній температурі розпадається. Більш стійкі солі — тіосульфати.



Тіосульфат натрію — відновник. З сильним окисником:



З менш сильними:



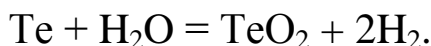
Ця реакція служить основою іодометрії (методу кількісного аналізу) за допомогою якого визначають зміст окисників і відновників.

### Підгрупа селену

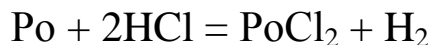
У ряду  $\text{O} \rightarrow \text{Po}$  зменшується окисна здібність. Елементи підгрупи Селену мало поширені в природі.

Se і Te — типові напівпровідники.

Se з водою і розбавленими кислотами реагує, тоді як Te окислюється водою.



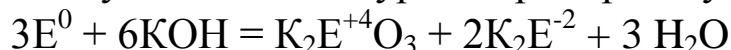
Po реагує з HCl, як типовий метал.



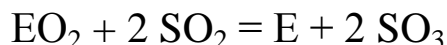
Подібно іншим неметалам Se і Te окиснюється концентрованої  $\text{HNO}_3$ . Полоній же в цих умовах взаємодіє інакше:



У розчинах лугів селен і телур диспропорціонують.



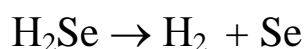
$\text{SeO}_2$  і  $\text{TeO}_2$  взаємодіють з  $\text{SO}_2$  і проявляють переважно окисні властивості.



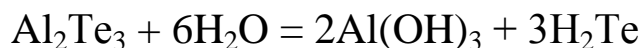
$H_2Se$  і  $H_2Te$  — безбарвні гази з характерним запахом, водні розчини — кислоти, константи дисоціації яких дещо більше, ніж константи дисоціації  $H_2S$ .

Міцність молекул у ряді  $H_2O \rightarrow H_2Te$  зменшується. Властивості схожі з  $H_2S$  і сульфідами.

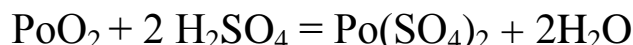
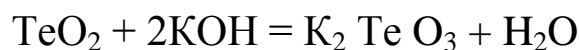
Володіють відновними властивостями. При нагріванні розкладаються.



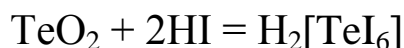
Одержують:



У ряді  $SeO_2 \rightarrow PoO_2$  ослаблення кислотних властивостей.



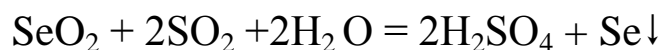
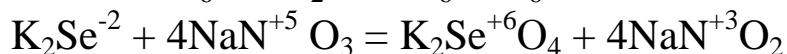
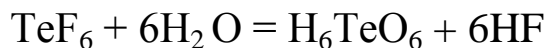
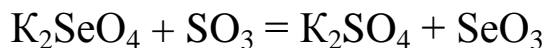
Здатні утворювати комплексні сполуки, наприклад:



Для Селену і Телуру відомі сполуки із ступенем окиснення +6 — це оксиди  $EO_3$ , флуориди  $EF_6$ , а також похідні аніонів  $SeO_4^{-2}$  і  $TeO_6^{-2}$ .

Сполуки  $Po(VI)$  нестійкі.

Наприклад деякі характерні реакції.



Всі сполуки  $Se$  і  $Ti$  — отруйні.

## Лабораторна робота 7

### Сульфур та його сполуки

**Мета роботи** — визначити властивості Сульфуру та його сполук.

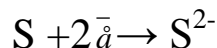
#### Теоретична частина

Сульфур — типовий неметалічний елемент.

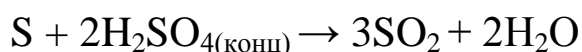
По електронегативності цей елемент поступається тільки галогенам, Оксигену і Нітрогену, в сполуках проявляє ступінь окиснення  $-2, +2, +4, +6$ . Найбільш характерні низька й вища ступінь окиснення.

Сульфур хімічно дуже активний. Нейтральні атоми її володіють як окисними, так і відновними властивостями.

При взаємодії з воднем і металами атом Сульфуру приймає 2 електрони і добуває свій вищий рівень до стійкого електронного октету, проявляючи окисні властивості:



При взаємодії з киснем атом Сульфуру проявляє відновні властивості, утворюючи ковалентні сполуки  $SO_2$ ,  $SO_3$ , в яких електронні пари зміщені до Оксигену. Окиснюється Сульфур нітратною, сульфатною кислотами:

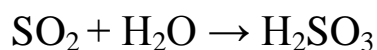


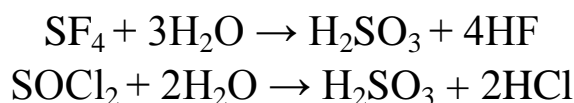
При нагріванні в киплячих розчинах лугів середовище диспропорціонує:



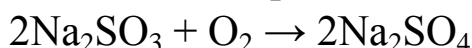
До сполук із ступенем Сульфуру  $(-2)$  відносяться сульфіді, гідрогенсульфіді, сульфідокислоти — тіокислоти.

Сполуки сульфуру (IV) володіють кислотними властивостями про що, зокрема, свідчить їх взаємодія з водою:

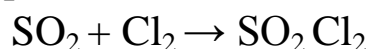




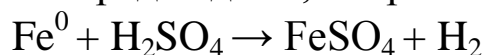
Сульфіти володіють досить сильними відновними властивостями. Тому наприклад, в розчинах вони постійно окислюються навіть молекулярним киснем повітря:



Відновні властивості проявляє і  $\text{SO}_2$ , який, наприклад, при світлі окислюється хлором:



Сульфатна кислота — окисник. Окисні властивості її виявляються залежно від концентрації кислоти і характеру відновника. Розбавлена сульфатна кислота окиснює тільки метали, що стоять у ряду напруги перед воднем, наприклад:



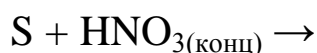
У концентрованій сульфатній кислоті окисником є не іон  $\text{H}^+$ , як у випадку розбавленої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а іон  $\text{S}^{+6}$ . Залежно від активності металу,  $\text{SO}_4^{2-}$  може відновитися до  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}$  і  $\text{H}_2\text{S}$ . Чим вища активність металу, тим більш глибоко відновлюється Сульфур. Концентрована сульфатна кислота окиснює і неметали, наприклад:



### Експериментальна частина

#### Дослід 1. *Взаємодія сірки і нітратної кислоти*

Невеликий шматочок сірки внести в пробірку з 5-6 краплями 4н розчин  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти). Пробірку закріпити в штативі під кутом і нагрівати полум'ям спиртівки. Виділення якого газу спостерігається? Написати рівняння реакції взаємодії сірки з  $\text{HNO}_3$  (нітратною кислотою).

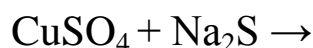
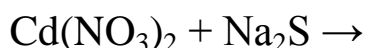
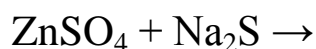
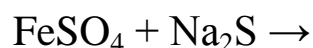
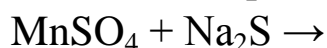


Після охолодження розчину декілька його крапель перенести в іншу пробірку, куди додати 3-5 крапель дистильованої води і стільки ж  $\text{BaCl}_2$  (барій хлориду). Що спостерігаємо? Написати рі-

вняння реакції. Які властивості проявляє сірка в окислювально-відновній реакції?

### Дослід 2. Осадження сульфідів

Внести в пробірку по 3 краплі розчину солей  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Додати до кожного по 1 краплі  $Na_2S$  (натрій сульфід). Що спостерігаємо? Написати рівняння реакцій.

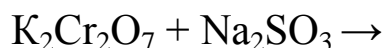


До одержаних осадів сульфідів долити 2-3 краплі 2н розчину  $HNO_3$  (нітратної кислоти).

### Дослід 3. Окисні і відновні властивості сульфуру (IV).

Взаємодія  $Na_2SO_3$  (натрій сульфіту) з  $K_2Cr_2O_7$  (калій біхроматом).

Внести в пробірку 2-3 краплі розчину  $K_2Cr_2O_7$  (калій біхромату) і декілька кристалів  $Na_2SO_3$  (натрій сульфіту), перемішати. Відмітити колір розчину. Написати рівняння реакції.



До розчину додати 2-3 краплі 2н розчину  $HNO_3$  (нітратної кислоти). Відмітити зміну кольору розчину.

Дослід 4 **Теоретично!** Взаємодія розбавленої і концентрованої сульфатної кислоти з металами.

А) Дія розбавленої сульфатної кислоти на Мідь, Ферум і Магній.

Б) Як можна пояснити відмінність у взаємодії узятих металів з розбавленою сульфатною кислотою? Написати рівняння відповідних реакцій і вказати, який іон в цих реакціях є окисником.

В) Взаємодія концентрованої сульфатної кислоти з міддю.

Написати рівняння реакції. Яке забарвлення отримав розчин. Для якого іона характерне це забарвлення?

Г) Взаємодія концентрованої сульфатної кислоти з Цинком.

Написати рівняння всіх можливих реакцій між Цинком і концентрованою сульфатною кислотою, показати схему переходу електронів. В чому принципова відмінність цих реакцій від взаємодії цинку з розбавленою  $H_2SO_4$ ?

### Контрольні питання і завдання

1. При якому окислювальному числі Сульфур може бути
  - а) тільки окисником;
  - б) тільки відновником;
  - в) як окисником, так і відновником?
2. Чим відрізняється дія концентрованої сульфатної кислоти на метали від дії розбавленої кислоти?
3. Який хімічний характер зв'язку Сульфуру з Оксигеном, Гідрогеном, Карбоном і металами в сполуках  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $K_2S$ ,  $S_2$ ,  $CoS$  і чим це обумовлюється?
4. Який з гідридів: сірководень, селеноводень або телуководень:
  - а) більш стійкий термічно;
  - б) більш сильний відновник;
  - в) при розчині у воді утворює більш сильну кислоту?Відповідь обґрунтуйте.
5. Яка різниця між обезбарвленим хлором і сірчистим газом?
6. Сульфатну кислоту масою 2,4 г розбавили 90 мл води і обложили барій хлоридом; при цьому одержали 5,04 г сухого осаду. Яка була початкова масова частка сульфатної кислоти в розчині?

## Тема 13. Водень

*Характеристика. Отримання. Властивості. Пероксид Гідрогену.*

Водень був відкритий в XVI столітті німецьким лікарем Парацельсом. В 1776р. Г. Кавендіш (Англія) встановив його властивості і відмінності від інших газів. Лавуазьє першим одержав його з води (1783р.). Основна особливість водню полягає в тому, що

на відміну від інших елементів його валентний електрон безпосередньо знаходиться у сфері дії атомного ядра і позитивний іон  $H^+$  є елементарною частинкою — протон, який не може існувати у вільному поляганні в звичних умовах. Специфіка будови атома водню обумовлює особливий вид хімічного зв'язку — водневий.

У одних умовах водень проявляє відновні властивості, в інших — окисні. По властивостях він більш схожий з галогенами, тому його поміщають в VII групу періодичної системи, а в I групі символ водню полягає в дужки.

Для нього, як для галогенів при (-) ступіні окиснення характерні сполуки з іонним типом зв'язку. При (+) ступені окиснення водень утворює тільки ковалентний зв'язок і може грати роль комплексоутворювача в аніонних комплексах.

Водень широко поширений в природі, проте у вільному стані зустрічається рідко (вулканічні і ін. природні газі). Вміст в земній корі досягає 0,15 % (з урахуванням гідросфери — 1 %). Водень складає половину маси сонця і більшості зірок. Він присутній в атмосфері ряду планет, газових туманностях і міжзоряному газі.

Водень має три ізотопи: протій  $^1H$ , дейтерій  $^2H$  (Д) і тритій  $^3H$  (Т). Останній дуже нестійкий.

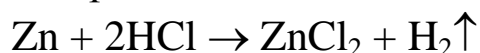
Водень — безбарвний газ, без запаху.

Молекули водню відрізняються великою міцністю, малої поляризуємостю і великою рухливістю. Тому у водню низькі температури плавлення ( $-259\text{ }^\circ\text{C}$ ) і кипіння ( $-252,6\text{ }^\circ\text{C}$ ), він поступається в цьому відношенні лише гелію.

У воді мало розчинений, володіє підвищеною здібністю до дифузії.

У лабораторних умовах водень одержують:

1. Взаємодією Zn з розчинами кислот:



2. Електролізом води. Для збільшення електропровідності води до неї додають електроліт ( $NaOH$ ,  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ).

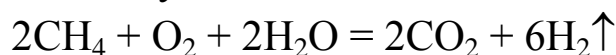


На катоді — 2 об'єми водню.

На аноді — 1 об'єм кисню.

У промисловості:

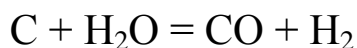
1. З природного газу:



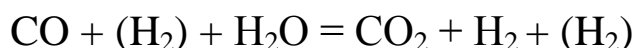
2. Виділенням з коксового газу або суміші газів переробки нафти.

3. Електролізом водних розчинів NaCl або KCl

4. Конверсійним способом:



Потім CO окисляють в  $\text{CO}_2$  у присутності каталізатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



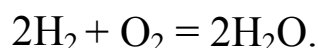
$\text{CO}_2$  поглинається водою.

Даним способом одержують близько 50 % промислового водню.

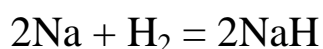
5. Нагріванням метану до  $350\text{ }^\circ\text{C}$  у присутності залізного або нікелевого каталізатора:  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$

### **Хімічні властивості**

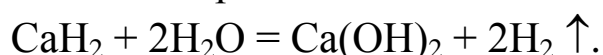
1. Водень горить в кисні з виділенням великої кількості теплоти. Температура воднево-кисневого полум'я досягає  $3000\text{ }^\circ\text{C}$ . Суміш двох об'ємів водню і одного об'єму кисню називається гримучим газом. При підпалі вона дає сильний вибух:



2. При високій температурі водень з'єднується з лужними і лужно-земельними металами з утворенням гідридів. Гідриди даних металів є солями, тобто зв'язок між металом і воднем в них іонний. Це кристали білого кольору. Всі вони нестійкі і при нагріванні розкладаються.



Гідриди металів легко розкладаються водою:

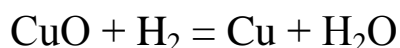


Ця реакція використовується для визначення слідів вологи.

Окрім солеподібних, відомі металоподібні і полімерні гідриди. Вони володіють електропровідністю і металевим блиском, але дуже крихкі. До них відносяться гідриди титану, ванадію, хрому. В полімерних гідридах (Zn, Al) атоми металу зв'язані один з одним водневими містками.

Підвищеною реакційною здатністю володіє атомарний водень. При кімнатній температурі він відновлює оксиди металів, взаємодіє з O<sub>2</sub>, S і P.

При нагріванні водень відновлює багато металів з їх оксидів:



Тому водень застосовують в металургії для відновлення деяких кольорових металів з їх оксидів.

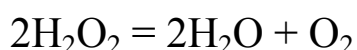
Головне вживання водень знаходить в хімічній промисловості для синтезу HCl, NH<sub>3</sub>, для отримання метилового спирту і ін. органічних сполук. Він використовується для гідрогенізації жирів, вугілля, нафти. При гідрогенізації вугілля і нафти бідні воднем низькосортні палива перетворюються у високоякісні.

Водень використовують для охолодження могутніх генераторів електричного струму, а також його ізотопи використовуються в атомній енергетиці.

Застосовують також водень для отримання високих температур:

Із з'єднань водню розглянемо пероксид водню.

Пероксид (перекис) водню є безбарвною сиропоподібною рідиною густиною 1,45 г/см<sup>3</sup>, що затверджується при -0,48 °С. Це дуже інертне з'єднання, здатне розкладатися з вибухом на воду і кисень з виділенням великої кількості тепла:

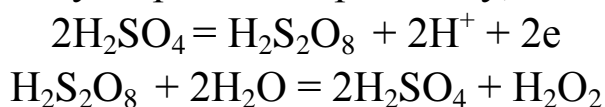


Водні розчини H<sub>2</sub>O більш стійкі.

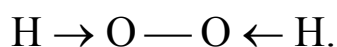
Розкладання H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> швидшає каталізаторами, наприклад MnO<sub>2</sub>, Cu, Fe і ін.

Перекис водню одержують дією атомарного водню на кисень.

У промисловості  $\text{H}_2\text{O}_2$  одержують в основному електрохімічними методами. (анодне окиснення розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  або гідросульфата  $\text{NH}_4^+$  з подальшим гідролізом пероксодвусульфатної кислоти  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , що утворюється при цьому, по схемі:



У пероксиді  $\text{H}_2\text{O}_2$  атоми Гідрогену ковалентно зв'язані з атомами Оксигену, метод яким здійснюється простий зв'язок.

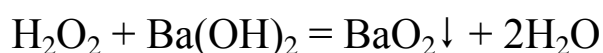


У молекулі зв'язок між атомами Гідрогену і Оксигену полярний, тому у водному розчині під впливом полярних молекул води пероксид водню може відщеплювати іони водню, тобто володіє кислотними властивостями. Пероксид — слабка двоосновна кислота.



$\text{HO}_2^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^{-2}$  — практично не протікає (у присутності лугу)

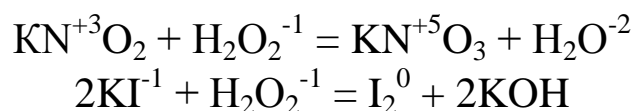
Перекис взаємодіє з основами:



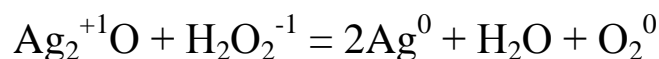
Солі пероксиду називаються пероксидами.

Ступінь окиснення Оксигену в гідроген пероксиді (-1). Тому він володіє властивостями як окисника, так і відновника, але більш характерні окисні властивості.

Окисні властивості:



Відновні властивості:



Гідроген пероксид може окислювати речовини стандартний електродний потенціал, яких не перевищує 1,776 В, а відновлювати тільки ті, у яких  $E^0$  більше 0,682 В.

## Тема 14. Головна підгрупа VII групи

У підгрупу галогенів входять Флуор (F), Хлор (Cl), Бром (Br), Йод (I) і Астат (At) (табл. 14.1). На зовнішньому енергетичному рівні їх атоми мають по 7 електронів:  $ns^2 np^5$ .

Таблиця 14.1. Основні фізичні властивості галогенів

Характеристика	F	Cl	Br	I	At
Енергія іонізації атома, eV	17,42	12,97	11,84	10,45	9,2
Радіус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	—
Ступінь окиснення	-1	-1; +1; +3; +5; +7	-1; +1; +3; +5; +7	-1; +1; +3; +5; +7	-1; +1; +3; +5; +7
Температура плавлення, °C	-219,6	-101	-7,3	113,6	227
Температура кипіння, °C	-188,1	-34,1	59,2	185,5	317

У Флуору немає вільних орбіталей, а значить при хімічних реакціях не відбувається роз'єднання спарених електронів в атомі, тому ступінь окиснення Флуору -1. Для інших елементів характерно, те, що у збудженому стані електрони переходять з s- і p-підрівнів на d-підрівень.

Галогени, унаслідок їх великої хімічної активності, знаходяться в природі виключно в зв'язаному стані — головним чином у вигляді солей галогеноводневих кислот.

Флуор зустрічається в природі частіше за все у вигляді мінералу плавикового шпату  $\text{CaF}_2$ , кріоліту  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  і флуорапатіту  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ .

Найважливішими природними сполуками Хлору є  $\text{NaCl}$ , а також карналіт  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і сільвін  $\text{KCl}$ .

Подібно Хлору Бром знаходиться в природі у вигляді солей Калію, Натрію і Магнію.

Значні кількості йоду міститься в підземних бурових водах. Йод зустрічається також у вигляді солей калію — йодата  $KIO_3$  і періодата  $KIO_4$ .

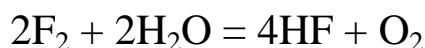
At — радіоактивний елемент.

Молекули простих речовин, утворюваних атомами галогенів, двуатомні. У ряді  $Cl_2$  —  $Br_2$  —  $I_2$  міцність зв'язку між атомами в молекулі зменшується через збільшення атомів і зменшення ступеня перекриття електронних хмар.

Проте, Флуор випадає із загальної закономірності: міцність зв'язку між атомами в його молекулі менше ніж у Хлору. Це пояснюється відсутністю d-підрівня в зовнішньому електронному атомі.

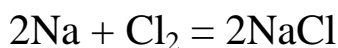
Галогени малорозчинені у воді.

Флуор не може бути розчинений у воді, оскільки розкладає її

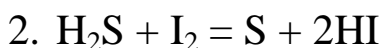
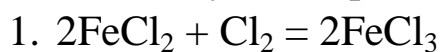


Бром і Йод розчиняються в органічних речовинах краще, ніж у воді: сірковуглеці, етиловому спирті, диетіловому ефірі, бензені і т.п.

Галогени — високоактивні речовини. Вони взаємодіють майже зі всіма простими речовинами, особливо з металами.



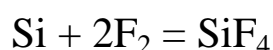
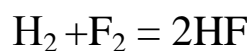
Галогени дуже енергійні окисники. Це виявляється:



Хімічна активність Флуора виключно висока.

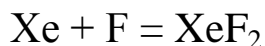
Флуор реагує зі всіма металами, у тому числі із золотом і платиною.

З багатьма неметалами ( $H_2$ , I, Br, S, P, As, Sb, C, Si, B) Флуор взаємодіє на холоді; реакції протікають з вибухом або з утворенням полум'я:





При нагріванні з Флуором реагують Криптон і Ксенон:



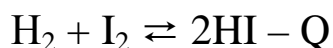
Енергійно Флуор взаємодіє і з складними речовинами в його атмосфері горять такі стійкі речовини як наприклад скло (у вигляді вати):  $\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + \text{O}_2$ .

Хлор також високо активний. Він безпосередньо взаємодіє зі всіма простими речовинами, за винятком Оксигену, Нітрогену і благородних газів.

Хімічна активність Броду і Йоду менше ніж у Хлору, але все таки велика. З багатьма металами і неметалами вони реагують в звичних умовах.

Бром з воднем реагує лише при нагріванні.

Йод же тільки при високій температурі і то не повністю:



Одержують галогени за допомогою сильних окисників або дією електричного струму.

Флуор одержують тільки шляхом електролізу. Вперше він був одержаний в 1886 р. шляхом розкладання електричним струмом суміші безводного рідкого KF.

Промисловий спосіб — електроліз розплаву  $\text{KF} + 2\text{HF}$  (температура плавлення  $70^\circ\text{C}$ ). Електроліз ведуть в нікелевій судині, яка є катодом, а анодом служить вугілля. Простір розділено діафрагмою для запобігання вибуху.

Хлор одержують шляхом електролізу водних розчинів NaCl і KCl. В лабораторних умовах хлор одержують дією окисників на HCl.



За допомогою цієї реакції Хлор був вперше одержаний К.В. Шееле (Швеція) в 1774 р.

Бром і Йод можуть бути одержані аналогічно Хлору окисненням HBr і HI різними окисниками.

Флуор використовують для отримання речовин, що витримують високу температуру, пластичних мас стійких до хімічних реагентів (тефлон), рідин для холодильних машин (фреон).

Хлор — для приготування численних неорганічних і органічних сполук —  $\text{HCl}$ , хлорного вапна, гіпохлоритів, хлоратів і ін., для відбілювання тканин, целюлози, для стерилізації води.

У кольоровій металургії — для хлорування руд, отримання хлорвміщуючих органічних речовин — дихлоретан,  $\text{CCl}_4$  — для екстракції жирів і знежирення металів. Використовують також для боротьби з шкідниками в сільському господарстві.

Хлор, разом з  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$  і содою відноситься до числа найважливіших продуктів, що випускаються хімічною промисловістю.

Бром — для лікарських речовин, деяких фарбників, для отримання  $\text{AgBr}$  (фотоматеріали).

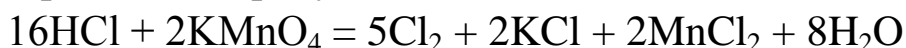
Йод — медицині, для приготування фармацевтичних препаратів.

### Сполуки галогенів з Гідрогеном

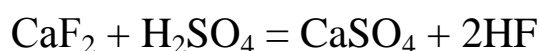
Хімічний зв'язок в молекулах галогеноводнів — полярний ковалентний. Міцність хімічного зв'язку в молекулах галогеноводнів падає від  $\text{HF}$  до  $\text{HI}$ . Із зменшенням міцності зв'язку в молекулах галогеноводнів падає і їх стійкість до нагрівання.

Все галогеноводні — безбарвні гази з різким запахом. Галогеноводні дуже добре розчинені у воді. На повітрі концентровані розчини галогеноводнів димлять унаслідок виділення галогеноводнів, створюючих з водяними парами повітря туман.

Негативні іони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  володіють відновними властивостями, що зростають в ряду.

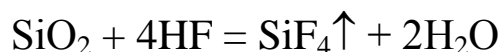


Розчин  $\text{HF}$  у воді називається плавиковою кислотою.

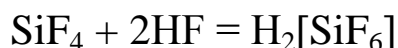


Всі солі плавикової кислоти отруйні. Розчинені лише флуориди  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$  і  $\text{Ag}$ .

На взаємодії HF з SiO<sub>2</sub> засновано вживання плавикової кислоти для витравлення на склі різних написів і малюнків.



У розчині плавикової кислоти виділення SiF<sub>4</sub> не відбувається, оскільки він взаємодіє з молекулами HF з утворенням комплексної кислоти:



Соляна кислота — одна з найважливіших кислот. Широке вживання знаходять її солі.

NaCl — для отримання хлору, HCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в миловарінні.

KCl — як добриво.

CaCl · 6H<sub>2</sub>O — для приготування охолоджувачих сумішей.

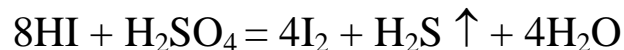
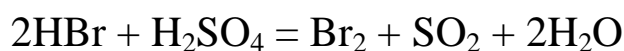
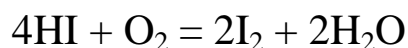
Безводний CaCl<sub>2</sub> — для осушення газів.

HgCl<sub>2</sub> або сулема — сильна отрута. Розбавлені розчини використовують як дезинфікуючий засіб.

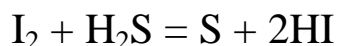
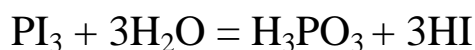
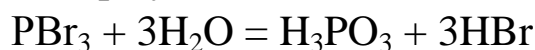
AgCl — якнайменше розчинна сіль HCl.

AgNO<sub>3</sub> + HCl = AgCl↓ + HNO<sub>3</sub> — характерна реакція на Cl<sup>-</sup>

HBr і HI — володіють сильними відновними властивостями.



Тому HBr і HI важко одержати дією H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на бромиди або йодиди. Звичайно їх одержують:



З оксигеновмісних сполук галогенів найбільш стійкі солі оксигеновмісних кислот, якнайменше — оксиди і кислоти. У всіх оксигеновмісних сполуках галогенів, окрім F, проявляють (+) ступінь окиснення.





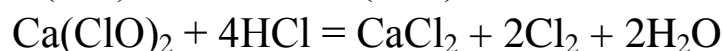
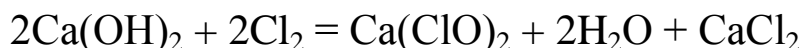
$OF_2$  — дуже отруйний, безбарвний газ, служить окисником ракетних палив.

$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$  — хлорноватиста. Солі називаються гіпохлоритами.

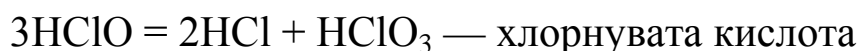
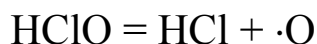
$HClO$  — сильний окисник.



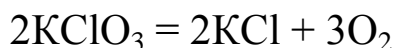
При дії хлора на гашене вапно виходить хлорне вапно.



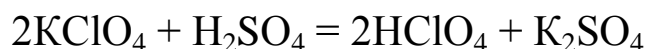
У розчині хлорноватиста кислота випробовує три типи перетворень:



Хлорати на відміну від  $HClO_3$  володіють слабкими окисними властивостями, в присутності  $MnO_2$  відбувається розкладання при нагріванні:



Хлорат калію використовують в піротехніці.



Хлорна кислота — найсильніша зі всіх відомих кислот. Окисні властивості виражені слабо.

Із збільшенням ступеня окиснення елемента посилюються кислотні властивості і слабшають основні.

Із зростанням радіусу іона елемента (при незмінному заряді) посилюються основні властивості і ослабляються кислотні.

## Лабораторна робота 8

### Галогени

**Мета роботи** — вивчення властивостей галогенів.

#### Експериментальна частина

**Дослід 1. Дія хлорної води на розчин лакмусу (теоретично)**

У пробірку внести 4-5 краплі розчину синього лакмусу і стільки ж хлорної води. Що спостерігається? Пояснити причину зміни кольору лакмусу з синього на червоний.

**Дослід 2. Дія йоду на крохмаль**

У пробірку внести 5-6 крапель розчину крохмалю і додати 1-2 краплі йодної води. Що спостерігається?

**Дослід 3. Розчинність йоду в органічному розчиннику**

У пробірку внести 5 крапель йодної води. У кожну пробірку додати по 2-3 краплі бензену. Розчин перемішати скляною паличкою. Що спостерігається в пробірці через кілька хвилин?

**Дослід 4. Окиснення сірководню**

У дві пробірки внести по 3-5 крапель  $\text{Na}_2\text{S}$  (натрій сульфід) й додати по краплях до появи каламуті (вільної сірки) у першу — бромну воду, у другу — йодну воду. Написати рівняння реакцій.

**Дослід 5. Порівняльна характеристика окисних властивостей вільних галогенів**

В одну пробірку внести 3-5 краплі розчину  $\text{NaBr}$  або  $\text{KBr}$ , в іншу — стільки ж розчину  $\text{KI}$ . У кожну пробірку додати по 2-3 краплі бензену й 3-4 краплі хлорної води. Вміст пробірок перемішати. Написати рівняння реакцій. Розташувати галогени в ряд у напрямку зменшення окисної активності.

**Дослід 6. Якісні реакції на іони галогенів**

Внести в три пробірки по 3-4 краплі розчинів солей: у першу —  $\text{NaCl}$ , у другу —  $\text{NaBr}$ , у третю —  $\text{KI}$ . У кожну пробірку додати по 1-2 краплі розчину  $\text{AgNO}_3$ . Відзначити кольори отриманих осадів. Написати молекулярні й іонні рівняння реакцій.

### Контрольні питання і завдання

1. Привести електронну структуру іона Йоду, що проявляє тільки відновні властивості. Написати формулу сполуки, яка містить цей іон.
2. Який з негативних іонів галогенів є найбільш сильним відновником?
3. Навести приклад сполуки, у якій Хлор може бути тільки окисником. Написати графічну формулу цієї сполуки.

### Тема 15. Головна підгрупа V групи

*Загальна характеристика. Нітроген (Знаходження в природі. Отримання. Властивості). Аміак. Солі амонію. Оксиди нітрогену. Нітратна і нітритна кислоти. Фосфор (Знаходження в природі. Отримання. Властивості. Застосування). Сполуки Фосфору з Гідрогеном і галогенами. Оксиди фосфору і кислоти. Мінеральні добрива.*

Головну підгрупу п'ятої групи періодичної системи утворюють Нітроген, Фосфор, Арсен, Сурма і Бісмут (N, P, As, Sb, Bi).

Будова зовнішнього енергетичного рівня:  $ns^2np^3$ .

Ці елементи, маючи п'ять електронів в зовнішньому шарі атома, характеризуються в цілому як неметали, окрім Бісмуту. Вищий ступінь окиснення цих елементів рівний +5, нижчий -3, характерна і +3.

Сполуки з Гідрогеном не володіють кислотними властивостями, оскільки хімічний зв'язок даних елементів з ним менш полярний, ніж елементів V і VI груп, унаслідок малої електронегативності даних атомів.

Атом Нітрогену відрізняється від атомів інших елементів підгрупи відсутністю d-підрівня в зовнішньому шарі, тому його електрони відокремлюватися не можуть. Проте атом Нітрогену може віддавати з 2s-підрівня один електрон іншому атому більш

електронегативному. Тоді його валентність стане рівною чотирьом. П'ятивалентним нітроген бути не може.

Біля атомів Фосфору і подальших елементів підгрупи є вільні орбіталі на 3d-підрівні, тому у збудженому стані можливий перехід електрона з 3s-підрівня на 3d. Таким чином, в незбудженому стані у всіх елементів підгрупи Нітрогену валентність рівна 3, у збудженому стані у всіх, окрім Нітрогену, рівна 5.

З Оксигеном елементи підгрупи Нітрогену утворюють оксиди загальної формули  $R_2O_3$  і  $R_2O_5$ . Оксидам відповідають кислоти  $HRO_2$  і  $HRO_3$  (і ортокислоти  $H_3RO_4$ , окрім Нітрогену). Міцність водневих сполук із збільшенням порядкового номера даних елементів зменшується, а кисневих збільшується (табл. 15.1).

**Таблиця 15.1. Основні фізичні властивості елементів підгрупи нітрогену**

Характеристики	N	P	As	Sb	Bi
Енергія іонізації атома, eВ	14,5	10,5	9,8	8,6	7,3
Радіус атома, нм	0,071	0,13	0,15	0,16	0,18
Ступінь окиснення	+5 +4 +3 +2 +1, -3, -2, -1	+5 +4 +3 +2 +1, -3, -2	+5 +3, -3	+5 +3, -3	+5 +3, -3
Температура плавлення, °С	-210	44,1	-	630,5	271,3
Температура кипіння, °С	-195,8	257	-	1634	1550

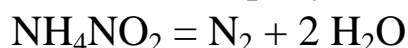
### **Нітроген**

У природі зустрічається головним чином у вільному стані. В повітрі об'ємна частка складає близько 78,2 %. Сполуки Нітрогену в невеликих кількостях містяться в ґрунтах. Нітроген входить

до складу білкових речовин і багатьох органічних сполук. Загальний вміст його в земній корі складає близько 0,04 %(мас.).

Отримання Нітрогену з повітря зводиться в основному до відділення його від Оксигену. В промисловості це здійснюється шляхом випаровування рідкого повітря в спеціальних установках.

У лабораторних умовах одержують Нітроген розкладанням його сполук, наприклад, амоній нітриту  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ :

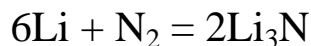


У молекулі Нітрогену атоми зв'язані потрійним зв'язком.

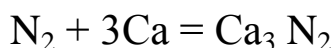
Нітроген — безбарвний газ, без запаху, малорозчинений у воді. Молекулярний Нітроген — малоактивна речовина, що пояснюється великою міцністю його молекул.

Основне вживання — для синтезу аміаку, крім того для заповнення ел.ламп, для створення інертного середовища при хімічних процесах.

При кімнатній температурі Нітроген взаємодіє тільки з Літієм.



При нагріванні з іншими металами:



З Гідрогеном у присутності каталізатора при високому тиску і температурі:  $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

При температурі електричної дуги (3000 °C-4000 °C) Нітроген взаємодіє з  $\text{O}_2$ :  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ .

### **Аміак**

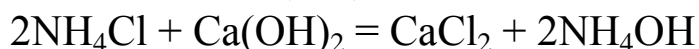
Нітроген утворює з Гідрогеном декілька сполук, з яких найважливішим є аміак  $\text{NH}_3$ .

З чотирьох електронних пар у Нітрогену три загальні і одна неподілена.

Хімічний зв'язок N — H полярний. Внаслідок цього між молекулами  $\text{NH}_3$  утворюється водневий зв'язок, завдяки чому  $\text{NH}_3$  має високі температури плавлення і кипіння.

Це безбарвний газ з характерним запахом. Легко стискається, добре розчиняється у воді (1:700).

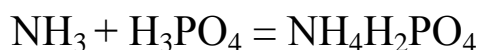
У лабораторних умовах  $\text{NH}_3$  одержують нагріваючи  $\text{NH}_4\text{Cl}$  з гашеним вапном  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



### Хімічні властивості

1. Велика розчинність у воді обумовлена утворенням водневих зв'язків між їх молекулами, що обумовлює слаболужне середовище.

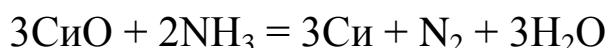
2. З кислотами:  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$



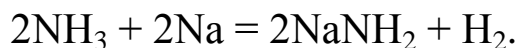
3. З киснем:  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  при нагріванні:



4. Сильний відновник:



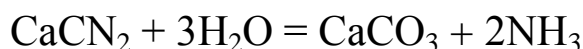
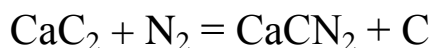
5. З металами:



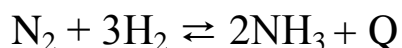
### Промислові способи отримання $\text{NH}_3$

1. Цианамідний спосіб (1904 р.)

Заснований на здатності нітрогену при високій температурі взаємодіяти з карбідом кальцію  $\text{CaC}_2$ :



2. Прямий синтез.

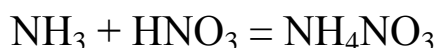


Температура 500-550 °С, каталізатор пористе залізо, невелика кількість оксидів Al, K, Ca і Si.

Реакцію ведуть при підвищеному тиску, компенсуючи зсув рівноваги, викликаний підвищеною температурою. Синтез ведуть при різному тиску від 15 до 100 МПа.

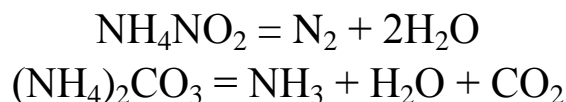
### Соли амонію

1. Одержують дією  $\text{NH}_3$  на кислоти.



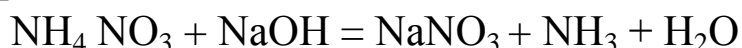
2. Проявляють загальні властивості солей: взаємодіють з лугами, кислотами і солями.

3. При нагріванні розкладаються:



4. Добре розчиняються у воді.

Якісна реакція на іон амонія.



Забарвляє синім кольором червоний лакмусовий папір.

### Оксиди нітрогену

1. Нітроген (I) оксид ( $\text{N}_2\text{O}$ ) «Звеселяючий газ»



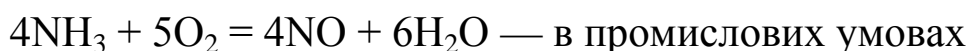
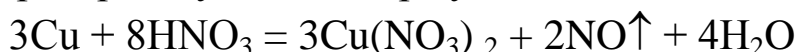
Безбарвний газ, з солодкуватим смаком. Малорозчинний у воді. Нестійка сполука, при підвищенні температури розкладається.

Малоактивний. В суміші з киснем використовується для наркозу.

2. Нітроген (II) оксид ( $\text{NO}$ ) — безбарвний газ, погано розчиняється у воді.



У лабораторних умовах одержують:

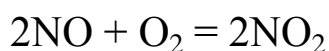


3. Нітроген (IV) оксид ( $\text{NO}_2$ ) — газ бурого кольору із специальним запахом, отруйний.

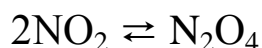
У лабораторних умовах одержують:



У промислових умовах:



$\text{NO}_2$  піддається димерізації, утворюючи безбарвну рідину.



$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$  — малостійка при нагріванні розкладається

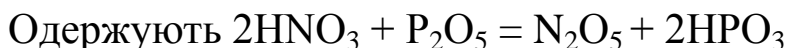
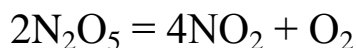


$\text{NO}_2$  — сильний окисник: вугілля, Фосфор, Сульфур горять в ньому,  $\text{SO}_2$  окислюються до  $\text{SO}_3$



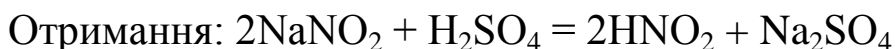
3. Нітроген (III) оксид або нітратний ангідрид ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) — темно-синя рідина при низьких температурах розкладається на  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$ .  $\text{N}_2\text{O}_3$  відповідає кислота  $\text{HNO}_2$ .

4. Нітроген (V) оксид нітратний ангідрид  $\text{N}_2\text{O}_5$  — білі кристали при кімнатній температурі розкладається:



$\text{N}_2\text{O}_5$  — дуже сильний окисник. Добре розчиняється у воді.

### **Нітритна кислота $\text{HNO}_2$**



Солі називаються нітритами.

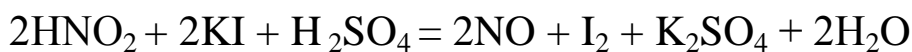
Кислота слабка.  $2\text{HNO}_2 = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Проявляє окисно-відновну подвійність.

Під дією окисників окислюється до  $\text{HNO}_3$ :



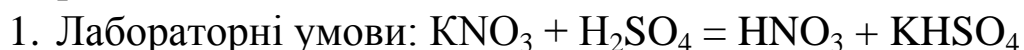
Під дією відновників відновлюється до  $\text{NO}$ :



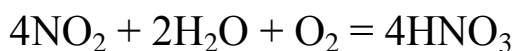
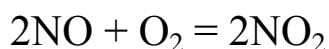
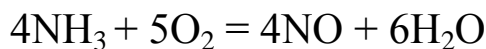
### **Нітратна кислота**

Безбарвна рідина з їдким запахом. Димить на повітрі. Добре змішується з водою.

Отримання:



2. Промислові умови:



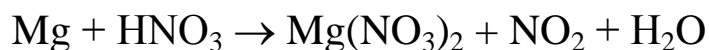
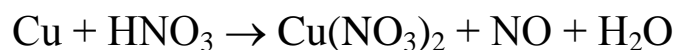


Концентровану  $\text{HNO}_3$  одержують перегонкою  $\text{HNO}_3$  з концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

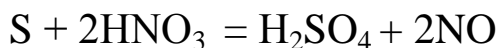
### Хімічні властивості

1. При реакціях металів з концентрованою  $\text{HNO}_3$  найчастіше виділяється  $\text{NO}_2$ . При взаємодії розбавленої  $\text{HNO}_3$  з малоактивними металами, наприклад, з міддю, виділяється  $\text{NO}$ . У разі більш активних металів — заліза, цинку — утворюється  $\text{N}_2\text{O}$ . Сильно розбавлена  $\text{HNO}_3$  взаємодіє з активними металами — Цинком, Магнієм, Алюмінієм — з утворенням  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Приклад:

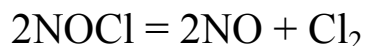


2. Взаємодіє з багатьма неметалами окисляючи їх до кислот:

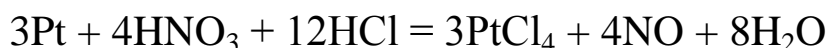
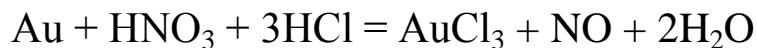


3. З органічними речовинами.

Суміш, що складається з 1 об'єму  $\text{HNO}_3$  і 3-4 об'ємів  $\text{HCl}$ , взаємодіє з виділенням вільного хлору і утворенням хлороксиду азота (III) — нітрозилу  $\text{NOCl}$ :



Хлор у момент виділення складається з атомів, що і обумовлює високу окисну здатність царської горілки.



Нітрати розкладаються при нагріванні:



Фосфор — аналог Нітрогену. Неметалічні властивості у нього виражені слабше, ніж у Нітрогену, тому для Фосфору рідше зустрічається ступінь окиснення -3 і частіше +5.

Фосфор належить до числа досить поширених елементів: вміст в земній корі складає близько 0,1 % (мас.).

У вільному стані не зустрічається унаслідок легкої окислюваності. З природних сполук найважливішим є  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ , який у вигляді мінералу фосфориту утворює іноді великі поклади. Часто зустрічається мінерал апатит, що містить окрім  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$  ще  $\text{CaF}_2$ :  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  або  $\text{CaCl}_2$ . Фосфор входить до складу білкових сполук. Він необхідний для життя рослин.

Фосфор на відміну від Нітрогену має декілька алотропних модифікацій: білий, червоний, чорний.

Білий фосфор — безбарвна і дуже отруйна речовина. Виходить при швидкому охолодженні парів фосфору. Не розчиняється у воді, але добре розчиняється в сірковуглеці. На повітрі швидко окислюється, світиться в темноті. Має молекулярні кристалічні ґратки, у вузлах яких знаходяться тетраедричні молекули  $\text{P}_4$ . При нагріванні переходить в червоний фосфор.

Червоний фосфор — порошок червоно-бурого кольору, не отруйний. Поволі окислюється на повітрі, не світиться в темноті, не розчиняється в  $\text{CS}_2$  і у воді. Червоний фосфор — суміш декількох алотропних модифікацій.

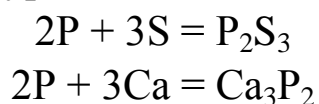
Чорний фосфор — на вигляд схожий на графіт, володіє напівпровідниковими властивостями. Виходить при тривалому нагріванні білого фосфору при високому тиску ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1200\text{ МПа}$ ).

На відміну від білого, червоний і чорний мають атомні кристалічні ґратки.

Застосування Фосфору вельми багатоманітне: для виробництва сірників, в металургії (напівпровідники), у військовій справі, у виробництві фосфорорганічних препаратів, добрив.

У хімічному відношенні білий фосфор сильно відрізняється від решти модифікацій. Він — більш активний.

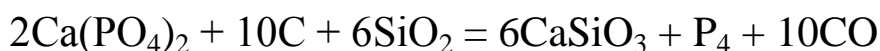
Фосфор з'єднується з багатьма простими речовинами — киснем, галогенами, сульфуром і деякими металами:



Сполуки Фосфору з металами називаються **фосфідами**, вони легко розкладаються водою з утворенням фосфіну  $\text{PH}_3$  — дуже отруйного газу з часниковим запахом:

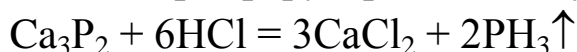


Фосфор одержують з апатитів або фосфоритів. Останні змішують з вугіллям (коксом) і піском і прожарюють в електропечі при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ :



### Сполуки фосфору з Гідрогеном і галогенами

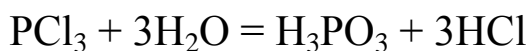
З Гідрогеном Фосфор утворює фосфін  $\text{PH}_3$ ; який можна одержати кип'ячінням білого фосфору з розчином лугу.



Основні властивості виражені слабше, ніж у  $\text{NH}_3$ . Утворює солі тільки з сильними кислотами.

Солі фосфонію — неміцні сполуки, при дії води розкладаються на галогеноводень і фосфін.

Фосфор (III) хлорид одержують при пропусканні Хлору над розплавленим Фосфором. Це рідина, кипить при  $75\text{ }^\circ\text{C}$ . Легко взаємодіє з водою.



При пропусканні Хлору через  $\text{PCl}_3$  одержують фосфор (V) хлорид, який є твердою білою масою, що легко взаємодіє з водою.

### Оксиди і кислоти Фосфору

До найважливіших оксидів Фосфору відносяться  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

$\text{P}_2\text{O}_3$  — фосфористий ангідрид, виходить при повільному окисленні Фосфору. Тверда біла кристалічна речовина. Реагує з водою з утворенням фосфітної кислоти ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ). Володіє сильно вираженими відновними властивостями.

$\text{P}_2\text{O}_5$  — утворюється при горінні фосфору на повітрі у вигляді білої снігоподібної маси, легко з'єднується з водою.

Оксиди і всі кисневі сполуки Фосфору на багато міцніше за аналогічні сполуки Нітрогену, що пояснюється ослабленням неметалічних властивостей.

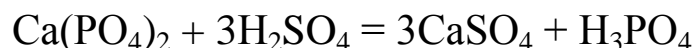
$P_2O_5$  відповідає декілька кислот, найважливіша з яких ортофосфатна ( $H_3PO_4$ ). Інші фосфатні кислоти є полімерними сполуками.

$H_3PO_4$  утворює безбарвні прозорі кристали, добре розчинена у воді. Не належить до числа сильних кислот.

У лабораторних умовах її одержують окисненням Фосфору 30 %  $HNO_3$ :



У промисловості  $H_3PO_4$  одержують двома методами: екстракцією і термічним способом. В основі методу екстракції лежить обробка природних фосфатів  $H_2SO_4$ :



$H_3PO_4$ , що утворюється, фільтрують і концентрують випаровуванням.

Термічний метод полягає у відновленні природних фосфатів до вільного Фосфору з подальшим його спалюванням і розчиненням ангідриду у воді.  $H_3PO_4$  по цьому методу відрізняється високою чистотою і підвищеною концентрацією.

Фосфатна кислота використовується у виробництві добрив, для виробництва реактивів, багатьох органічних речовин, для створення захисних покривель на металах, у фармацевтичній промисловості.

З поліфосфатних кислот в кристалічному стані виділена тільки двофосфатна  $H_4P_2O_7$ .

Метафосфатні кислоти мають загальну формулу  $H_nP_nO_{3n}$ , де  $n = 3 - 8$ . Кислоти є склоподібні речовини. Всі вони отруйні.

### **Мінеральні добрива**

Речовини, головним чином солі, що містять необхідні для рослин елементи живлення називаються **мінеральними добривами**.

Основні хімічні елементи необхідні для життєдіяльності рослин: С, О, Н, N, P, К, Са, Mg, Fe, S.

Мінеральні добрива діляться на прості і комплексні.

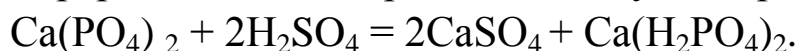
Прості містять один живильний елемент, наприклад, натрієва селітра містить N, калій хлорид — калій.

Комплексні у свою чергу діляться на складні — в однорідних частинках містять два і більш живильних елементів, наприклад, калієва селітра — калій і нітроген і змішані — механічні суміші різних видів добрив.

Найбільше значення мають азотні, фосфорні і калієві добрива.

### **Фосфорні добрива**

Суперфосфат, подвійний суперфосфат і преципітат. Для отримання суперфосфату дрібно розмолотий природний фосфорит змішують з сульфатною кислотою, суміш перемішують і завантажують в безперервно діючі камери, де і закінчується реакція:



Суміш, одержаних солей звично і називається простим суперфосфатом. Одержують у вигляді гранул і порошку.

**Подвійний суперфосфат** — концентроване фосфорне добриво складу  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Його отримання складається з двох стадій. Спочатку одержують фосфатну кислоту. Потім водним розчином  $\text{H}_3\text{PO}_4$  обробляють апатит або фосфорит:



**Преципітат** — концентроване добриво складу  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Речовина мало розчинена у воді, але добре розчиняється в органічних кислотах. Виходить:  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Аммофос** — добриво, що містить фосфор і нітроген. Виходить при нейтралізації фосфатної кислоти аміаком. Звичайно містить солі:  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

### **Нітратні добрива**

Містять зв'язаний нітроген. Основні: це селітра (нітрати Na, К,  $\text{NH}_4$  і Са), солі амонію, рідкий  $\text{NH}_3$ , аміачна вода, сечовина  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (містить більш всього нітрогену 47 %).

Нітрофоска — потрійне добриво, що містить нітроген, фосфор і калій. Одержують сплавом гідрогенфосфату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , амоній нітрату  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і калій хлориду (сульфату).

### **Калієві добрива**

Найважливішими з них є:

- 1) сирі солі, що є розмолотими природними солями, переважне сільвініт  $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$  і калніт  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
- 2) концентровані добрива —  $\text{KCl}$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;
- 3) деревна і торф'яна мука, що містять поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

## **Лабораторна робота 9**

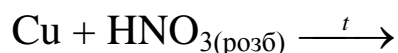
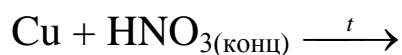
### **Нітроген і його сполуки**

*Мета роботи* — вивчення нітрогену та його сполук

#### **Експериментальна частина**

##### **Дослід 1. Властивості нітратної кислоти та її солей.**

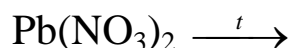
**А)** Покласти в дві пробірки по 2-3 кусочки міді  $\text{Cu}$  і прилити в першу пробірку 1-2 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти), а в другу — стільки ж розбавленої  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти). Нагріти обидві пробірки на малому вогні. Спостерігати явища, що відбуваються. Написати рівняння реакцій.



**Б)** Два залізних цвяхи очистити від іржі наждачним папером, промити водою, насухо витерти. Один цвях опустити в пробірку з розчином  $\text{CuSO}_4$  (купрум сульфату). Другий цвях опустити в пробірку в 2н розчин  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти) і через 3-4 хвилини витягти і занурити у розчин  $\text{CuSO}_4$  (купрум сульфату). Що спостерігається? Написати рівняння реакцій. Зробити висновки стосовно утворенню на залізі захисного шару  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

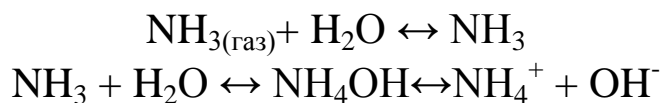


**В)** Насипати  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  до чверті пробірки і закріпити її вертикально в затискачі штативу. Нижню частину пробірки нагріти на полум'ї спиртівки. Внести в пробірку лучинку, яка тліє. Що відбувається? Який газ виділяється? Написати рівняння реакції.



### Дослід 2. Рівновага у розчині аміаку.

У дві пробірки налити по 2-3 краплі 2н розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В кожну додати по 1 краплі фенолфталеїну. Одну пробірку з розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  залишити без змін, а в іншу додати 1-2 кристалика твердого  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та ретельно перемішати. Порівняти колір розчинів в обох пробірках. Поясніть вплив додавання  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на зсув рівноваги у реакціях:



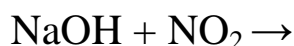
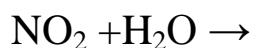
### Контрольні питання і завдання

1. Яким способом добувають аміак у промисловості?
2. Написати рівняння повного гідролізу магній нітриду.
3. Написати рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:



4. Написати рівняння реакцій розкладання амоній хлориду та амоній нітрату при нагріванні.

5. Закінчити рівняння реакцій:



## Тема 16. Головна підгрупа IV групи

*Загальна характеристика. Карбон (знаходження в природі. Властивості. Застосування). CO і CO<sub>2</sub>. Карбонатна кислота і її солі. Сполуки з Сульфуром і Нітрогеном. Силіцій (Знаходження в природі. Отримання. Властивості. Застосування). Отримання скла і цементу.*

Головну підгрупу четвертої групи періодичної системи утворюють Карбон, Силіцій, Германій, Станум і Плюмбум.

Будова зовнішнього енергетичного рівня:  $ns^2np^2$ .

При переході від Карбону до Плюмбума радіус атома збільшується (табл. 16.1), отже посилюються металеві властивості. Тільки два елементи C, Si є неметалами, Ge — зараховується як до неметалів, так і до металів.

Таблиця 16.1. Характеристика елементів підгрупи Карбону

Характеристика	C	Si	Ge	Sn	Pb
Енергія іонізації атома, eВ	11,3	8,2	7,9	7,3	7,4
Радіус атома, нм	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175
Ступінь окиснення	+4 +2, -4	+4 +2, -4	+4, -4	+4 +2, -4	+4 +2, -4
Температура плавлення, °С	3750	1420	936	231,9	327,4
Температура кипіння, °С	-	3300	2850	2620	1745
Густина, г/см <sup>3</sup>	Алмаз 3,52 Графіт 2,26	2,33	5,32	Біле 7,29 Сіре 5,85	11,34

Загальна формула оксидів RO<sub>2</sub>, RO, а водневих сполук RN<sub>4</sub>.

### Карбон

Карбон зустрічається в природі як у вільному стані — у вигляді алмазу, графіту, карбіну, так і в сполуках — у вигляді вугілля і нафти. Входить до складу природних карбонатів: вапняку, мarmуру, мела, магнезиту MgCO<sub>3</sub>, доломіту MgCO<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>. Кар-



бон є головною складовою частиною органічних речовин. Вміст в земній корі близько 0,1 %.

Алотропні модифікації Карбону мають різні фізичні властивості, що пояснюється будовою їх кристалічних ґрат.

**Графіт** — темно-сіра кристалічна речовина із слабким металевим блиском. Атоми Карбону у присутності графіту знаходяться в стані  $sp^2$ -гібридизації. Вони об'єднуються в плоскі шари, що складаються з правильних шестикутників. Кожний атом Карбону пов'язаний з трьома сусідніми міцними ковалентними зв'язками. Четвертий валентний Карбон кожного атома в шарі залишається рухомим, як в металі і переміщається від одного атома до іншого. За рахунок цього виникає металевий зв'язок. Відстань між шарами досить велика, тому графіт розщеплюється на шари.

Застосовується в електродній промисловості, як змащувальний матеріал, для виготовлення тиглей, в ядерних реакторах.

**Карбін** — дрібнокристалічний порошок чорного кольору. Кристали карбіну складаються з лінійних ланцюжків атомів Карбону: —  $C \equiv C - C \equiv C$  —.

Дуже твердий, поступається алмазу. Напівпровідник, при нагріванні до 2800 °C переходить в графіт.

**Алмаз** — безбарвна кристалічна речовина з атомними ґратами. Атоми знаходяться в стані  $sp^3$ -гібридизації. Вони зв'язані міцними ковалентними неполярними зв'язками. Кожний атом оточений чотирма іншими, розташованими від центру тетраедра до його вершин. Дуже твердий і щільний. Погано проводить теплоту, не проводить електричний струм. Сильно заломлює світло.

#### **«Аморфний» Карбон (вугілля)**

При термічному розкладанні вуглецевих з'єднань утворюється чорна маса звана вугіллям. Найбільше значення мають кокс, деревне вугілля, сажа, стекловуглець.

**Кокс** — виходить при нагріванні без доступу повітря кам'яного вугілля. Застосовується в металургійній промисловості.

**Деревне вугілля** — виходить при обвуглюванні деревини (без доступу повітря). Застосовується в металургійній промисловості, в ковальській справі, для отримання чорного порошку, поглинання газів.

**Сажа** — виходить з вуглеводнів спалюванням при обмеженому доступі повітря. Застосовується при виробництві гуми, для виготовлення чорних фарб.

**Стеклоуглець** — аморфна форма вуглецю. Виходить при термічному розкладанні вуглецевих з'єднань. Володіє великою механічною міцністю, малою густиною, тугоплавкістю і стійкістю до агресивних середовищ.

#### **Хімічні властивості**

При низьких температурах Карбон інертний у всіх алотропних модифікаціях. При нагріві їх активність збільшується: вугілля легко з'єднується з Оксигеном і служить хорошим відновником.

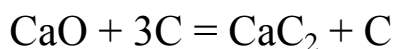
При дуже високих температурах Карбон з'єднується з воднем, сіркою, Силіцієм, Бором і багатьма металами: вугілля вступає в реакції легше, ніж графіт і алмаз.

Сполуки з металами — карбіди.



Карбіди кристалічні речовини.

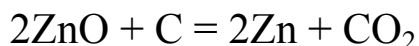
Велике практичне значення має кальцій карбід:



Природа хімічного зв'язку в карбідах різна. Для карбідів, утворених металами головної підгрупи I, II і III характерний іонний тип зв'язку. Для карбіду силіція — ковалентний. Для них характерна — висока твердість, тугоплавкість, хімічна інертність.

Більшість металів побічних підгруп утворює карбіди, зв'язок яких близький до металевого.

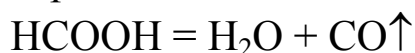
Вугілля відновлює метали з їх оксидів:



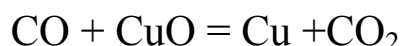
**Карбон (II) оксид (CO)**

Одержують:  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$

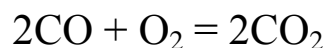
У лабораторних умовах: дією концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на мурашину кислоту при нагріванні:



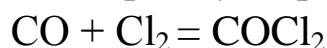
CO — безбарвний газ, отруйний, без запаху, сильний відновник.



Ця властивість використовується при виплавці металів з їх руд.



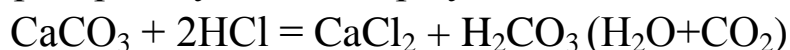
На сонячному світлі або у присутності активного вугілля (каталізатор) з'єднується з Хлором, утворюючи — фосген:



Карбон (II) оксид з'єднується з багатьма металами, утворюючи карбоніли металів, наприклад, карбоніл заліза  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Найбільше практичне значення мають карбоніли Нікелю, Кобальту і Феруму — для отримання високочистих металів, для нанесення металевих покриттів. Крім того, служать каталізаторами.

**Карбон (IV) оксид**

У лабораторних умовах одержують:



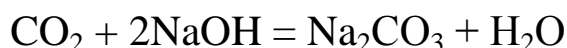
У промисловості:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

Структура:  $\text{O} = \text{C} = \text{O}$  — лінійна, зв'язок  $\text{C} \rightarrow \text{O}$  полярний.

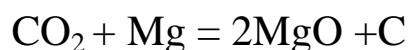
$\text{CO}_2$  — безбарвна газоподібна речовина. Не підтримує горіння і дихання.

Тверде  $\text{CO}_2$  називають сухим льодом.

Розкладається у воді  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$



$\text{CO}_2$  при високих температурах проявляє властивості окисника:



Застосовується для виробництва соди, цукру, для газування, в рідкому вигляді — у вогнегасниках.

### **Карбонатна кислота**

Існує тільки в розчині.

При незначному нагріванні розкладається на  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ .

Дісоціює в розчині ступінчасто, відноситься до слабких електролітів.

Утворює два ряди солей: середні і кислі.

Солі лужних металів і алюмінію добре розчинені у воді. Солі карбонатної кислоти — сполуки стійкі. При дії кислот, всі карбонати розкладаються.

Найбільше практичне значення мають  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — сода (технічна),  $\text{NaHCO}_3$  — питна сода, калій карбонат  $\text{K}_2\text{CO}_3$  — поташ, застосовується у виробництві рідкого мила, оптичного тугоплавкого скла,  $\text{CaCO}_3$  — крейда, вапняк.

### **Якісна реакція на карбонат-іон.**

Найважливішою реакцією на  $\text{CO}_3^{2-}$  є дія розбавлених кислот  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при цьому виділяється вуглекислий газ, при протіканні якого через розчин  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  розчин каламутніє в результаті утворення  $\text{CaCO}_3$ .

### **Сполуки Карбону з Сульфуром і Нітрогеном**

Найбільше значення мають  $\text{CS}_2$  і  $\text{HCN}$ .  $\text{CS}_2$  — отримують при пропусканні парів сульфуру через шар розжареного вугілля. Це безбарвна сильно заломлююча світло рідина, кипляча при температурі  $46\text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{CS}_2$  — сильно отруйний. В ньому добре розчиняються Сульфур, Фосфор, Йод, різні жири і смолисті речовини. Використовується для боротьби з шкідниками рослин і для отримання віскози.

Синильна кислота —  $\text{HCN}$  — безбарвна, дуже летюча рідина, кипляча при  $27\text{ }^\circ\text{C}$ , володіє характерним запахом міндалю, дуже отруйна.

Отримується: при високій температурі: вуглець взаємодіє з нітрогеном з отриманням диціану ( $\text{C}_2\text{N}_2$ ), схожий з галогенами, утворює сполуки з воднем складу  $\text{HCN}$ .

Солі синильної кислоти — ціаніди сильні отрути.



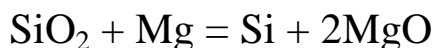
Як солі слабкої кислоти мають в розчині слаболужну реакцію.

Ціаніди калію і натрію розчиняються у присутності кисню повітря золото і срібло. На цьому засновано їх вживання для витягання цих металів з руд. Крім того вони широко використовуються в органічному синтезі.

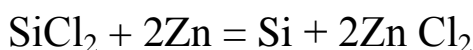
Силіцій після кисню — найпоширеніший елемент на Землі. Він складає 27 % маси земної кори. В природі зустрічається тільки в сполуках, головним чином у вигляді  $\text{SiO}_2$  (кремнезем) і солей кремневих кислот — силікатів. Найбільш поширені алюмосилікати, тобто силікати, до складу яких входить алюміній. До них відносяться польові шпати, каолін і ін.

Як і Карбон, входить до складу всіх органічних речовин, є найважливішим елементом рослинного і тваринного світу.

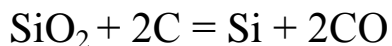
У лабораторії вільний Силіцій можна одержати, з  $\text{SiO}_2$  прожаренням, використовуючи як відновник Mg або Al.



При цьому утворюється бурий порошок аморфного кремнію. Найчистіший Силіцій одержують відновленням тетрахлориду кремнію парами Zn:



У промисловості Силіцій одержують відновленням  $\text{SiO}_2$  коксом в електричійних печах:



Сил використовують як напівпровідник, в металургії для отримання крем'янистих сталей, володіючих високою жаростійкістю і кислототривкістю.

Кристалічний Силіцій володіє сталевим блиском. Це речовина темно-сірого кольору. Структура Силіцію аналогічна структурі алмазу. Кожний атом оточений тетраедрично чотирма іншими і пов'язаний з ними ковалентним зв'язком, який слабше, ніж у атома Карбону в алмазі.

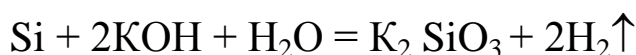
У кристалі Силіцію за звичних умов частина ковалентних зв'язків руйнується, тому в ньому є вільні електрони, які і обумовлюють невелику електропровідність.

Силіцій дуже крихкий, відноситься до тугоплавких елементів. В хімічному відношенні кремній, особливо кристалічний малоактивний; при кімнатній температурі реагує тільки з флуором.

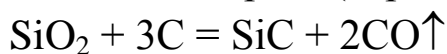


При нагріванні аморфний Силіцій легко з'єднується з Оксигеном, галогенами і Сульфуром.

Кислоти, окрім суміші плавикової HF і нітратної на Силіцій не діють. Проте він енергійно реагує з лугами, утворюючи силікат і водень:

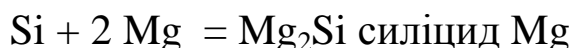


При високій температурі в електричній печі з суміші піску і коксу можна одержати силіцій карбід (карборунд):



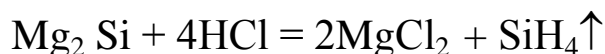
Чистий карборунд — безбарвні дуже тверді кристали. Із SiC виготовляють точильне каміння і шліфувальні круги.

Сполуки металів з Силіцієм називають силіцидами.

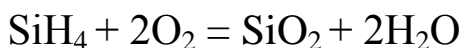


### **Сполуки Силіцію з Гідрогеном і галогенами.**

При дії HCl на  $\text{Mg}_2\text{Si}$  виходить силіційгидроген (силан)  $\text{SiH}_4$ :



Силан — безбарвний газ, самозаймистий на повітрі, отруйний з неприємним запахом.

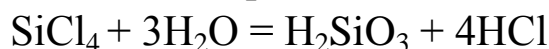


Окрім  $\text{SiH}_4$  відомі дисилан  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , трисилан  $\text{Si}_3\text{H}_8$ . Всі вони відрізняються малою стійкістю.

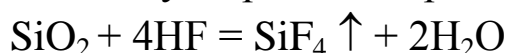
Силіцій хлорид  $\text{SiCl}_4$  отримують нагріванням суміші  $\text{SiO}_2$  з вугіллям в потоці хлору:

$\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4 + 2\text{CO}\uparrow$  або хлоруванням технічного Силіцію.

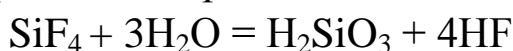
$\text{SiCl}_4$  — рідина, кипляча при  $57^\circ\text{C}$ .



$\text{SiCl}_4$  використовується для синтезу силіцій органічних сполук. Флуорид кремнію  $\text{SiF}_4$  утворюється при:



$\text{SiF}_4$  — безбарвний газ з різким запахом.

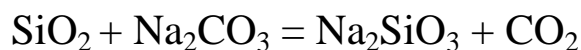
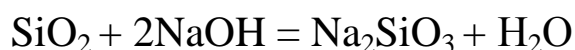


По силі гексафлуорокремнева кислота близька до  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Отруйна і все флуоросилікати теж.

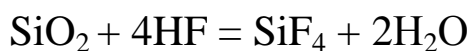
### Силіцій оксид ( $\text{SiO}_2$ )

Тверда, тугоплавка речовина, поширена в природі в двох видах: кристалічний кремнезем — у вигляді мінералу кварцу і його різновидів (гірський кришталь, агат, кремін і ін.) і аморфний кремнезем — у вигляді мінералу опалу складу  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

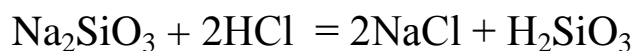
Приклад штучного аморфного безводневого кремнезему є силикагель.  $\text{SiO}_2$  має атомні кристалічні ґратки. По хімічних властивостях відноситься до кислотних оксидів.



Із  $\text{SiO}_2$  взаємодіє тільки плавикова кислота



Силікатну кислоту одержують непрямим шляхом, діючи кислотою на розчин силікатів К або Na:

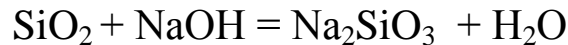
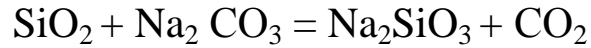


$\text{H}_2\text{SiO}_3$  побудована з тетраедричних структурних ланок, які з'єднані в ланцюзі, утворюючи більш стійкі полісилікатні кислоти. Склад такої сполуки виражається формулою  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{SiO}_3$  — кислота слабка, у воді малорозчинна. При нагріванні розпадається на:



Солі  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  називаються силікатами.

Силікати складу  $R_2O \cdot n SiO_2$ , де R — K або Na називається розчинним склом, а їх концентровані водні розчини рідким склом.



Рідке скло використовується, як зв'язуюче, при виготовленні кислототривких бетонів, канцелярського клею.

Природні сполуки кремнію:

польовий шпат:  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$

слюда:  $K_2 O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 2 H_2O$

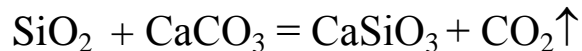
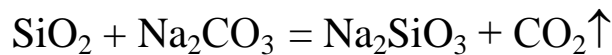
азбест:  $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

каолін:  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

### Отримання скла

Склад звичного скла виражається формулою:  $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ . Скло одержують плавлінням в спеціальних печах суміші соди  $Na_2CO_3$ , вапняку  $CaCO_3$  і білого піску  $SiO_2$ .

Хімія процесу:



Часто у виробництві скла соду заміщають  $Na_2SiO_4$ :



Для отримання спеціального скла змінюють, склад початкової суміші. Замінюючи  $Na_2CO_3$  на поташ  $K_2CO_3$  одержують тугоплавке скло. Замінюючи  $CaCO_3$  на  $PbO$ , а  $Na_2CO_3$  на  $K_2CO_3$  одержують кришталі.

Добавки оксидів металів до початкових сумішей додають склу різне забарвлення. Оксид хрому ( $Cr_2O_3$ ) — зелену,  $CaO$  — синю,  $MnO_2$  — красно-лілову.

### Отримання цементу

Звичний силікатний або портландцемент одержують випаленням (1400-1600 °C) до спікання сировинної суміші, що складається з вапняку і глини.



Прожарення ведуть в спеціальних печах, що циліндрово обертаються. Одержана маса, що спеклася, називається клінкером. Це напівфабрикат.

Клінкер з відповідними добавками розмелюють в тонкий порошок в кульових млинах і одержують остаточний продукт.

Мергель — порода, що містить вапняк і глину в співвідношеннях необхідних для отримання портландцементу.

Регулюючи склад суміші, одержують різні види цементу — швидко тверднучі, морозостійкі, корозійностійкі і ін.

## Лабораторна робота 10

### Германій, Станум, Плюмбум

**Мета роботи** — вивчення властивостей елементів IV групи періодичної системи.

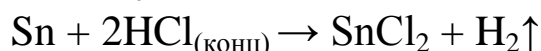
#### Теоретична частина

Германій, Станум та Плюмбум належать до IV-групи періодичної системи. Електронна конфігурація цих елементів  $ns^2 np^2$ . В нормальному стані вони мають тільки по два неспарених  $p$ -електрона. Але у збудженому стані один із  $s$ -електронів переходить на сусідній підрівень  $p$ . У збудженому стані Германій, Станум та Плюмбум мають чотири неспарених електрона. У своїх з'єднаннях вони проявляють ступінь окиснення -4, +2, +4, а також окисно-відновні властивості, які змінюються в межах підгрупи наступним чином:

$\xrightarrow{Ge^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{2+}}$  збільшення окисних властивостей

$\xleftarrow{Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}}$  збільшення відновних властивостей

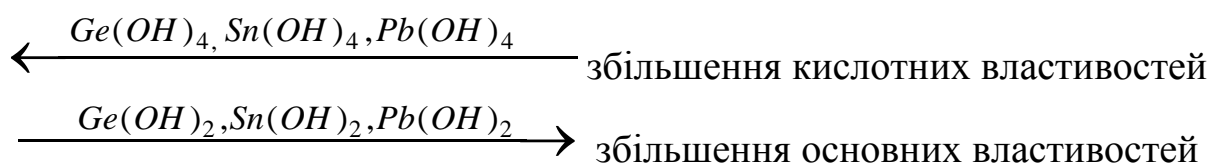
Ці метали при взаємодії з кислотами проявляють себе порізно. Наприклад, соляна кислота не розчиняє Германій. Плюмбум при взаємодії з соляною кислотою покривається шаром важкорозчинного з'єднання  $PbCl_2$ . Концентрована соляна кислота при нагріванні розчиняє Станум.



Розбавлена сульфатна кислота не діє на Германій і Станум, але гаряча концентрована — реагує за схемою.



Зміна кислотних та основних властивостей змінюються наступним чином:



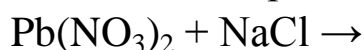
Осади гідроксидів Германія, Станума та Плюмбума розчиняються в надлишку лугу ( $NaOH$ ) з утворенням комплексних сполук —  $Na_2[Eл(OH)_4]$  та  $Na_2[Eл(OH)_6]$ .

Оскільки гідроксиди  $Eл(OH)_4$  слабкі за своїми властивостями, то солі Германія, Станума та Плюмбума з катіоном  $Eл^{+4}$  дуже добре гідролізуються.

### Експериментальна частина

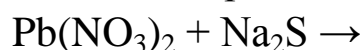
#### Дослід 1. Отримання $PbCl_2$ (плюмбум (II) хлорид)

В пробірку налити 2-3 краплі  $Pb(NO_3)_2$  і додати 1-2 краплі  $NaCl$ . Що спостерігається? Написати рівняння реакції.



#### Дослід 2. Осадження сульфідів

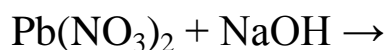
Внести в пробірку 1-2 краплі розчину солі Плюмбума, додати 2-3 краплі дистильованої води і 1-2 краплі  $Na_2S$  (натрій сульфід). Що спостерігаємо? Написати рівняння реакцій.



Перевірити розчинність осаду у 2н розчині  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти).

**Дослід 3. Властивості  $\text{Pb}(\text{OH})_2$**

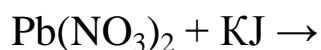
Внести в пробірку 5-6 крапель розчину  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  і додати 2-3 краплі 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду). Скласти рівняння реакції.



Перевірити розчинність осаду у 2н розчині  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти) та у надлишку 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду).

**Дослід 4. Властивості  $\text{PbJ}_2$**

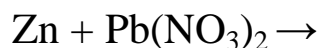
До 2 крапель розчину  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  додати 5 крапель розчину  $\text{KJ}$ . Скласти рівняння реакції.



До отриманого осаду додати надлишок  $\text{KJ}$ . Що спостерігається?

**Дослід 5. Витіснення Плюмбума з його солі Цинком.**

В пробірку налити 4-5 крапель  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  і опустити шматочок  $\text{Zn}$ . Що спостерігаємо? Написати рівняння реакції.



**Контрольні питання і завдання**

1. У якого оксиду найбільше виражені кислотні властивості:

- а)  $\text{GeO}$  або  $\text{SnO}$ ;
- б)  $\text{PbO}$  або  $\text{PbO}_2$ ;
- в)  $\text{SnO}_2$  або  $\text{GeO}_2$ .

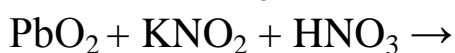
Чим це пояснюється?

2. Які солі отримують при взаємодії  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  з:

- а)  $\text{CaO}$ ;
- б)  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Напишіть рівняння реакції. Назвіть ці сполуки.

3. Напишіть рівняння реакцій:



## Тема 17. Головна підгрупа III групи

### *Загальна характеристика. Бор. Алюміній. Галій. Індій. Талій*

Головну підгрупу третьої групи періодичної системи утворює Бор, Алюміній, Галій, Індій і Талій (B, Al, Ga, In, Tl).

Будова зовнішнього енергетичного рівня:  $ns^2np^1$ . Металеві властивості даних елементів виражені сильніше, ніж у елементів 4 головної підгрупи, у Бору переважають неметалічні. У сполуках вони проявляють ступінь окиснення +3 (табл. 17.1). Проте із зростанням атомної маси з'являються і нижчі ступіні окиснення, так для Талія — найбільш стійкі сполуки, в яких його ступінь окиснення +1.

Таблиця 17.1. Властивості елементів III групи

Характеристика	B	Al	Ga	In	Tl
Енергія іонізації атома, eV	8,3	5,99	6,0	5,79	6,11
Радіус атома, нм	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
Щільність, г/см <sup>3</sup>	2,34	2,7	5,9	7,31	11,85
Температура плавлення, °C	2075	660	29,8	156,4	304
Температура кипіння, °C	3700	2500	2205	2000	1475

### **Бор**

Мало поширений в природі загальний зміст в земній корі складає близько  $10^{-3}$  % (мас).

До головних природних сполук Бору відносяться борна кислота  $H_3BO_3$  і її солі, найбільш відома бура  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ .

За властивостями найбільш схожий з кремнієм — утворює слабкі кислоти, що не проявляють амфотерних властивостей, сполуки з  $H_2$  — леткі речовини.

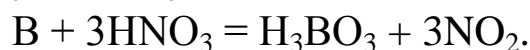
Вільний бор отримують відновленням борного ангідриду  $B_2O_3$  Магнієм, при цьому бор виділяється у вигляді аморфного порошку.

Чистий кристалічний Бор отримують термічним розкладанням або відновленням його галогенідів або розкладанням водневих сполук.

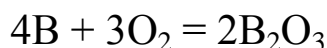
Він має чорний колір і по твердості поступається тільки алмазу. Природний Бор складається з двох стабільних ізотопів  $^{10}\text{B}$  і  $^{11}\text{B}$ . Перший з них сильно поглинає нейтрони, тому його широко використовують в ядерній техніці.

У металургії Бор використовується як добавка до сталі, підвищує твердість і стійкість.

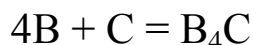
З водою не взаємодіє, концентровані  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{HNO}_3$  окислюють його в борну кислоту:



При кімнатній температурі з'єднується тільки з флуором, на повітрі не окислюється.

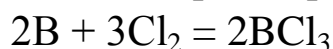


При високій температурі Бор з'єднується з багатьма металами, утворюючи борид. Дуже тверді і хімічно стійкі і тугоплавкі сполуки.



Карбід бору дуже тугоплавка речовина, що має високу твердість і хімічну стійкість і застосовується для обробки твердих сплавів.

Бор взаємодіє з галогенами при нагріванні.



У цих сполуках Бор знаходиться в стані  $sp^2$ -гибридизації. Сполуки бору з галогенами являється електроннодефіцитними, тобто акцепторами електронної пари.

### **Бороводні**

При дії  $\text{HCl}$  на борид магнію  $\text{Mg}_3\text{B}_2$  виходить складна суміш різних бороводородов.

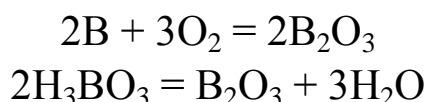
Головним продуктом є тетраборан  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  — летуча рідина.

Атоми Бору в молекулах бороводородов пов'язані один з одним водневими містками.

Найбільше поширення і практичне значення мають кисневі сполуки Бору.

### **Бор (ІІ) оксид (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Отримують:



Безбарвна крихка скловидна маса. Дуже вогнетривкий і не відновлюється вугіллям. Легко розчиняється у воді.



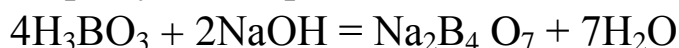
### **Борна кислота (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)**

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> — слабка кислота, біла кристалічна речовина.

Отримують:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_3\text{BO}_3$

### **Тетраборат натрію (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)**

Тетраборат натрію або бура утворює великі безбарвні прозорі кристали складу Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O, які в сухому повітрі легко вивітрюються. Отримують за реакцією



Водні розчини мають сильнощелочну реакцію.

У розплавленому стані вона розчиняє оксиди різних металів з утворенням подвійних солей. На цій властивості бури засновано її застосування при зварюванні, різанні і паянні металів.

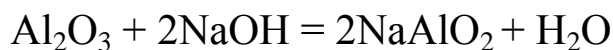
### **Алюміній**

Найпоширеніший в земній корі метал. Входить до складу глин, польових шпатів, слюди та ін. мінералів. Загальний зміст в земній корі близько 8 % (маси). Основною сировиною для виробництва Al служать боксити, що містять 32-60 % глинозему Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. До найважливіших алюмінієвих руд відносяться алуніт і нефелін. Уперше Al був отриманий Велером в 1827 р. дією металевого K на AlCl<sub>3</sub>.

Нині Al отримують з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> електролітичним методом. Це дуже складний процес. При електролізі на катоді виділяється алюміній, а на аноді — кисень.

Алюміній має вільний d-підрівень, тому його координаційне число може бути рівним, як 4, так і 6.

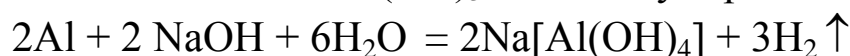
Алюміній — сріблясто-білий легкий метал. При кімнатній температурі покритий захисною тонкою плівкою оксиду. Завдяки ній, не витісняє  $H_2$  з води.



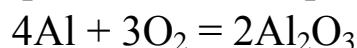
Може утворювати комплекси.



Алюміній, позбавлений захисної плівки, взаємодіє з  $H_2O$ :



Алюміній помітно розчиняється в розчинах солей.

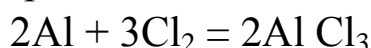


Основне застосування алюмінію — виробництво сплавів на його основі. У чистому вигляді використовується для виготовлення хімічної апаратури, електропроводки.

Оксид ( $Al_2O_3$ ) — званий глиноземом зустрічається в природі в кристалічному виді, утворюючи мінерал корунд. Корунд має високу твердість.

Гідрооксид ( $Al(OH)_3$ ) — типовий амфотерний гідрооксид. З солей  $Al$  найбільше значення мають хлориди і сульфати.

$AlCl_3$  отримують при взаємодії  $Al$  і  $Cl_2$



Широко застосовується як каталізатор. У воді розчиняється з виділенням великої кількості тепла. У розплавленому стані не проводить електричний струм, тому не можна використовувати для отримання  $Al$ .

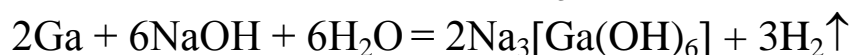
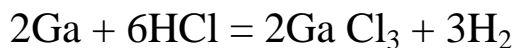
Сульфат  $Al$  застосовується для очищення води і при виготовленні деяких сортів паперу.

Алюмокаліві квасци використовуються для дублення шкіри, у фарбувальній справі для протравлення х/б тканин (утримує барвник  $Al(OH)_3$ ).

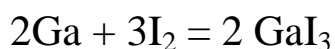
**Галій. Індій. Талій.**

Належать до рідкісних елементів. Отримують головним чином з цинкових концентратів після виплавки цинку.

У вільному стані ці елементи є сріблясто-білими м'якими металами. На повітрі досить стійкі, воду не розкладають, легко розчиняються в кислотах, галій і індій в лугах.



При прожаренні взаємодіють з киснем і сульфуром. З хлором і бором, взаємодіє при звичайній температурі, з йодом — при нагріванні.



Оксиди і гідроксиди Галію і Індію амфотерны, а  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  — має основні властивості.

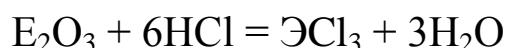
Для Tl, окрім ступеня окиснення +3 характерний також +1.

Сполуки Tl (+1) схожі із сполуками лужних металів.

$\text{Tl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{TlOH}$  — сильна, добре розчинна основа.

Більшість солей Талія (I) легко розчиняються у воді, але солі галогеноводородов майже не розчиняються і відрізняються високою світлочутливістю, подібно до солей срібла, виключення TlF.

У воді оксиди практично нерастворимы, взаємодіють з кислотами.



## Лабораторна робота 17

### Бор, Алюміній

**Мета роботи** — вивчення властивостей Бору, Алюмінію та їхніх сполук.

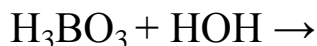
### Експериментальна частина

#### Дослід 1. Властивості борної кислоти

Відмітити розчинність  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (борної кислоти) у холодній воді і при нагріванні, визначити за допомогою лакмусу середо-

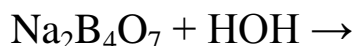


вище розчину. Зробити висновок про силу борної кислоти. Скласти рівняння реакцій.



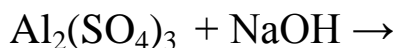
### Дослід 2. Гідроліз бури

Розчинити в 1-2 мл води маленький кристалик бури  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  і визначити лакмусом реакцію середовища. Написати рівняння реакції гідролізу в молекулярній та іонній формах.



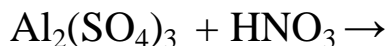
### Дослід 3. Отримання алюміній гідроксиду та доказ його амфотерності

Внести у дві пробірки по 2-3 краплини розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (Алюміній (III) сульфату) і стільки ж 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду). Скласти рівняння реакції.

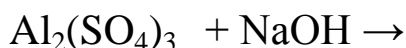


Що спостерігається? (Відмітити колір осаду).

В одну пробірку з осадом додати 2н розчин  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти) до повного розчинення осаду.



В другу пробірку додати надлишок 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду).



Що спостерігається? Написати рівняння реакцій.

### Дослід 4. Взаємодія Алюмінію з кислотами.

**А)** Дія  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (фосфатної кислоти) на  $\text{Al}$  (Алюміній).

Помістити в пробірку шматочки алюмінієвої стружки, додати 6-10 крапель 2н розчин  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (фосфатної кислоти). Відзначити виділення водню. Написати рівняння реакції.



**Б)** Дія  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти) на  $\text{Al}$  (Алюміній).

Помістити в пробірку шматочки алюмінієвої стружки, додати 2-3 краплі 2н розчин  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти). Скласти рівняння реакції.



**Дослід 5. Витиснення борною кислотою летких кислот з їх солей.**

Добре перемішану суміш, що складається з 0,5 г NaCl і 0,5 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , внести в пробірку, яку нагріти полум'ям пальника. Спостерігати виділення HCl (гідроген хлориду) по утворенню білого "димув" хлориду амонію при наближенні змоченої розчином аміаку скляної палички до місця виходу HCl (гідроген хлориду) з пробірки. Скласти рівняння реакції.



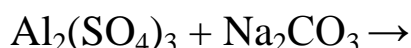
**Дослід 6. Розчинення Алюмінію в сильних лугах**

У пробірку з декількома шматочками Алюмінію влити 1-2 мл 4н розчину NaOH. Спостерігати виділення пухирців газу. Скласти рівняння реакції.

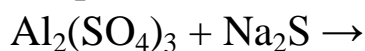


**Дослід 7. Гідроліз солей алюмінію**

**А)** Внести у пробірку 2-3 краплі розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (алюміній (III) сульфату) і стільки ж  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (натрій карбонату). Скласти рівняння реакції, враховуючи, що внаслідок гідролізу утворюється алюміній гідроксид



**Б)** Внести у пробірку 2-3 краплі розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (алюміній (III) сульфату) і стільки ж  $\text{Na}_2\text{S}$  (натрій сульфід). Що спостерігається? Скласти рівняння реакції.



**Контрольні питання і завдання**

1. Як взаємодіє бор з кислотами-окисниками? Написати рівняння реакцій.
2. Як отримати солі борних кислот?
3. Які хімічні властивості має бор оксид?
4. Як взаємодіє Алюміній з кислотами-окисниками? Написати рівняння реакцій.

5. Рівняннями хімічних реакцій підтвердити амфотерність оксиду і алюміній гідроксиду.
6. В чому суть алюмотермії?
7. Підрахувати процентний вміст оксиду алюмінію у каоліні.
8. Яка роль захисної плівки алюміній оксиду в боротьбі з корозією металу?

### Практичні завдання

1. Складіть рівняння реакцій, які потрібно провести для здійснення наступних перетворень:



2. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій: а) алюмінію з розчином лугу, б) бору з концентрованою нітратною кислотою.

3. Який процес називається алюмінотермією. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакції, на якій засновано застосування терміта (суміш Al і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

4. Складіть рівняння реакцій, які потрібно провести для здійснення наступних перетворень:  $\text{B} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3$

Рівняння окислювально-відновної реакції складіть на підставі електронних рівнянь.

5. Який ступінь окиснення найбільш характерний для Стануму і який для Плюмбуму. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій Стануму і Плюмбуму з концентрованою нітратною кислотою.

6. Чим можна пояснити відновні властивості сполук Стануму (II) і окисні Плюмбуму (IV)? На підставі електронних рівнянь складіть рівняння реакцій: а) SnCl<sub>2</sub> з HgCl<sub>2</sub>, б) PbO<sub>2</sub> з HCl<sub>конц.</sub>

7. Які оксиди і гідроксиди утворюють Станум і Плюмбум? Як змінюються їх кислотно-основні і кислотно-відновні властивості залежно від ступеня окиснення елементів? Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії розчину натрій гідроксиду: а) з Sn, б) з Pb(OH)<sub>2</sub>.

8. Які сполуки називаються карбідами і силіцидами? Напишіть рівняння реакцій: а) карбіду алюмінію з водою, б) силіциду магнію з соляної кислотою. Чи є ці реакції окисно-відновними? Чому?

9. На підставі електронних рівнянь складіть рівняння реакції Фосфору з нітратною кислотою, враховуючи, що Фосфор має вищу, а Нітроген ступінь окиснення +4.

10. Чому атоми більшості *p*-елементів здібні до реакцій диспропорціювання (самоокиснення-самовідновлення)? На підставі електронних рівнянь напишіть рівняння реакції розчинення Сульфур у концентрованому розчині лугу. Один з продуктів містить Сульфур в ступені окиснення +4.

11. Чому сульфїтна кислота може проявляти як окисні, так і відновні властивості? На підставі електронних рівнянь складіть рівняння реакцій  $\text{H}_2\text{SO}_3$ : а) з сірководнем, б) з Хлором.

12. Як проявляє себе сірководень в окисно-відновних реакціях? Чому? Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій взаємодії розчину сірководня: а) з Хлором, б) з киснем.

13. Чому нітратна кислота може проявляти як окисні, так і відновні властивості? На підставі електронних рівнянь складіть рівняння реакцій  $\text{HNO}_2$ : а) з бромною водою, б) з  $\text{HI}$ .

14. Чому нітроген (IV) оксид здібний до реакцій самоокиснення-самовідновлення (диспропорціювання)? На підставі електронних рівнянь напишіть рівняння реакції розчинення  $\text{NO}_2$  в натрій гідроксиді.

15. Які властивості в окисно-відновних реакціях проявляє сульфатна кислота? Напишіть рівняння реакцій взаємодії розбавленою сульфатною кислотою з Магнієм і концентрованою — з Міддю. Вкажіть окисник і відновник.

16. У якої газоподібної сполуки Нітроген проявляє свій нижчий ступінь окиснення? Напишіть рівняння реакцій отримання цієї сполуки: а) при взаємодії амоній хлориду з кальцій гідроксидом, б) розкладанням магній нітриду водою.

17. Чому фосфориста кислота здібна до реакцій самоокиснення-самовідновлення (диспропорціювання)? На підставі електронних рівнянь складіть рівняння процесу розкладання  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , враховуючи, що при цьому Фосфор має нищий і вищий ступень окиснення.

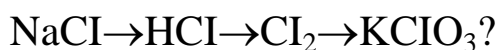
18. У якої газоподібної сполуки Фосфор проявляє свій нищий ступень окиснення? Напишіть рівняння реакцій: а) отримання цієї сполуки при взаємодії кальцій фосфіду з хлоридною (соляної) кислотою, б) горіння його в кисні.

19. Який ступень окиснення проявляють Арсен, Сурма, Бісмут? Який ступень окиснення є більш характерним для кожного з них? Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій: а) Арсену з концентрованою нітратною кислотою, б) Бісмуту з концентрованою сульфатною кислотою.

20. Як змінюються окисні властивості галогенів при переході від флуору до йоду і відновні властивості їх негативно заряджених іонів? Чому? Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій: а)  $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ , б)  $\text{KI} + \text{Br}_2 =$ . Вкажіть окисник і відновник.

21. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакції, що відбувається при пропусканні Хлору через гарячий розчин калій гідроксиду. До якого типу окисно-відновних процесів відноситься дана реакція?

22. Які реакції потрібно провести для здійснення наступних перетворень:

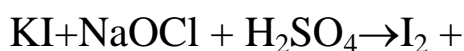


Рівняння окисно-відновних реакцій складіть на підставі електронних рівнянь.

23. До розчину, що містить  $\text{SbCl}_3$  і  $\text{BiCl}_3$ , додали надлишок розчину калій гідроксиду. Напишіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій, що відбуваються. Яка речовина знаходиться в осаді?

24. Чим істотно відрізняється дія розбавленої нітратної кислоти на метали від дії хлоридної (соляної) і розбавленої сульфатної кислот? Що є окисником в першому випадку, що — в двох інших? Приведіть приклади.

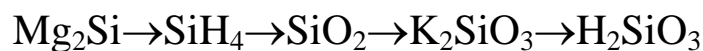
25. Напишіть формули і назвіть оксигенвмісні кислоти Хлору, вкажіть ступінь окиснення Хлору в кожному з них. Яка з кислот більш сильний окисник? На підставі електронних рівнянь закінчите рівняння реакції:



Хлор набуває нищий ступінь окиснення.

26. Які реакції потрібно провести, маючи Нітроген і воду, щоб одержати амоній нітрат? Складіть рівняння відповідних реакцій.

27. Який ступінь окиснення може проявляти Силіцій в своїх сполуках? Складіть рівняння реакцій, які треба провести для здійснення наступних перетворень:



При якому перетворенні відбувається окисно-відновна реакція.

28. Яке застосування знаходить Силіцій? Складіть рівняння реакцій, які треба провести для здійснення перетворень:



Окисно-відновні реакції напишіть на підставі електронних рівнянь.

29. Як одержують Карбон (IV) оксид в промисловості і в лабораторії? Напишіть рівняння відповідних реакцій і реакцій, за допомогою яких можна здійснити наступні перетворення:



30. Які з солей карбонатної кислоти мають найбільш промислове застосування? Як одержати соду, виходячи з металевого Натрію, хлоридної (соляної) кислоти, мармуру і води? Чому в розчині соди лакмус набуває синього кольору? Відповідь підтвердите складанням рівнянь відповідних реакцій.

## Тема 18. Головна підгрупа II групи

### *Загальна характеристика. Берилій. Магній. Кальцій. Твердість води*

Головну підгрупу другої групи періодичної системи складають Берилій (Be), Магній (Mg), Кальцій (Ca), Стронцій (Sr), Барій (Ba) і Радій (Ra). Це s-елементи. На зовнішньому рівні мають два електрони, віддаючи їх, вони проявляють в сполуках ступінь окиснення +2 (табл. 18.1). Всі елементи — сильні відновники. У вільному стані це сріблясто-білі речовини. Із зростанням порядкового номера металеві властивості зростають. Берилій по деяких властивостях наближається до Алюмінію. Всі ізотопи Ra — радіоактивні.

Метали підгрупи Be хімічно активні. Легко окиснюються киснем з утворенням основних оксидів, яким відповідають підстави.  $\text{Be}(\text{OH})_2$  — амфотерний.

По властивостях Be і Mg дещо відрізняються від решти металів. Be не реагує з  $\text{H}_2\text{O}$ , Mg — лише при нагріванні, а решта металів — за звичних умов:  $\text{R} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{R}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$

Метали, окрім Be і Mg, називаються лужноземельними. Всі елементи підгрупи Be з воднем утворюють гідриди  $\text{RH}_2$ .

*Таблиця 18.1. Основні властивості*

Характеристика	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Енергія іонізації атома, eV $\text{R} \rightarrow \text{R}^{2+}$	27,53	26,68	17,98	16,72	15,21	15,43
Радіус атома, нм	0,113	0,16	0,197	0,215	0,221	0,235
Густина, г/см <sup>3</sup>	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	~6
Температура плавлення, °C	1285	650	842	770	727	969
Температура кипіння, °C	2470	1095	1445	1390	~1860	~1500

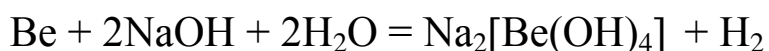
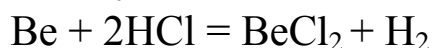
## Берилій

Мало поширений в земній корі  $4 \cdot 10^{-4}$  % (мас). Входить до складу мінералів, частіше за все зустрічається берил  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ . Деякі різновиди берилу, забарвлені домішками в різні кольори, відносяться до коштовних каменів — смарагди, аквамарин.

Металевий берилій одержують електролізом розплавів його сполук, головним чином  $\text{BeCl}_2$ .

Берилій — дуже твердий, крихкий, білий, легкий метал. Корозійностійкий.

Реагує з кислотами і лугами:



Метал (Be) добре пропускає рентгенівське проміння і служить для виготовлення віконць рентгенівських трубок. Головна область застосування (Be) — сплави і як легуюча добавка. Застосовується для виготовлення пружин і хірургічних інструментів.

Be — один з кращих сповільнювачів нейтронів.

Атоми (Be) зв'язані між собою ковалентним зв'язком, на відмінність від решти металів підгрупи (іонна).

При утворенні сполук типа  $\text{BeX}_2$ , атоми Be переходять в збуджений стан sp-гібридизація.

Атом (Be) здатний бути акцептором електронних пар і утворювати ще два ковалентних зв'язки по донорно-акцепторному механізму.

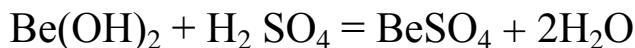
Ковалентність і координаційне число (Be) в сполуки  $\text{BeCl}_2$  дорівнює 4. Це значення ковалентності і координаційного числа характерно для стійких сполук берилія. Наприклад



Оксид берилію  $\text{BeO}$  — біла, дуже тугоплавка речовина. Застосовується в якості хімічностійкого вогнетривкого матеріалу (тиглі, електротехніка, реактивні двигуни, реактори).



$\text{Be}(\text{OH})_2$  — не розчинний у воді, легко розчиняється в кислотах і лугах.



Більшість солей Be добре розчинні у воді. Всі сполуки Be токсичні.

### **Магній**

Поширений в природі. Загальна кількість магнію в земній корі складає 2 % (мас). У великих кількостях зустрічається у вигляді магній карбонату, утворюючи мінерал магнезит  $\text{MgCO}_3$  і доламит  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ . Магній сульфат і хлорид входить до складу калієвих мінералів — калніта і карналіта. Іон  $\text{Mg}^{2+}$  міститься в морській воді, додаючи їй гіркий смак.

Mg одержують електролітичним методом, розплавів  $\text{MgCl}_2$  або зневодненого карналіта.

Mg — сріблясто-білий, дуже м'який метал. На повітрі швидко покривається захисною оксидною плівкою.

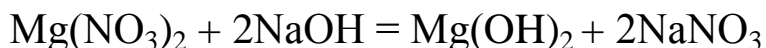


З лугами не взаємодіє.

Головна область застосування — отримання на його основі легких сплавів. Особливо цінними властивостями володіють сплави, звані електронами. Вони відносяться до трьох систем: Mg—Al—Zn, Mg—Mn і Mg—Zn—Zr. Перевагою їх є мала густина.

Чистий Mg знаходить застосування в металургії. Оксид Mg ( $\text{MgO}$ ) одержують:  $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ . Білий рихлий порошок, відомий під назвою паленої магнезії. Володіє високою температурою плавлення.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  володіє тільки основними властивостями:



Магній сульфат ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) — «гірка сіль» міститься в морській воді, добре розчинна у воді.

Важливе практичне значення має  $\text{MgOHCl}$  — магнезійний цемент.

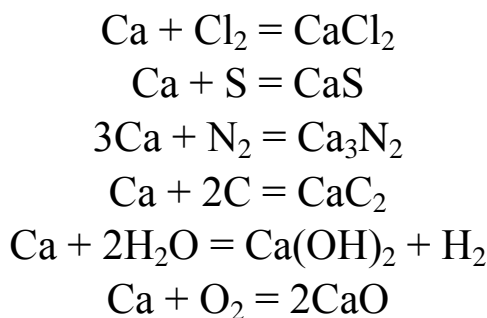


Велике практичне значення мають природні силікати магнезію: тальк  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і азбест  $\text{CaO} \cdot 3\text{Mg} \cdot 4\text{SiO}_2$ .

### Кальцій

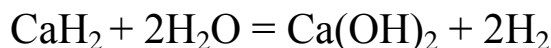
Відноситься до числа поширених елементів. Вміст в земній корі складає близько 3,6 % (мас). Він зустрічається у вигляді відкладень вапняку і крейди, а також мармуру. Металевий (Ca) одержують головним чином електролізом розплаву  $\text{CaCl}_2$ . Деяку кількість (Ca) одержують алюмінотермічним методом.

Кальцій — ковкий, досить твердий білий метал. На повітрі покривається шаром оксиду. Кальцій — активний метал: реагує:



Використовується для відновлення деяких металів, наприклад, урану, хрому, цирконію і т.п., для видалення із сталі кисню, сульфуру, для обезводнення органічних рідин, для поглинання залишків газів у вакуумних приладах, служить легуючим компонентом деяких свинцевих сплавів.

Кальцій гідрид ( $\text{CaH}_2$ ) — біла солеподібна речовина, бурхливо реагує з водою:



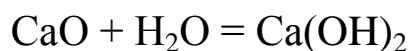
Кальцій оксид — біла, вогнестійка речовина, має високу температуру плавлення  $\sim 2600$  °С. В техніці називають негашеним вапном.

У промисловості одержують при обміні вапняку:

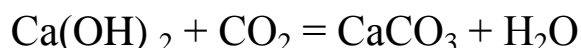


Кальцій гідроксид  $\text{Ca(OH)}_2$  — сильна основа, мале розчинне у воді.

Одержують гасінням негашеного вапна:



Гашене вапно широко використовують в будівельній справі. Затвердіння вапна відбувається з початку через попадання води, а потім в результаті поглинання гашеним вапном  $\text{CO}_2$  з повітря:



Твердість води виражають сумою міліеквівалентів іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , що містяться в одному літрі води.

Один міліеквівалент твердості відповідає змістом 20,04 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$  або 12,16 мг/л  $\text{Mg}^{2+}$ .

$$m = m/(m_E \cdot V), \text{ де}$$

$m$  — маса речовини, що обумовлює твердість води, або вживаної для її усунення;

$m_E$  — еквівалентна маса цієї речовини;

$V$  —  $\text{H}_2\text{O}$ , л

Кількісно тимчасову твердість характеризують змістом гідрокарбонатів, що віддаляються з води при її кип'яченні протягом години. Тому карбонатну твердість називають тимчасовою.

Твердість, що залишається після такого кип'ячення, називається постійною.

Твердість природних вод змінюється в широких межах. Твердість вод морів значно вище, ніж річок і озер. Так твердість води Чорного моря складає близько 65,5 мекв/л. Середнє значення твердості води Світового океану 130,5 мекв/л.

Велика твердість води робить її непридатною для багатьох технічних цілей (стілки парових казанів покриваються товстим шаром накипу). Тверда вода не дає піни з милом. Для водозм'якшування застосують методи осадження і іонного обміну. Карбонатну твердість усувають кип'ятінням. При хімічному методі осадження користуються вапном або содою.

Для усунення твердості методом іонного обміну або катіонує воду пропускають через шар катіоніда. При цьому катіони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , що знаходяться у воді обмінюються на катіони  $\text{Na}^+$ ,

що містяться в катіоніді. Існує також і аніонний обмін через аніонід, що містить гідроксид іони.

Стронцій і Барій зустрічаються в природі головним чином у вигляді сульфатів і карбонатів. Металеві Стронцій і Барій дуже активні.

Сполуки Стронцію і Барію схожі з аналогічними сполуками кальцію, тільки більш активні.

## Лабораторна робота 12

### Твердість води

**Мета роботи** — визначення твердості води

#### Теоретична частина

Твердість води зумовлюється вмістом у ній розчинних солей Кальцію і Магнію, вираженим в мекв/л води.

Твердість води може бути тимчасовою і постійною. Тимчасову твердість викликають солі  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  і  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Постійну твердість:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ .

Солі тимчасової й постійної твердості складають загальну твердість води, яка визначається за формулою, мекв/л:

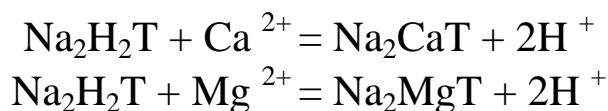
$$J_{\text{заг}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16},$$

де  $[\text{Ca}^{2+}]$  — концентрація  $\text{Ca}^{2+}$  мг;

$[\text{Mg}^{2+}]$  — концентрація  $\text{Mg}^{2+}$  мг;

20,04 і 12,06 — відповідно еквіваленти Кальцію і Магнію.

Визначення загальної жорсткості тригонометричним методом базується на здатності органічної сполуки трилону Б, яка уявляє собою кислу натрієву сіль етилендіамін оцтової кислоти (умовне позначення  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}$ ), утворювати зонами Кальцію і Магнію стійкі сполуки за рівняннями:



Визначення твердості води проводиться титруванням проби води розчином трилона Б у присутності індикатора хром-темно-синього, який забарвлює пробу у винно-червоний колір.

За відсутності іонів Кальцію і Магнію при одному й тому ж значенню рН розчину індикатор забарвлює воду у синій колір. При титруванні відбувається зміна кольору розчину у еквівалентній точці, що відповідає сполучанню трилону Б з іонами Кальцію і Магнію. Значення рН при титруванні не повинно змінюватися, через це до води, що аналізують, додають буферний розчин, що не змінює рН при розбавленні водою або при додаванні невеликої кількості кислоти чи основи. Трилоном Б можна визначити загальну жорсткість води в природних водах.

### Експериментальна частина

У конічну колбу відміряти за допомогою циліндра 50 см<sup>3</sup> води, яку будуть досліджувати, додати з бюретки 5 см<sup>3</sup> буферного розчину і 4-5 капель індикатора хром-темно-синього, що забарвлює пробу у винно-червоний колір.

Вміст колби повільно титрувати розчином трилону Б, постійно перемішуючи, до забарвлення розчину у синій колір. Загальна твердість визначається за формулою, мекв/л:

$$T_{\text{заг}} = \frac{0,05a \cdot 1000}{V},$$

де 0,05 — нормальність розчину трилону Б;

а — об'єм розчину трилону Б, що пішов на титрування води, мл;

V — об'єм води, що взяли для визначення твердості, см<sup>3</sup>.

### Контрольні питання і завдання

1. Для видалення накипу до котла додають кальциновану соду /лужна промивка: 15 кг на 1 м<sup>3</sup> води. Після кип'ятіння накип пом'якшується і легко механічно видаляється. Визначити масову долю соди у розчині, що використовується для лужної промивки.

Відповідь: 1.48 % .

2. Мінеральна вода „Нарзан” містить 0,3894 г/л Кальцію і 0,0884 г/л Магнію. Яка загальна твердість цієї води?

Відповідь: 26,6 мекв/л.

3. Визначити тимчасову твердість води, що містить в одному літрі 100 мг: а) кальцій гідрогенкарбонату; б) магній гідрогенкарбонату; в) ферум (II) гідрогенкарбонату.

Відповідь: а) 1,23 мекв/л; б) 1,37 мекв/л; в) 1,12 мекв/л.

4. Розрахувати твердість води, що містить в 1 л: а) 1 г кальцій хлориду; б) 1 мекв кальцій нітрату; в) 0.01 моль кальцій гідрогенкарбонату.

Відповідь: а) 18,1 мекв/л; б) 1 мекв/л; в) 20 мекв/л.

5. Розрахуйте маси гашеного вапна і кальцинованої соди, що необхідні для пом'якшення 100 см<sup>3</sup> води, загальна твердість якої 5 мекв/л і тимчасова — 1,8 мекв/л.

Відповідь: для пом'якшення води потрібно 6,65 кг гашеного вапна і 17,1 кг безводної соди.

### Тема 19. Елементи І-А підгрупи

Головну підгрупу першої групи періодичної системи утворюють Літій, Натрій, Калій, Рубідій, Цезій і Францій (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), які носять назву лужних металів.

Це s-елементи, які містять по одному електрону і проявляють постійний ступінь окиснення +1. Всі лужні метали — сильні відновники. Безпосередньо з'єднуються майже зі всіма неметала-

ми. В сполуках переважає іонний тип зв'язку. Із зростанням порядкового номера металеві властивості посилюються (табл. 19.1).

*Таблиця 19.1. Основні властивості елементів*

Характеристика	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Енергія іонізації атома, eV $E \rightarrow E^+$	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	—
Радіус атома, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
Густина, г/см <sup>3</sup>	0,53	0,97	0,86	1,53	1,9	2,1—2,4
Температура плавлення, °C	180,5	97,9	63,5	39,3	28,5	~20
Температура кипіння, °C	1340	886	771	690	672	650

Унаслідок дуже легкої окисляемості лужні метали зустрічаються в природі виключно у вигляді сполук Na і K та належать до поширених елементів. Вміст кожного з них в земній корі складає близько 2 % (мас). Обидва метали входять до складу різних мінералів і гірських порід силікатного типу. Великі кількості Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> знаходяться в затоці Кара-Богаз-Гол.

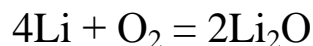
Значно менше поширені Li, Rb, Cs. Всі відомі ізотопи Fr — радіоактивні. Його існування було встановлено французьким дослідником М. Пере в 1939 р.

Натрій і Літій одержують електролізом розплавів їх сполук. Калій — відновленням з розплавів КОН або KCl Натрієм, Rb і Cs — відновленням з їх хлоридів Кальцієм.

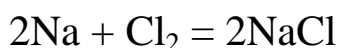
Всі лужні метали кристалізуються в кубічних решітках. Вони володіють металевим блиском. Лужні метали характеризуються малою твердістю, густиною і низькими температурами плавлення і кипіння.

Їх висока хімічна активність обумовлена в першу чергу низкими значеннями енергії іонізації їх атомів, тобто легкістю віддачі ними валентних електронів.

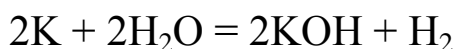
Всі лужні метали енергійно з'єднуються з киснем:



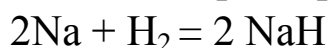
Не менш енергійно взаємодіють з галогенами:



Витісняють водень з води:



Відновна здатність їх настільки велика, що вони можуть відновлювати навіть атоми водню, перетворюючи їх в  $\text{H}^-$ .



Більшість солей лужних металів добре розчинені у воді.

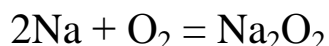
Якщо внести в полум'я газового пальника сіль лужного металу, то вона розкладається і пари металу офарблюють полум'я в характерний колір: Літій — червоний, Натрій — жовтий, Калій — фіолетовий. Лужні метали і їх сполуки добре використовуються в техніці. Лі — в ядерній енергетиці, як теплоносій в уранових реакторах, джерелом для виробництва тритію. Лі використовується також в металургії: як компонент флюсів і для видалення домішок із сталі.  $\text{LiOH}$  входить до складу електроліту лужних акумуляторів, завдяки чому їх термін служби збільшується в 2-3 рази.

Cs і Rb застосовуються для виготовлення фотоелементів.

### **Натрій**

Дуже легкий метал, легко ріжеться ножом. Унаслідок легкої окислюваності на повітрі Na зберігають під шаром гасу. Найважливіші області вживання Na — атомна енергетика, металургія, промисловість органічного синтезу.

Для натрію утворення пероксидних сполук більш характерне, ніж для Лі. Так взаємодіючи з киснем він утворює не оксид, а пероксид:





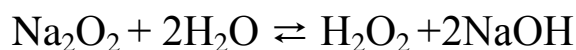
Натрій оксид одержують шляхом пропускання над Натрієм, нагрітим до 180 °С, помірної кількості кисню або нагріванням  $\text{Na}_2\text{O}_2$  з металевим Na:



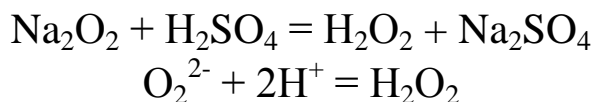
Натрій оксид бурхливо реагує з водою:



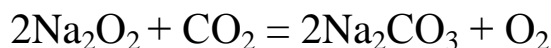
Натрій пероксид — дуже сильний окисник. Багато органічних речовин при зіткненні з ним відновлюються. Взаємодія  $\text{Na}_2\text{O}_2$  з водою є гідролізом солі:



При дії на пероксид Na розбавлених кислот також одержують  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Важливе значення має реакція взаємодії  $\text{Na}_2\text{O}_2$  з діоксидом вуглецю:



На цій реакції засновано застосування  $\text{Na}_2\text{O}_2$  для регенерації повітря в ізолюваних приміщеннях.

Натрій гідроксид утворює тверді, білі дуже гігроскопічні кристали, плавкі при 322 °С. Зважаючи на сильну роз'їдаючу дію на тканини, шкіру, папір і ін. органічні речовини його називають їдким натром. В техніці — каустичною содою.

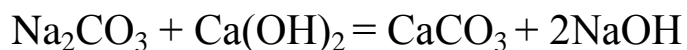
Основним способом отримання NaOH в промисловості є електроліз водного розчину NaCl. На катоді розряджаються іони  $\text{H}^+$  і одночасно поблизу катода розряджаються іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{OH}^-$ , на аноді виділяється  $\text{Cl}_2$ . Дуже важливо, щоб продукти електролізу не змішувалися між собою, оскільки



Na гіпохлорит

Для цих цілей застосовують діафрагмовий спосіб.

Окрім електричного способу отримання NaOH іноді застосовують старіший спосіб — кип'ячіння розчину соди з гашеним вапном:



NaOH — основний продукт хімічної промисловості. Використовується для очищення продуктів переробки нафти, в миловареній, паперовій, текстильній, для виробництва штучних волокон. На утворює солі зі всіма відомими кислотами. Міститься в організмі людини. Осмотичний тиск плазми крові підтримується на необхідному рівні перш за все за рахунок NaCl .

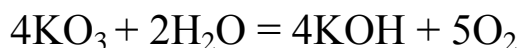
### **Калій**

На вигляд і по фізичних і хімічних властивостях дуже схожий на натрій, але володіє більшою активністю.

Пероксиди і надпероксиди  $\text{KO}_2$  — сильні окисники.



Ще більш сильними окисниками є озоніди. Вони утворюються при дії озону на тверді гідроксиди:



Калій гідроксид або їдке калі (KOH) отримують аналогічно NaOH. Застосовується рідше з причини великої вартості.

Калій належить до числа елементів необхідних рослинам, тому його солі використовують як калієві добрива. Джерелом отримання калієвих добрив служать природні відкладення калієвих солей, що складаються з мінералів карналіту ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) і сільвініта ( $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ ). Подібно натрію калій утворює солі зі всіма кислотами. Як і натрій калій міститься у всіх тканинах організму людини, входить до складу кліток і бере участь в проведенні нервових імпульсів.

## Лабораторна робота 13

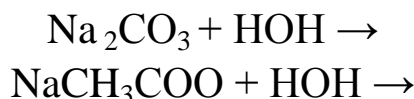
### Лужні та лужноземельні метали

**Мета роботи** — вивчення хімічних властивостей лужних та лужноземельних металів на основі виконаних дослідів.

#### Експериментальна частина

##### Дослід 1. Гідроліз солей лужних металів.

У одну пробірку помістити декілька кристалів  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (натрію карбонату), у другу —  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (натрію ацетат), влити в кожен пробірку дистильованої води.

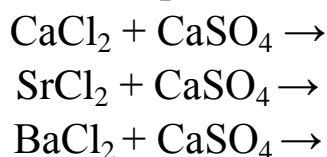


Розчинити солі і дослідити ці розчини 2-3 краплями фенолфталеїну. Порівняти зміну забарвлення фенолфталеїну в двох пробірках. Яка з солей більше гідролізується?

Скласти рівняння реакцій у молекулярній та іонній формі.

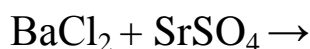
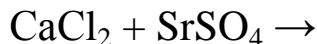
##### Дослід 2. Порівняльна розчинність сульфатів лужноземельних металів.

**А)** До трьох розчинів  $\text{CaCl}_2$  (кальцій хлориду),  $\text{SrCl}_2$  (стронцій хлориду),  $\text{BaCl}_2$  (барій хлориду), що знаходяться в трьох пробірках, додати однаковий об'єм насиченого розчину  $\text{CaSO}_4$  (купрум сульфату). Спостерігати появу муті в пробірках з  $\text{BaCl}_2$  та  $\text{SrCl}_2$ . У першій із них муть з'являється відразу після того, як додали  $\text{CaSO}_4$ , у другій через деякий час. У пробірці з  $\text{CaCl}_2$  рідина залишається прозорою. Скласти рівняння реакцій.



**Б)** Подібним чином додати в три пробірки з розчинами  $\text{CaCl}_2$  (кальцію хлориду),  $\text{SrCl}_2$  (стронцій хлориду),  $\text{BaCl}_2$  (барій хлориду) насичений розчин  $\text{SrSO}_4$  (стронцій сульфату). В цьому

випадку муть з'являється через деякий час. Скласти рівняння реакцій.



На основі виконаних дослідів зробити висновки про порівняльну розчинність кальцій, стронцій та барій сульфатів.

**В)** Одержання кальцій, стронцій та барій карбонатів. В три пробірки додати по 3 краплі розчинів  $\text{CaCl}_2$  (кальцій хлориду),  $\text{SrCl}_2$  (стронцій хлориду),  $\text{BaCl}_2$  (барій хлориду) і додати 1-2 краплі розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (натрій карбонату). Дослідити одержані осади на розчинність у 2н розчин  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти). Скласти рівняння реакцій.



**Г)** Одержання кальцій, стронцій та барій гідроксидів. До 2-3 краплин розчинів  $\text{CaCl}_2$  (кальцій хлориду),  $\text{SrCl}_2$  (стронцій хлориду),  $\text{BaCl}_2$  (барій хлориду) додати 1-2 краплі 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду). Звернути увагу на кількість осаду в кожній пробірці. Написати рівняння реакцій.



Дослід повторити з розбавленим розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  замість  $\text{NaOH}$ . порівняти з результатами попереднього дослідів. Дати пояснення. Скласти рівняння відповідних реакцій.

### Контрольні питання і завдання

1. Написати електронні формули атомів Літію, Калію, Цезію. Який з цих елементів найсильніший відновник? Чому?

2. Напишіть приклади двох реакцій, у яких атом натрію є відновником. Чи можуть атоми лужних металів бути окисниками?

3. Яку реакцію середовища мають розчини солей  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{KCH}_3\text{COO}$ ? Напишіть іонні рівняння для тих сполук, які зазнають гідролізу.

4. Які речовини утворюються при пропусканні через розчини їдкого натрію  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ? Напишіть рівняння можливих реакцій.

5. Як відрізняються гідриди лужних металів від гідридів неметалів за характером хімічного зв'язку і фізичними властивостям?

### Практичні заняття

1. Який ступінь окиснення може проявляти водень в своїх сполуках? Приведіть приклади реакцій, в яких газоподібний водень грає роль окисника і в яких — відновника.

2. Напишіть рівняння реакцій натрію з Гідрогеном, Оксигеном, Нітрогеном і Сульфуром. Який ступінь окиснення придбавають атоми окисника в кожній з цих реакцій?

3. Напишіть рівняння реакцій з водою наступних сполук натрію:  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{Na}_3\text{N}$ .

4. Як одержують металевий натрій? Складіть електронні рівняння процесів, що проходять на електродах при електролізі розплаву  $\text{NaOH}$ .

5. Які властивості може проявляти водень пероксид в окисно-відновних реакціях? Чому? На підставі електронних рівнянь напишіть рівняння реакцій  $\text{H}_2\text{O}_2$  з: а)  $\text{Ag}_2\text{O}$ , б)  $\text{KI}$ .

6. Чому пероксид водню здатний диспропорціювати? Складіть електронні і молекулярні рівняння процесу розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

7. Як можливе одержати кальцій гідрид і нітрид? Напишіть рівняння реакцій цих сполук з водою. До окисно-відновних реакцій складіть електронні рівняння.

8. Назвіть три ізотопи Гідрогену. Вкажіть склад їх ядер. Що таке важка вода? Як вона отримується і які її властивості?

9. Гідроксид якого з *s-елементів* проявляє амфотерні властивості. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій цього гідроксиду з: а) кислотою, б) лугом.

10. При пропусканні карбон (IV) оксиду через вапняну воду [розчин  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] утворюється осад, який при подальшому пропусканні  $\text{CO}_2$  розчиняється. Дайте пояснення цьому явищу. Складіть рівняння реакцій.

11. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій: а) Берилія з розчином лугу, б) Магнію з концентрованою сульфатною кислотою, враховуючи, що окисник набуває нищий ступінь окиснення.

12. При сплаві берилій оксид взаємодіє з силіцій оксидом і з натрій оксидом. Напишіть рівняння відповідних реакцій. Про які властивості  $\text{BeO}$  говорять ці реакції.

13. Які сполуки Магнію і Кальцію застосовуються як будівельні матеріали? Чим обумовлені їх властивості?

14. Як можливе одержати кальцій карбід? Що утворюється при його взаємодії з водою? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

15. Як можливе одержати гідроксиди лужних металів? Чому їдкі луги необхідно берегти в добре закритому посуді? Складіть рівняння реакцій, що відбуваються при насиченні гідроксиду натрію: а) Хлором, б)  $\text{SO}_3$ , в) гідроген сульфидом.

16. Чим можна пояснити велику відновну здатність лужних металів? При сплаві гідроксиду натрію з металевим натрієм останній відновлює гідроген лугу до гідрид-іону. Складіть електронні і молекулярні рівняння цієї реакції.

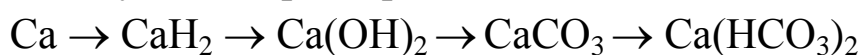
17. Яка властивість кальцію дозволяє застосувати його в металотермії для отримання деяких металів з їх сполук? Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій кальцію з: а)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , б)  $\text{CaSO}_4$ . В кожній з цих реакцій окисник відновлюється максимально, придбаваючи низький ступінь окиснення.

18. Які сполуки називають негашеним і гашеним вапном? Складіть рівняння реакцій їх отримання. Яка сполука утворюєть-

ся при прожаренні негашеного вапна з вугіллям? Що є окисником і відновником в останній реакції? Складіть електронні і молекулярні рівняння.

19. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій: а) кальцію з водою, б) Магнію з нітратною кислотою, враховуючи, що окисник отримує нижчий ступінь окиснення.

20. Складіть рівняння реакцій, які потрібно провести для здійснення наступних перетворень:



## Тема 20. Головна підгрупа VIII групи

### *Загальна характеристика елементів і сполук групи*

Головну підгрупу восьмої групи періодичної системи складають благородні газы — Гелій (He), Неон (Ne), Аргон (Ar), Криптон (Kr), Ксенон (Xe), Радон (Rn). Ці елементи характеризуються дуже низькою хімічною активністю, тому їх називають інертними газами. Хімічні сполуки гелію, неону і аргону не одержані. Атоми благородних газів не з'єднані в молекули, їх молекули одноатомні.

Вони закінчують собою кожний період системи елементів. Окрім гелію всі вони мають в зовнішньому шарі вісім електронів, створюючих стійку систему, тому атоми інертних газів характеризуються високими значеннями енергії іонізації (табл. 20.1).

*Таблиця 20.1. Властивості благородних газів*

Характеристика	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Радіус атома, нм	0,122	0,164	0,192	0,198	0,218	—
Енергія іонізації, еВ $E \rightarrow E^+$	24,59	21,56	15,76	14,0	12,13	10,75
Густина, г/л	0,18	1,90	1,78	3,71	5,85	9,73
Температура зріджування при атмосферному тиску, °C	-268,9	-246,0	-185,4	-153,2	-108,1	-61,9

## Гелій

Гелій відкритий в 1868 р. астрономами французом П. Жансеном і англійцем Д.І. Локьером при вивченні спектрів сонця.

Особлива стійкість електронної структури атома відрізняє гелій від решти хімічних елементів. У вигляді простої речовини гелій за фізичними властивостями найбільш близький до молекулярного гідрогену.

Гелій гірше за інші гази розчиняється у воді і інших розчинах.

У звичних умовах гелій хімічно інертний, але при сильному збудженні атомів може утворювати молекулярні іони.

Гелій — широко розповсюджений елемент космосу, складається з двох стабільних ізотопів  ${}^4\text{He}$  і  ${}^3\text{He}$ .

Ядро Гелію ( $\alpha$ -частки) надзвичайно стійкі і широко використовуються для проведення ядерних реакцій.

У промисловості гелій виділяють з природних газів методом глибокого охолодження.

Газоподібний Гелій застосовується для створення інертної атмосфери при зварюванні металів. Рідкий He застосовується в лабораторіях як хладагент при роботах по фізиці низьких температур.

## Неон

Основна відмінність від Ne обумовлюється більшою поляризуемістю атома, тобто більшою схильністю утворювати міжмолекулярний зв'язок.

У порівнянні з гелієм у неону велика розчинність і здатність адсорбуватися.

У звичних умовах інертний, але при електричному збудженні утворює молекулярні іони типу  $\text{Ne}^{+2}$ .

Одержують спільно з гелієм як побічний продукт в процесі зріджування і розділення повітря. Розділення He і Ne здійснюється за рахунок адсорбції або конденсації трьох стабільних ізотопів  ${}^{20}\text{Ne}$ ,  ${}^{21}\text{Ne}$ ,  ${}^{22}\text{Ne}$ .



## Аргон

Унаслідок більшого розміру атома аргон більш схильний до утворення міжмолекулярних зв'язків, ніж Гелій і Неон.

Аргон утворює молекулярні включення — клатрати з водою, фенолом, толуолом і деякі інші речовини.

Аргон одержують при розділенні рідкого повітря, а також з відходів газів синтезу аміаку.

Застосовують в металургійних і хімічних процесах, що вимагають інертної атмосфери, в світлотехніці, в електротехніці, ядерній енергетиці (іонізація лічильника).

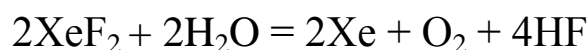
Елементи Kr, Xe і Rn відрізняються від розглянутих елементів, тим що вони мають менший потенціал іонізації, тому вони вступають в реакції з іншими елементами.

Розглянемо деякі з них.

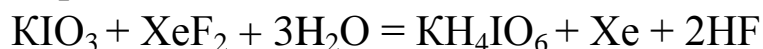
### Сполуки благородних газів (II)

Для криптону і ксенону відомі діфлуориди. Їх одержують з простих речовин нагріванням ( $\text{XeF}_2$ ) і при електролізі ( $\text{KrF}_2$ ).

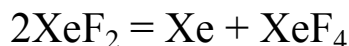
Розчинність  $\text{XeF}_2$  у воді складає 25г/л при 0 °С. Гідроліз його в лужному середовищі протікає дуже швидко, в нейтральній і кислій — повільно.



У водних розчинах  $\text{XeF}_2$  — сильний окисник



При нагріванні дифлуорид диспропорціонує:



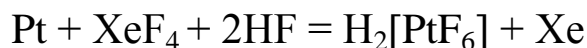
Взаємодія F з Криптоном йде набагато важче, ніж з ксеноном,  $\text{KrF}_2$ , менш стійкий.

### Сполуки Хе(IV)

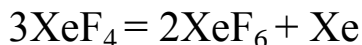
Відомі  $\text{XeF}_4$  і оксофлуорид  $\text{XeOF}_2$  — безбарвні кристалічні речовини.

$\text{XeF}_4$  — найбільш легко одержуєма сполука ксенону, утворюється при нагріванні суміші ксенону і флуору при 400 °С.

Похідні Хе (IV) — сильні окисники:



При нагріванні  $\text{XeF}_4$  диспропорціонує:



$\text{XeOF}_2$  — малостійкий.

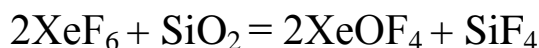
### Сполуки Хе(VI)

Відомі  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{XeOF}_4$

$\text{XeF}_6$  — безбарвна кристалічна речовина

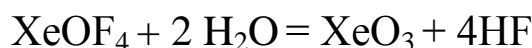
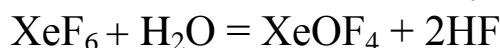


$\text{XeF}_6$  — дуже активний, взаємодіє з кварцем



Оксотетрафлуорид ксенону  $\text{XeOF}_4$  — безбарвна рідина.

$\text{XeO}_3$  — біла, нелетка, надзвичайно вибухова речовина.



Похідні Хе (VI) — сильні окисники:



Відомі також сполуки Хе(VIII) — газоподібні жовті октафлуориди  $\text{XeF}_8$ , безбарвний тетраоксид  $\text{XeO}_4$  і солі іонів  $\text{XeO}_6^{4-}$ .

## Тема 21. Побічна підгрупа I групи

*Загальна характеристика. Отримання. Хімічні властивості. Сполуки елементів I-B підгрупи. Застосування*

Побічну підгрупу I групи утворюють Купрум, Аргентум і Аурум (Cu, Ag, Au, табл. 21.1). Валентні електрони:  $(n - 1) d^{10} ns^1$

Унаслідок стійкості  $d^{10}$  конфігурації енергетично виявляється більш вигідними перехід одного з s-електронів до  $(n-1) d$ -рівня. Тому Cu, Ag і Au в s-стані зовнішнього шару мають поодинці, а в передостанньому шарі по 18 електронів.

Таблиця 21.1. Фізичні властивості

Характеристика	Cu	Ag	Au
Радіус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Енергія іонізації $E \rightarrow E^+$ , eV	7,73	7,57	9,23
Густина, г/см <sup>3</sup>	8,96	10,5	19,3
Температура плавлення, °C	1083	960,5	1063
Температура кипіння, °C	2543	2167	2880

Для Cu найбільш характерний ступінь окиснення +2, для Ауруму +3, а для Аргентуму +1. Особлива стійкість ступеня окиснення +1 у Аргентуму пояснюється відносно більшою міцністю конфігурації  $4d^{10}$ .

Елементи підгрупи Купруму можуть утворювати як катіонні, так і аніонні комплекси.

Малий радіус атомів пояснює більш високі значення енергії іонізації металів цієї підгрупи, ніж лужних.

Елементи підгрупи Cu — малоактивні метали. Вони погано окислюються, а їх іони легко відновлюються, вони не розкладають води, гідроксиди їх є слабкими основами.

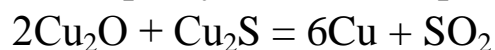
### Купрум

Загальний вміст Купруму в земній корі невеликий 0,01 % (мас.). Проте він частіше, ніж інші метали, зустрічається в саморідному стані.

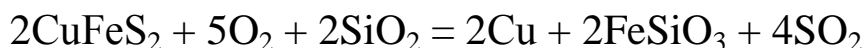
У даний час Купрум здобувають з руд, які діляться на оксидні і сульфідні. Сульфідні руди мають найбільші значення, оскільки з них виплавляється 80 % усього Купруму.

Найважливіші мінерали: халькозин або мідний блиск  $Cu_2S$ ; халькопірит або мідний колчедан  $CuFeS_2$ ; малахіт  $(CuOH)_2CO_3$ .

Для отримання Купруму застосовують піро — і гідрометалургійні процеси. Пірометалургійний метод заснований на частковому окисненні руд, що містять Сульфур, до оксидів Купруму, які потім відновлюються, реагуючи з надміром сульфїду:



Пірометалургійний процес з руд типа  $\text{CuFeS}_2$ , заснований на наступній сумарній реакції:



Гідрометалургійні методи отримання Купруму засновані на селективному розчиненні мідних мінералів в розбавлених розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  або аміаку. З одержаних розчинів Купрум витісняють залізом або виділяють електролізом.

Чистий Купрум — тягучий в'язкий метал червонуватого кольору. Він добре проводить теплоту і електричний струм, поступаючись в цьому відношенні тільки Ag. В сухому повітрі Купрум майже не змінюється, оскільки на його поверхні утворюється тонка плівка оксидів. Але у присутності вологи і  $\text{CO}_2$  поверхня Купруму покривається зеленуватим нальотом  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ .

При нагріванні на повітрі Cu окислюється до чорного оксиду купруму (II)  $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$ .

Широке застосування знайшли сплави Купруму з іншими металами: латунь (Cu + Zn), міднонікелеві сплави і бронза (90 % Cu і 10 % Sn), томпак (90 % Cu, 10 % Zn).

Бронза ділиться на: олов'яну, алюмінієву і крем'янисту.

Латунь містить до 45 % Zn. Латунь з високим вмістом Купруму — томпак використовується в ювелірних і декоративних виробках.

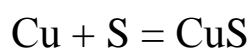
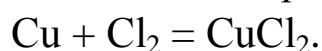
Міднонікельові сплави діляться на конструкційні і електротехнічні.

Конструкційні — мельхіори (20-30 % Ni), нейзильбери (5-35 % Ni і 13-45 % Zn).

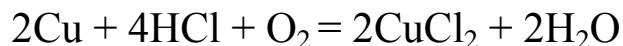
Електротехнічні — константан (40 % Ni, 1,5 % Mn) і манганін (3 % Ni, 12 % Mn), копель (43 % Ni, 0,5 % Mn).

Всі мідні сплави володіють високою стійкістю проти корозії.

Cu легко взаємодіє з галогенами при кімнатній температурі:



Не взаємодіють з розбавленою  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в звичних умовах, розчиняється у присутності кисню:

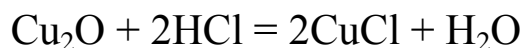


Летючі сполуки Купруму офарблюють полум'я пальника в синьо-зелений колір.

### Сполуки Купруму (I)

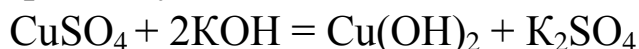
Оксид Купруму (I) або закис зустрічається в природі у вигляді куприту.

Одержують шляхом нагріву розчину солі Купруму (II) з лугом і сильним відновником



Для Купруму більш характерний ступінь окиснення +2.  $\text{CuO}$  — зустрічається в природі у вигляді мінералу тенориту. Проявляє окисні властивості. При нагріванні з різними органічними речовинами  $\text{CuO}$  окисляє їх, перетворюючи Карбон в  $\text{CO}_2$ , а водень у воду і відновлюючись в металевий Купрум. Цією реакцією користуються при елементарному аналізі органічних речовин.

Купрум гідроксид  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  — слабка основа. Виходить з розчинів солей при дії лугів.

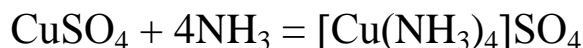


Найважливішої з солей є  $\text{CuSO}_4$  — в безводному стані білий порошок, при поглинанні води синіє, через утворення іонів  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . З водних розчинів  $\text{CuSO}_4$  найбільше значення має мідний купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

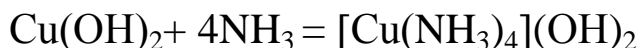
З солей Купруму виробляють велику кількість мінеральних фарб, різних за кольором. Всі солі Купруму отруйні, тому мідний посуд лудять, тобто покривають шаром олова.

### Комплексні сполуки Купруму

Характерною властивістю двохзарядних іонів Купруму є здатність з'єднуватися з молекулами  $\text{NH}_3$  з утворенням комплексних іонів.



У результаті виходять темно-сині розчини, що містять іон  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .



Розчин по цій реакції володіє здатністю розчиняти целюлозу.

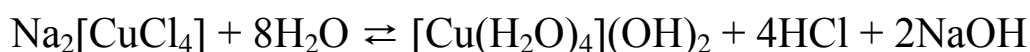
Гідроксид Купруму  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  розчиняється також в дуже концентрованих розчинах лугів, утворюючи синьо-фіолетові розчини купритів, що містять  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  іон.



У даному випадку виходить комплексний аніон Купруму.

Відомі такі аніони  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ :  $\text{CuCl}_2 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_2[\text{CuCl}_4]$

При розбавленні їх водою виходять звичні гідратовані іони:



Купруму належить до мікроелементів, необхідних для нормальної життєдіяльності рослин.

### Аргентум

Поширене в природі значно менше  $10^{-5}$  % (мас). Важливою срібною рудою є сріблястий блиск або аргентит  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Срібло — малоактивний метал, не окислюється киснем повітря. Розчиняється срібло в нітратній кислоті:

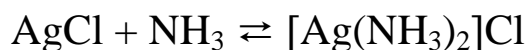


Для Аргентуму характерний ступінь окиснення (+1). Аргентум оксид (I) одержують по реакції:



Характерна реакція на  $\text{Ag}^+$ :  $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$

Аргентум нітрат ( $\text{AgNO}_3$ ), званий ляпісом застосовується в гальванотехніці, в медицині, при виготовленні дзеркал. Подібно міді, срібло схильне до утворення комплексних сполук.



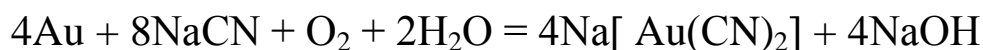
Комплексні ціаністі сполуки Аргентуму застосовуються для гальванічного сріблення поверхонь шляхом електролізу.

Всі сполуки Аргентуму легко відновлюються з виділенням металевого срібла.

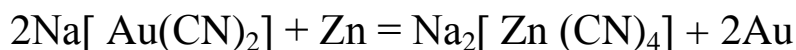
Іони Аргентуму пригнічують розвиток бактерій, тому вони широко використовуються в медицині.

### Аурум

Зустрічається в природі виключно в саморідному стані. Загальний вміст в земній корі складає  $5 \cdot 10^{-7}$  % (мас). Аргентум відділяють від домішок за допомогою розчину натрій ціаніду NaCN:



З одержаного розчину золото виділяють цинком:

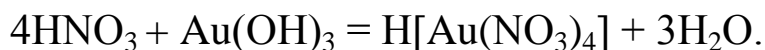
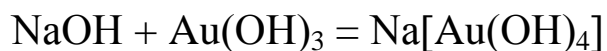


Золото обробляють для відділення від нього Цинку розбавленою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , промивають і висушують.

Даний метод розроблений інженером П.Р. Багратіоном (1843р.).

Основним початковим продуктом для отримання інших сполук Аргентуму є  $\text{AuCl}_3$ , який одержують при взаємодії Au (порошку) з надміром  $\text{Cl}_2$  при  $200^\circ\text{C}$ .

Оксиди  $\text{Au}_2\text{O}_3$  і  $\text{Au}(\text{OH})_3$  — амфотерні сполуки з переважанням кислотних ознак.



При розчиненні Аргентуму в царській горілці виходить комплексна тетрахлорозолота кислота  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ .

Всі сполуки Аргентуму легко розкладаються при нагріванні з виділенням металевого золота.

## Лабораторна робота 14

### Елементи підгрупи Купруму

**Мета роботи:** вивчення властивостей елементів підгрупи Купруму.

#### Експериментальна частина

##### 1. Дія кислот на Купрум

Помістити в пробірку трохи мідних стружок і подіяти на них розбавленою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (6-8 крапель). Помітних змін не відбувається. Підлити в пробірку декілька крапель Гідроген пероксиду. Пробірку струсити і спостерігати, як через деякий час розчин забарвиться. Пояснити явище, що відбувається. Написати рівняння реакції.

(Проводити під тягою!). Помістити в три пробірки трохи мідних стружок. В першу пробірку налити 10-12 крапель (обережно!) концентрованої сульфатної кислоти і злегка нагріти. Що відбувається? Написати рівняння реакції, знаючи, що виділяється газоподібний Сульфур (IV) оксид. В другу пробірку налити трохи розбавленої  $\text{HNO}_3$ . Пам'ятайте, що спочатку утворюється безбарвний газ —  $\text{NO}$  — Нітроген (II) оксид. Бура пара, яка з'являється у верхній частині пробірки — Нітроген (IV) оксид  $\text{NO}_2$  — утворюється за рахунок швидкого окиснення киснем повітря  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$ . Написати рівняння реакції. В третю пробірку додати 10-12 крапель концентрованої  $\text{HNO}_3$ . В цьому випадку реакція протікає з виділенням  $\text{NO}_2$ . Написати рівняння реакції.

##### 2. Отримання Купрум (II) гідроксиду і аргентум гідроксиду

В дві пробірки помістити по 2-3 краплі розчинів купрум (II) сульфату і аргентум нітрату. В кожен з пробірок додати по 2-3 краплі розчину  $\text{NaOH}$ . Спостерігати утворення осаду. Написати рівняння реакцій.



До осаду купрум (II) гідроксиду додати концентрований розчин натрій гідроксиду до розчинення осаду в надлишку лугу. Написати рівняння реакції. Яка сполука утворилася в результаті реакції? Назвати її.

### 3. Окисні властивості іона $\text{Cu}^{2+}$

Внести в пробірку 5-6 крапель розчину  $\text{CuSO}_4$  і додати стільки ж крапель розчину  $\text{KI}$ . Спостерігати зміну забарвлення розчину і випадіння осаду. Написати рівняння реакції.

### 4. Отримання галогенідів Аргентуму.

В три пробірки внести по 4-5 крапель розчину  $\text{AgNO}_3$  і додати в першу 5 крапель розчину натрій хлориду, в другу — 5 крапель розчину натрій броміду, в третю — 5 крапель розчину калій хлориду. Що утворюється? Написати рівняння реакцій.

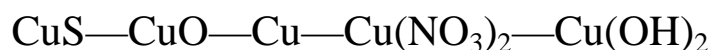
### 5. Отримання аміачних комплексів Купруму і Аргентуму.

Налити в пробірку 5-6 крапель розчину купрум (II) сульфату і додати 2-3 краплі 2н розчину амоній гідроксиду. Спостерігати утворення осаду. До отриманого осаду підлити по краплях амоній гідроксид до повного розчинення осаду. Який колір придбав розчин? Що утворилося в результаті реакції? Написати рівняння реакцій.

К 5-6 крапель розчину аргентум нітрату додати 5-6 крапель розчину натрій хлориду. Спостерігати утворення осаду. Додавати по краплях розчин амоній гідроксиду до повного розчинення отриманого осаду. Що утворилося? Написати рівняння реакцій.

## Контрольні питання

1. Написати рівняння реакцій, які відображають наступні перетворення:



2. Скласти рівняння реакції  $\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{S} +$

3. Купрум (II) гідроксид взаємодіє з розбавленими кислотами і концентрованим розчином аміаку. Написати в молекулярному і іонному вигляді відповідні рівняння реакцій.

4. Який осад випадає при взаємодії розчинів  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ? Написати рівняння реакції в молекулярному і іонному вигляді.

## Тема 22. Побічна підгрупа II групи

*Загальна характеристика. Отримання. Хімічні властивості. Сполуки елементів II-B підгрупи. Застосування*

До побічної підгрупи II-ої групи відносяться d-елементи: Zn — Цинк, Cd — Кадмій, Hg — Меркурій — повні електронні аналоги. Їх атоми, відрізняючись числом електронних рівнів, мають однакову електронну конфігурацію зовнішнього рівня  $-s^2$ . Передостанній електронний рівень атомів — стабільний: електрони підрівня  $d^{10}$  не відриваються. Валентні електрони:  $(n-1)d^{10} ns^2$

Таблиця 22.1. Фізичні властивості

Властивості	Zn	Cd	Hg
Радіус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Потенціал іонізації, eV $E^0 \rightarrow E^+$	9,39	8,99	10,43
Густина, г/см <sup>3</sup>	7,1	8,6	13,5
Температура плавлення, °C	419,5	321,1	-38,89
Температура кипіння, °C	906	767	356,7

Відновні властивості елементів підгрупи Zn виражені слабше, ніж у елементів головної підгрупи. Це пояснюється меншими розмірами атомів і більш високими енергіями іонізації цих елементів.

Ступінь окиснення для даних елементів характерний +2. Для ртуті, крім того і +1.

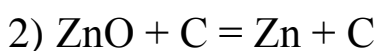
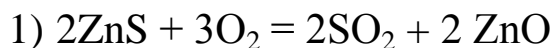
Характерною особливістю даних елементів є схильність до комплексоутворення. Елементи підгрупи Zn є білими метала-

ми з синюватим (Zn) або сріблястим (Cd, Hg) відтінком. Вміст в земній корі: Zn —  $2 \cdot 10^{-2} \%$ ; Cd —  $1,3 \cdot 10^{-5} \%$ ; Hg —  $8,3 \cdot 10^{-6} \%$ .

Основні мінерали: ZnS — цинкова обманка, HgS — кіновар, ZnCO<sub>3</sub> — галмей, CdS — гринокит. Zn і Cd звичайно містяться в поліметалевих рудах і є супутниками Pb і Cu. Hg — рідкий метал, зустрічається у вільному стані.

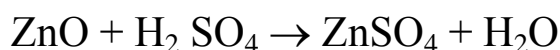
### Отримання

Процес отримання елементів Zn з руд проводиться в дві стадії. Спочатку випаленням на повітрі переводять сульфід в оксид, а потім відновлюють його коксом:



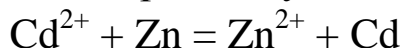
По даній схемі одержують найдрібніший порошок Zn — цинковий пил.

Бідні руди переробляють гідрометалургійним методом. Руду, що містить ZnS, обпалюють і обробляють H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



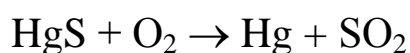
Одержаний розчин ZnSO<sub>4</sub> піддають електролізу — на катоді виділяється метал Zn.

Унаслідок великої летючості Cd, в порівнянні з Zn, він нагромаджується в цинковому пилі. Останню розчиняють в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і на розчин діють металевим Zn. При цьому Zn витісняє Cd по схемі:



Метал Cd очищають від домішки Zn переплавленням під шаром розплавленого лугу. Cd високої чистоти одержують вакуумною дистиляцією.

**Меркурій** одержують випаленням кіноварі:



### Хімічні властивості

У ряді напруг Zn розташований ліворуч Fe, Cd — дещо правіше його, а ртуть правіше H<sub>2</sub>. Не дивлячись на те, що Zn і Cd

більш металеві, ніж  $H_2$ , вони практично не витісняють його з води, оскільки поверхня металів покривається захисною плівкою.

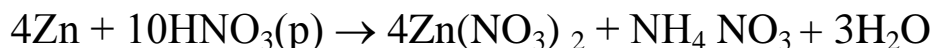
Hg при кімнатній температурі не взаємодіє з  $O_2$ , при нагріванні до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  утворює оксид HgO, який при більш сильному нагріванні розкладається.

Hg розчиняється тільки в кислотах — окисниках, при чому якщо кислота береться в надлишку, утворюючи солі  $Hg^{+2}$ , при недоліку солі  $Hg_2^{+2}$ .

У всіх сполуках Меркурію (I) атоми Меркурію зв'язані між собою, утворюючи двовалентні групи: —  $Hg_2$  — (—Hg —Hg —). Отже, Меркурій двовалентний в цих сполуках.

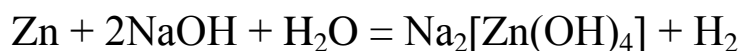


Zn і Cd по відношенню до  $HNO_3$  і концентрованої  $H_2SO_4$  ведуть себе значно активніше. Zn, наприклад з  $HNO_{3(poz)}$  відновлює до іона амонію:



При нагріванні Zn і його аналоги енергійно взаємодіють з активними неметалами. Hg з сульфуром і йодом навіть в звичних умовах. Zn і його аналоги легко утворюють сплави як один з одним так і іншими металами.

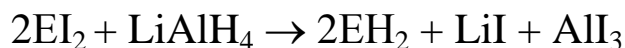
Від своїх аналогів Zn відрізняється розчинністю в міцних розчинах лугів:



### Сполуки елементів II-B підгрупи

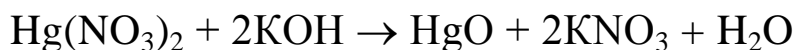
У підгрупі Zn із збільшенням порядкового номера елементу стійкість однотипних бінарних сполук зменшується.

Гідриди  $EH_2$  одержують по реакції йодидів цих металів з алюмогідридом літію в середовищі диетилового ефіру:



Гідриди аналогів Zn — тверді малостійкі речовини.

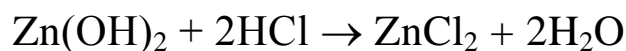
Оксиди Zn, Cd, Hg утворюються при взаємодії металів з O<sub>2</sub> при t°; при прожаренні гідроксидів Zn(OH)<sub>2</sub>, Cd(OH)<sub>2</sub>, карбонатів, нітратів і ряду інших солей окисномісних кислот. При дії лугів на розчини Hg<sup>+2</sup> виділяється жовтий осад HgO:



У аналогічних реакціях з солями Zn і Cd одержують білі Zn(OH)<sub>2</sub> і Cd(OH)<sub>2</sub>.

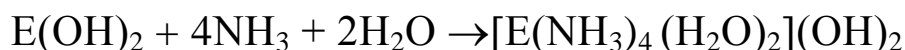
Zn(OH)<sub>2</sub> — амфотерна сполука, при взаємодії з лугами в розчинах утворює гідроксоцинкати, наприклад: Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>], Ba<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>6</sub>], при сплаві з лугами — цинкати з загальної формулою Me<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>.

Взаємодіє з кислотами:



Амфотерні властивості Cd(OH)<sub>2</sub> виражені дуже слабо, лише в сильноконцентрованих розчинах лугів.

Гідроксиди Zn і Cd розчиняються в розчині NH<sub>3</sub> з утворенням амінокомплексів:

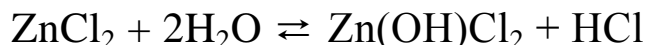


Інакше реагує з аміаком HgO:

2HgO + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → [Hg<sub>2</sub>N]OH·2H<sub>2</sub>O — жовте малорозчинена сполука, зветься основою Міллона.

Галогеніди Zn, Cd, Hg одержують прямим синтезом, оксидів з НГ.

Галогеніди Zn добре розчинені у воді



HgCl<sub>2</sub> — сулема добре розчинена у воді.

Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — каломель нерозчинена у воді

При дії розчину NH<sub>3</sub> на ZnГ<sub>2</sub> і CdГ<sub>2</sub> утворюються аміакати [E(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Г<sub>2</sub>.

Інакше поводитьься HgCl<sub>2</sub> :

за наявності в розчині NH<sub>4</sub>Cl:

$\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$  — тугоплавкий білий преципітат у відсутності  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

$\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{H}_2\text{N Hg}]\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$  — неплавкий білий преципітат

Сульфіди  $\text{Zn}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgS}$  — одержують прямим синтезом або дією  $\text{H}_2\text{S}$  на розчини солей.

$\text{ZnS}$  — білий,  $\text{CdS}$  — від ясно-жовтої до оранжевої залежно від умов отримання.

$\text{HgS}$  — стійка сполука розчиняється при дії сильних окисників, наприклад, в царській горілці:



З сульфідами лужних металів  $\text{HgS}$  утворює жовті розчинні комплекси  $\text{Me}_2[\text{HgS}_2]$

Своєрідна реакція при нагріванні роданіду ртуті «фараонові змії».



### Застосування

$\text{Zn}$  — входить до складу важливих сплавів, зокрема латунь. Цинкування заліза з метою захисту від корозії. Матеріал для анодів.  $\text{ZnS}$  — як люмінофор, як пігмент в лаках і фарбах.  $\text{ZnCl}_2$  — розчиняє клітковину і використовується у виробництві пергаменту.

Кадмій — входить до складу сплавів. Добавка до міді збільшує міцність. Захист від корозії, в лакофарбній промисловості. Телурід кадмію — в напівпровідникових приладах.

Меркурій — у виробництві лугів і Хлору (ртутний катод). Амальгамова металургія (очищення металів і отримання сплавів). Ртутні термометри, люмінісцентні лампи, в напівпровідникових приладах. Препарати ртуті і Цинку в медицині.

## Лабораторна робота 15

### Цинк, Кадмій

**Мета роботи** – вивчення властивостей елементів підгрупи Цинку.

#### Експериментальна частина

##### Дослід 1. Властивості Цинку і Кадмію гідроксидів

Внести в дві пробірки по 2-3 каплі розчинів  $ZnSO_4$  (цинк сульфат) і  $Cd(NO_3)_2$  (кадмій нітрат). У кожну пробірку додати по краплях розчин 2н розчину  $NaOH$  (натрій гідроксиду). Визначити кольори осадів і написати рівняння реакцій.



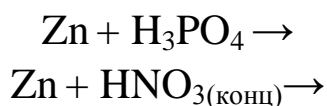
Цинк і кадмій гідроксиди розподілити між двома пробірками і подіяти на них в одній із пробірок 2н розчин  $HNO_3$  (нітратної кислоти), в іншій — 2н розчином  $NaOH$  (натрій гідроксиду). Написати рівняння реакцій. Зробити висновки про властивості гідроксидів Цинку і Кадмію.

##### Дослід 2. Дія лугів і кислот на Цинк

**А)** Помістити в пробірку трохи цинкового пилу і 2-3 мл 4н розчину  $NaOH$  (натрій гідроксиду). Пробірку нагріти. Пояснити механізм розчинення цинку в даному випадку. Написати рівняння реакцій.



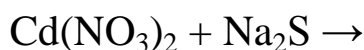
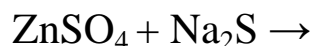
**Б)** У кожну з 3 пробірок помістити трохи гранульованого  $Zn$  (Цинк) і налити: в першу — 2н розчин  $H_3PO_4$  (фосфатна кислота), в другу — 4н розчин  $HNO_3$  (нітратної кислоти), у третю — 2н розчин  $HNO_3$  (нітратної кислоти). Написати рівняння реакцій і розставити коефіцієнти. Зробити висновок про властивості металічного Цинку.





### Дослід 3. Сульфіди Цинку і Кадмію

Внести в дві пробірки по 2-3 краплі розчинів солей Цинку і Кадмію і подіяти на них декількома краплями розчинів  $\text{Na}_2\text{S}$  або  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Відзначити кольори осадів і написати рівняння реакцій.



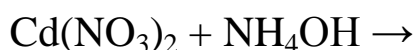
Перевірити розчинність осадів в 2н розчині  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти). Скласти рівняння реакції.

### Дослід 4. Гідроліз солей Цинку

Визначити, якого кольору набуває лакмусовий папірець у розчині  $\text{ZnSO}_4$ . Написати рівняння гідролізу в молекулярній і іонній формах.

### Дослід 5. Комплексні сполуки Цинку і Кадмію.

Помістити в дві пробірки по 2-3 краплі розчинів солей Цинку і Кадмію. У кожену пробірку додати розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  (амоній гідроксиду) до утворення осадів, а потім до їхнього розчинення. Написати рівняння реакцій, знаючи, що координаційні числа атомів цих елементів рівні чотирьом.



### Контрольні питання і завдання

1. Як змінюється відновна активність в ряду  $\text{Zn—Cd—Hg}$ ?
2. Які властивості має цинк гідроксид? Написати рівняння реакцій.
3. У чому складаються розходження у взаємодії  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$  з кислотами-окисниками і неокисниками?
4. Чому сполуки Меркурію зі ступенем окиснення +2 в окисно-відновних реакціях виступають у ролі окисників?
5. Чому  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$  схильні до реакцій комплексоутворення? Які координаційні числа характерні для цих елементів? Написати рівняння відповідних реакцій.



## Тема 23. Побічна підгрупа III групи

**Загальна характеристика. Отримання. Хімічні властивості. Сполуки елементів III-B підгрупи. Застосування**

До побічної підгрупи III групи відносяться Скандій (Sc), Ітрій (Y), Лантан (La) і Актиній (Ac). До підгрупи Sc, крім того, відносять елементи сімейства Церію (Ce) і Торію (Th).

Валентні електрони:  $(n-1)d^1ns^2$ .

Наявність одного електрона в d-стані обумовлює малу стійкість  $d^1ns^2$  конфігурації і відображається на всіх властивостях елементів підгрупи скандію. Зокрема, на відміну від раннього розглянутих d-елементів Sc і його аналоги проявляють постійний ступінь окиснення +3 (табл. 23.1). Навпаки, координаційні числа у них непостійні, при переході від Sc до ітрія і La вони підвищуються.

У ряді  $Sc \rightarrow La \rightarrow Ac$  посилюються ознаки металевих елементів.

**Таблиця 23.1. Фізичні властивості**

Властивості	Sc	Y	La	Ac
Атоми: будова зовнішніх електронних шарів	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
Радіус атома, нм	0,164	0,181	0,187	0,203
Потенціал іонізації, В $E \rightarrow E +$	6,56	6,22	5,58	5,1
Густина, г/см <sup>3</sup>	3,02	4,48	6,16	10,1
Температура плавлення, °C	1541	1528	920	1040+50
Температура кипіння, °C	~2850	~3300	~3450	~3300

У земній корі елементи підгрупи Sc дуже розпиляні і окремих мінералів не утворюють.

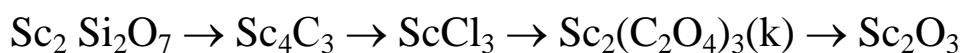
Близькі за властивостями Y, La і лантаноїди знаходяться в природних утвореннях разом (їх об'єднують назвою рідкоземельні елементи (РЗЕ). Sc не відноситься до РЗЕ.

Рідко зустрічаються мінерали: монацитовий пісок — ізоморфна суміш ортофосфатів  $P_3E$  ( $EP_3O_4$ ) і ортосилікату торія  $ThSiO_4$ , тортвейтит  $(Y, Sc)_2 Si_2O_7$ .

### Отримання

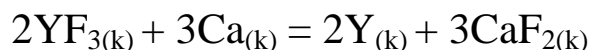
Отримання Sc, Y, La з руд — трудомісткі операції, пов'язані з отриманням проміжних продуктів  $E_2O_3$  і  $EG_3$ .

Схема виробничих процесів отримання  $Sc_2O_3$ :



Металеві Sc, Y, La одержують шляхом металотермічного відновлення  $ECl_3$  і  $E_2O_3$  магнієм з подальшою високотемпературною відгонкою Mg у вакуумі.

Для отримання Sc, Y, La використовують взаємодію флуоридів і хлоридів з кальцієм (отримання Sc, Y), лужними металами (отримання Y, La), а також електроліз розплавів флуоридів або хлоридів з добавками NaCl (KCl) для пониження температури плавлення:



Оскільки відділити La від інших РЗЕ важко, то одержують сплав всіх РЗЕ, в якому переважають La і Cs. Цей сплав називають мішметалом.

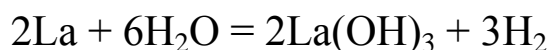
### Хімічні властивості

Y, La, Ac — сріблясто-білі метали. Sc — жовтуватий відтінок. Sc і Y не змінюються на повітрі, La і Ac — швидко блякнуть.

У ряді  $Sc \rightarrow Ac$  хімічна активність зростає.

При нагріванні реагує з більшістю неметалів, а при сплаві з металами.

Sc з водою не реагує, а La вже за звичних умов поволі розкладає воду:



Елементи підгрупи Sc легко взаємодіють з розбавленими кислотами, причому розбавлену  $\text{HNO}_3$  вони відновлюють до  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .



З малоактивними неметалами Sc і його аналоги утворюють тугоплавкі з'єднання, наприклад:  $\text{ScB}_2$ ,  $\text{YB}_2$ ,  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{YC}_2$ ,  $\text{ScC}$  і ін.

### Сполуки елементів III-B підгрупи

Відповідно до посилення у ряді  $\text{Sc} \rightarrow \text{Ac}$  металевих ознак, в тому ж ряду із сполук E(III) слабшають кислотні і посилюються основні ознаки.

Сполуки E(III) — частіше всього білі кристалічні речовини з високими координаційними числами.

У воді розчиняються нітрати, сульфати, галіди (окрім  $\text{EF}_3$ ).

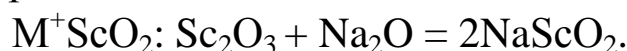
Оксиди  $\text{E}_2\text{O}_3$  — тугоплавкі речовини, реагують з водою.



Активність взаємодії з  $\text{H}_2\text{O}$  у ряді  $\text{Sc}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ac}_2\text{O}_3$  зростає.

У ряді гідроксидів посилюються основні ознаки і зростає розчинність у воді.

При сплавлінні  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  або  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  з основними оксидами або лугами утворюються оксоскандіати типу

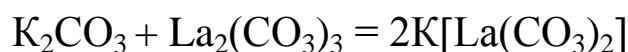


У ряді галідів  $\text{Sc}\Gamma_3 \rightarrow \text{Ac}\Gamma_3$  також посилюються основні властивості.

Флуориди цих елементів тугоплавкі, негігроскопічні, у воді не розчиняються, на відміну від інших галідів (які з водою утворюють оксогаліди складу EOG).

Хлориди одержують: прямим синтезом, дією  $\text{HCl}$  на  $\text{E}_2\text{S}_3$ , хлору на  $\text{EC}_2$  або  $\text{E}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{ECl}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Подібно Al скандій і його аналоги утворюють подвійні солі, наприклад:



### Застосування

Sc, Y, La є компонентами ряду сплавів.

Sc — конструкційний матеріал (авіація, ракетобудування) і легуюча добавка, не знайшов широкого вживання унаслідок дорожнечі.

Y — як компонент конструкційних матеріалів ядерних реакторів, як легуюча добавка.

Більше вживання знаходять сполуки Sc, Y і La.

Оксиди використовують як каталізатори.

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — високовогнетривкий матеріал.

Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — використовують для виготовлення магнітів.

Сполуки Sc, Y і La використовують як люмінофори і активатори в кольоровому телебаченні.

## Тема 24. Побічна підгрупа IV групи

*Загальна характеристика. Отримання. Хімічні властивості. Сполуки елементів IV-B підгрупи. Застосування*

До побічної підгрупи IV групи відносяться d-елементи: Титан (Ti), Цирконій (Zr), Гафній (Hf) і штучне одержаний Курчатовий (Ku).

Валентні електрони:  $(n - 1)d^2 ns^2$ .

Для Ti характерні ступені окиснення +3 і особливо +4, для Zr і Hf — +4 (табл. 24.1).

Таблиця 24.1. Фізичні властивості

Властивості	Ti	Zr	Hf
Радіус атома, нм	0,146	0,160	0,159
Потенціал іонізації, eV E→E <sup>+</sup>	6,82	6,84	7
Густина, г/см <sup>3</sup>	4,5	6,5	13,3
Температура плавлення, °C	1668	1855	2230
Температура кипіння, °C	3330	4340	4620

Zr і Hf мають однакові розміри атомів через лантаноїдне стиснення, тому їх властивості близькі і їх розділення одна з найскладніших проблем неорганічної технології.

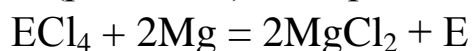
Ti, Zr і Hf — сріблясто-білі метали. Всі вони тугоплавкі. Ti — відноситься до легких, а Zr і Hf — до важких металів. Корозійностійки. При нагріванні активність помітно зростає.

Вміст в земній корі: Ti — 0,63 %; Zr —  $1,7 \cdot 10^{-2}$  %; Hf —  $3,2 \cdot 10^{-4}$  %. Дані елементи знаходяться тільки у вигляді сполук.

Основні мінерали: Ti —  $TiO_2$ ; ільменіт  $FeTiO_3$ ; титаномагнетит —  $FeTiO_3 \cdot xFe_3O_4$ ; Zr — бадделейт  $ZrO_2$ ; циркон —  $ZrSiO_4$ . Гафній є постійним супутником цирконію в його мінералах.

### Отримання

У вільному стані елементи підгрупи Ti звичайно одержують відновленням магнієм (рідше Na) з хлоридів по схемі:



Процес ведуть в атмосфері Ar при 800-900 °C під тиском. Метал високої чистоти одержують іодидним методом (термічне розкладання тетраїодидів  $EI_4$  при високій температурі у вакуумі).

Для відділення Zr і Hf застосовують дробову кристалізацію  $K_2ZrF_6$  і  $K_2HfF_6$ , ректифікацію летючих сполук ( $ECl_4$  і ін.), іонний обмін, селективну екстракцію. Останній метод найбільш широко застосовується в промисловості.

### Хімічні властивості

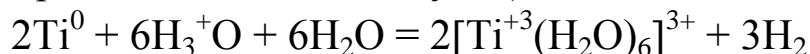
Ti, Zr і Hf на холоді малоактивні, вельми стійкі на повітрі і у воді, що обумовлене освітою на їх поверхні тонкої плівки  $EO_2$ . При кімнатній температурі Ti, Zr і Hf поволі реагують з концентрованою HF:



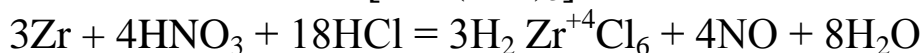
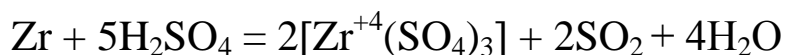
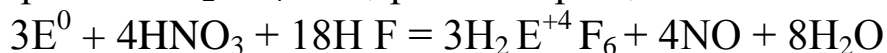
Zr і Hf взаємодіють з кислотами лише в тих випадках, коли створюються умови їх окиснення і утворення аніонних комплексів  $E(IV)$ .

Ti стійкий проти дії розчинів сульфатів, хлоридів, морської води і т.п.

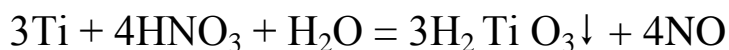
На відміну від Zr і Hf, Ti при температурі розчиняється в HCl, з утворенням аквакомплексу Ti(III):



Ti, Zr і Hf легко розчиняються в суміші кислот HF + HNO<sub>3</sub>, в концентрованій H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і в царській горілці:

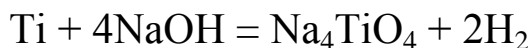


Крім того, Ti взаємодіє при нагріванні з HNO<sub>3</sub>:



При нагріванні Ti, Zr, Hf стають реакційноздібними і інтенсивно реагують з O<sub>2</sub>(EO<sub>2</sub>), Γ<sub>2</sub>(EΓ<sub>4</sub>); N<sub>2</sub>(EN), C(EC), S(ES<sub>2</sub>). Сполуки Ti, Zr, Hf з O, H, N, C, S і рядом інших елементів мають змінний склад і тому формули вельми умовні.

Ti (Zr у меншій мірі) взаємодіє також а розплавленими лугами



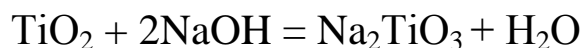
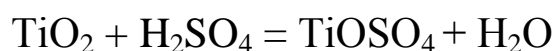
При сильному нагріванні Ti взаємодіє з водяною парою (TiO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O).

### Сполуки елементів IV-B підгрупи

#### Сполуки E (IV)

Для Ti і його аналогів відомі EHal<sub>4</sub> (тетрагаліди), EO<sub>2</sub> (діоксиди), ES<sub>2</sub> (дисульфиди), E(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (дисульфати) і т.п. Крім того — численні похідні аніонних комплексів — титанати, цирконати і гафнати. Для Ti характерні координаційні числа 6 рідше 4. Zr і Hf — крім того 7 і 8.

Діоксиди EO<sub>2</sub> — тугоплавкі білі речовини. Хімічно досить інертні. При нагріванні поволі реагують з кислотами, а при сплаві з лугами:

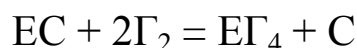
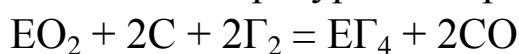


При переході від Ti до Hf основні властивості оксидів посилюються. Відповідаючі діоксидам гідроксиди одержують дією лугів на сполуки типа ECl<sub>4</sub> і є білими драглистими осіданнями,

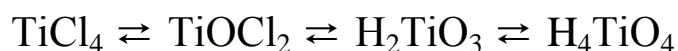
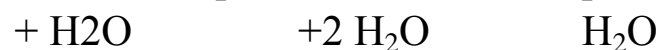
носять амфотерний характер з переважанням основних властивостей, тому розчинені в сильних кислотах.

Відповідаючи дигідроксидам Ti і Zr солі з металами — титанати і цирконати одержують звичайно сплавом  $TiO_2$  або  $ZrO_2$  з оксидами металів або лугами.

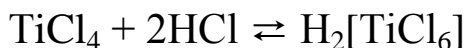
**Галогениди**  $EG_4$  утворюються при взаємодії металів з галогенами. Проте для їх отримання зручніше користуватися іншими реакціями, зокрема високотемпературними процесами:



Все галогениди  $EG_4$  в розчинах сильно гідролізуються:



У дуже концентрованих розчинах галогеноводневих кислот  $EG_4$  утворюють комплекси типу:



**Сульфіди**  $TiS_2$  і  $ZrS_2$  утворюються при взаємодії металів з S, при сильному нагріванні  $EO_2$  з  $CS_2$  і  $ECl_4$  з  $H_2S$ .

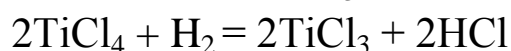
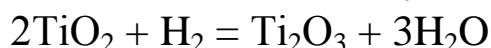
**Нітриди**  $EN$  одержують не тільки прямим синтезом, але і високотемпературною взаємодією  $EC$  з  $N_2$ ,  $EO_2$  із  $C$  і  $N_2$ .

**Карбіди** одержують високотемпературним синтезом і взаємодією  $EO_2$  із  $C$ .

Всі дані речовини реакційноздібні лише при сильному нагріванні.

### Сполуки E(III)

Ступінь окиснення +3 виявляється виразно лише у Ti. Похідні Ti (III) одержують відновленням сполук Ti (IV):

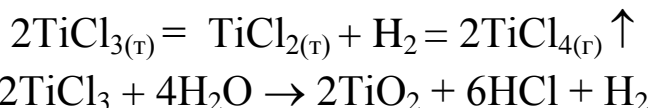


При електрохімічному або хімічному відновленні сполук Ti(IV) у водних розчинах утворюється фіолетовий аквакомплекс  $Ti(H_2O)_6^{3+}$ .

Похідні Ti (III) — відновники, наприклад:



Для сполук Ti (III) можливі також реакції диспропорціювання:

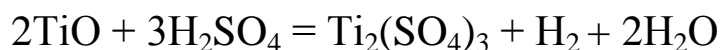


### Сполуки E (II)

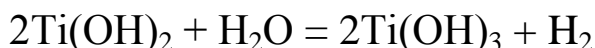
Характерні тільки для Ti

Монооксид TiO (золотистого кольору) утворюється при високотемпературному відновленні TiO<sub>2</sub> (дією Mg, Zn, C) або нагріванням TiC з ZnO.

TiO розчиняється в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



Титан (III) гідроксид одержують:



### Застосування

**Ti** — завдяки високій термічній і корозійній стійкості важливий конструкційний матеріал. Він і сполуки використовуються для будівництва літаків, підводних човнів; як легуюча добавка і як речовина зв'язуюче N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> і ін. домішки в метали.

Висока міцність Ti і його виняткова інертність по відношенню до плазми крові і речовин, організмом людини, що виробляється, роблять його незамінним матеріалом для протезування. Використовується також в лакофарбі, електротехнічній промисловості, в шкіряній промисловості.

Хлорид Ti використовується як каталізатор.

**Zr** — застосовують в атомній енергетиці як конструкційні матеріали, що відображають нейтрони.

ZrO<sub>2</sub> і HfO<sub>2</sub> — (фіаніти) застосовують в техніці для прикрас.

ZrC — для різання стекол і шліфовки.

**Hf** — застосовується в атомній енергетиці як поглинач нейтронів і в електронній техніці.



## Тема 25. Побічна підгрупа V групи

**Загальна характеристика. Отримання. Хімічні властивості. Сполуки елементів V-V підгрупи. Застосування**

До побічної підгрупи V групи відносяться d-елементи: Ванадій (V), Ніобій (Nb) і Тантал (Ta). До цієї підгрупи відноситься також елемент №105, штучно одержаний в 1967 р., Нільсборій.

Електронна конфігурація двох останніх рівнів атомів цих елементів виражається формулою:  $(n-1)d^3ns^2$ , а для ніобію  $4d^4 5s^1$  (n — номер періоду). Валентними електронами є  $(n-1) d$  і  $ns$ , але тільки у збудженому стані атомів (окрім ніобію).

Ванадій (V) має ступені окиснення +2 +3 +4 +5. Для Ніобію (Nb) і Танталу (Ta) найбільш стійкий вищий ступінь окиснення +5.

Ніобій і Тантал по властивостях ближче один до одного. Хімічна активність від V до Ta слабшає (табл. 25.1).

**Таблиця 25.1. Фізичні властивості**

Властивості	V	Nb	Ta
Атоми: будова зовнішніх електронних шарів	$3d^34s^2$	$4d^45s^1$	$5d^26s^2$
Радіус атома, нм	0,134	0,146	0,146
Потенціал іонізації, еВ $E \rightarrow E^+$	6,71	6,88	7,88
Густина, г/см <sup>3</sup>	6,1	8,6	16,6
Температура плавлення, °С	1919	2460	3000
Температура кипіння, °С	3400	5400	5600

Ванадій, ніобій і тантал — метали світло-сірого кольору.

Механічні властивості цих металів сильно залежать від їх чистоти — щонайменші домішки Гідрогену, Карбону, Нітрогену і Оксигену, підвищуючи твердість, рідко знижують пластичність металів (збільшується крихкість). Відрізняються високою хімічною стійкістю.

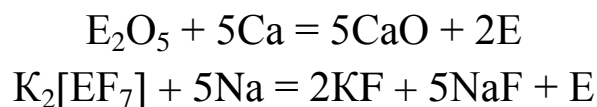
Ванадій в земній корі більш поширений, ніж Cu, Zn, Pb і його сполуки рідко зустрічаються у вигляді крупних родовищ.

В земній корі V — 0,015 %, Nb —  $10^{-3}$  %, Ta —  $2 \cdot 10^{-4}$  % — це розсіяні елементи.

Ванадій розсіяний в різних силікатах і сульфідних рудах. Найважливіші його мінерали: патроніт  $VS_2$ , сульваніт  $Cu_3VS_4$ , алаїт  $V_2O_3 \cdot H_2O$ . Ніобій і Тантал майже завжди зустрічаються спільно, частіше всього у складі ніобат — танталатових мінералів ( $ME_2O_6$  ( $M = Fe, Mn$ )). У разі переважання танталу мінерал  $M^{+2}(TaO_3)_2$  називається танталатом, при переважанні ніобію — колумбітом  $M^{+2}(NbO_3)_2$ .

### Отримання

Для отримання Ванадію, Ніобію і Танталу їх природні сполуки спочатку переводять в оксиди або в прості або комплексні галіди, які далі відновлюють металотермічним методом:



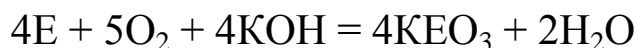
**Тантал** одержують також електролізом  $Ta_2O_3$  в розплавлених комплексних флуоридах  $K_2[TaF_7]$ . Унаслідок близькості властивостей Nb і Ta їх відділення один від одного представляє значні труднощі.

Особливо чисті метали одержують термічним розкладанням йодидів.

### Хімічні властивості

Ванадій, ніобій і тантал взаємодіють з киснем з отриманням ( $E_2O_5$ ), галогенами ( $VF_5$ ,  $VCl_4$ ,  $VBr_3$ ,  $VI_3$ ), Нітрогеном, сіркою і іншими речовинами — оксидами, кислотами і т.п. Проте хімічна активність цих металів виявляється тільки при високих температурах, коли руйнується захисна плівка. Ванадій більш реакційноздібний, ніж Nb і Ta. Так, при кімнатній температурі ванадій розчиняється в HF ( $VF_3$ ), в концентрованій  $HNO_3$  ( $VO_2NO_3$ ), при нагріванні — в концентрованій  $H_2SO_4$  ( $VOSO_4$ ), в розплавлених лугах, карбонатах і нітратах лужних металів. Nb і Ta реагують з HF дуже поволі, вони розчиняються в суміші HF з  $HNO_3$ :

$3E + 5HNO_3 + 21HF \rightarrow 3H_2EF_7 + 5NO + 10H_2O$ , а також (в присутності повітря) в розплавлених лугах:



### Сполуки V, Nb, Ta

#### Сполуки E (II)

З похідних підгрупи ванадію із ступенем окиснення +2 відносно більш стійкі сполуки ванадію.

Ванадій оксид (VO) — чорного кольору володіє металевим блиском і порівняльне високою електропровідністю. Одержують (VO) відновленням  $V_2O_5$  в струмені водню при  $1700^\circ C$ . NbO і TaO — відновленням  $E_2O_5$  вуглецем при  $1100^\circ C$  при зниженому тиску.

$VO + 2HCl + 5H_2O = [V(H_2O)_6]Cl_2$  хлорид гексаакваванадію (II).

При обробці цих солей лугом випадає осад  $V(OH)_2$ , що легко окислюється на повітрі.

$[V(H_2O)_6]^{+2}$  — іон фіолетового кольору.

Таке ж забарвлення мають кристалогідрати:



Сполуки V(II) — сильні відновники. Фіолетові розчини похідних  $[V(OH_2)_6]^{+2}$  легко окислюються до  $[V(OH_2)_6]^{3+}$  і їх забарвлення стає зеленим. У відсутності окисників ( $O_2$ ) розчини сполук V(II) поступово розкладають навіть воду з виділенням водню.

Галогеніди  $V\Gamma_2$  ( $\Gamma = Cl, Br, I$ ) одержують нагріванням  $V\Gamma_3$ .



$VCl_2$  — сильний відновник (ванадій (II) хлорид)



У розчині  $VCl_2$  поволі окиснюється водою:



#### Сполуки E(III)

Сполук  $Nb^{3+}$  і  $Ta^{3+}$  відомо мало, вони відреккомендовані в основному галогенідами.

Ванадій оксид ( $V_2O_3$ ) одержують високотемпературним відновленням  $V_2O_5$  воднем.  $V_2O_3$  має змінний склад — чорного кольору.

$V_2O_3$  практично нерозчинений у воді.

$V_2O_3$  розчиняється в кислотах з утворенням солей, що містять гідратований іон  $V^{3+}$ .

З лужних розчинів сполук V(III) виділяється зелений ванадій (III) гідроксид ( $V(OH)_3$ ) змінного складу  $V_2O_3 \cdot 4H_2O$ . Ці сполуки амфотерні, але з переважанням основних властивостей.



Гідроксид ( $V(OH)_3$ ) одержують взаємодією солей  $V^{3+}$  з лугами, галогеніди  $VCl_3$  — нагріванням  $VCl_4$  в струмі  $N_2$ ;  $VBr_3$  і  $VI_3$  — взаємодією простих речовин.  $VF_3$  — взаємодією  $V(OH)_3$  з  $HF$ .

Аквакомплекси  $[V(OH)_2]^{3+}$  і похідні від них кристалогідрати  $VCl_3 \cdot 6H_2O$ ;  $VI_3 \cdot 6H_2O$  мають зелене забарвлення.

Фіолетове забарвлення має ванадієвий галун  $M^+[V(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ , які при розчиненні дають зелене забарвлення розчину.

Похідні Ванадію (III) — сильні відновники, в розчинах легко окислюються киснем повітря до похідних V(IV).

Тригаліди при нагріванні диспропорціонують:



### Сполуки E(IV)

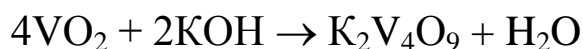
За звичних умов ступінь окиснення +4 для Ванадію найбільш характерна.

Сполуки V(III) легко окислюються до V(IV) молекулярним киснем, а сполуки V(V) відновлюються до похідних V(IV).

Сполуки  $V^{+4}$  одержують розчиненням  $VO_2$  або  $V(OH)_4$  в кислотах, відновленням сполук  $V^{+5}$  хімічним і електрохімічними методами.

Діоксиди  $VO_2$  нерозчинені у воді, розчиняються в кислотах і розчинах лугів.  $NbO_2$  і  $TaO_2$  нерозчинені в кислотах і лугах.

Розчинення  $VO_2$  пов'язано з протіканням реакцій:



Ще легше  $\text{VO}_2$  розчиняється в кислотах:



з утворенням аквапохідних оксованаділу  $\text{VO}^{2+}$  світло-синього кольору.

Оксованадільна угрупування  $\text{VO}^{2+}$  відрізняється високою стійкістю.

Сплавом  $\text{VO}_2$  з лугами одержують ванадати (IV) складу  $\text{M}^{2+}\text{VO}_3$ ,  $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_5$  і ін.

Тетрагаліди ванадію легко гідролізуються з утворенням ди-хлорид оксованаділа



Для ніобію і танталу відомі діоксиди  $\text{EO}_2$ , тетрагаліди  $\text{EHal}_4$ , оксодигаліди  $\text{EOHal}_2$ .

### Сполуки E(V)

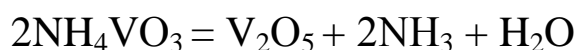
У ряду  $\text{V(V)}\text{—Nb(V)}\text{—Ta(V)}$  стійкість сполук зростає.

Для ванадію (V) відомі лише оксид  $\text{V}_2\text{O}_5$  і флуорид  $\text{VF}_5$ , тоді як для ніобію (V) і танталу (Ta) відомі і всі інші галіди  $\text{EHal}_5$ .

Для E(V), крім того, характерні оксогаліди типу  $\text{EOHal}_3$ . Всі вказані сполуки типово кислотні.

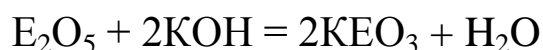
**Оксиди** — червоний  $\text{V}_2\text{O}_5$ , білі  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  і  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  — тугоплавкі кристалічні речовини.

Ванадій (V) оксид одержують хімічним розкладанням  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ :

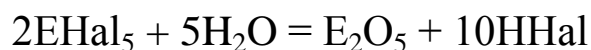


Оксид  $\text{V}_2\text{O}_5$  дещо розчинимий у воді, утворюючи кислий розчин ясно-жовтого кольору. Оксид розчиняється в лугах, а в кислотах лише при тривалому нагріванні.

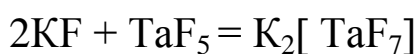
Оксиди  $\text{Nb(V)}$  і  $\text{Ta(V)}$  — хімічно неактивні, у воді і кислотах практично не розчиняються, а з лугами реагують лише при сплавлінні:



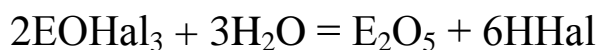
Пентагаліди будучи кислотними сполуками легко гідролізуються, утворюючи аморфні осідання гидратованих оксидів:



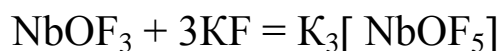
Пентафлуоріди, а також пентахлоріди Nb і Ta, крім того, реагують з відповідними основними галідами з утворенням комплексів  $[\text{EF}_6]^-$ , а у разі Nb(V) і Ta(V), крім того  $[\text{EF}_7]^{2-}$   $[\text{EF}_8]^{3-}$  і  $[\text{ECl}_6]^-$ , наприклад:  $\text{KF} + \text{VF}_5 = \text{K}[\text{VF}_6]$



Оксогаліди  $\text{EOHal}_3$  — тверді речовини легке гідролізуються:



з основними галідами:  $\text{VOF}_3 + 2\text{KF} = \text{K}_2[\text{VOF}_5]$



Для Ванадію (V) і його аналогів характерні пероксокомплекси.

Похідні ванадію (V) в кислому середовищі проявляють окисні властивості, наприклад окиснюються концентрованою HCl:



Для переходу Ніобію (V) і Танталу (V) в більш низькі ступені окиснення потрібні енергійні відновники і підвищена температура.

### Застосування

V, Nb і Ta і їх сплави — найважливіші матеріали сучасної техніки.

V — один з легуючих елементів спеціальних сталей.

Nb і Ta — застосовуються завдяки винятковим властивостям: високій температурі плавлення, значної корозійної стійкості, механічної міцності, малому коефіцієнту термічного розширення — виготовлення швидкорізальних сталей.

Nb використовують в радіотехніці, виробництві рентгенівської і радіолокації апаратури.

Ta — в хімічній промисловості, як замітник золота, срібла і платини при виготовленні апаратури стійкою до дії кислот, як ка-

талізатор при отриманні штучних алмазів, в хірургії, в промисловості синтетичних волокон.

Сплави Nb і Ta використовують в реактивній і космічній техніці.

Сполуки V використовують як каталізatori у виробництві  $H_2SO_4$ , при окисленні спирту і ін.

## Тема 26. Побічна підгрупа VI групи

*Загальна характеристика. Отримання. Хімічні властивості. Сполуки елементів VI-B підгрупи. Застосування*

До побічної підгрупи VI групи відносяться d-елементи: Хром (Cr), Молибден (Mo) і Вольфрам (W). На зовнішньому енергетичному рівні атомів Хрому і Молибдену міститься по одному електрону, Вольфраму — два. Валентними електронами є  $(n - 1)d^5$  і  $ns^1$ , для Вольфраму —  $5d^46s^2$ ; тільки у збудженому стані  $(n - 1)d^5$  і  $ns^1$ .

Характерні ступені окиснення Хрому +3 і в меншій мірі +6. Для Молибдену і Вольфраму найбільш характерний вищий ступінь окиснення +6. Можливі також сполуки, де Хром і його аналоги проявляють ступені окиснення 0 +1 +2 +4 +5 (табл. 26.1).

Таблиця 26.1. Властивості елементів підгрупи хрому

Властивості	Cr	Mo	W
Атоми: будова зовнішніх електронних шарів	$3d^54s^1$	$4d^55s^1$	$5d^46s^2$
Радіус атома, нм	0,127	0,137	0,140
Потенціал іонізації, eV $E \rightarrow E^+$	6,76	7,10	7,98
Густина, г/см <sup>3</sup>	7,19	10,22	19,35
Температура плавлення, °C	1880	2623	3422
Температура кипіння, °C	2640	4670	5680

Молибден (Mo) і Вольфрам (W) по властивостях ближче один до одного, ніж до Хрому.

Дані метали відрізняються високою температурою плавлення і великою твердістю.

Механічні властивості цих металів сильно залежать від їх чистоти металів.

Відновні властивості елементарних металів підгрупи Хрому посилюються від ванадію до Хрому. В звичних умовах вельми стійкі до дії повітря і води.

Природний Cr складається з чотирьох стабільних ізотопів, Mo — семи, W — п'яти.

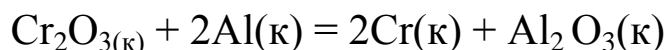
З мінералів найбільше значення мають  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  — хромовий залізняк,  $\text{MoS}_2$  — молебденіт,  $\text{CaWO}_4$  — шеєлініт, вольфраміт  $(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{WO}_4$ .

У вигляді простих речовин Cr, Mo і W — сірувато-білі блискучі метали.

Загальний вміст Cr в земній корі складає 0,02 % (мас), Mo — 0,001 % (мас), W — 0,007 % (мас).

### Отримання

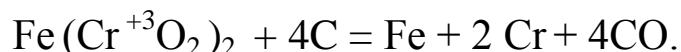
Для отримання Cr, Mo і W їх природні сполуки переводять спочатку в оксиди, які далі відновлюють:



Mo і W — відновлюють воднем.

Останнім часом широке розповсюдження отримав газофазний метод отримання W за рахунок реакції взаємодії галідів W з воднем при 1200 °С.

Для цілей металургії Cr одержують у вигляді сплаву із залізом відновленням хромового залізняка вугіллям в електричній печі:

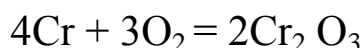


Виплавляють також ферромолібден і ферровольфрам, які використовують для отримання високоякісних спеціальних сталей.

### Властивості

Cr—Mo—W—хімічна активність зменшується. При нагріванні Cr поволі реагує з киснем:





Мо і W реагують з  $\text{O}_2$  при температурах  $> 600^\circ\text{C}$  з утворенням триоксидів ( $\text{WO}_3$ ).

Хром витісняє водень з розбавлених  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тоді як W розчиняється лише в гарячій суміші плавикової і азотної кислот:



Флуор реагує зі всіма металами на холод, хлор — при нагріванні, бром — тільки з Хромом і Молибденом, Йод — тільки з Хромом. З Нітрогеном метали групи Хрому взаємодіють при температурах  $> 1000^\circ\text{C}$ , також при високих температурах реагують з сульфуром і фосфором.

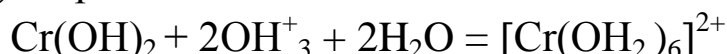
Мо і W взаємодіють при сплаві з лугами у присутності окисника:



### Сполуки E(II)

Сполуки хрому (II) — сильні відновники. Для хрому характерний даний ступінь окиснення і для нього відоме невелике число бінарних сполук, зокрема дігаліди і гідроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  оксид  $\text{CrO}$  (чорний) одержати дуже важко.

$\text{Cr}(\text{OH})_2$  проявляє основні властивості: взаємодіє тільки з кислотами з утворенням аквакомплексів:



Солі  $\text{Cr}(\text{II})$  в розчинах легко окислюються киснем повітря, відновлюють воду:

$2\text{CrCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ . Сполуки  $\text{Cr}(\text{II})$  одержують відновленням сполук  $\text{Cr}(\text{III})$ , наприклад воднем.

Похідні Мо (II) і W(II) нечисельні.

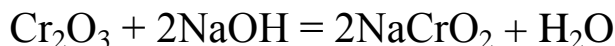
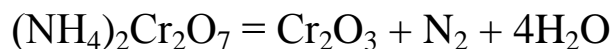
### Сполуки E(III)

У Хрому ступінь окиснення +3 є найстійкішою.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  — темно-зелений порошок, а в кристалічному стані — чорний з металевим блиском, тугоплавкий, хімічно інертний.

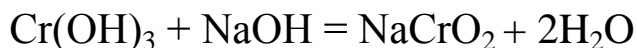
Не розчиняється у воді, кислотах і лугах. Його амфотерна природа виявляється при сплаві з даними сполуками.

Одержують:



$\text{Cr}(\text{OH})_3$  одержують у вигляді сіро-зеленого осаду при взаємодії розчинів лугів з солями  $\text{Cr}(\text{III})$ .

Це амфотерний гідроксид, має змінний склад  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

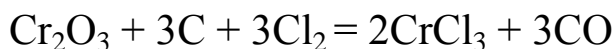


При прожаренні  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  утворюється оксид хрому (III)



Солі хрому (III) схожі з солями алюмінію. Вони легко піддаються гідролізу.

$\text{CrCl}_3$  — червоно-фіолетового кольору. Одержують при пропусканні хлора над розжареним металом або  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  у присутності вугілля:



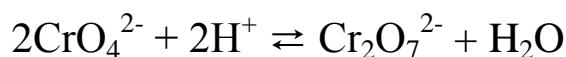
Сполуки  $\text{Mo}$  (III) і  $\text{W}$  (III) — малохарактерні.

### Сполуки E(IV)

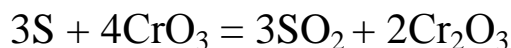
Найважливішими сполуками Хрому (IV) є хром (III) оксид і солі відповідаючих йому кислот хромової і двохромової. Обидві кислоти існують тільки в водному розчині.

Майже всі хромати мають жовте забарвлення і є сильними окисниками.  $\text{PbCrO}_4$ , під назвою жовтий крон служить для приготування жовтої масляної фарби.

При підкислюванні розчину якого-небудь хромату, жовте забарвлення міняється на помаранчеву, унаслідок переходу іонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  в іоні  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ :



Оксид  $\text{CrO}_3$  — темно-червона кристалічна речовина. Сильний окисник. Окислює йод, сульфур, фосфор, вугілля, перетворюючись в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :



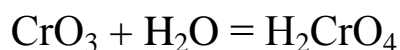
При нагріванні до  $250^\circ\text{C}$  розкладається:



Виходить при взаємодії концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з насиченим розчином дихромата Na або K:



$\text{CrO}_3$  — має кислотний характер, розчиняється у воді, утворюючи хромові кислоти.

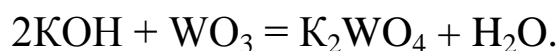


Всі солі хромових кислот отруйні.

У ряду сполук Cr(VI)—Mo(VI)—W(VI) стійкість помітно підвищується.

Для Mo і W характерні ЕГ<sub>6</sub>.

Кислотна природа  $\text{MoO}_3$  і  $\text{WO}_3$  виявляється при розчиненні в лугах:



### Застосування

Використовуються в чистому вигляді як легуючі компоненти сталей і сплави кольорових металів.

Хром використовується для створення покриттів на сталевих виробах електроліт і дифузійним шляхом — хромування.

Молибден є цінним компонентом жароміцних сплавів. Мо і W використовуються у вакуумних приладах. W в сплавах підвищує твердість і зносостійкість. Карбід W, (WC), майже не поступається по твердості алмазу, використовується для отримання металокерамічних пластинок для ріжучих інструментів.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  використовують як матеріал для шліфування і полірування сталевих виробів для приготування фарб і як каталізатор. Діхромати застосовують як сильні окисники для пасивації металів.

$\text{CrO}_3$  — для електролітичного отримання хрому і хромування виробів.

## Лабораторна робота 16

### Елементи підгрупи Хрому

**Мета роботи:** вивчення властивостей Хрому та його сполук.

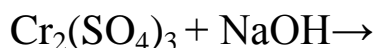
#### Експериментальна частина

##### Дослід 1. Одержання

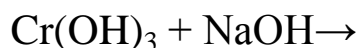
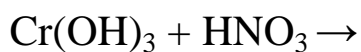
Ретельно розтерти амоній дихромат  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , перенести порошок на металеву підставку і підпалити. Відмітити зовнішній ефект реакції одержання хром (III) оксиду ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). У пробірку насипати незначну кількість отриманого хром (III) оксиду і випробувати на взаємодію з 2н розчином  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду). Зробити висновок властивостей хром (III) оксиду.

**Дослід 2. Одержання хром (III) гідроксиду і вивчення його властивостей.**

У дві пробірки внести по 3-4 краплі розчину  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (хром (III) сульфату) і додати в кожную по 1 краплі 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду) до випадіння осаду сіро-зеленого кольору.



Додати в одну пробірку з осадом 2н розчин  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти), в другу — надлишок 2н  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду).



Що спостерігається?

Відмітити колір отриманих розчинів і написати рівняння реакцій. Визначити характер і властивості  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

##### Дослід 3. Відновні властивості сполук Хрому (III).

У пробірку внести 3-4 краплі розчину  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (хром (III) сульфату) і додати надлишок 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду) до повного розчинення осаду і отримання натрій хроміту  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ .

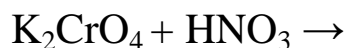
До отриманого об'єму натрій хроміту  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$  додати 1-2 краплі 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду) і 5-6 краплі розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  (гідроген пероксиду).



Відмітити колір одержаного розчину, написати рівняння реакції, зробити висновок про властивості сполук хрому (III).

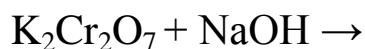
#### Дослід 4. **Перехід хроматів у біхромати і навпаки.**

У пробірку внести 2-3 краплі  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (калій хромат), відмітити його колір, додати 2-3 краплі 2н розчину  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти).



Як змінився колір розчину? Написати рівняння реакції.

У пробірку внести 2-3 краплі  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (калій біхромат), відмітити його колір, додати 2-3 краплі 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду).



Як змінився колір розчину? Написати рівняння реакції.

Зробити висновок, у яких середовищах стійкі біхромати, а в яких – хромати.

#### Дослід 5. **Окисні властивості сполук Хрому (VI)**

У пробірку додати 2-3 краплі  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (біхромат калію), 2-3 краплі 2н розчин  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти) і декілька кристалів  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .



Як зміниться колір розчину? Напишіть рівняння реакції і розставте коефіцієнти. Зробити висновок про властивості сполук Хрому (VI).

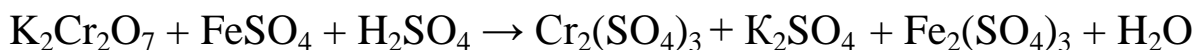
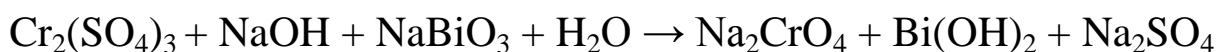
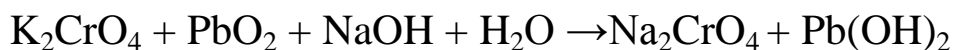
### **Контрольні питання і завдання**

1. Коротко охарактеризувати хром, описавши:
  - а) його знаходження у періодичній системі і будову атома;
  - б) відношення хрому до повітря, води, кислот і лугів.

Чому хром є метал, тоді як сірка, яка знаходиться з хромом у одній групі, типовий неметал.

2. Складіть формули оксидів і хром гідроксидів, які відповідають ступеням окиснення +3, +6 і вказати, які властивості вони мають.

3. Скласти рівняння електронного балансу і розставити коефіцієнти



4. Для яких сполук Хрому характерні окислювальні властивості? Навести приклад.

5. У якому середовищі – кислому чи лужному – виражені відновні властивості Хрому (III).

## Тема 27. Побічна підгрупа VII групи

*Загальна характеристика. Отримання. Хімічні властивості. Сполуки елементів VII-B підгрупи. Застосування*

До побічної підгрупи VII групи відносяться Манган, Технецій і Реній (Mn, Tc, Re). Це повні електронні аналоги з конфігурацією валентних електронів  $(n-1)d^5ns^2$ .

Маючи в зовнішньому електронному шарі атома всього два електрони, Mn і його аналоги не здатні приєднувати електрони на відміну від галогенів, сполук з воднем не утворюють. Для Mn характерні ступені окиснення +2 +4 і +7, що відповідає стійкій електронній конфігурації  $d^5$ ,  $d^3$  і  $d^0$ . Для Tc і Re стійкий вищий ступінь окиснення +7 (табл. 27.1).

Таблиця 27.1. Властивості елементів підгрупи мангану

Властивості	Mn	Tc	Re
Радіус атома, нм	0,130	0,136	0,137
Потенціал іонізації, eV $E \rightarrow E+$	7,43	7,28	7,87
Густина, г/см <sup>3</sup>	7,4	11,5	21,0
Температура плавлення, °C	1244	2200	3180
Температура кипіння, °C	2120	4600	5640

Re відкритий в 1925 р. — рідкісний елемент, завдяки ряду цінних властивостей, знаходить вживання в техніці. Tc в земній корі не зустрічається, був штучно одержаний в 1937 р., бомбардуванням ядер атомів молібдену ядрами дейтерія. Tc — перший елемент, одержаний штучним «технічним» шляхом.

Із зростанням ступеня окиснення у Mn і його аналогів тенденція до утворення аніонних комплексів зростає. Для хімії Mn характерні окисно-відновні реакції. При цьому кисле середовище сприяє утворенню катіонних комплексів Mn(II), а сильно лужне середовище — аніонних комплексів Mn(VI). В нейтральному середовищі (а також слабо кислою і слабо лужною) при окисно-відновній реакції утворюються похідні Mn(IV) (частіше всього MnO<sub>2</sub>).

Атомні радіуси Tc і Re близькі (слідство лантаноїдного стиснення), тому їх властивості більш схожі між собою, ніж з Mn.

Прості речовини Mn і його аналогів — метали сріблясто-білого кольору. По тугоплавкості реній поступається лише вольфраму.

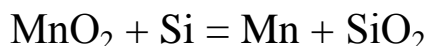
Хімічна активність простих речовин у ряді Mn—Tc—Re знижується.

Основним природним мінералом Mn є піролюзит MnO<sub>2</sub>. Re самостійні мінерали утворює рідко, а як розсіяний елемент супроводить молібдену в його мінералах. З мінералів Re, відкритих недавно відомий джезказгенит CuReS<sub>4</sub>.

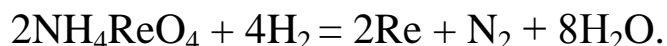
Вміст в земній корі: Mn —  $3 \cdot 10^{-2}$  %, Re —  $9 \cdot 10^{-9}$  %.

### Отримання

Mn одержують електролізом водного розчину його сульфату і відновленням з оксидів методом кремнійтермії в електричних печах. Другий метод більш економічний, але дає менш чистий продукт.



Re звичайно виділяють нагріванням  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  в струмі водню:



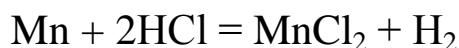
Джерелом для отримання Tc у відносно великих кількостях є продукти розподілу урану — відходи атомної промисловості.

Основну масу Mn виплавляють у вигляді ферромарганцю (сплав 60—90 % Mn і 40—10 % Fe) при відновленні суміші залізних і марганцевих руд.

### Властивості

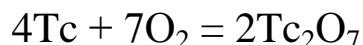
Mn у ряді напруг розташовується до водню, а Tc і Re — після нього.

Mn досить активно взаємодіє з розбавленою HCl і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а Tc і Re реагують лише з  $\text{HNO}_3$ .



Унаслідок досить високої активності Mn легко окислюється, особливо в порошкоподібному стані, при нагріванні киснем, сіркою, галогенами. На повітрі стійкий, оскільки покривається оксидною плівкою.

Tc і Re вступають в хімічну взаємодію з неметалами при сильному нагріванні.



Вода при кімнатній температурі діє на Mn дуже поволі, при нагріванні — швидше.

### Сполуки E(II)

Сполуки Mn(II) — кристалічні речовини, добре розчинені у воді. Малорозчинені  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ .

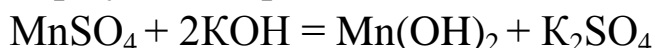


По хімічних властивостях сполукам Mn(II) властиві основні властивості. Солі Mn(II) виходять при розчиненні Mn в розбавлених кислотах або при дії кислот на природні сполуки Mn. В твердому виді солі Mn(II) звично рожевого кольору.

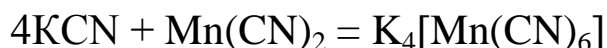
Манган (II) оксид (MnO) — сіро-зеленого кольору володіє напівпровідниковими властивостями. Одержують нагрівуючи MnO<sub>2</sub> в атмосфері H<sub>2</sub> або термічно розкладаючи MnCO<sub>3</sub>.

З водою не взаємодіє.

Mn(OH)<sub>2</sub> одержують по реакції:



Кислотні ознаки сполук Mn(II) виявляються при взаємодії з однотипними похідними лужних металів:



При дії окисників похідні Mn(II) проявляють відновні властивості.



— якісна реакція на сполуки Mn

Сполуки Tc (II) і Re (II) не характерні.

### Сполуки E(IV)

Найстійкішим є MnO<sub>2</sub> — темно-бура тверда речовина. За звичних умов MnO<sub>2</sub> у воді не розчиняється і досить інертний. По хімічній природі амфотерний.

При сплаві з лугами або основними оксидами утворює манганіти.



У кислому середовищі — досить енергійний окисник.



MnO<sub>2</sub> при взаємодії з гарячою H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> або HNO<sub>3</sub> розкладається з виділенням кисню.

При взаємодії сполук Mn(IV) з найсильнішими окисниками утворюються похідні Mn(VI) і Mn(VII).

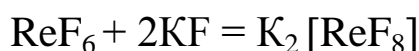


Для Tc(IV) і Re(IV) відомі сполуки типу  $\text{EO}_2$ ,  $\text{EHal}_4$ ,  $\text{M}_2\text{EO}_3$ .

### Сполуки E(VI)

Сполуки, в яких ступінь окиснення Mn і його аналогів +6, нечисельні. З них більш стійкі сполуки Re і Tc, для яких відомі флуориди, хлориди і оксиди.

Так рідкий  $\text{ReF}_6$  взаємодіють з флуоридами лужних металів:

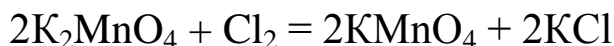


Ступінь окиснення (+6) мангану дещо стабілізується в аніоні  $\text{MnO}_4^{2-}$ , званому манганатом. Похідні  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{TcO}_4^{2-}$  і  $\text{ReO}_4^{2-}$  (темно-зеленого кольору) у водних розчинах існують лише при великому надлишку лугу, інакше диспропорціонують по схемі:



Особливо легко цей процес протікає в кислому середовищі, тому похідні водню типу  $\text{H}_2\text{EO}_4$  не утворюються.

Сполуки Mn(VI) — сильні окисники. Проте при дії більш сильних окисників, наприклад  $\text{Cl}_2$ , вони перетворюються в оксоманганати Mn(VII):



Похідні Tc (VI) і Re(VI) легко окислюється киснем повітря:



### Сполуки E(VII)

Стійкість сполук у ряді Mn (VII) → Re(VII) підвищується.

Манган (VII) оксид ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) — нестійка зеленувато-чорна масляниста рідина. Одержують дією концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на манганати (VII):

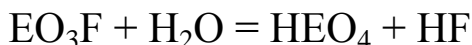


Якщо не застосовувати спеціальних заходів,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  розкладається з вибухом:  $2\text{Mn}_2\text{O}_7 = 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2$ .

Оксиди  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  і  $\text{Re}_2\text{O}_7$  — стійкі кристалічні речовини жовтого кольору. Одержують безпосереднім окисненням простих речовин.

Галіди, оксогаліди і оксиди E(VII) — типові кислотні сполуки. Енергійно взаємодіють з водою з утворенням кислот:





$\text{HMnO}_4$  у вільному стані не одержана, максимально можлива концентрація у водному розчині досягає 20 %.

$\text{HTcO}_4$  — червона кристалічна речовина.

У ряді кислот сила їх дещо зменшується.

Сполуки  $\text{Mn(VII)}$  — сильні окисники. Наприклад, при зіткненні з  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  ефір і спирт запалюються.

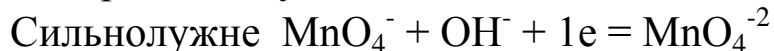
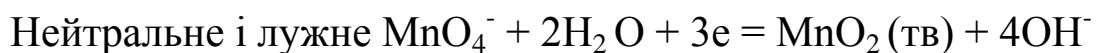
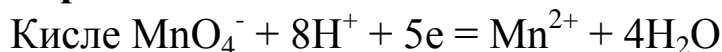
При нагріванні оксоманганати (VII) розпадаються за рахунок внутрішнього самоокиснення — відновлення:



Ця реакція використовується в лабораторних для отримання  $\text{O}_2 \uparrow$ .

Можливі наступні напрями відновлення іона  $\text{MnO}_4^-$ :

#### **Середовище:**



#### **Застосування**

$\text{Mn}$  застосовується головним чином у виробництві легованих сталей. Марганцевітая сталь, вмістом до 15 %  $\text{Mn}$ , володіє високими твердістю і міцністю. Крім того,  $\text{Mn}$  входить до складу ряду сплавів на основі магнію. Сплав міді з манганом і нікелем — манганин володіє низьким температурним коефіцієнтом електроопору. В невеликих кількостях  $\text{Mn}$  вводиться в багато сплавів  $\text{Al}$ .

$\text{Re}$  і його сплави з  $\text{Mo}$  і  $\text{W}$  застосовуються у виробництві електричних ламп і електричних вакуумних приладів.

Із сплавів вольфраму з ренієм виготовляють термопари до 2500 °С. Реній і його сполуки служать каталізаторами при окисленні  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  і ін.

$\text{Tc}$  — коррозійностійкий і стійкий проти дії нейтронів.

## Лабораторна робота 17

### Манган і його сполуки

**Мета роботи:** вивчення студентами хімічних властивостей Мангану і його сполук на основі виконаних дослідів.

#### Експериментальна частина

##### *Дослід 1. Взаємодії Мангану з кислотами*

Покладіть у дві пробірки по невеликому куску мангану і додайте до одної з них 1-2мл розбавленої соляної кислоти, а до другої — розбавленої сульфатної кислоти. Спостерігайте розчинення металу в обох кислотах. Напишіть рівняння реакцій.

##### *Дослід 2. Одержання і властивості манган (II) гідроксиду*

Налийте в пробірку 5-6мл розчину манган (II) сульфату і додайте такий самий об'єм розчину їдкого лугу. Спостерігайте утворення білого осадку манган (II) гідроксиду.

Розлийте одержаний розчин з осадом у три пробірки. Додайте до однієї з них розбавленої соляної кислоти, а до другої — надлишок їдкого лугу. Поясніть, чому осад в кислоті легко розчиняється, а в розчині їдкого лугу не розчиняється?

Вміст третьої пробірки кілька разів добре збовтайте і залишіть на деякий час. Спостерігайте, як осад поступово буріє внаслідок окиснення киснем повітря двовалентного мангану до чотиривалентного. Напишіть рівняння реакцій.

*Дослід 3. (Тяга.) Окиснення двовалентного мангану до семивалентного.*

Насипте в пробірку трохи плюмбум (IV) оксиду, додайте 1-2мл концентрованої нітратної кислоти та 1-2 краплі розчину манган (II) сульфату. Закріпіть пробірку в затискачі штатива і нагрійте до кипіння (обер!). Після охолодження додайте близько 10 мл дистильованої води, старанно перемішайте вміст пробірки скля-

ною паличкою і дайте відстоятись. Розчин набуває фіолетового забарвлення. Напишіть рівняння реакцій.

**Дослід 4. Відновлення семивалентного Мангану**

Наливайте в пробірку 1-2мл розчину манган (II) сульфату і долийте краплями розчину калій перманганату. Спостерігайте знебарвлення розчину і утворення бурого осаду. Дослідіть вміст пробірки синім лакмусом. Напишіть рівняння реакції.

**Дослід 5. Розклад калій перманганату при нагріванні.**

Нагрійте в пробірці кілька кристаликів калій перманганату. Дослідіть властивості газу, який при цьому виділяється. Нагрівайте сіль, поки зовсім перестане виділятися газ, і після охолодження розчиніть твердий залишок у воді. Який колір розчину? Про що це говорить?

**Дослід 6. Вплив кислотності середовища на швидкість реакції окиснення**

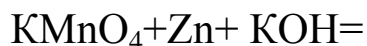
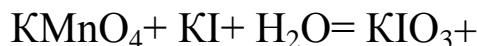
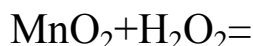
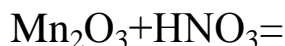
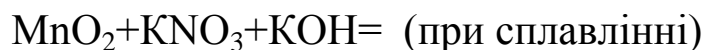
Налийте в дві пробірки по 1-2 мл розчину калій броміду і додайте таку саму кількість: в першу — розбавленої сульфатної кислоти, в другу — розбавленої оцетової кислоти. Після цього долийте в обидві пробірки по 1мл розбавленого розчину калій перманганату. Спостерігайте знебарвленням розчинів в обох пробірках. В якій з них реакція відбувається скоріше і чому? Напишіть рівняння реакцій.

**Дослід 7. Залежність окисної сили калій перманганату від реакції середовища**

Налийте в три пробірки однаково об'ємом кількість калій перманганату (5мл). В кожну з пробірок відповідно додайте по 5мл таких рідин: розбавленої сульфатної кислоти, їдкого лугу й води. В кожну з цих трьох пробірок (великими порціями) додавайте розчин натрій сульфіту. В якій з трьох пробірок відновлення  $\text{KMnO}_4$  відбувається найінтенсивніше?

### Контрольні питання і завдання

1. Як пов'язати факт існування сполук Мангану різної валентності з будовою атома мангану?
2. Порівняйте хімічні властивості Мангану та Хлору.
3. Як отримують Манган?
4. Які природні сполуки Мангану можна розглядати як манганові солі манганової кислоти?
5. Напишіть рівняння реакції осадження та відновлення (які зустрілися в роботі) в іонному вигляді.
6. Закінчіть рівняння:



### Тема 28. Побічна підгрупа VIII групи (підгрупа заліза)

*Загальна характеристика. Отримання. Хімічні властивості. Сполуки елементів VIII В підгрупи. Застосування*

До побічної підгрупи VIII групи відносяться Ферум, Кобальт і Нікель (Fe, Co, Ni), Рутеній, Родій, Паладій, Осмій, Іридій, Платина (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Схожі між собою елементи цієї групи утворюють горизонтальні угруповання, так звані тріади. Елементи Ферум, Кобальт і Нікель утворюють тріаду Феруму або сімейство Феруму.

Атоми елементів тріади Феруму мають на зовнішньому енергетичному рівні по 2 електрони. Проте в утворенні хімічних зв'язків беруть участь і елементи 3d -орбіталей другого зовні рівня. В своїх стійких сполуках ці елементи проявляють ступінь окиснення +2; +3 (табл. 28.1).

*Таблиця 28.1. Основні властивості елементів*

Характеристика	Fe	Co	Ni
Радіус атома, нм	0,126	0,125	0,124
Енергія іонізації, eV E→E+	7,89	7,87	7,63
Густина, г/см <sup>3</sup>	7,87	8,84	8,91
Температура плавлення, °C	1539	1494	1455
Температура кипіння, °C	2970	2960	2900

Для елементів сімейства Феруму характерна властивість приєднувати нейтральні молекули, наприклад CO; з утворенням карбонилів Ni(CO)<sub>4</sub>, Co(CO)<sub>4</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub> і використовуються для отримання надчистих металів.

Кобальт і Нікель менш реакційноздібні, ніж залізо. При звичній температурі вони стійкі до корозії на повітрі, у воді і в різних розчинах.

Залізо — найпоширеніший після Al метал. В земній корі міститься близько 4 % (мас). Зустрічається залізо у вигляді різних сполук: оксидів, сульфідів, силікатів. До найважливіших руд заліза відносяться магнітний залізняк Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, червоний залізняк Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, бурий залізняк Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O і шпатовий залізняк FeCO<sub>3</sub>. Зустрічаються у великих кількостях пірит або залізний колчедан FeS<sub>2</sub> (сировина — для виробництва H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Залізо — блискучий, сріблясто-білий метал, володіє хорошою пластичністю, легко намагнічується і розмагнічується.

Тверде залізо володіє здатністю розчиняти в собі багато елементів, зокрема і вуглець. Його розчинність сильно залежить від кристалічної модифікації заліза і від температури.

У  $\alpha$ -залізі вуглець розчиняється трохи (кубічна об'ємно-центрована ґратки)  $\gamma$ -залізі — набагато краще (кубічна гране-центрована ґратки).

Твердий розчин вуглецю в  $\alpha$ -залізі називається феритом, а в  $\gamma$ -залізі — аустенітом.

Вмісту в залізі 6,67 % (мас.) вуглецю відповідає хімічна сполука — карбід заліза або цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Ця речовина має складну кристалічну структуру і характеризується високою твердістю і крихкістю.

### **Отримання**

Отримання заліза з руд засновано на відновленні його оксидів оксидом вуглецю (II) і коксом. При цьому виходить не чисте залізо, а сплав його з вуглецем і іншими домішками (Si, Mn, S, P). Цей сплав називається чавуном.

Виплавлений в домні чавун містить Феруму близько 93 %, Карбону до 4,5 %, Силицію 0,5-2 %, Мангану -1-3 %, Фосфору -0,02-0,5 % і Сульфур до 0,8 %. Чавун крихкий, не піддається куванню і плющенню. Розрізняють два види чавуну: сірий і білий.

Сірий чавун містить вуглець у вигляді графіту і на зламі має сірий колір. Застосовується для лиття.

Білий чавун містить вуглець головним чином у вигляді цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ , він світліше сірого. Весь білий чавун йде на подальшу переробку в сталь.

У твердій сталі зміст вуглецю складає від 0,3 до 1,7 %. В м'якій сталі вуглецю міститься до 0,3 %.

Сталь на відміну від чавуну легко піддається куванню, плющенню.

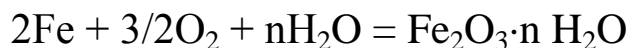
При швидкому охолодженні вона виходить дуже твердою, при повільному — м'якої. Велике значення мають леговані сталі.

Чисте залізо, як просту речовину, можна одержати відновленням оксиду заліза воднем при нагріванні, а також електролізом розчинів його солей.

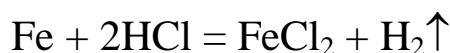


### Хімічні властивості

У повітрі залізо швидко іржавіє, кородує з утворенням гідратних форм:



Залізо розчиняється в HCl будь-якій концентрації і розбавленої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



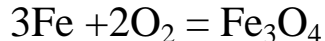
У концентрованій H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> залізо окислюється до Fe(III) (окрім 100 %).



У розбавленій і помірно концентрованих розчинах HNO<sub>3</sub> залізо розчиняється:



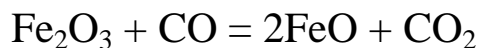
Розжарений залізний дріт яскраво горить в кисні, утворюючи окалину — ферум (II, III) оксид:



При слабкому нагріванні Fe взаємодіє з хлором і сіркою, а при високій температурі з вугіллям, кремнієм і фосфором. З металами залізо утворює сплави.

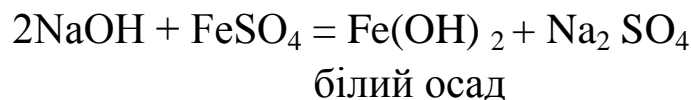
### Сполуки Fe (II)

Ферум (II) оксид — чорний порошок, що легко окислюється. Отримують відновленням ферум (III) оксиду карбон (II) оксидом при 500 °C.

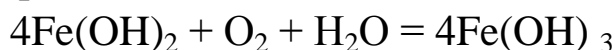


FeO проявляє властивості основного оксиду: легко розчиняється в кислотах.

Ферум (II) гідроксид Fe(OH)<sub>2</sub> утворюється при дії лугів на солі феруму (II) без доступу повітря:



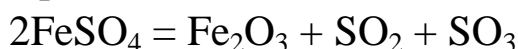
На повітрі унаслідок окиснення швидко приймає зеленувате, а потім буре забарвлення:



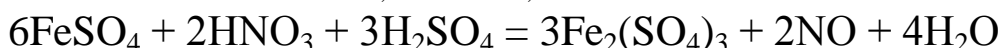
З солей Fe(II) найбільше значення має FeSO<sub>4</sub>.

Застосовується для боротьби з шкідниками рослин, у виробництві чорнила і мінеральних фарб.

При нагріванні розкладається:



Солі феруму (II) легко переходять в солі феруму (III) при дії різних окисників — HNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub> і ін.



Солі феруму(II) використовуються як відновники.

### Сполуки Fe (III)

FeCl<sub>3</sub> — темно-коричневі із зеленуватим відливом кристали. Це речовина сильно гігроскопічна. Застосовується як коагуляція при очищенні води, як каталізатор при синтезах органічних речовин, в текстильній промисловості.

Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — гігроскопічні білі кристали. Утворює кристалогідрати Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (жовтого кольору). З сульфатами лужних металів і амонія утворює подвійні солі — галун, наприклад залізоалюмійні галун:

(NH<sub>4</sub>)Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O — світло-фіолетового кольору добре розчинені у воді.

При прожаренні Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> розкладається:



Розчин Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> здатний розчиняти Cu<sub>2</sub>S і CuS з утворенням сульфату міді — це використовується при гідрометалургійному отриманні міді.

Fe(OH)<sub>3</sub> — червоно-бура основа, взаємодіє із слабкими кислотами, наприклад вугільної і сірководневої.



Якісні реакції на катіони феруму (II) і (III):

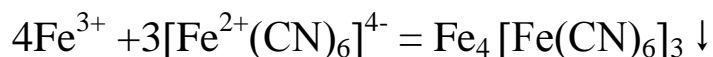
- на Fe(III): Дією NH<sub>4</sub>CNS (безбарвного):



утворюється кроваво-червоний осад

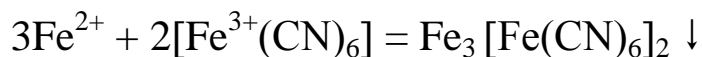
При дії роданіду на іони Fe<sup>2+</sup> розчин залишається безбарвним.

Гексаціаноферрат (II) калія (жовта кров'яна сіль) служить чутливим реактивом на іони заліза  $\text{Fe}^{3+}$  з утворенням гексаціаноферрата (II) заліза (III)  $\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$  осад синього кольору (берлінська блакить):



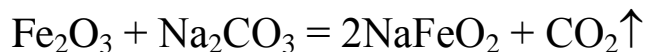
- на **Fe(II)**: Дією гексаціаноферрат (III) калію (червона кров'яна сіль):

Гексаціаноферрат (III) калія (червона кров'яна сіль) служить реактивом на іони заліза  $\text{Fe}^{2+}$  з утворенням гексаферрата (III) заліза (II)  $\text{Fe}^{2+}_3[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]_2$  осад темно-синього кольору (турнбулева синь):



### Феррити

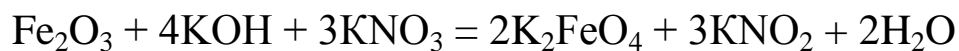
При сплаві ферум (III) оксиду з карбонатами Na або K утворюються ферити:



Володіють цінними магнітними властивостями і високим електричним опором.

### Сполуки Fe (VI)

При нагріві сталевий тирси або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з калій нітратом і гідроксидом, утворюється сплав, що містить феррат.



Феррати — дуже сильні окислювачі (сильніше, ніж перманганати)

### Кобальт

Вміст в земній корі складає близько 0,004 % (мас). Зустрічається в сполуках з Арсеном у вигляді мінералів кобальтовий шпейс  $\text{CoAs}_2$  і кобальтовий блиск  $\text{CoAs}$ .

Кобальт — твердий, тягучий метал, володіє магнітними властивостями.

У розбавлених кислотах розчиняється важче, ніж залізо.

Використовується головним чином в сплавах, радіоактивний ізотоп застосовують в медицині як джерело  $\gamma$ -випромінювання (кобальтова гармата).

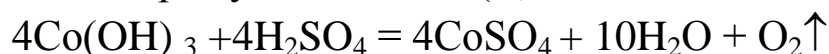
Кобальт утворює кобальт (II) оксид і кобальт (III) оксид, яким відповідають гідроксиди.

Солі кобальту (III) не стійкі і переходять в солі Co(II). Вони в безводному стані синього кольору, а водні розчини — рожевого.

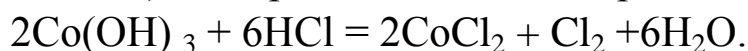
Сполуки кобальту (II) окислюються важче, ніж сполуки заліза (II), проте у присутності сильних окисників окиснення протікає помітно швидше:



При дії на кобальт (III) гідроксид кисневмісних кислот виділяється кисень і отримують солі Co (II):



З HCl кобальт (III) гідроксид виділяє хлор:



Для кобальту (III) дуже характерна його здібність до комплексоутворення.

### **Нікол**

Зустрічається переважно у вигляді сполук: миш'яковонікелевий блиск NiAsS, купфернікель NiAs.

Вміст в земній корі досягає 0,01 % (мас). Ni має сріблястий колір з жовтуватим відтінком, дуже твердий, добре полірується, притягується магнітом, корозійностійкий. Використовується в основному в сплавах.

Сполуки ніколу дуже схожі із сполуками кобальту. Проте відомий тільки один ряд солей ніколу, в яких він знаходиться в ступені окиснення +2.

Ni(OH)<sub>2</sub> випадає у вигляді ясно-зеленого осаду при дії лугів на розчини солей нікелю. При нагріванні розкладається з утворенням NiO.

Ni(OH)<sub>2</sub> не окиснюється O<sub>2</sub>.

$\text{Ni}(\text{OH})_3$  — має чорно-бурий колір і утворюється у присутності сильних окисників. По властивостях він подібний  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , але володіє ще більш вираженими окисними властивостями.

$\text{Ni}(\text{II})$  утворює багато комплексних солей.

Із сполук нікелю найважливіше значення має  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , вживаний при виготовленні кадмієво-нікелевих або залізно-нікелевих акумуляторів.

## Лабораторна робота 18

### Елементи підгрупи Феруму

**Мета роботи:** вивчення властивостей заліза та його сполук

#### Експериментальна частина

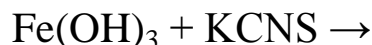
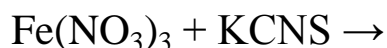
Дослід 1. **Взаємодія заліза з кислотами та лугами.**

В дві пробірки додати невелику кількість залізних ошурок або залізну стружку. В одну пробірку додати 5-6 крапель 2н розчин  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти), а в іншу — 5-6 крапель 2н розчин  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду).



Що спостерігається?

Додати в кожен пробірку по 3 краплі 0,1 н розчину  $\text{KCNS}$  (калій роданиду) або  $\text{NH}_4\text{CNS}$  (амоній роданиду).



Чи утворюється криваво-червоне забарвлення розчинів. Скласти рівняння реакцій.

Дослід 2. **Отримання гідроксидів феруму (II), кобальту (II) та ніколу (II)**

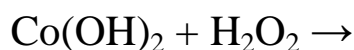
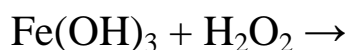
В першу пробірку внести 5-6 крапель свіжоприготовленого розчину  $\text{FeSO}_4$  (ферум (II) сульфату), в другу 5-6 крапель  $\text{CoCl}_2$

(кобальт (II) хлориду), а в третю 5-6 крапель  $\text{NiSO}_4$  (нікель (II) сульфату). У кожному пробірці по краплям додають 2н розчин  $\text{NaOH}$  (натрію гідроксиду). Скласти рівняння реакцій.



Що спостерігається? У які кольори забарвлені осад?

До осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (заліза (III) гідроксиду) та  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (Кобальту (II) гідроксиду) додати 1-2 краплі розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  (гідроген пероксиду):



Що спостерігається? Скласти рівняння реакцій. Зробити висновок.

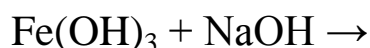
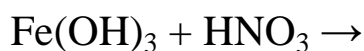
### Дослід 3. Отримання гідроксиду та оксиду заліза.

В дві пробірки вносять по 5-6 крапель  $\text{FeCl}_3$  (феруму (III) хлориду) і в кожному додають по краплині 2н розчин  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду).



Що спостерігається? Яке забарвлення осадів?

До осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (ферум (III) гідроксиду) в одну пробірку додають 2-3 краплі 2н розчину  $\text{HNO}_3$  (нітратної кислоти), а в іншу — 3 краплі 2н розчину  $\text{NaOH}$  (натрій гідроксиду)

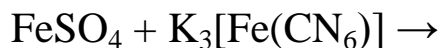


Що спостерігається? Написати рівняння реакції.

### Дослід 4. Якісні реакції на іони заліза.

В першу пробірку наливають 5 крапель свіжоприготовленого розчину  $\text{FeSO}_4$  (ферум (II) сульфату), в другу — 5 крапель  $\text{FeCl}_3$  (ферум (III) хлориду). В першу пробірку до  $\text{FeSO}_4$  (ферум (II) сульфату) додають краплинами розчин  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (калій ферум (III) гексаціан) — червона кров'яна сіль, а в другу — з  $\text{FeCl}_3$

(Феруму (III) хлориду) — додають краплинами розчин  $K_4[Fe(CN_6)]$  (калій ферум (II) гексаціан) — жовта кров'яна сіль. Що спостерігається? Написати рівняння реакції.



Як називаються добуті солі (сині осади)?

#### Дослід 5. Відновлення сполук заліза (III).

В пробірку до 1 краплі розчину KJ (Калій йодиду) додають 1-2 краплі розчину  $FeCl_3$  (ферум (III) хлориду). Написати рівняння реакції.



Отриманий розчин розводять дистильованою водою до світло-жовтого кольору і додають 2-3 краплі розчину крохмалю. Поява синього забарвлення свідчить про наявність вільного Йоду в розчині.

#### Дослід 6. Комплексні сполуки Феруму, Кобальту і Ніколу.

**А)** В пробірку внести 2-3 краплі  $FeCl_3$  (ферум (III) хлориду), додати 1 мл дистильованої води, потім додати 1 краплю 0,1 н розчину KCNS (калій роданиду) або  $NH_4CNS$  (амоній роданиду).

Що спостерігається? Написати рівняння реакції.



**Б)** В пробірку внести 2-3 краплі  $CoCl_2$  (кобальт (II) хлориду), потім додати 2-3 краплі 0,1 н розчину KCNS (калій роданиду) або  $NH_4CNS$  (амоній роданиду).

Що спостерігається? Написати рівняння реакції:



**В)** В пробірку внести 2-3 краплі  $NiSO_4$  (нікол (II) сульфату) і додати 1-2 краплі 2н розчину NaOH (натрій гідроксиду).

Що спостерігається? Написати рівняння реакції.



Потім в пробірку з осадом вносять 2 краплі концентрованого розчину аміаку.

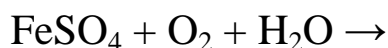
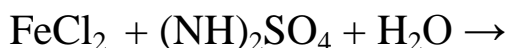
Що спостерігається? Написати рівняння реакції. Зробити висновок.



### Контрольні питання і завдання

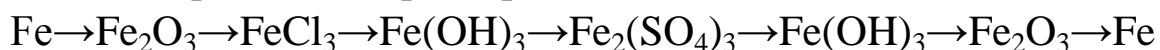
1. Написати рівняння реакції одержання гідроксидів феруму (III), кобальту (III), нікелю (III).

2. Написати рівняння реакцій і підберіть коефіцієнти:



3. Наведіть приклади комплексних сполук елементів родини заліза.

4. Написати молекулярні та іонні рівняння реакції, які мають місце при таких перетвореннях:



5. Скільки грамів розчину з масовою часткою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 % необхідне для одержання ферум сульфату із 25 г залізних ошукрок, які містять 4 % домішок?

## Тема 29. Побічна підгрупа VIII групи (платинові метали)

*Загальна характеристика. Отримання. Хімічні властивості. Сполуки елементів VIII-B підгрупи. Застосування*

Дану підгрупу складають елементи другої і третьої тріад восьмої групи періодичної системи: Рутеній (Ru), Родій (Rh), Паладій (Pd), Осмій (Os), Іридій (Ir) і Платина (Pt).

Ці елементи утворюють групу досить рідкісних металів, по властивостях схожих один з одним (табл. 29.1).



Таблиця 29.1. Властивості платинових металів

Характеристика	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Радіус атома, нм	0,134	0,134	0,137	0,135	0,135	0,138
Енергія іонізації, eV E→E+	7,37	7,46	8,34	8,5	9,1	8,9
Густина, г/см <sup>3</sup>	12,4	12,4	12,0	22,5	22,4	21,5
Температура плавлення, °C	2250	1960	1554	3030	2450	1769
Температура кипіння, °C	4200	3700	2940	5000	4400	3800

У природі платинові метали зустрічаються в основному в саморідному стані, звично всі разом.

Будучи сильно розпиляні по різних гірських породах платинові метали стали відомі порівняно недавно.

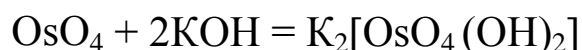
У 1750 р. була відкрита платина, а останнім в 1844 р. професором К.К. Клауссом був відкритий рутеній.

Платинові метали малоактивні і вельми стійкі до хімічних дій. Більшість з них не розчиняється в кислотах і навіть в царській горілці.

Характерний ступінь окиснення (+4). Для Os і Ru також (+8).

Осмії оксид (OsO<sub>4</sub>) поволі утворюється на повітрі і є легкоплавкими (t<sub>пл</sub>=41 °C) кристалами блідно-жовтого кольору. Пари OsO<sub>4</sub> — отруйні.

OsO<sub>4</sub> — добре розчиний у воді, але певних сполук при цьому не утворює. Кислотні властивості OsO<sub>4</sub> проявляє при взаємодії з основними сполуками з концентрованими лугами з утворенням комплексних сполук:



OsO<sub>4</sub> володіє окисними властивостями, енергійно взаємодіє з органічними речовинами, відновлюючись до OsO<sub>2</sub> (чорного кольору).

Рутеній оксид (RuO<sub>4</sub>) — сильний окисник: окисляє концентровану HCl, із спиртами вибухає, при нагріванні вибухає, розпадаючись на RuO<sub>2</sub> і кисень.

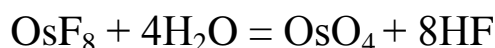


$\text{RuO}_4$  — твердий кристал золотисто-жовтого кольору, плавиться при 25 °С, розчинимий у воді.

Осмії флуорид ( $\text{OsF}_8$ ) або октафлуорид отримується при взаємодії  $\text{Os}$  з  $\text{F}$ :



Проявляє окисні властивості. Взаємодіє з водою:

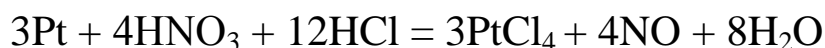


Всі платинові метали схильні до комплексоутворюванню.

### Платина

Вміст в земній корі близько  $5 \cdot 10^{-8} \%$  (мас). Це білий блискучий ковкий метал, що не змінюється на повітрі при нагріванні.

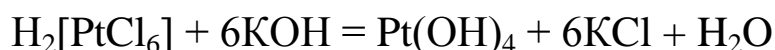
$\text{Pt}$  не взаємодіє з кислотами, розчиняється в царській горілиці, але важче, ніж золото.



У хімічній промисловості  $\text{Pt}$  застосовується для виготовлення корозійностійких деталей апаратури. Платинові аноди використовуються у ряді електрохімічних виробництв (виробництво надсульфатної кислоти, перхлоратів, перборатів). Широко застосовується як каталізатор (в виробництві  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{HNO}_3$ ). З неї виготовляють нагрівальні елементи і прилади для вимірювання температури.

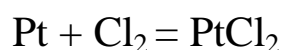
У більшості сполук  $\text{Pt}$  проявляє ступінь окиснення +2 і +4.

При нагріванні в струмені хлору до 360 °С  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  розкладається з виділенням  $\text{HCl}$  і  $\text{PtCl}_4$ . Калієва сіль хлорплатинової кислоти — одна з якнайменше розчинних солей калію. Тому її користуються при хімічному аналізі для виявлення калію.



$\text{Pt}(\text{OH})_4$  — має назву платинової кислоти, оскільки при розчиненні в надлишку лугу утворюється сіль.

Платина (II) хлорид ( $\text{PtCl}_2$ ) отримується при пропусканні хлору над дрібно роздробленою пластиною:



З комплексних сполук виділимо тетраціаноплатинову кислоту  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ . Барієва сіль цієї кислоти служить покриттям для флуоресціюючих екранів.

**Паладій** — сріблясто-білий метал, найлегший з платинових, найм'якший і ковкий. Здатний поглинати величезну кількість водню (до 900 об'ємів на 1 об'єм). Поглинений платиною водень дуже активний, переводить хлор, бром і йод в галогеноводні, відновлює солі феруму (III) в солі феруму (II), соли меркурію (II) в солі меркурію (I),  $\text{SO}_2$  в  $\text{H}_2\text{S}$ .

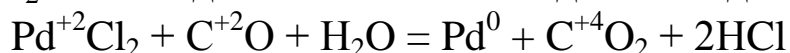
З паладію виготовляють лабораторний посуд, деталі апаратури для розділення ізотопів водню. Сплави Pd з сріблом застосовують в апаратурі зв'язку (контакти). Сплави Pd із золотом, платиною і родієм використовують в термopарах. Деякі сплави Pd застосовують в ювелірній справі і зуболікарській практиці. Використовують як каталізатор ряду реакцій (органічні сполуки).

У хімічному відношенні він більш активний.

При нагріванні реагує з киснем (PdO), розчиняється в  $\text{HNO}_3$ , гарячій концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і царській горілці.

Більш стійкі сполуки Pd(II).

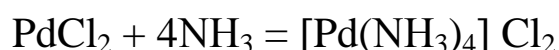
Більшість солей Pd розчиняється у воді і гідролізується в розчинах.  $\text{PdCl}_2$  легко відновлюється газоподібним відновником.



Ця властивість використовується для відкриття оксиду вуглецю в сумішах.

Для Pd відомі ряд комплексних солей.

Дуже стійкі і легко утворюються амінокомплекси.



### **Іридій**

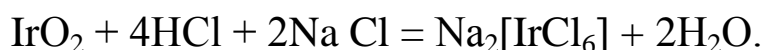
Відрізняється високою температурою плавлення і більшою твердістю і стійкістю. На нього не діє навіть царська горілка.

Чистий іридій застосовується для виготовлення приладів. Із сплаву іридію і платини (90 % Pt і 10 % Ir) виготовляють міжна-

родні еталони метра і кілограма. Для нього характерний ступінь окиснення +4.

Відомі не розчинні у воді чорні оксид  $\text{IrO}_2$  і  $\text{Ir}(\text{OH})_4$ , галіди  $\text{IrHal}_4$ .

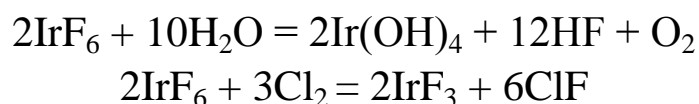
Найбільш характерні для  $\text{Ir}(\text{IV})$  комплексні хлориди типу  $\text{M}^{2+}[\text{IrCl}_6]$  темно-червоного кольору:



Утворення малорозчинного  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$  використовується для відділення іридію від решти платинових металів.

Сполуки  $\text{Ir}^{+6}$  виявляються в гексафлуоридах  $\text{IrF}_6$ .

Одержують безпосередньо взаємодією простих речовин. Сильні окисники.



### Отримання платинових металів

Основну масу платинових металів витягують з анодного шламу, що утворюється при електролітичному рафінуванні  $\text{Ni}$  і  $\text{Cu}$ . Відділення їх один від одного (аффінаги) проводять аналогічною хімічною переробкою, яка складається з наступних стадій:

1. На анодний шлам діють царською горілкою при нагріванні  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$  і  $\text{Ru}$  переходять в розчин, а  $\text{Os}$  залишається з нерозчинними мінеральними залишками шламу.

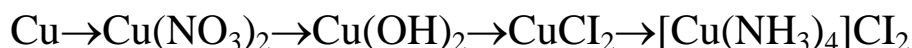
2. З розчину дією  $\text{NH}_4\text{Cl}$  облягають  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ , потім  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$  і  $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ . Після ряду операцій дією  $\text{NH}_3$  облягають  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  і  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Той, що не розчинився в царській горілці сплавляють з  $\text{BaO}_2$ . Що утворюється при цьому  $\text{OsO}_4$  відгоняють. Аналогічно з  $\text{Ru}$  і  $\text{Ir}$ .

3. При прожаренні одержаних сполук у відновному середовищі ( $\text{H}_2$ ) виділяють вільні метали. Для більшої чистоти операцію повторюють кілька разів.

### Практичні завдання

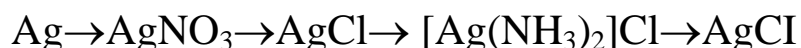
1. Срібло не взаємодіє з розбавленою сульфатною кислотою, тоді як в концентрованій воно розчиняється. Чим це можна пояснити? Складіть електронні і молекулярні рівняння відповідної реакції.

2. Складіть рівняння реакцій, які треба провести для здійснення наступних перетворень:



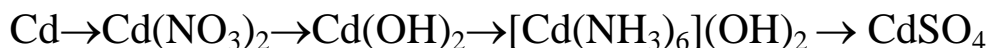
3. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій цинку: а) з розчином натрій гідроксиду, б) з концентрованою сульфатною кислотою, враховуючи відновлення сульфуру до нульового ступеня окиснення.

4. Складіть рівняння реакцій, які треба провести для здійснення наступних перетворень:



5. При поступовій надбавці розчину KI до розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  осад, що утворюється спочатку, розчиняється. Яка комплексна сполука при цьому виходить. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння відповідних реакцій.

6. Складіть рівняння реакцій, які треба провести для здійснення наступних перетворень:



7. При зливанні розчинів аргентум нітрату і калій ціаниду випадає осад, який легко розчиняється в надлишку KCN. Яка комплексна сполука при цьому виходить? Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння відповідних реакцій.

8. До якого класу сполук відносяться речовини, одержані при дії надлишку натрій гідроксиду на розчини  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ? Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння відповідних реакцій.

9. При дії на титан концентрованої хлоридної (соляної) кислоти утворюється трихлорид титану, а при дії нітратної — осад

метатитанової кислоти. Складіть електронні і молекулярні рівняння відповідних реакцій.

10. При розчиненні титану в концентрованій сульфатній кислоті остання відновлюється мінімально, а титан переходить в катіон з вищим ступенем окиснення. Складіть електронні і молекулярне рівняння реакції.

11. Який ступінь окиснення проявляють Купрум, Аргентум і Аурум в сполуках. Який ступінь окиснення найбільш характерний для кожного з них? Калій іодід відновлює іони Купруму (II) в сполуках міді із ступенем окиснення (+1). Складіть електронні і молекулярні рівняння взаємодії KI з Купрум сульфатом.

12. Титан (IV) і Цирконій (IV) оксиди при сплавлінні взаємодіють з лугами. Про які властивості оксидів говорять ці реакції? Напишіть рівняння реакцій між: а)  $TiO_2$  і  $CaO$ , б)  $ZrO_2$  і  $NaOH$ . У першій реакції утворюється метатитанат, а в другій — ортоцирконат відповідних металів.

13. На Цинк і Кадмій гідроксиди подіяли надлишком розчинів сульфатної кислоти, натрій і аміак гідроксиду. Які сполуки Цинку і Кадмію утворюються в кожній з цих реакцій? Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій.

14. Аурум розчиняється в царській горілці і селеновій кислоті, придбаваючи при цьому вищий ступінь окиснення. Складіть електронні і молекулярні рівняння відповідних реакцій.

15. У присутності вологи і карбон (II) оксиду мідь окислюється і покривається зеленим нальотом. Як називається і який склад сполук, що утворюється? Що відбудеться, якщо на нього подіяти хлоридної (соляної) кислотою? Напишіть рівняння відповідних реакцій. Окисно-відновну реакцію складіть на підставі електронних рівнянь.

16. Шматок латуні обробили нітратною кислотою. Розчин розділили на дві частини. До однієї з них додали надлишок розчину аміаку, до іншої — надлишок розчину лугу. Які сполуки

Цинку і Купруму утворюються при цьому? Складіть рівняння відповідних рішень.

17. Ванадій одержують алюмотермічним або кальційтермічним відновленням ванадій (V) оксиду  $V_2O_5$ . Останній легко розчиняється в лугах з утворенням метаванадатів. Напишіть рівняння відповідних реакцій. Рівняння окисно-відновних реакцій складіть на підставі електронних рівнянь.

18. Нітратна кислота окисляє ванадій до метаванадієвої кислоти. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакції.

19. Який ступінь окиснення проявляє ванадій в сполуках? Складіть формули оксидів ванадію, що відповідають цим ступеням окиснення. Як міняються кислотно-основні властивості оксидів ванадію при переході від нищого до вищого ступеня окиснення? Складіть рівняння реакцій: а)  $V_2O_3$  з  $H_2SO_4$ , б)  $V_2O_5$  з  $NaOH$ .

20. При внесенні Цинку в підкисляючий сульфатною кислотою розчин метаванадату амонію  $NH_4VO_3$  жовте забарвлення поступово переходить у фіолетову за рахунок утворення сульфату ванадію (II). Складіть електронні і молекулярні рівняння реакції.

21. Калій хроміт окислюється Бромом в лужному середовищі. Зелене забарвлення розчину переходить в жовту. Складіть електронні і молекулярне рівняння реакції. Які іони обумовлюють початкове і кінцеве забарвлення розчину?

22. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій: а) розчинення молібдену в нітратній кислоті, б) розчинення вольфраму в лузі у присутності кисню. Врахуйте, що Молібден і Вольфрам набувають вищий ступінь окиснення.

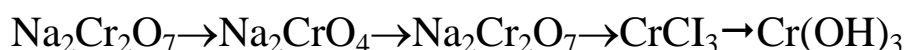
23. При сплаві ферум хроміту  $Fe(CrO_2)_2$  з натрій карбонатом у присутності кисню Хром (III) і Ферум (II) окислюються і набувають відповідно ступені окиснення +6 і +3. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакції.

24. До підкисляючого сульфатною кислотою розчину калій дихромату додали порошок Алюмінію. Через деякий час оранже-

ве забарвлення розчину перейшло в зелену. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакції.

25. Хром одержують методом алюмінотермії з його оксиду (III), а вольфрам – відновленням вольфрам (VI) оксиду воднем. Складіть електронні і молекулярні рівняння відповідних реакцій.

26. Складіть рівняння реакцій, які треба провести для здійснення перетворень:



Рівняння окисно-відновної реакції напишіть на підставі електронних рівнянь.

27. Манган нітратною кислотою окислюється до нищого ступеня окиснення, а реній набуває вищий ступінь окиснення. Які сполуки при цьому виходять? Складіть електронні молекулярні рівняння відповідних реакцій.

28. Хлор окисляє калій манганат  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . Яка сполука при цьому виходить? Як міняється забарвлення розчину в результаті цієї реакції? Складіть електронні і молекулярне рівняння реакції.

29. Як зміниться ступінь окиснення мангану при відновленні  $\text{KMnO}_4$  в кислій нейтральній і лужній середовищах? Складіть електронне і молекулярне рівняння реакції між  $\text{KMnO}_4$  і  $\text{KNO}_2$  в нейтральному середовищі.

30. На підставі електронних рівнянь складіть рівняння реакції отримання калій манганату  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  сплавом манган (IV) оксиду з калій хлоратом  $\text{KClO}_3$  у присутності калій гідроксиду. Окисник відновлюється максимально, придбаючи низький ступінь окиснення.

31. Чому манган (IV) оксид може проявляти і окисні, і відновні властивості? Виходячи з електронних рівнянь, складіть рівняння реакції:

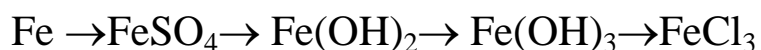


32. Для отримання хлору в лабораторії змішують манган (IV) оксид з натрій хлоридом у присутності концентрованої су-



льфатної кислоти. Складіть електронні і молекулярне рівняння цієї реакції.

33. Складіть рівняння реакцій, які треба провести для здійснення наступних перетворень:



34. Яку ступінь окиснення проявляє Ферум в сполуках? Як можна знайти іони  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в розчині? Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій.

35. Чим відрізняється взаємодія кобальт (III) і нікол (III) гідроксидів з кислотами від взаємодії ферум (III) гідроксиду з кислотами? Чому? Складіть електронні і молекулярні рівняння відповідних реакцій.

36. Можуть чи ні в розчині спільно існувати наступні речовини:

а)  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{SnCl}_2$ ; б)  $\text{FeSO}_4$  і  $\text{NaOH}$ ; в)  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ? Для взаємодіючих речовин складіть рівняння реакцій.

37. Складіть рівняння реакцій, які треба провести для здійснення перетворень:  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NiCl}_2$

Рівняння окисно-відновних реакцій напишіть на підставі електронних рівнянь.

**ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ**

1. *Глінка М. Л.* Загальна хімія : підручн. / М. Л. Глінка. — К. : Вища школа, 1982. — 608с.
2. *Кириченко В. І.* Загальна хімія : навч. посіб. / В. І. Кириченко. — К. : Вища школа, 2005. — 640 с.
3. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии : учебн. / Б. В. Некрасов. — М. : Химия, 1985. — т.3. — 415с.
4. *Основи загальної хімії : навч. посіб.* / В. С. Телегус, О. І. Бодак, О. С. Заречнюк, В. В. Кінжибало. — Львів : Світ, 2000. — 424 с.
5. *Руководство к лабораторным работам по общей химии / под. ред. Ф. Я. Кульба.* / — Л. : Химия, 1976. — 280с.

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

*Гуляєв Віталій Михайлович*

*Маховський Валерій Олександрович*

*Коваленко Алла Леонідівна*

*Анацький Андрій Сергійович*

**ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ :  
ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ**

Навчальний посібник

Підписано до друку 10.09.2019. Формат 60×84 1/16  
Папір друк. Друк — різнограф. Ум.-друк. арк. 18,31.  
Тираж — 300. Зам. № 41/19.

Видавець і виготовлювач  
Дніпровський державний технічний університет  
51918, м. Кам'янське, вул. Дніпробудівська, 2

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи  
до державного реєстру видавців серія ДК № 5399  
від 26.07.2017 р.