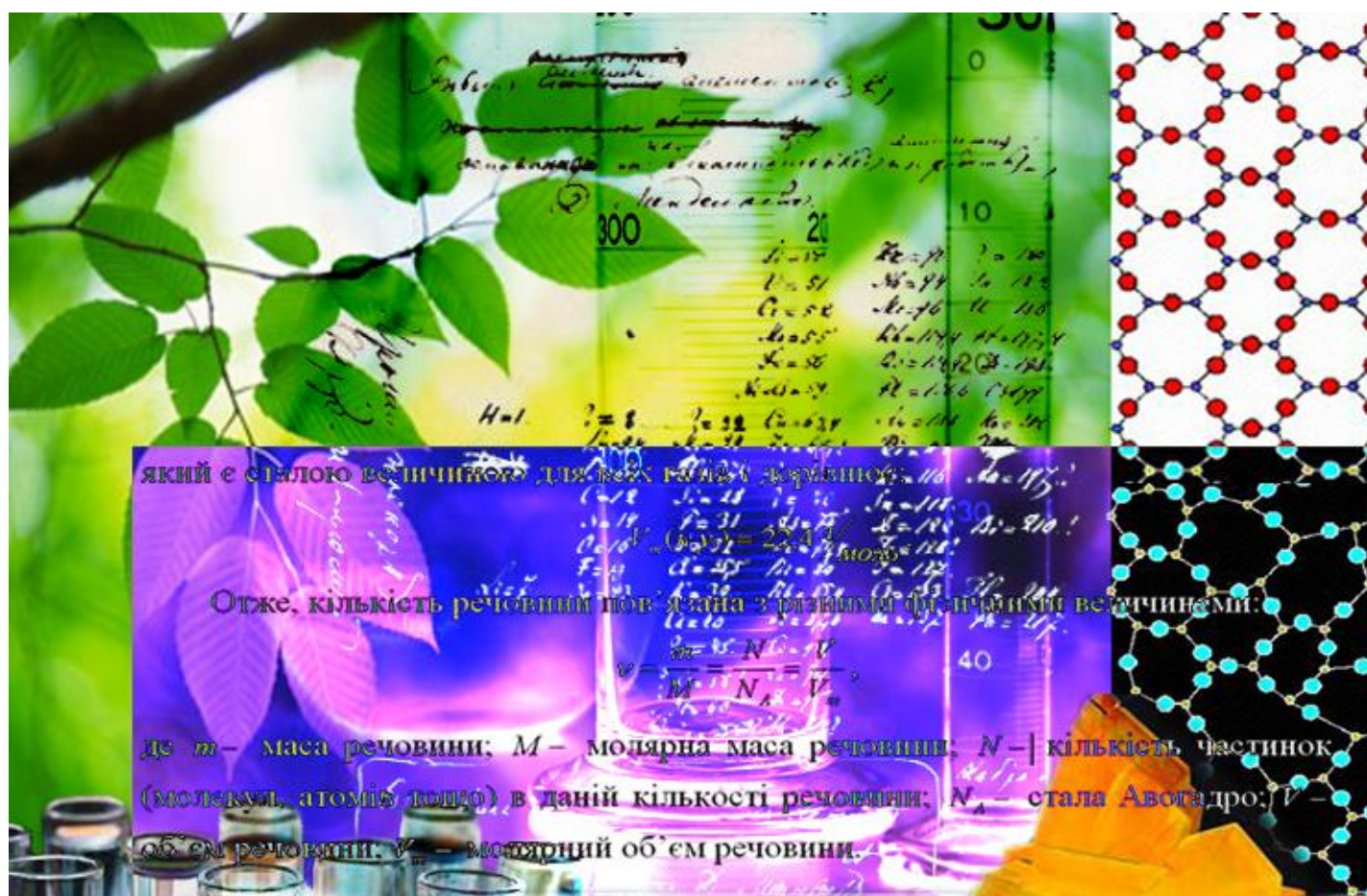


# Загальна та неорганічна хімія

Г.О. Петрушина, Л.І. Пугач, С.В. Завріна

Навчальний посібник



який є сталою величиною для всіх газів у даних умовах:

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

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot V}$$

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

$$\rho = \frac{m(O_2) \cdot R \cdot T}{M(O_2) \cdot V(O_2)}$$

$$\rho = \frac{1,2 \cdot 8,31 \cdot 300}{32 \cdot 0,75} \approx 125 \text{ (кг/м}^3\text{)}$$

Ряд.	Г Р У П П							
	0	I	II	III				
1	—	Водородъ. <b>H</b> 1,008	—	—	—	—	—	—
2	Гелій. <b>He</b> 4,0	Літій. <b>Li</b> 7,03	Берилій. <b>Be</b> 9,1	Боръ. <b>B</b> 11,0	Углеродъ. <b>C</b> 12,0	Азотъ. <b>N</b> 14,01	Кислородъ. <b>O</b> 16,00	Фторъ. <b>F</b> 19,0
3	Неонъ. <b>Ne</b> 19,9	Натрій. <b>Na</b> 23,05	Магній. <b>Mg</b> 24,36	Алюміній. <b>Al</b> 27,1	Кремній. <b>Si</b> 28,2	Фосфоръ. <b>P</b> 31,0	Сѣра. <b>S</b> 32,06	Хлоръ. <b>Cl</b> 35,45
	Аргонъ.	Калій.	Кальцій.	Скандій.	Титанъ.	Ванадій.	Хромъ.	Марганецъ.

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ**

**Г.О. Петрушина, Л.І. Пугач, С.В. Завріна**

**ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА  
ХІМІЯ**

Навчальний посібник

Дніпропетровськ  
«Пороги»  
2016

УДК 546(075.81)

ББК 24.1я73

П 31

Рекомендовано вченою радою Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету (протокол № 8 від 28.04.2016 р.)

Рецензенти:

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

**Т.В. Старова**, кандидат хімічних наук, доцент  
(ДВНЗ «Криворізький національний університет»);

**О.П. Чигвінцева**, кандидат технічних наук, доцент  
(Дніпропетровський державний  
аграрно-економічний університет)

П 31 Петрушина Г.О. Загальна та неорганічна хімія: навч. посібник /  
Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В.– Дніпропетровськ: видавництво  
«Пороги», 2016. – 328 с.

ISBN 978-617-518-067-7

Навчальний посібник підготовлено згідно з робочою програмою з дисципліни «Загальна та неорганічна хімія» для студентів спеціальності 18.181 «Харчові технології» денної форми навчання за скороченим терміном. Посібник складається з розділів «Загальна хімія» і «Неорганічна хімія», які містять 23 лабораторні роботи та запитання для самоконтролю, а також додаток. Навчальний посібник може бути використаний для поглибленого вивчення загальної та неорганічної хімії студентами нехімічних спеціальностей денної і заочної форм навчання.

УДК 546(075.81)

ББК 24.1я73

ISBN 978-617-518-067-7

© Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В., 2016

## ВСТУП

Хімія – одна з фундаментальних природничих наук та є базою для вивчення загальнотехнічних і спеціальних дисциплін, формує науковий світогляд молодого фахівця.

Розвиток багатьох галузей промисловості пов'язаний з хімією. Велике значення має хімія у харчовій промисловості і сільському господарстві. В наш час широко використовуються харчові добавки – природні або синтетичні хімічні речовини, які додають у продукти харчування з метою додання їм певних властивостей (поліпшення смаку і запаху, підвищення поживної цінності, запобігання псування продукту і т.д.). Широко використовують хімічні речовини і в сільському господарстві: мінеральні добрива, засоби захисту рослин від шкідників, регулятори росту рослин, добавки і консерванти до кормів для тварин та інші продукти.

Даний посібник складено відповідно з програмою курсу хімії для інженерно-технічних (нехімічних) спеціальностей вищих навчальних закладів. У навчальний посібник включені розділи, що розглядають основні поняття і закони хімії, будову атома і періодичний закон, основні класи неорганічних сполук, властивості розчинів електролітів та неелектролітів, окисно-відновні процеси і гідроліз солей. Крім того посібник містить розділи, присвячені темам: хімічний зв'язок, агрегатні стани речовини, властивості координаційних сполук, реакції утворення твердої фази (осадів) тощо; які є необхідними фахівцям-інженерам для розуміння технологічних процесів харчового виробництва. Другий розділ «Неорганічна хімія» розглядає основні фізичні і хімічні властивості елементів та їх сполук.

Кожна лабораторна робота містить мету, реактиви та обладнання, необхідні для її виконання, послідовність проведення досліджень.

Лабораторні заняття принесуть користь в тому випадку, якщо будуть виконуватись свідомо, не механічно. Тому перед кожним лабораторним заняттям необхідно вивчити основні теоретичні положення певного розділу та описання техніки виконання майбутньої роботи, відповісти на контрольні запитання. Виконання лабораторних робіт вимагає попереднього ознайомлення із застережними заходами, правилами роботи у хімічній лабораторії та точного їх додержання.

У кінці посібника наведені довідникові відомості, які необхідні для наочності теоретичного матеріалу та при виконанні лабораторних робіт.

## **ПРАВИЛА З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТАХ У ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ**

### ***Загальні положення***

1. Усі співробітники і студенти несуть відповідальність за невиконання правил техніки безпеки і виробничої санітарії при виконанні хімічних робіт.

2. До роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, які ознайомлені з правилами техніки безпеки

3. При виконанні всіх робіт треба бути максимально обережними, пам'ятати, що необережність, неухажність, недостатнє знання властивостей речовин і правил роботи з приладами, може бути причиною нещасного випадку. При використанні речовин, фізіологічні властивості яких Вам не відомі, поводитися з ними треба так, як з високотоксичними речовинами.

4. Не використовувати речовини у посуді без етикеток чи надписів.

5. Пити, приймати їжу в хімічній лабораторії категорично заборонено! Нюхати будь-які речовини в лабораторії слід обережно, не схилиючись над посудом і не вдихати на повні груди, а направляючи до себе пари чи газу рукою. Сильні отрути взагалі нюхати не можна.

6. Виносити з лабораторії реактиви, передавати їх стороннім особам категорично заборонено.

7. Більшість органічних речовин є леткими і горючими. Пари їх вибухонебезпечні. Тому нагрівання таких речовин треба проводити особливо обережно.

8. Усі працюючі в лабораторії повинні мати халати для захисту шкіри і верхнього одягу від пошкоджень хімічними речовинами.

9. У лабораторії повинні бути протипожежні засоби: вогнегасник, ящик з піском, протипожежна ковдра.

10. Студенту забороняється працювати в лабораторії одному, а також у відсутності викладача чи лаборанта.

### ***Вимоги безпеки перед початком роботи***

1. Приміщення, в якому проводяться хімічні роботи (лабораторія, кабінет), повинно мати добре діючу витяжну шафу.

2. Хімічні лабораторії і кабінети повинні мати постійний приток свіжого повітря, що досягається шляхом природної вентиляції (відкриті вікна, кватирки).

3. Робочі місця повинні бути добре освітлені як природним, так і штучним освітленням

4. Робочі столи повинні бути покриті захисним матеріалом.

5. На робочому місці повинні знаходитись лише лабораторний журнал, ручка, олівець та реактиви і посуд, необхідні для роботи. Забороняється тримати на робочих столах та використовувати мобільні телефони, планшети та ін.

6. Не залишайте без нагляду запалених пальників і ввімкнених ламп, ввімкнених нагрівальних приладів.

***Вимоги безпеки під час виконання роботи.***

1. При виконанні хімічних дослідів суворо дотримуйтесь вимог методики, яка описана в практикумі.

2. Виконувати можна лише ті досліди, що передбачені планом заняття.

3. Беручи речовину для дослідів, слід уважно читати етикетку, а при найменшому сумніві – уточнювати у викладача.

4. Пробірку, в якій нагрівається рідина, слід тримати отвором вбік, а не до себе чи до інших людей. Рідина внаслідок перегрівання може виплеснутися з пробірки. Спочатку прогрівають всю пробірку (протягом 0,5-1 хв.), а потім нагрівають її вміст дуже обережно.

5. Будь який прилад перед дослідом повинен бути ретельно оглянутим і перевіреном. Неприпустимо проведення дослідів, під час яких виділяється газ, або відбувається нагрівання, в герметично закритому посуді.

6. Не нагрівати плоскодонних колб та іншого плоскодонного посуду на відкритому вогні, необхідно підкладати азбестові сітки або просто лист азбесту.

7. При виконанні особливо небезпечних дослідів користуйтеся засобами індивідуального захисту (гумові рукавички, окуляри тощо).

8. Подрібнення їдких лугів, натронного вапна, йоду, солей дихромової кислоти, солей аніліну та інших речовин, що дають отруйний газ або пил, а також всі маніпуляції з отруйними газами і парами, робити у витяжній шафі.

9. При змішуванні речовин, що супроводжується виділенням тепла, користуватися тонкостінним або фарфоровим посудом, так як товстостінний хімічний посуд при нагріванні може тріснути.

10. Досліди, які можуть супроводжуватися вибухом, розбрикуванням чи розкиданням речовини, здійснювати особливо уважно, дотримуючись усіх мір безпеки:

а) використовувати захисні окуляри;

б) в особливо небезпечних випадках проводити дослід за склом витяжної шафи.

11. При роботі з натрієм та калієм:

а) одягати захисні окуляри;

б) різати на сухому папері;

в) остерігатися води, тримати пінцетом чи щипцями (у випадку необхідності можна брати сухими руками, змоченими гасом);

г) повністю зрізати кірку і уважно видаляти всі включення, що не мають металевого блиску;

д) обрізки одразу зібрати в банку з гасом.

12. При роботі з масляними і парафіновими банями оберігатися води. Невелика кількість води при нагріванні під шаром масла перегрівається, і відбувається вибух.

13. Будьте надзвичайно обережними при роботі з горючими речовинами і рідинами, які легко займаються (сірковуглець, етери, бензин, вуглеводні тощо):

а) не тримайте на столі велику кількість (не більше 200 мл) горючих рідин;

б) не розливайте горючі рідини і не виливайте їх у раковину;

в) не тримайте їх біля вогню і не нагрівайте на відкритому вогні і у відкритому посуді, а лише на водяній бані, користуючись зворотним холодильником.

### ***Вимоги безпеки після закінчення роботи***

1. Відключити електроприлади, якими користувалися під час роботи.

2. Привести до порядку робоче місце: вимити посуд (пробірки, колби, стакани, чашки тощо), перекрити воду, витерти стіл.

3. Перевіривши, чи закриті всі банки з реактивами, поставити їх на місце.

### ***Вимоги безпеки в екстремальних ситуаціях***

1. Якщо будь-який реактив потрапить на шкіру, перш за все необхідно змити його великою кількістю води, а потім використовувати нейтралізуючі речовини. Особливо важливо швидко промити очі, якщо в них потрапив будь-який реактив.

2. Для нейтралізації кислот і лугів, що потрапили на тіло чи одяг, слід використовувати розчини соди, амоніаку, оцтової кислоти, борної кислоти.

3. У випадках глибокого порізу, отруєння, серйозних опіків тощо необхідно терміново звернутися до лікаря, але, насамперед, необхідно

допомогти потерпілому, використовуючи всі засоби індивідуальної першої допомоги.

4. При отруєнні газами треба швидко і щільно зачинити дверці витяжної шафи, в якій проводився дослід, припинити дослід, відкрити вікна і двері. Потерпілого швидко винести на повітря, розстебнути одяг, зняти пояс, облити груди, голову і обличчя холодною водою, піднести до носа потерпілого хустину чи вату, змочену нашатирним спиртом. Коли потерпілий опритомніє, дати йому міцного чаю. При неглибокому отруєнні хлором чи бромом необхідно дати понюхати суміш етилового спирту з нашатирним спиртом.

5. При отруєнні лугами (каустичною содою, нашатирним спиртом, поташем і т.ін.) дати випити молока або соку лимона. Не давати блювотних засобів.

6. При отруєнні кислотами потерпілому давати пити воду з льодом, з тертою крейдою, золою, 1%-вим розчином питної соди, борошно з водою. Не давати блювотних засобів і не промивати шлунок.

7. При отруєнні скипідаром і вуглеводнями потерпілому слід промити шлунок, викликати блювоту, дати понюхати нашатирний спирт, винести його на свіже повітря. В разі необхідності зробити штучне дихання.

8. У випадку пожежі використовувати протипожежні засоби, які є в лабораторії.

9. Якщо спалахне горюча рідина, спокійно, без паніки:

- а) потушити пальник;
- б) відставити посуд з вогненебезпечними речовинами;
- в) прикрити полум'я рушником;
- г) якщо не потухне, то засипати його піском;
- д) якщо не потухне, то використати вогнегасник;
- е) якщо не потухне – викликати пожежну службу.

10. Якщо загориться одяг:

- а) не бігти;
- б) тушити полум'я, обгорнувши тіло ковдрою, пальто і т.ін.

11. Фосфор та лужні метали, які загорілися, тушити піском.



## ХІМІЧНИЙ ПОСУД І ЛАБОРАТОРНЕ ОБЛАДНАННЯ

Для проведення лабораторних робіт з хімії використовують спеціальний хімічний посуд, який виготовляють, насамперед, із скла (рідше – фарфор, благородні метали, тефлон тощо).

У лабораторних умовах найчастіше використовують скляний посуд. Він стійкий до дії більшості хімічних реагентів, легко миється, і, що також важливо – прозорий. Скляним посудом не можна користуватися при роботах з фтороводнем і з розплавленим лугом, в ньому не можна нагрівати концентровані розчини лугу. Лабораторний посуд має порівняно невеликий коефіцієнт лінійного розширення, що дуже важливо при змінних температурах хімічного експерименту.

**Стакани** виготовляють або з звичайного хімічно стійкого скла, або з тугоплавкого скла (термостійкі). Не можна нагрівати стакани із звичайного скла на відкритому полум'ї. Нагрівати можна лише на азбестовій сітці, або на водяній бані. Ємкість стаканів коливається від 50 до 2000 мл.

**Пробірки** бувають різної величини і діаметру. Звичайні лабораторні пробірки виготовляють з легкоплавкого скла, але в особливих випадках (при необхідності нагрівання до високих температур) – з пірексу.

У хімічній лабораторії пробірки використовуються для проведення реакцій з різноманітними речовинами. При перемішуванні реактивів пробірку тримають за верхню частину великим, вказівним і середнім пальцями лівої руки, а вказівним пальцем правої руки легенько вдаряють по її нижній частині декілька разів. Не можна струшувати пробірку, закривши її пальцем, бо при цьому забруднюються речовини, що перемішуються, а при проведенні дослідів з їдкими речовинами може бути травмована шкіра руки.

При нагріванні пробірки з реакційною сумішшю на відкритому полум'ї слід пам'ятати таке:

1) відкритий кінець пробірки повинен бути повернений в бік від людей, що працюють поряд;

2) перед локальним нагріванням пробірки її необхідно рівномірно прогріти по всій довжині;

3) для запобігання бурхливого скіпання і викидання реакційної суміші з пробірки, її слід обережно нагрівати у верхній частині полум'я до появи перших ознак скіпання, потім треба забрати її з по-

лум'я і продовжити нагрівання гарячим повітрям; в міру необхідності пробірку можна на короткий час вносити в полум'я пальника.

**Колби** бувають плоскодонні, конічні, круглодонні і грушоподібні (рис.1). Довжина і діаметр горла круглодонних колб можуть бути різними. Такі колби бувають дво-, тригорлими і т.ін. Круглодонні колби з відвідною трубкою називають колбами Вюрца. Вони призначені для перегонки при атмосферному тиску. Для перегонки при зниженому тиску застосовують колби Кляйзена.

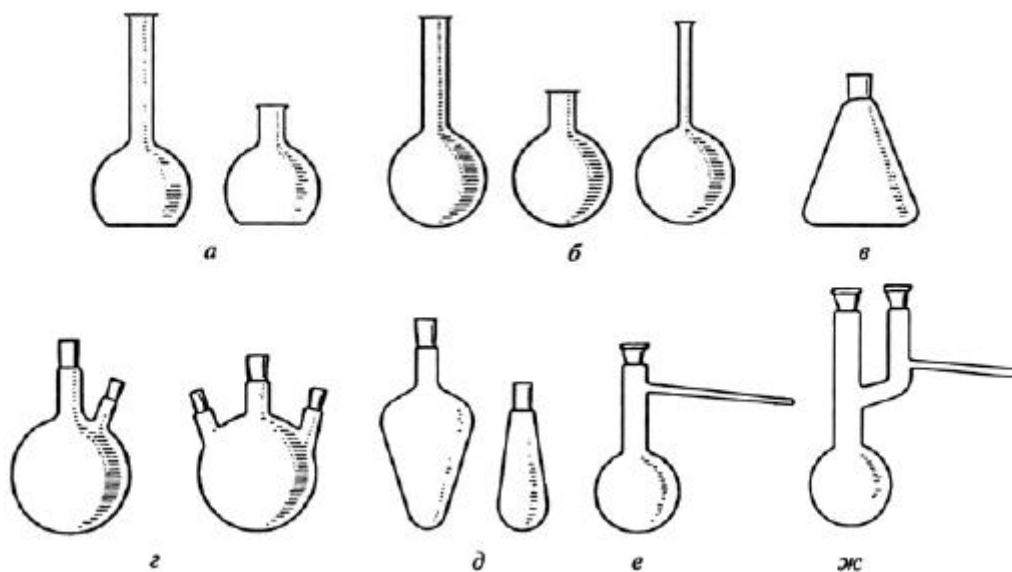


Рис.1. Колби: а – плоскодонні; б – круглодонні; в – конічні; г – дво- і тригорлі; д – грушоподібні; е – колба Вюрца; ж – колба Кляйзена

Колби і стакани, як і інший хімічний посуд, виготовляють із скла різних сортів. До термостійких сортів скла відносять: пірекс (температура розм'ягчення  $> 660^{\circ}\text{C}$ ); молибденове (температура розм'ягчення  $> 600^{\circ}\text{C}$ ); кварцеве (температура розм'ягчення  $> 1750^{\circ}\text{C}$ ) та інші.

Однак, деякі колби і стакани можуть бути виготовлені з нетермостійких сортів скла (нейтральне, хімічно-стійке та інші). Вироби з такого скла не можна нагрівати на відкритому полум'ї. Термостійкі сорти скла мають, як правило, сірий або жовтуватий колір, якщо розглядати торець відповідної трубки на світлі. Нетермостійкі сорти скла мають у такому випадку зеленуваті кольори.

Мірний посуд використовують для виміру об'єму рідин. Мірні колби (рис.2, а) застосовують для виготовлення розчинів точних концентрацій. Вони мають тонке довге горло, на якому нанесена кільцева риска. При приготуванні розчину рівень рідини доводять до цієї позначки. Мірні циліндри (рис.2, б) і мензурки придатні для виміру від-

носно великих об'ємів – від 5 до 2000 мл. Бюретки (рис.2, в) – прилади для виміру точних об'ємів рідини, що застосовуються переважно при титруванні. Піпетки (рис.2, г) відміряють найбільш точні об'єми – від 0,005 мл (для мікропіпеток) до 10-25 мл (для градуїрованих піпеток і піпеток Мора).

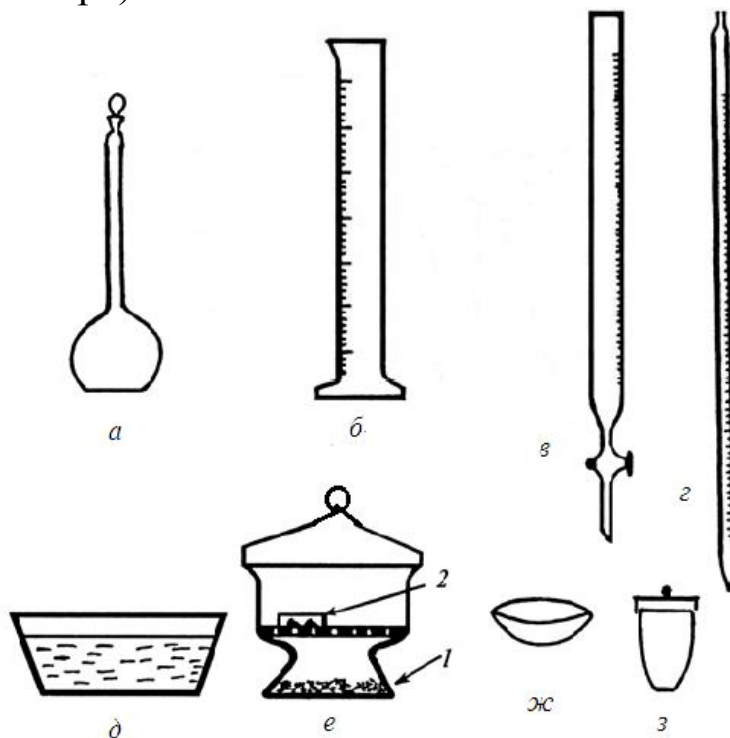


Рис.2. Лабораторне обладнання: а – мірна колба; б – мірний циліндр; в – бюретка; г – піпетка; д – кристалізатор; е – ексикатор (1 – осушувач, 2 – речовина, що висушується); ж – фарфорова чашка; з – тигель

Кристалізатори – це низькобортні посудини, призначені для охолодження речовин при їх одержанні або кристалізації. Ексикатори (рис.2, е) – це ємкості з товстостінного скла, що складаються з масивного корпусу і притертої до нього скляної кришки. Вони призначені для випаровування розчинів і висушування твердих речовин. Розрізняють звичайні і вакуум-ексикатори. Із останніх через трубку з краном за допомогою вакуум-насосів відкачують повітря. Речовину розміщують в ексикаторі в чашці Петрі. Як осушувачі в ексикаторах застосовують: прожарений кальцій хлорид, силікагель, фосфор(V) оксид, натронне вапно, натрій гідроксид, магній або натрій сульфат.

Фарфоровий посуд дозволяє вести прямий нагрів речовини до температури 1200°C. Чашки для випаровування (рис.2, ж) застосовують для нагрівання і випаровування різних розчинів. Цей процес можна проводити на відкритому полум'ї, але рівномірне випаровування зазвичай відбувається на азбестовій сітці або водяній бані. Тиглі

(рис.2, 3) застосовують для прожарювання різних речовин і для спалювання органічних сполук. Ступки застосовують для подрібнення твердих речовин. Нагрівати ступки, або поміщати туди дуже розігріті речовини не можна. З фарфорового посуду в хімічній лабораторії часто використовують стакани, ложки, шпателі і ступки.

Лійки для фільтрування (рис. 3) випускають різних розмірів – діаметром від 35 до 300 мм. Звичайні лійки мають рівну внутрішню стінку, але для при-скореного фільтрування іноді застосовують лійки з ребристою внутрішньою поверхнею. Фільтрування – відділення твердої фази від рідкої. Воно може бути звичайним і вакуумним. Звичайне фільтрування проводиться з використанням скляних лійок і фільтрувального паперу або іншого пористого матеріалу.

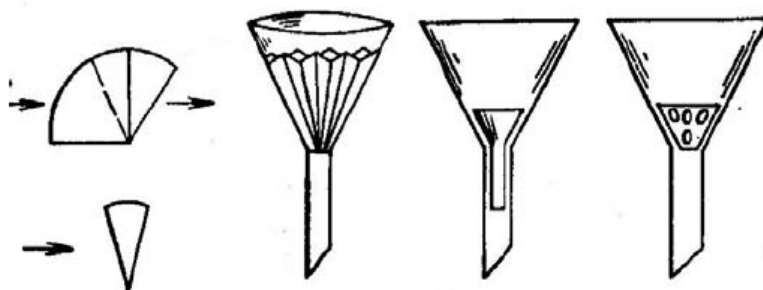


Рис. 3. Лійки для фільтрування

## Розділ 1. ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

### ХІМІЯ, ЇЇ ПРЕДМЕТ І ЗАДАЧІ

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

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

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

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

В природі: у ґрунті, повітрі, рослинах, організмах тварин та людини відбуваються безліч хімічних перетворень. Проте вони не є «чистими». Хімічні реакції завжди супроводжуються фізичними процесами (наприклад, постріл, вибух – хімічна реакція супроводжується фізичними явищами – звук, світло, тепло, механічна енергія; горіння – виділення тепла, світла). З іншого боку, тепло, світло, ультразвук, рентгенівське випромінювання, електричний струм тощо, викликають хімічні перетворення речовин (наприклад, світло спричиняє процес

фотосинтезу, утворення галогенопохідних вуглеводнів, електричний струм – електролітичне осадження металів при електролізі тощо). Отже, хімія вивчає також і явища, які супроводжують хімічні перетворення речовин.

### ***Питання для самоконтролю***

1. Що таке речовина? Властивості речовини?
2. Хімія як наука. Її задачі.
3. Що таке явище. Дати визначення явищам «фізичним» і «хімічним». Ознаки хімічних реакцій.

## ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ПОНЯТТЯ

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

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

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

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

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

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

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

4. Між складовими частками речовини діють сили взаємного притягання та відштовхування.

5. Молекули складаються з **атомів**, які є найменшими, хімічно неподільними частинками. Під час хімічної реакції атоми зберігаються, відбувається лише їх перегрупування, що призводить до утворення нових речовин.

6. Під час фізичних перетворень молекули зберігаються, під час хімічних – руйнуються з утворенням нових молекул, нових речовин з новими властивостями.

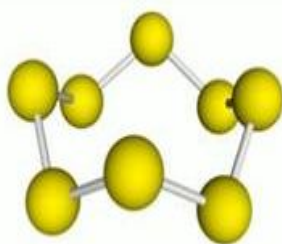
7. Різні атоми можуть сполучатися в різні молекули, що зумовлює різноманітність речовин.

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

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



Речовина сірка



Молекула S<sub>8</sub>



Атом Сульфуру S

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

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

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

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



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

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

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

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

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

Носієм властивостей хімічного елемента є атом. **Атом** – це найменша хімічно неподільна електронейтральна частинка хімічного елемента, що зберігає його типові властивості. Атом складається з

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

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

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

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

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

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

Молекула має певний склад, певну будову. Вона складається з атомів, які з'єднані між собою хімічними зв'язками в певній послідовності та певним чином розташовані у просторі. Число атомів у молекулі може бути: один (інертні гази – одноатомні молекули), два (прості і складні речовини:  $H_2$ ;  $O_2$ ;  $CO$ ;  $HCl$  тощо), декілька ( $H_2SO_4$ ;  $C_6H_5OH$ ;  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), кілька тисяч (вітаміни, гормони, білки, полісахариди, синтетичні полімери).

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

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

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

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

карбіди металів – металічна,  $SiO_2$  – атомарна). Складних речовин дуже багато – більше 10 млн.

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

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

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

Ця величина – фундаментальна фізична стала.

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

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

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

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

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

Відносна молекулярна маса, як і відносна атомна маса, – безрозмірна величина, позасистемна одиниця її вимірювання – а.о.м.

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

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

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

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

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

**Кількість речовини** – це фізична величина, що визначається числом структурних елементів (молекул, атомів, іонів, іонних асоціатів тощо) речовини. Вона позначається грецьким символом  $\nu$ . Одиницею її вимірювання є **моль** – одна з семи основних одиниць СІ.

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

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

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

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

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

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

де  $M$  – молярна маса,  $г/моль$ ;  $m$  – маса,  $г$ ;  $\nu$  – кількість речовини,  $моль$ .

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

$$M(H_2O_{(г)}) = M(H_2O_{(р)}) = M(H_2O_{(т)}) = 18 \frac{г}{моль}.$$

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

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

де  $V$  – об'єм речовини,  $л$ ;  $\nu$  – відповідна кількість речовини,  $моль$ .

Молярний об'єм речовини на відміну від молярної маси не є сталою величиною для цієї речовини. Він залежить від її агрегатного стану та умов (тиску і температури). В хімії найчастіше використовують молярний об'єм газу за нормальних умов (нормальні умови: тиск  $P_n = 101,325 \text{ кПа}$  та температура  $T_n = 273 \text{ К}$ ), який є сталою величиною для всіх газів і дорівнює:

$$V_m(\text{н.у.}) = 22,4 \frac{л}{моль}.$$

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

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

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

### ***Питання для самоконтролю***

1. Дати визначення поняттю «атом». Назвіть основні положення атомно-молекулярного вчення.
2. Дати визначення поняттю «молекула» та «хімічний елемент». Як класифікують хімічні елементи? Які кількісні характеристики елемента Вам відомі?
3. Що таке «хімічні символи»? Правила хімічної номенклатури
4. Що таке прості і складні речовини? Дати визначення явищу алотропії.
5. Класифікації хімічних елементів за походженням, стабільністю, поширенням у природі, хімічними властивостями, будовою електронних оболонок.
6. Дати визначення поняттям «атомна одиниця маси» та «відносна атомна маса».
7. Дати визначення поняттю «відносна молекулярна маса». Як її визначають? Що таке «молярна маса». Як її розраховують?
8. Дати визначення поняттям «хімічна формула» та «хімічне рівняння».
9. Дати визначення поняттям «кількість речовини» та «моль». Стала Авогадро.
10. Дати визначення поняттю «молярний об'єм»

## ОСНОВНІ СТЕХІОМЕТРИЧНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

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

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

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

Якщо хімічну реакцію в загальному вигляді виразити схемою  $A+B \rightarrow C+D$ , закон збереження маси можна записати у такій символічній формі:  $m(A+B) = m(C+D)$ .

Оскільки праці М.В. Ломоносова в цій галузі побачили світ лише на початку ХХ ст., автором закону вважають французького вченого А. Лавуазьє, який сформулював його у 1789 р. Він також одержав експериментальні докази закону, вивчаючи багато реакцій окиснення металів.

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

На початку ХХ ст. А. Ейнштейн запропонував *принцип еквівалентності маси і енергії*, згідно з яким зміна маси речовини відповідає певній кількості енергії:  $E = \Delta m \cdot c^2$ ,

де  $E$  – енергія;  $\Delta m$  – зміна маси (*дефект маси*);  $c$  – швидкість світла у вакуумі.

Оскільки швидкість світла велика величина ( $c \approx 3 \cdot 10^8$  м/с), то незначні зміни маси повинні зумовлювати велике виділення енергії. Так, зміни маси в 1 г еквівалентна енергія в  $9 \cdot 10^{10}$  кДж. І навпаки, відносно невеликі енергетичні ефекти хімічних реакцій [ $(1 \div 5) \cdot 10^2$  кДж/моль] не можуть привести до помітної зміни мас речовин, що реагують ( $\Delta m = (1 \div 6) \cdot 10^{-6}$  г). Саме тому багаторазові перевірки закону збереження маси речовин під час хімічних реакцій завжди підтверджували його правильність. Закон збереження маси речовин дає матеріальну основу для складання рівнянь хімічних реакцій. Він є основою для кількісних розрахунків за хімічними рівняннями.

**Закон еквівалентів.** Вже перші кількісні дослідження хімічних перетворень показали, що речовини реагують між собою тільки в певних масових співвідношеннях. Для характеристики масових кількос-



тей речовин, що сполучаються одна з одною без залишку, було введено поняття *еквівалент*.

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

Хімічний еквівалент – це безрозмірна величина. Його можна визначити, виходячи з даних про склад сполуки або обчислити, знаючи атомну або молекулярну масу. Так, еквівалент простої речовини та еквівалент елемента в складній сполуці та еквівалент складної сполуки  $A_nB_m$  обчислюють за формулами:

$$E = \frac{A_r}{w} \quad \text{і} \quad E = \frac{M_r}{n \cdot w}$$

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

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

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

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

Із закону еквівалентів випливає, що співвідношення елементів у складних сполуках повинно мати певну величину і не залежати від зовнішніх умов.

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

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





(III) хлориду  $AuCl_3$ . Дослід показує, що при утворенні цієї сполуки 197 г/моль Ауруму взаємодіє з 106,5 г/моль Хлору. Хімічний еквівалент Хлору дорівнює 35,5. Звідси еквівалент Ауруму:

$$E_{Au} = \frac{197 \cdot 35,5}{106,5} = 65,7.$$

**3. Метод витіснення.** Цей метод застосовують до металів, які розчиняються в кислотах або лугах з виділенням водню. В цьому випадку знаходять кількість металу, що витискує 1 моль атомів Гідрогену, тобто 11,2 л водню за нормальних умов (*еквівалентний об'єм водню*).

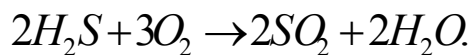
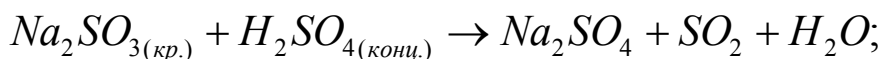
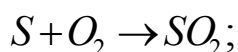
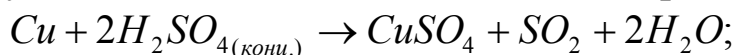
**4. Електрохімічний метод.** Хімічні еквіваленти елементів визначають на основі закону Фарадея, згідно з яким 96487 Кл (*число Фарадея*) виділяють з електроліту один еквівалент речовини.

Наприклад, струм в 1 А протягом 193000 с виділив 18 г алюмінію з розплаву його солі. Еквівалент алюмінію обчислюється за співвідношенням:

$$\begin{array}{cc} 193000 \text{ Кл} & \text{виділили } 18 \text{ г} \\ 96487 \text{ Кл} & \text{Е} \end{array}$$

$$E = \frac{18 \cdot 96487}{193000} = 9.$$

**Закон сталості складу.** Закон сталості складу був відкритий французьким вченим Ж. Прустом, який протягом 1799-1806 рр. досліджував склад різних оксидів, сульфідів та інших сполук. Зміст цього закону, сформульованого у 1808 р., полягає в тому, що *кожна хімічно чиста речовина незалежно від способу й умов її добування має сталий якісний і кількісний склад*. Наприклад, сульфур(IV) оксид можна добути за допомогою кількох хімічних реакцій:



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

У природі існує два типи сполук: із сталим і змінним складом. Сполуки, які мають сталий склад і цілочислове атомне співвідношення компонентів, називаються *дальтонідами*. Для сполук сталого складу характерний ковалентний зв'язок між атомами, в тому чи ін-

шому агрегатному стані вони мають молекулярну структуру. До сполук сталого складу належать речовини, що за звичайних умов перебувають в газоподібному ( $CO_2$ ;  $NO$ ;  $HCl$ ;  $SO_2$ ;  $NH_3$ ) або рідкому ( $H_2O$ ;  $C_2H_5OH$ ;  $C_6H_6$ ;  $H_2SO_4$ ) станах, чи можуть бути легко переведені в них. До дальтонідів належать також кристалічні речовини з молекулярною структурою ( $I_2$ ;  $C_6H_5OH$ ;  $P_2O_5$ ;  $C_6H_{12}O_6$  тощо).

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

Прикладом сполуки змінного складу може бути титан(II) оксид формального складу  $TiO$ . Особливістю титан (II) оксиду як сполуки змінного складу є те, що залежно від умов добування в ньому можливі як нестача атомів Титану, так і нестача атомів Оксигену, тобто порушення стехіометричного співвідношення (1:1) відбувається відносно обох атомів. В цілому склад титан(II) оксиду відповідає формулі  $TiO_{0,58-1,33}$ . До сполук змінного складу належать також оксиди інших перехідних металів ( $Fe_{0,89-0,95}O$ ;  $Mn_{0,94-0,99}O$ ;  $UO_{2,5-3,0}$  тощо), гідриди ( $TiH_{0,88-1,00}$ ;  $NbH_{0,57-0,99}$ ), карбідні ( $VC_{0,66-0,88}$ ), нітриди ( $TaN_{0,6-0,9}$ ). Аналогічні сполуки  $s - i p$  - елементів, як правило, мають сталий склад ( $P_2O_3$ ;  $NO_2$ ;  $H_2S$ ;  $CS_2$ ).

Отже, склад хімічних сполук залежно від типу хімічного зв'язку, агрегатного стану речовини та умов її добування може бути як сталим, так і змінним. Тому **закон сталості складу** формулюють так: для хімічних сполук молекулярної структури (дальтонідів) незалежно від умов добування їх склад залишається сталим. Склад хімічних сполук, що не мають молекулярної структури, може змінюватися у певних межах (ділянка гомогенності) залежно від умов добування.

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

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

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

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

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

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

#### **Наслідки закону Авогадро:**

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

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

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

де  $\rho_1$  – та  $\rho_2$  – густини;  $m_1$  – та  $m_2$  – маси певних (однакових) об'ємів;  $M_{r1}$  – та  $M_{r2}$  – відносні молекулярні маси;  $M_1$  – та  $M_2$  – молярні маси відповідно першого та другого газів.

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

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

звідки  $M_1 = D \cdot M_2$ .

Звичайно густину газу визначають відносно водню, повітря, кисню. Відносна густина за воднем  $D_{H_2} = \frac{M_{(газу)}}{2}$ , оскільки  $M_{H_2} = 2 \text{ г/моль}$ ;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

де  $V$  – кількість речовини газу;  $m$  – маса газу;  $M$  – молярна маса газу.

### **Питання для самоконтролю**

1. Що таке стехіометрія? Сформулюйте та поясніть закон збереження маси.
2. Що таке «хімічний еквівалент»? Як його визначають? Закон еквівалентів.
3. Сформулюйте закон сталості складу. Що таке «дальтоніди» і «бертоліди»?
4. Сформулюйте закон об'ємних співвідношень Гей-Люссака.
5. Закон Авогадро. Наслідки закону Авогадро.
6. Газові закони Бойля-Маріотта і Гей-Люссака.
7. Наведіть рівняння Менделєєва-Клапейрона. Що таке «універсальна газова стала»?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

### Визначення грам-еквіваленту цинку

**Мета роботи:** на практиці закріпити теоретичні знання з закону еквівалентів; навчитися визначати еквіваленти металів.

**Обладнання та реактиви:** прилад для визначення еквіваленту металу, посудина Ландольта, воронка, лабораторні терези з різноважками, кімнатний термометр, барометр; пластинка цинку масою 0,09-0,12 г, хлоридна кислота (1:1), вода.

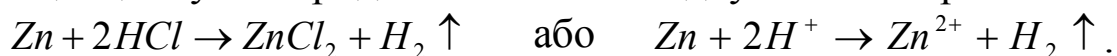
**Дослід 1. Визначення хімічного еквіваленту металу за об'ємом витісненого водню.** Зібрати прилад для визначення еквіваленту металу (рис. 4): у штативі 5 закріпити бюретку 4 ємністю 50 мл і зрівняльну посудину 1, з'єднавши їх каучуковою трубкою. Заповнити бюретку та зрівняльну посудину водою. Рівень води у бюретці має бути трохи вищий за нульову мітку. Верхній кінець бюретки з'єднати з двоколінною посудиною Ландольта 3 гумовою трубкою з добре припасованими пробками. Відкрити кран 2. Рівень води у бюретці встановити за допомогою зрівняльної посудини 1 на нульову мітку, закрити кран 2.

На лабораторних терезах зважити пластинку цинку (маса пластинки 0,09-0,12 г), занести значення наважки до таблиці. В одне коліно посудини Ландольта покласти наважку цинку, в інше налити 5 мл хлоридної кислоти (1:1).

Посудину Ландольта з'єднати з бюреткою і перевірити прилад на герметичність, для чого опустити зрівняльну посудину на 15-20 мм нижче нульової позначки. Якщо прилад не пропускає повітря, рівень рідини в бюретці дещо знизиться. При поверненні зрівняльної посудини на колишнє місце рівень рідини в ній та бюретці повинен повернутися на ту ж саму нульову мітку. Якщо прилад не герметичний, то рівень рідини в бюретці буде знижуватися. В такому випадку перевірити всі пробки та трубки; якщо потрібно, замінити їх.

Після встановлення герметичності та нульового рівня рідини, посудину Ландольта 2 нахилити таким чином, щоб кислота перелилася в коліно, де знаходиться наважка цинку.

Реакція цинку з хлоридною кислотою відбувається за рівнянням:



Коли реакція закінчиться (це встановлюється за припиненням виділення пухирців газу у посудині Ландольта), прилад залишити на 3-5 хвилин для охолодження газу до кімнатної температури, після чого



меніск води в бюретці та у зрівняльній посудині привести до одного рівня. Провести відлік положення нижнього краю меніска води в бюретці та занести значення об'єму водню, що виділився, з точністю до 0,1 мл до таблиці. Занести до таблиці також показання термометра та барометра.

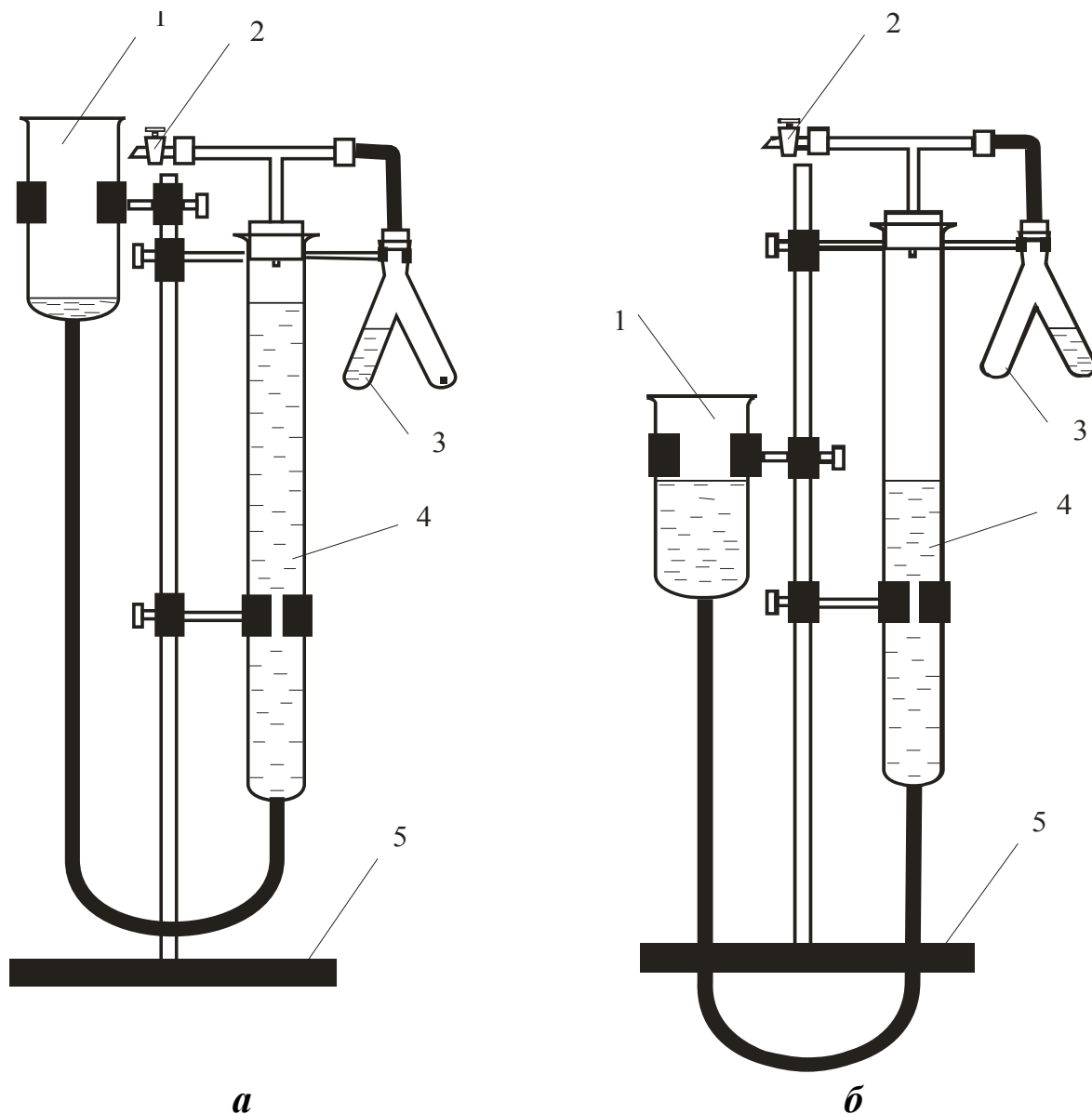


Рис. 4. Прилад для визначення еквіваленту металів:

**а** – на початку; **б** – в кінці досліду;

1 – зрівняльна посудина; 2 – скляний кран; 3 – двоколінна посудина Ландольта; 4 – бюретка на 50 мл; 5 – штатив

Оскільки в аспіраторі не чистий водень, а водень зібраний над водою, тому до тиску водню приєднується тиск пари води (парціальний тиск водяної пари). З табл.1 Додатку знайти значення тиску водяної пари, яке відповідає температурі досліду і провести визначення тиску водню ( $V_{H_2}$ ), для чого від загального тиску  $P$  (дані за барометром)

відняти тиск пари води ( $P_{H_2O}$ ). Значення занести до таблиці. Привести об'єм виділеного водню до нормальних умов, використовуючи рівняння:

$$V_{0H_2} = \frac{(P - P_{H_2O}) \cdot V_{H_2} \cdot T_0}{P_0 \cdot T}$$

Розрахувати еквівалент цинку за рівнянням:  $\frac{m_{Zn}}{V_{0H_2}} = \frac{E_{Zn}}{V_{екв.H_2}}$ , звідки

$$E_{Zn} = \frac{m_{Zn} (кг) \cdot V_{екв.H_2} (м^3)}{V_{0H_2} (м^3)}$$

Порівняти одержані значення еквівалентної маси цинку з теоретичним значенням і обчислити відносну похибку:

$$\Pi = \frac{E_{теор.} - E_{практ.}}{E_{теор.}} \cdot 100\%$$

При правильному і ретельному виконанні досліду відносна похибка не повинна перевищувати 5%. Результати занести до таблиці, зробити висновки.

Параметр	Позначення	Одиниця вимірювання	Величина
Маса цинку	$m$	кг	
Температура досліду	$T$	К	
Атмосферний тиск	$P$	Па	
Пружність водяної пари	$P_{H_2O}$	Па	
Об'єм водню за умов досліду	$V_{H_2}$	м <sup>3</sup>	
Об'єм водню за нормальних умов	$V_{0H_2}$	м <sup>3</sup>	
Обчислена еквівалентна маса цинку	$E_{практ}$	кг	
Теоретичне значення еквіваленту цинку	$E_{теор}$		
Відносна похибка	$\Pi$	%	

## БУДОВА АТОМА

Починаючи з часів *атомістів* школи Демокрита в стародавній Греції і до кінця XIX століття в науці панувало уявлення про атом, як найменшу, неподільну частинку простої речовини. Відкриття Д.І. Менделєєвим періодичного закону поставило перед наукою питання про складну будову атома. Наприкінці XIX – початку XX століть завдяки дослідженням багатьох вчених було встановлено, що атом подільний і є складною системою. Найважливішими з досліджень, які лягли в основі створення теорії атома, були відкриття електрону та радіоактивності.

### *Історія відкриття*

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

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

Катодне випромінювання виникає в скляній посудині, з якої ви-

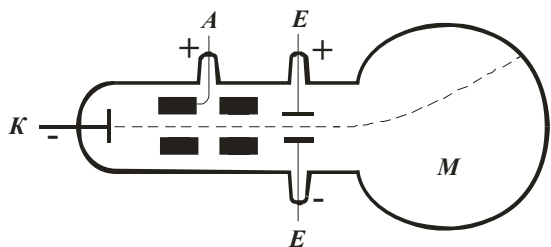


Рис. 5. *Схема катодної трубки*

качане повітря і в яку впаяні металеві катод *К* і анод *А* (рис. 5). Якщо приєднати ці електроди до джерела струму високої напруги і ввімкнути струм, то катод випускає невидиме для ока проміння, яке пройшовши крізь вузький отвір в аноді і металеві пластини *Е*, потрапляє в простір *М*, де викликає блакитне світіння (*люмінесценцію*) скла. Це світіння не залежить від природи катода.

Створення електричного поля між пластинами  $E$  викликає переміщення блакитного світіння в бік позитивного полюса зовнішнього поля. Аналогічне відхилення спостерігається, якщо піднести до проміння магніт.

Вивчення катодного випромінювання вимірюванням його відхилення в електричному і магнітному полях показало, що це потік найдрібніших частинок, які несуть найменший електричний заряд. Дж. Томсон обчислив заряд цих найдрібніших частинок, які пізніше дістали назву *електронів*, ( $q_{ел.} = 1,602 \cdot 10^{-19} Кл$ ), який було прийнято за найменший (елементарний) від'ємний електричний заряд, відношення заряду до маси, а потім і масу цих частинок ( $m_{ел.} = 9,1094 \cdot 10^{-31} кг$  тобто  $\sim 1/1840$  маси атома Гідрогену). Отже, 1897 р. можна вважати роком відкриття електрону.

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

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

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

Велику роль у встановленні складної природи атома відіграло відкриття і вивчення явища радіоактивності. У 1896 р. французький фізик А. Беккерель, вивчаючи сполуки Урану, помітив, що вони діють на фотографічну пластинку, спричиняючи її почорніння. Цій дії не перешкоджають ні чорний папір, ні дерево, ні тонкі пластини металу. Роботи Беккереля продовжили М. Складовська-Кюрі та П. Кюрі, які відкрили (1898 р.) два нових елементи: Радій і Полоній. Здатність де-

яких елементів випромінювати невидиме для ока випромінювання, яке викликає почорніння фотопластинки, проходить крізь речовини, іонізує повітря, дістало назву **радіоактивності** (*radius* – промінь), а відповідні елементи – **радіоактивними**.

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

Вивчаючи природу радіоактивного випромінювання, видатний

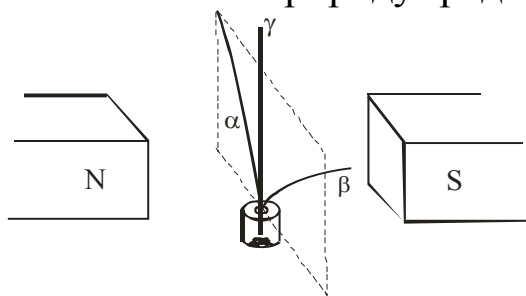


Рис. 6. Розщеплення радіоактивного випромінювання в магнітному полі

англійський фізик Е. Резерфорд у 1899 р. встановив, що воно неоднорідне. Під дією магнітного поля воно розщеплюється на три пучки (рис. 6), один з яких не змінює свого початкового напрямку, тобто не несе електричного заряду (цей пучок дістав назву  **$\gamma$  – проміння** – це електромагнітне випромінювання дуже малої довжини хвилі і великої

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

Проводячи досліди з  $\alpha$  – частинками, спрямовуючи їх на тонкі металеві пластинки і спостерігаючи їх рух, Резерфорд зробив висновки, які лягли в основу його **ядерної**, або **планетарної** моделі атома (1911 р.):

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

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

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

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

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

Велике значення для визначення заряду ядра атома мали дослідження учня Резерфорда Г. Мозлі. Вивчаючи характеристичні рентгенівські спектри різних елементів, він встановив (1913 р.), що **корінь квадратний з частоти певних ліній однакових серій характеристичного рентгенівського спектру прямо пропорційний порядковому номеру елемента**:

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

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

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

### **Нуклонний склад ядра**

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

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

Відповідно до сучасних уявлень (**протонно-нейтронна теорія будови ядра**, яка запропонована у 1932 р. Д.Д. Іваненком і Е.М. Гапонном), атомні ядра складаються з елементарних частинок **протонів** ( $p$ )

і **нейтронів** ( $n$ ), які об'єднуються під загальною назвою **нуклони** (*nucleus* – ядро).

Насправді, при вивченні структури атома на цей час в ядрі відкрито велику кількість елементарних частинок і античастинок. Деякі з них стабільні, інші існують мільйонні частки секунди. З усієї сукупності елементарних частинок для хімії фундаментальне значення мають лише три: протон, нейтрон та електрон (табл. 1).

**Таблиця 1. Характеристика елементарних частинок**

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

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

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

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

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

Електрони не входять до складу ядра, але, як відомо, під час  $\beta$  – розпаду ядро випромінює електрони.

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

$$A = Z + N.$$

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

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

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

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

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

Дефект маси характеризує стійкість атомних ядер і енергію зв'язку нуклонів у ядрі. Дефект маси відповідає енергії, яка виділяється при утворенні ядер з вільних протонів і нейтронів, і яку можна обчислити за законом еквівалентності маси і енергії Ейнштейна ( $E = \Delta m \cdot c^2$ ), відповідно до якого зменшення маси на 0,030376 а.о.м при утворенні ядра Гелію з двох протонів і двох нейтронів відповідає виділенню великої кількості енергії –  $28,2 \cdot 10^6$  eV. Тобто середня енергія зв'язку в ядрі на один нуклон становить приблизно 17 MeV. Отже, при утворенні 1 моля атомів Гелію виділяється енергія в  $2,7 \cdot 10^6$  МДж. Сили, які утримують протони і нейтрони в ядрі носять назву **внутрішньоядерних**, вони значно перевищують кулонівське відштовхування однойменно заряджених протонів. На відміну від електростатичних та гравітаційних сил ядерні сили мають дуже малий радіус дії  $\sim 10^{-15}$  м. Енергія зв'язку нуклонів у ядрі у мільйони разів перевищує енергію зв'язку атомів у молекулі. Тому при хімічних перетвореннях речовин атомні ядра (тобто хімічна природа елемента) залишаються незмінними.



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

Природа елемента визначається числом протонів у ядрі. Ядра всіх атомів певного елемента мають однакове число протонів, тобто характеризуються однаковим значенням  $Z$ . На відміну від заряду ядра маса окремих атомів одного й того ж елемента може мати різні значення за рахунок різної кількості нейтронів у ядрі. Різновиди певного хімічного елемента, що мають різні маси ядер називаються *ізотопами*. Ізотопи відрізняються один від одного масою атомних ядер, але, маючи однаковий заряд ядра, вони в періодичній системі займають одне місце (звідки походить і назва – від грецьких слів «ізо» – рівний, однаковий та «топос» – місце) і мають однакові хімічні властивості. Наприклад, ізотопи  ${}^{40}_{20}\text{Ca}(20p,20n)$  та  ${}^{42}_{20}\text{Ca}(20p,22n)$ ;  ${}^{16}_8\text{O}(8p,8n)$  та  ${}^{17}_8\text{O}(8p,9n)$ . Відкриття явища *ізотопії* відіграло велику роль: пояснило деякі відхилення від періодичного закону, сформульованого Д.І. Менделєєвим, у послідовностях зростання атомних мас елементів і їх порядкових номерів (наприклад, розташування елементів *Ar* та *K*; *Co* та *Ni*; *Te* та *I*; зумовило сучасне формулювання понять «хімічний елемент» – *хімічним елементом* називається вид атомів, що характеризується однаковим зарядом ядра, «відносна атомна маса елемента», «радіоактивність» (*радіоактивністю* називається самочинне перетворення нестійкого ізотопу одного хімічного елемента в ізотоп іншого елемента, що супроводжується випромінюванням елементарних частинок або ядер) і самого періодичного закону, в якому в основу покладено не атомну масу, а заряд ядра як головну кількісну характеристику хімічного елемента (*властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від значення заряду їх атомних ядер або порядкового номера елемента в періодичній системі*).

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

$^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{209}\text{Bi}$  – моноізотопні, тобто мають лише по одному природному ізотопу. Практично для всіх елементів створені штучні (радіоактивні) ізотопи.

Атоми з різним числом протонів і нейтронів, але з однаковим масовим числом (мають однакову масу) називаються **ізобарами**, наприклад,  $^{40}_{18}\text{Ar}$  (18p, 22n);  $^{40}_{19}\text{K}$  (19p, 21n);  $^{40}_{20}\text{Ca}$  (20p, 20n). Атоми з однаковим числом нейтронів називаються **ізотонами**, наприклад,  $^{14}_6\text{C}$  (6p, 8n);  $^{15}_7\text{N}$  (7p, 8n);  $^{16}_8\text{O}$  (8p, 8n). Ізотони мають різні маси. Отже, ізобари та ізотони мають різні заряди ядер, тобто відносяться до атомів різних елементів і відрізняються своїми хімічними властивостями (табл. 2).

**Таблиця 2. Різновиди нуклідів**

Кількісна характеристика	Ізотопи	Ізобари	Ізотони
Число протонів (заряд ядра $Z$ )	Однакове	Різне	Різне
Число нейтронів $N$	Різне	Різне	Однакове
Масове число $A = (Z+N)$	Різне	Однакове	Різне
Приклади	$^{39}_{19}\text{K}$ , $^{40}_{19}\text{K}$ ; $^{35}_{17}\text{Cl}$ , $^{37}_{17}\text{Cl}$ ; $^1_1\text{H}$ , $^2_1\text{H}$ , $^3_1\text{H}$	$^{40}_{19}\text{K}$ , $^{40}_{20}\text{Ca}$ , $^{40}_{18}\text{Ar}$ ; $^{136}_{54}\text{Xe}$ , $^{136}_{56}\text{Ba}$ , $^{136}_{58}\text{Ce}$	$^{14}_6\text{C}$ , $^{15}_7\text{N}$ , $^{16}_8\text{O}$

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

### **Електронна оболонка атома**

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

**Електронна оболонка** – це сукупність електронів, що рухаються навколо ядра атома. Число електронів у електронейтральному атомі

дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі, тобто заряду ядра  $Z$  (кількості протонів у ядрі).

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

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

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

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

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

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

**Перший постулат Бора:** електрони обертаються навколо ядра, не випромінюючи енергії, тільки по певних колових (еліптичних за Зоммерфельдом) орбіталях, які називаються стаціонарними, або квантовими. На основі квантової теорії Бор прийняв, що момент кількості руху електрона  $m \cdot v \cdot r$  може змінюватись стрибкоподібно відповідно до рівняння ( $n=1,2,3...$  будь-яке ціле число):

$$m \cdot v \cdot r = \frac{h}{2 \pi n}.$$

З цього рівняння можна обчислити швидкість електрона:

$$v = \frac{h}{2\pi \cdot n \cdot m \cdot r}$$

Використовуючи це рівняння можна знайти радіуси стійких квантових орбіталей, по яких можливий (без випромінювання енергії) рух електрона:

$$r_n = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m e^2}$$

Підставивши у це рівняння усі відомі значення величин, дістанемо:

$$r_n = 0,529 \cdot 10^{-10} \cdot n^2 \text{ м} \quad \text{або} \quad r_n = 0,0529 \cdot n^2 \text{ нм}$$

Отже, *радіуси орбіталей відносяться як квадрати невеликих цілих чисел*

$$r_1 : r_2 : r_3 : r_4 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 : \dots : n^2$$

Швидкість електрона на будь-якому рівні можна розрахувати за формулою:

$$v_n = \frac{2\pi \cdot e^2}{h \cdot n} \quad v_n = 2,187 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{1}{n} \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

Отже, *швидкості руху електронів обернено пропорційні числам натурального ряду*:  $v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots : \frac{1}{n}$

**Другий постулат Бора.** Електрон може переходити з однієї стаціонарної орбіталі на іншу; при цьому поглинається (при переході у збуджений стан) або випромінюється (при повертанні у вихідний стан) квант електромагнітного випромінювання, енергія якого дорівнює різниці енергії атома в кінцевому  $E_2$  і вихідному  $E_1$  станах:

$$E = E_2 - E_1$$

Враховуючи рівняння Планка, дістанемо:

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

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

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

Сукупність усіх можливих переходів електронів в атомі відповідає атомному спектру. Під час переходу електронів з будь-якої більш віддаленої орбіталі на одну й ту саму ближчу до ядра, виникає спект-

ральна серія. Кожному переходу електрона на певну орбіталь відповідає певна спектральна лінія.

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

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

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

**Основне рівняння хвильової механіки – рівняння де Бройля:**

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

Тобто, кожній частинці (фотону, електрону, нейтрону, протону тощо) з масою  $m$ , яка рухається зі швидкістю  $v$ , відповідає хвиля довжиною  $\lambda$ .

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

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

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

Рух електрона має хвильовий характер, тому квантова механіка описує цей рух в атомі за допомогою **хвильової функції**  $\psi$  (пси), яка набуває різних значень у різних точках атомного простору. Відомо, щоб знайти точку у просторі, треба визначити її координати  $x, y, z$ , що математично описується залежністю:

$$\psi = f(x, y, z).$$

Оскільки рух електрона хвилеподібний, визначення хвильової функції зводиться до знаходження амплітуди електронної хвилі, яку можна обчислити з **диференційного рівняння Шредінгера**, яке зв'язує хвильову функцію  $\psi$  з потенціальною та повною енергією електрона. Для одноелектронного атома Гідрогену рівняння Шредінгера має вигляд:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U) \cdot \psi = 0,$$

де  $m$  – маса електрона,  $h$  – стала Планка,  $E$  – повна енергія електрона,  $U$  – потенціальна енергія електрона.

Для атомів з кількома електронами користуються наближеним розв'язком рівняння Шредінгера. Треба зазначити, що допустимі рішення цього рівняння можливі тільки для певних дискретних значень енергії електрона. Кожній з функцій  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ , які є рішенням хвильового рівняння, відповідає певне значення енергії  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ .

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

Як модель стану електрона в атомі у квантовій механіці прийнято уявлення про **електронну хмару**, густина відповідних ділянок якої пропорційна ймовірності перебування там електрона. Електрон ніби «розмазаний» навколо ядра по сфері, віддаленій від ядра на певну відстань. Максимальна електронна густина відповідає найбільшій ймовірності перебування електрона, тобто визначається величиною  $\psi^2$ .

Очевидно, чим міцніший зв'язок електрона з ядром, тим електронна хмара менша за розміром і компактніша за розподілом заряду.

Простір навколо ядра, в якому найімовірніше перебування електрона, називається **орбіталлю**. Точніше орбіталь – математичне поняття, зміст якого випливає з хвильового рівняння, тобто хвильова функція, яка є рішенням рівняння Шредінгера, називається орбіталлю. Отже, атомне ядро оточено електронними хмарами. Основні характеристики, які визначають рух електрона навколо ядра, – це його енергія і просторові особливості відповідної йому орбіталі.

### **Квантові числа**

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

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

<b>Головне квантове число</b>	1	2	3	4	5	6	7
<b>Енергетичні рівні</b>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>

Наприклад, якщо  $n = 2$ , то це означає, що електрон перебуває на другому від ядра енергетичному рівні, або на  $L$  – рівні. Максимальна кількість енергетичних рівнів, яку може мати атом в основному стані, відповідає номеру періоду, в якому розміщений певний хімічний елемент. Щоб перевести електрон з нижнього енергетичного рівня на вищий, необхідна енергія. Так, щоб перевести електрон атома Гідрогену з першого рівня на  $n = \infty$ , треба затратити  $2,18 \cdot 10^{-18}$  Дж. Цією величи-

ною і визначається енергія зв'язку  $E_{зв.}$  електрона, який перебуває на першому рівні, з ядром. На інших рівнях енергія зв'язку електрона менша, вона перебуває в оберненій залежності від квадрата головного квантового числа:

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

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

**Орбітальне (побічне) квантове число  $l$ .** Лінійчаті спектри, що відповідають переходу електрона з одного енергетичного рівня на інший, при розгляданні у спектроскоп з високою розподільною здатністю переважно складаються з кількох близько розміщених окремих ліній. Тонка структура спектрів (*мультиплетність*) вказує на різні квантові стани електронів на певному енергетичному рівні, що зумовлено різною формою електронних орбіталей. Отже, основні енергетичні рівні складаються з певного числа енергетичних підрівнів, які і виявляються в тонкій структурі спектрів.

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

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

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

<b>Орбітальне квантове число</b>	0	1	2	3	4	5	6
<b>Енергетичні підрівні</b>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>

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



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

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

Відповідно до квантово-механічних розрахунків  $s$ -орбіталі мають форму кулі (сферичну симетрію),  $p$ -орбіталі – форму гантелі (об’ємної вісімки),  $d$ - і  $f$ -орбіталі – складніші форми. Під «**формою орбіталі**» треба розуміти таку просторову геометричну модель, в межах якої перебування електрона найімовірніше. Форми граничних поверхонь  $s$ -;  $p$ - і  $d$ -орбіталей наведені на рис. 7.

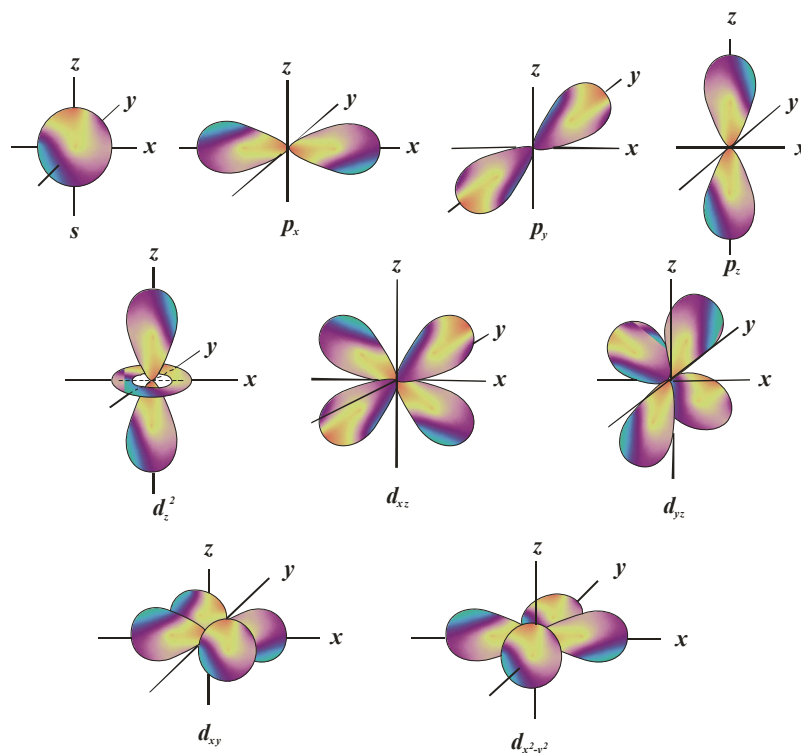


Рис. 7. Форми та орієнтації  $s$ -;  $p$ - і  $d$ -орбіталей

**Магнітне квантове число  $m_l$ .** У магнітному полі спектральні лінії атомів стають більш широкими або розщеплюються, тобто з’являються нові близько розташовані лінії (збільшується *мультиплетність*). Це пояснюється тим, що електрон в атомі на всіх підрівнях,

крім  $s$ -підрівня, поводить себе подібно до магніту і тому характеризується крім орбітального ще й магнітним моментом. Енергетичні зміни електронів, які при цьому відбуваються, можна пояснити різним розміщенням електронних орбіталей у просторі одна відносно одної.

Просторове розміщення електронних орбіталей відносно напрямленості магнітного поля характеризується третім квантовим числом  $m_l$ , яке називається **магнітним**. Магнітне квантове число може приймати цілочислові значення (додатні і від'ємні від  $+l$  до  $-l$ ).

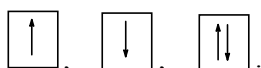
Отже, число значень  $m_l$  залежить від орбітального квантового числа (при певному значенні  $l$  число можливих значень  $m_l$  дорівнює  $2l+1$ ) і показує, скільки може бути орбіталей на певному підрівні. Схематично орбіталі зображують чотирикутником – **енергетичною** або «**квантовою коміркою**»  $\square$ :

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

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

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

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



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

### *Електронні конфігурації*

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

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

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

**Перше правило**, яке сформулював у 1925 р. фізик В. Паулі, має назву **заборони Паулі, принципу виключення або принципу Паулі**: в атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями

всіх чотирьох квантових чисел, тобто одну орбіталь, яка характеризується певними значеннями трьох квантових чисел  $n, l, m_l$ , можуть займати електрони, які відрізняються значенням четвертого квантового числа  $s$ . Отже, на одній орбіталі можуть знаходитись не більше двох електронів, які мають антипаралельні спіни:  $\boxed{\uparrow\downarrow}$ . За принципом Паулі можна розраховувати максимально можливе число електронів на кожному рівні і підрівні. Оскільки на одній орбіталі максимальне число електронів дорівнює двом, максимальне число електронів становитиме: на  $s$ -підрівні (одна орбіталь) – два; на  $p$ -підрівні (три орбіталі) – шість; на  $d$ -підрівні (п'ять орбіталей) – десять, на  $f$ -підрівні (сім орбіталей) – чотирнадцять тощо. Максимально можливе число електронів ( $N$ ) на енергетичному рівні визначають за формулою:  $N = 2n^2$ , де  $n$  – номер рівня (головне квантове число).

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

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

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

Схематично рівні енергій орбіталей нейтрального атома наведено на рис. 8.

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

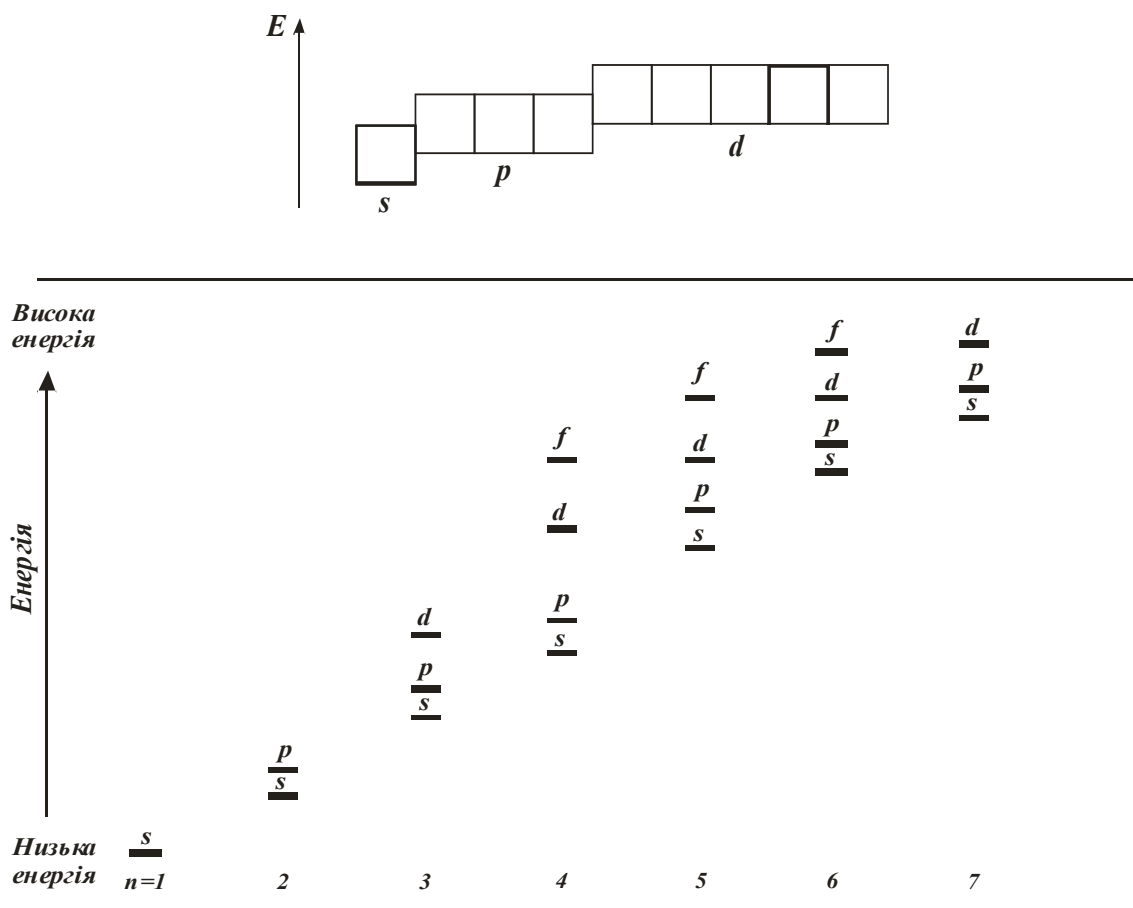


Рис. 8. Рівні енергій орбіталей нейтрального атома

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

Наприклад, якщо атом має три електрони на  $p$ -підрівні, то вони розміщуватимуться на  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  - орбіталях:  $\boxed{\uparrow \uparrow \uparrow}$ , тобто  $\sum_s = 3/2$ .

При будь-якому іншому розміщенні електронів, наприклад,  $\boxed{\uparrow \downarrow \uparrow}$ , або  $\boxed{\uparrow \downarrow \uparrow \square}$ , сумарне спінове число буде менше ( $\sum_s = \frac{1}{2}$ ), ніж у першому варіанті. Четвертий, п'ятий та шостий електрони займатимуть вакантні місця на будь-якій з цих трьох орбіталей, але з антипаралельними спінами.

### Питання для самоконтролю

1. Відкриття електрону. Статична модель атома Дж. Томсона.
2. Роль явища радіоактивності у встановленні будови атома. Ядерна модель атома Резерфорда.

3. Закон Мозлі, його значення.
4. Атомне ядро. Нуклонний склад ядра. Що таке ізотопи, ізотони, ізобари?
5. Внутрішньоядерні сили. Дефект маси.
6. Постулати Бора.
7. Корпускулярно-хвильова природа електрона. Основний закон квантової механіки. Рівняння де Бройля.
8. Хвильова функція Шредінгера. Поняття орбіталі.
9. Принцип Гейзенберга. Поняття електронної хмари.
10. Головне квантове число. Енергетичні рівні.
11. Орбітальне квантове число. Енергетичні підрівні. Геометрія електронної хмари.
12. Магнітне квантове число. Атомні орбіталі. Квантові комірки.
13. Спінове квантове число.
14. Принцип Паулі. Електронна ємність енергетичних підрівнів та рівнів.
15. Електронні конфігурації, електронні формули. Електронні родини елементів.
16. Послідовність заповнення атомних орбіталей в багатоелектронних атомах. Правило Клечковського.
17. Правило Гунда.

## ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

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

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

Проблему класифікації хімічних елементів у 1869 р. розв'язав Д.І. Менделєєв (рис. 9). В основу класифікації хімічних елементів він поклав значення їх атомних мас. Розташувавши всі відомі на той



Рис. 9. Д.І. Менделєєв, 1869 р.

час елементи (63) за зростанням їх атомної маси, Менделєєв виявив періодичне повторення їх властивостей: від лужного металу до галогену ( від *Li* до *F*, від *Na* до *Cl* і т.д.) змінюються:

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

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

На базі цього закону вчений побудував періодичну систему хімічних елементів (рис. 10), яка є графічним (табличним) зображенням періодичного закону. Над удосконаленням періодичної системи Д.І. Менделєєв працював до кінця життя (більше 30 років).

Немалий внесок у ствердження періодичного закону та системи зробили багато вчених. Хіміки Лекок де Буабодран (Франція), Л. Нільсон (Швеція), К. Вінклер (Німеччина) відкрили передбачені і детально описані на основі періодичного закону Менделєєвим елементи Галій, Скандій та Германій. У 1900 р. Рамзай і Менделєєв дійшли висновку про необхідність створення в періодичній системі додаткової нульової групи (рис. 11) (пізніше на основі встановленої будови атомів їх було включено до VIII групи як головну підгрупу). Н. Бор і Х. Томсен пояснили подібність хімічних властивостей 14 лантаноїдів і розташували їх в одній клітинці з Лантаном. Г. Виборг у 1945 р. сформулював поняття «актиноїди», передбачив їх число (14) та розмістив у одній клітинці з Актинієм.

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

У наш час відомо більше 500 варіантів зображення періодичної системи: у вигляді таблиць, геометричних фігур, аналітичних кривих тощо. Найчастіше використовують дві форми таблиць – скорочену і розгорнуту, запропонованих ще Менделєєвим. Розгорнута форма – хоча й більш наочна, але розтягнута, не компактна.





Періодическая система элементов по группам и рядам.

Ряд.	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ:									
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	Водород H 1,008									
2	Литий Li 7,00	Берилл Be 9,1	Бор B 11,0	Углерод C 12,0	Азот N 14,01	Кислород O 16,00	Фосфор P 31,0	Сера S 32,06	Хлор Cl 35,45	Железо Fe 55,8
3	Неон Ne 20,18	Натрий Na 22,99	Магний Mg 24,31	Алюминий Al 27,1	Силиций Si 28,1	Фосфор P 31,0	Сера S 32,06	Хлор Cl 35,45	Бром Br 79,9	Кобальт Co 58,9
4	Кальций Ca 40,1	Калий K 39,1	Стронций Sr 87,6	Иттрий Y 88,9	Цинк Zn 65,4	Галлий Ga 70,0	Германий Ge 72,6	Арсен As 75,0	Селен Se 79,2	Никель Ni 58,7
5	Кадмий Cd 112,4	Серебро Ag 107,9	Ртуть Hg 200,6	Теллур Te 127,6	Свинец Pb 207,2	Висмут Bi 208,0	Полоний Po 209	Радий Ra 226	Франций Fr 223	Медь Cu 63,5
6	Барий Ba 137,4	Рубидий Rb 85,5	Сtrontий Sr 87,6	Иттрий Y 88,9	Цинк Zn 65,4	Галлий Ga 70,0	Германий Ge 72,6	Арсен As 75,0	Селен Se 79,2	Никель Ni 58,7
7	Цезий Cs 132,9	Франций Fr 223	Радий Ra 226	Актиний Ac 227	Торий Th 232	Протактиний Pa 231	Уран U 238	Нептуний Np 237	Плутоний Pu 244	Родий Rh 101,1
8	Радий Ra 226	Франций Fr 223	Актиний Ac 227	Торий Th 232	Протактиний Pa 231	Уран U 238	Нептуний Np 237	Плутоний Pu 244	Америций Am 243	Курчатовий Cm 247
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*D. Mendeleev*

Д. Менделѣевъ.  
1869—1908.

Рис. 11. Варіант періодичної таблиці Д.І. Мендлєєва з нульовою групою

Сучасна періодична система містить 118 хімічних елементів. Кожен з них посідає в певній клітинці, має свій порядковий номер. У кожній клітинці крім хімічного символу елемента і його порядкового

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

номера зазначено відносну атомну масу та вітчизняну назву елемента. Для радіоактивних елементів за деяким винятком у квадратних дужках наведено масове число найбільш стабільного або доступного ізотопу. Основними структурними одиницями періодичної системи є *періоди* та *групи*.

**Період** – це горизонтальний

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

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

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

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

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

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

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

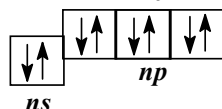
1. В одному періоді містяться елементи, атоми яких в основному стані мають однакове число енергетичних рівнів. Так, атоми елементів першого періоду (*H і He*) мають один енергетичний рівень, другого періоду (*Li...Ne*) – два, третього (*Na...Ar*) – три, четвертого (*K...Kr*) – чо-

тири і т.д. Отже, **період у періодичній системі** – це послідовний ряд елементів, в атомах яких відбувається заповнення однакового числа квантових рівнів. При цьому номер періоду співпадає із значенням головного квантового числа  $n$  зовнішнього енергетичного рівня.

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

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

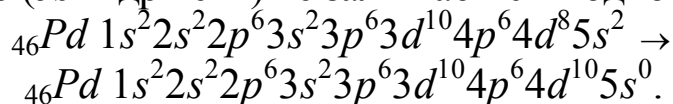
Енергетичні рівні та підрівні, орбіталі яких заповнені максимально, називаються **завершеними**. Такі конфігурації найбільш стабільні. Благородні гази мають завершений зовнішній рівень ( $ns^2 np^6$ ) – найбільш стабільну конфігурацію, що і зумовлює їх хімічну інертність:



До деякої міри є стабільними і **напівзавершені** підрівні, наприклад,  $p^3$ ;  $d^5$ . Тому деякі елементи мають аномальні конфігурації, які пояс-

нуються «стрибком» електрона, що відбувається з метою утворити в конфігурації завершений, або напівзавершений підрівень. Наприклад, електронна конфігурація Хрому має бути  ${}_{24}\text{Cr } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ ; реальний розподіл електронів за рахунок перескоку електрона з орбіталі  $4s$  на орбіталь  $3d$  напівзавершує  $d$ -підрівень і створює більш стабільну конфігурацію  ${}_{24}\text{Cr } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ .

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



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

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

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

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

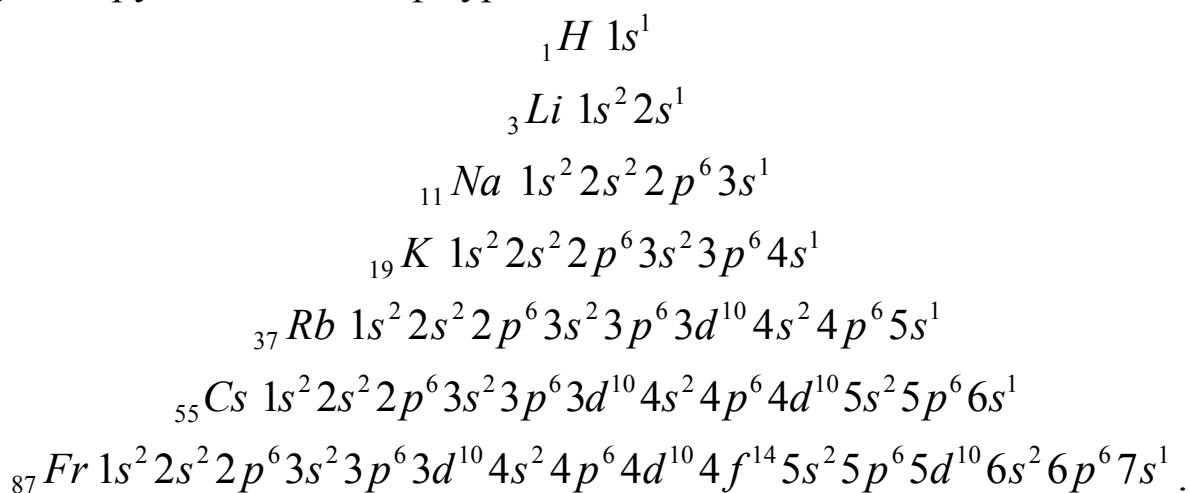
2) ***p*-елементи** ( $ns^2 np^{1-6}$ ) – всього 36 елементів (враховуючи створені за останні роки штучні елементи з  $Z = 113-118$ , які завершують VII період) – заповнюється електронами  $p$ -підрівень зовнішнього рівня (елементи головних підгруп III, IV, V, VI, VII та VIII груп). Вони мають проміжні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

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

4) ***f*-елементи** – всього 28 елементів – заповнюється електронами  $4f$ -підрівень (конфігурації  $6s^2 6p^6 5d^1 4f^{1-14}$  мають 14 елементів, аналогів Лантану, в яких заповнюється третій ззовні рівень  $(n-2)f$  і які ма-

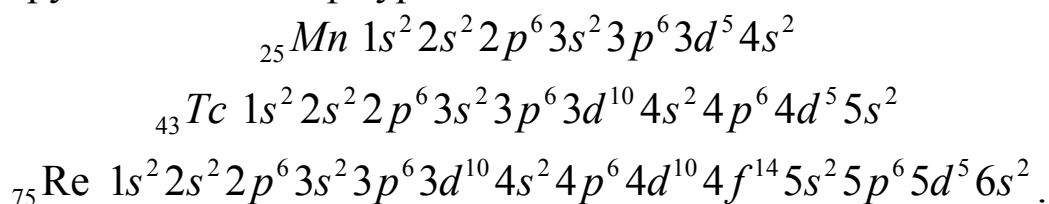
ють назву *лантаноїдів*) та *5f*-підрівень (конфігурації  $7s^2 6d^1 5f^{1-14}$  мають також 14 елементів, аналогів Актинію, які мають назву *актиноїдів*). Для електронних конфігурацій більшості актиноїдів та лантаноїдів характерні перескоки електронів між близькими за енергією *ns*-,  $(n-1)d$ - та  $(n-2)f$ - підрівнями.

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



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

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



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

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

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

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

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

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

У періодах (зліва направо) із збільшенням заряду ядра збільшується кількість електронів на зовнішньому рівні, що викликає зростання притягання між негативними і позитивними зарядами, тобто зменшення радіусу атома. Формування таких багатоелектронних підрівнів, як  $d$ - та  $f$ -підрівні, викликає додаткове, надвелике зменшення радіусу атома, так зване  **$d$ - ( $f$ -)ущільнення**. Тому радіуси атомів елементів побічних підгруп великих періодів зменшуються непропорційно. У головних підгрупах зверху вниз із збільшенням заряду ядра



радіуси атомів зростають, бо додається новий електронний рівень при формуванні електронної оболонки елементів нового періоду.

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

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

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

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

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

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

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

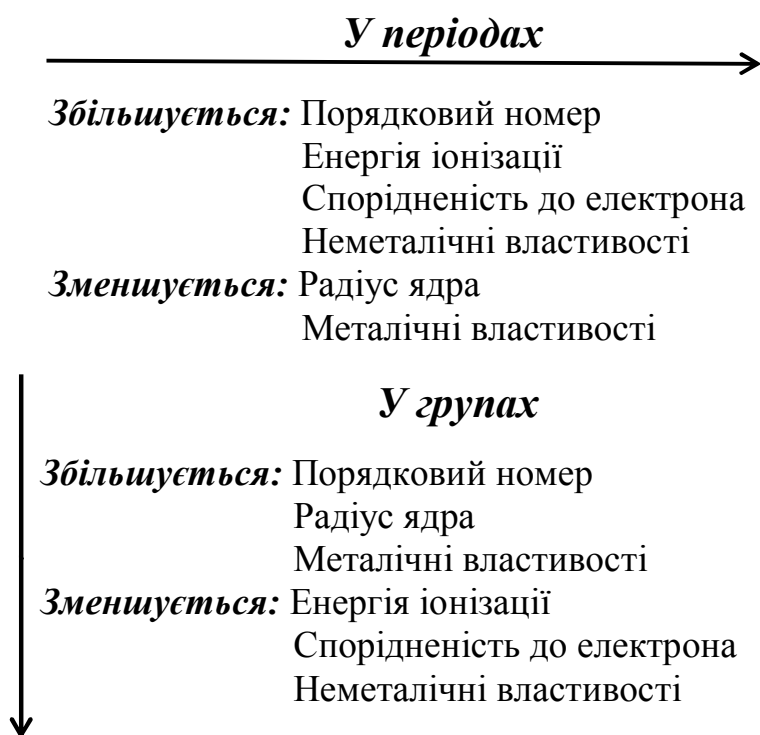
де  $A$  – спорідненість до електрона,  $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  або  $\frac{\text{eВ}}{\text{атом}}$ .

Спорідненість до електрона атомів металів близька до нуля, а для деяких металів має від'ємне значення. У неметалів  $A$  має додатне значення, тим більше, чим більше виражені неметалічні властивості елемента. Отже **спорідненість до електрона є мірою неметалічних властивостей, тобто характеристикою окисної активності елемента**. У періодах зліва направо  $A$  зростає, а в головних підгрупах зверху вниз – знижується.

**Електронегативність** – це здатність атома в сполуці притягувати до себе електрони. За Р. Маллікеном електронегативність ( $\chi$ ) визначають як півсуму спорідненості до електрона та енергії іонізації:

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

Оскільки значення спорідненості до електрона визначені далеко не для всіх елементів, на практиці використовують відносні значення електронегативності (за одиницю приймають електронегативність  $Li$  або  $Ac$ , Л. Полінг запропонував прийняти електронегативність найсильнішого окисника Фтору, такою, що дорівнює 4). Якщо за одиницю прийнята електронегативність  $Li$ , відносна електронегативність елементів змінюється в межах від 0,86 ( $Fr$ ) до 4,1 ( $F$ ). Таблиці відносної електронегативності мають вигляд таблиці Менделєєва, в якій замість порядкового номера та відносної атомної маси під символом елемента стоїть значення його відносної електронегативності. Величина електронегативності характеризує здатність атомів виявляти неметалічні властивості. Зіставивши значення  $\chi$  елементів в періодах можна помітити, що зліва направо електронегативність зростає (найменша вона у лужних металів, найбільша у галогенів), а в підгрупах зверху вниз зменшується. Для металів  $\chi$  має невеликі значення (0,86 ÷ 2), для неметалів – вищі (2 ÷ 4,1). У інертних газів  $\chi$  дорівнює нулю (завершений зовнішній рівень). Під час хімічної реакції, утворення хімічних зв'язків електрони зміщуються від атома з меншою до атома з більшою електронегативністю. Зміну властивостей елементів у періодах і групах схематично можна зобразити такою схемою:



### ***Питання для самоконтролю***

1. Історія відкриття періодичного закону.
2. Періодичний закон, сформульований Д.І. Менделєєвим.
3. Сучасне формулювання періодичного закону.
4. Структура періодичної системи.
5. Що таке «період»? Малі і великі періоди. Типові, позасистемні елементи.
6. Як змінюються металічні властивості у малих і великих періодах?
7. Що таке «група», «підгрупа»? Їх склад.
8. Як змінюються властивості елементів у групах?
9. В чому полягає фізичний зміст періодичного закону?
10. Період з точки зору будови атома.
11. Завершені і напівзавершені енергетичні рівні і підрівні. Перескок електрона.
12. Електронні родини елементів. Електронні аналоги.
13. Радіус атома, його зміни у періодах і групах.
14. Енергія іонізації, її розрахунок, зміна у періодах і групах.
15. Спорідненість до електрона, її розрахунок, зміна у періодах і групах.
16. Електронегативність, способи її розрахунку, зміна у періодах і групах.

## ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

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

### *Історія відкриття*

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

Згодом на зміну гравітаційній теорії прийшла *електрохімічна теорія зв'язку*. Ідея про електричну природу хімічного зв'язку була висловлена ще у 1807 р. англійським фізиком Г. Деві, який припустив, що молекули утворюються завдяки електростатичному притяганню різнойменно заряджених атомів. Ця ідея була розвинута шведським хіміком І.Я. Берцеліусом, який у 1812-1818 рр. розробив електрохімічну теорію хімічного зв'язку. Згідно з цією теорією, всі атоми мають позитивний і негативний полюси, причому в одних атомах переважає позитивний полюс (електропозитивні атоми), в інших – негативний (електронегативні атоми). Атоми, в яких переважають протилежні полюси, притягуються один до одного, наприклад, атоми металів до атомів неметалів. Але вже у середині ХІХ ст. було накопичено великий експериментальний матеріал, який суперечив цій теорії. Наприклад, вона не могла пояснити існування молекул, утворених однаковими атомами ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  тощо), інтергалогенідів ( $ClF_3$ ,  $BrF$ ,  $BrF_5$ ,  $ICl_3$  тощо), заміщення в органічних сполуках електропозитивного атома Гідрогену на електронегативний галоген і т.ін. Тому від цієї теорії змушені були відмовитись. Проте, незважаючи на її недосконалість, теорія Деві-Берцеліуса містила раціональну думку про електричне походження сил, які зумовлюють утворення хімічних зв'язків.

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

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

2. Сполучення атомів відбувається згідно з їх валентністю.

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

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

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

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

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

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

### ***Ковалентний зв'язок***

Ковалентний зв'язок здійснюється тоді, коли взаємодіють атоми елементів з однаковими або близькими значеннями електронегатив-

ності. Тобто ковалентний зв'язок утворюють атоми однакової хімічної природи або близькі за хімічними властивостями, наприклад, неметали з неметалами. Ковалентний зв'язок виникає також при утворенні багатоатомних сполук.

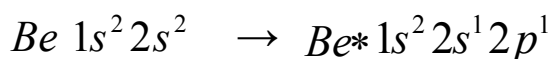
Утворення ковалентного зв'язку пояснює метод валентних зв'язків, який ґрунтується на положенні, що кожна пара атомів у молекулі утримується разом за допомогою електронних пар, тобто хімічний зв'язок утворюється внаслідок перекривання атомних електронних хмар: чим більше перекривання електронних хмар атомів, тим міцніше зв'язок. У місці перекривання електронних хмар, тобто у просторі між атомами, електронна густина максимальна. Це означає, що імовірність перебування електронів у просторі між ядрами більше, ніж в інших місцях молекули. Завдяки цьому зростають сили притягання між позитивним зарядом ядра і негативним зарядом електронів, що призводить до утворення молекули.

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

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

Наприклад, Берилій в основному стані не має неспарених електронів. Проте відомі сполуки, в яких він виявляє валентність, що дорівнює

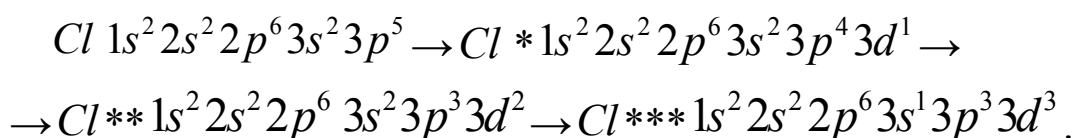
двом. Це пояснюється тим, що атом Берилію переходить у збуджений стан  $Be^*$ :



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

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

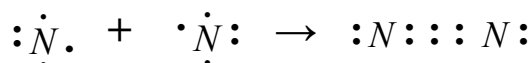
Атоми елементів третього періоду на зовнішньому енергетичному рівні мають вакантний  $d$ -підрівень, на який при збудженні можуть переходити  $s$ - і  $p$ -електрони зовнішнього рівня. При цьому з'являється додаткова можливість збільшення числа неспарених електронів. Так, наприклад, атом Хлору в основному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



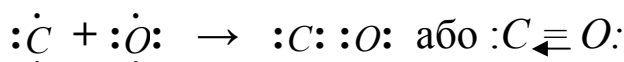
Тому атом Хлору може приймати участь в утворенні не лише одного, але й трьох, п'яти та семи ковалентних зв'язків, що відповідає його валентностям 1, 3, 5, 7 ( $HClO$ ,  $HClO_2$ ,  $HClO_3$ ,  $HClO_4$ ).

Розрізняють два механізми утворення ковалентного зв'язку: обмінний і донорно-акцепторний. За обмінним механізмом в утворенні ковалентних зв'язків (спільної електронної пари) беруть участь валентні (неспарені) електрони, тобто одноелектронні хмари обох атомів, які сполучаються. Наприклад, в основному стані атом Нітрогену має

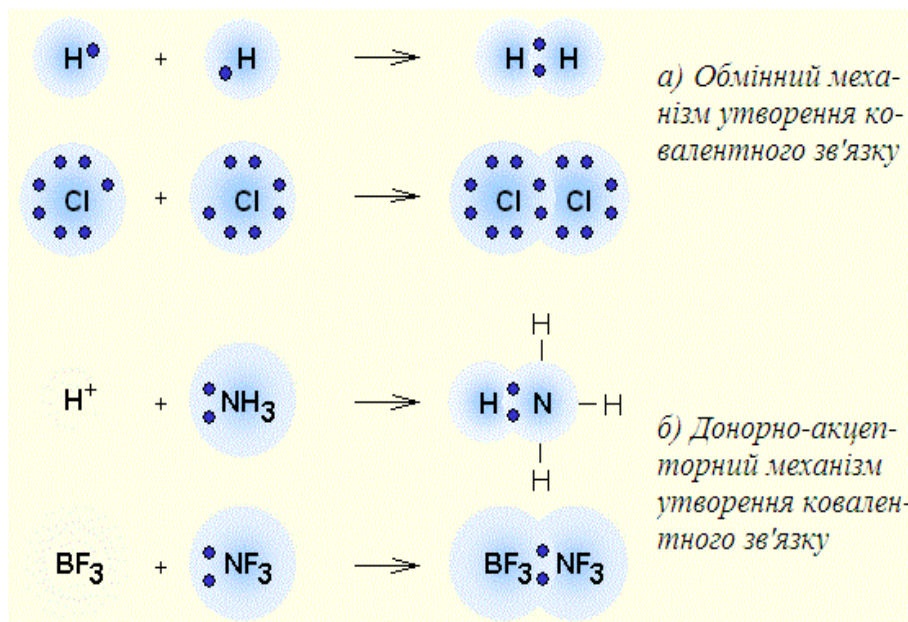
три неспарених електрони:  $N 1s^2 2s^2 2p^3$ , які є валентними і можуть брати участь в утворенні трьох ковалентних зв'язків ( $NH_3$ ,  $N_2$  тощо):



Два неспарених електрони на зовнішньому рівні атома Карбону і атома Оксигену утворюють дві спільні електронні пари, тобто два ковалентних зв'язки за обмінним механізмом:



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



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

### Іонний зв'язок

Іонний зв'язок утворюється між атомами, які значно відрізняються за електронегативністю. На прикладі молекули натрій хлориду: електронегативність атома Натрію дорівнює 1,01, атома Хлору – 2,83.



Як впливає з електронних формул  $Na\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  і  $Cl\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ , це атоми з незавершеними зовнішніми електронними рівнями. Для завершення зовнішнього рівня атому Натрію легше віддати 1 електрон, ніж приєднати 7, а атому Хлору легше приєднати 1 електрон, ніж віддати 7:  $Na - \bar{e} = Na^+$ ;  $Cl + \bar{e} = Cl^-$ .

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

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

### **Металічний зв'язок**

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

Під час зближення атомів внаслідок утворення кристалічної ґратки валентні орбіталі сусідніх атомів перекриваються, в результаті чого електрони вільно переміщуються з однієї орбіталі на іншу, здійснюючи зв'язок між усіма атомами кристала металу (рис. 12). Такий тип хіміч-

ного зв'язку називається металічним зв'язком. Металічний зв'язок утворюють елементи, атоми яких на зовнішньому рівні мають мало валентних електронів порівняно із загальним числом зовнішніх енергетично близьких орбіталей, а валентні електрони внаслідок невеликої енергії іонізації слабо утримуються в атомі. Хімічний зв'язок у металічних кристалах сильно делокалізований, тобто електрони, що здійснюють зв'язок, узагальнені – «електронний газ», і переміщуються по всьому шматку металу, який в цілому електронейтральний.

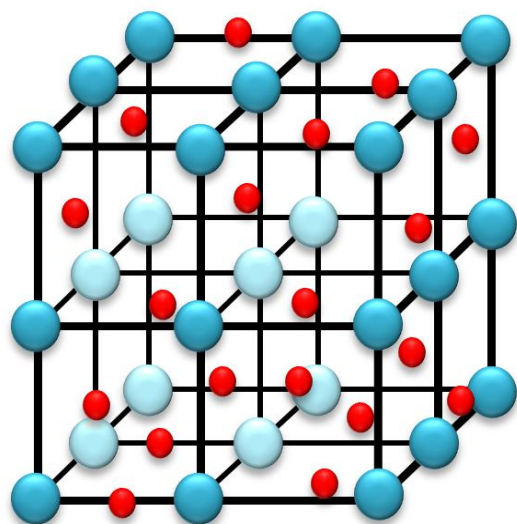


Рис. 12. Металічний зв'язок.

- – атоми металу
- – електрони

Металічний зв'язок характерний для металів у твердому і рідкому станах. Це властивість агрегатів атомів, розміщених в безпосередній близькості один від одного. Однак у пароподібному стані атоми металів, як і всіх речовин, сполучені між собою ковалентними зв'язками. Металічний зв'язок дещо подібний до ковалентного, оскільки і в його основі лежить усупільнення валентних електронів. Однак електрони, які здійснюють ковалентний зв'язок, перебувають поблизу сполучених атомів і міцно з ними зв'язані. Електрони ж, які здійснюють металічний зв'язок, вільно переміщуються по всьому кристалу і належать усім його атомам.

Саме тому кристали з ковалентним зв'язком крихкі, а з металічним – пластичні, тобто вони змінюють форму під час удару, прокатування в тонкі листи і витягуються в дріт.

### **Водневий зв'язок**

Водневий зв'язок – це своєрідний хімічний зв'язок. Він може бути міжмолекулярним і внутрішньомолекулярним. Міжмолекулярний водневий зв'язок виникає між молекулами, до складу яких входять Гідроген і сильно електронегативний елемент – Флуор, Оксиген, Нітроген, рідше – Хлор, Сульфур. Оскільки в такій молекулі спільна електронна пара сильно зміщена від атома Гідрогену до атома електронегативного елемента, а позитивний заряд Гідрогену сконцентрований у малому об'ємі, то протон взаємодіє з неподіленою електронною парою іншого атома або іона, усупільнюючи її. В результаті утворюється інший, слабкіший зв'язок, що дістав назву водневого (рис. 13).

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

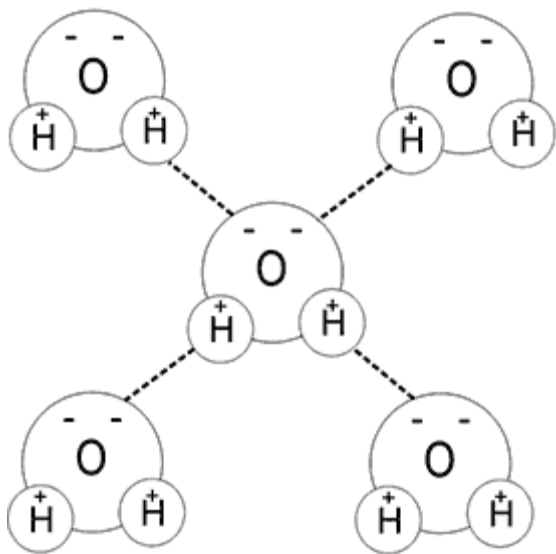


Рис. 13. Водневий зв'язок між молекулами води

Водневий зв'язок впливає на властивості багатьох речовин. Найявністю водневих зв'язків пояснюється вища температура кипіння води ( $100^{\circ}\text{C}$ ) порівняно з водневими сполуками елементів підгрупи Оксигену ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ). У разі води потрібно витратити додаткову енергію для руйнування водневих зв'язків. Особливо поширені водневі зв'язки у молекулах білків, нуклеїнових кислот та інших біологічно важливих сполук, а тому ці зв'язки відіграють важливу роль у хімії процесів життєдіяльності.

### Характеристики ковалентного зв'язку

Ковалентний зв'язок характеризується довжиною, енергією, кратністю, насичуваністю, напрямленістю і полярністю.

Відстань між ядрами атомів, які утворюють зв'язок називається **довжиною зв'язку**. Довжина зв'язку визначається експериментально. Вимірюють її в нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Зі збільшенням радіусів атомів, між якими виникає зв'язок, зростає його довжина. Підвищення кратності зв'язку зменшує його довжину.

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

**Насичуваність** – це здатність атомів утворювати обмежену кількість ковалентних зв'язків, яка зумовлена числом орбіталей, що беруть участь у виникненні цих зв'язків. Наприклад, один неспарений електрон атома Гідрогену утворює один зв'язок, атом Карбону (чотири неспарених електрони у збудженому стані) – не більше чотирьох

зв'язків. Не можна приєднати ще атом Гідрогену до молекули  $H_2$  або  $HCl$ , тому що спін електрона атома Гідрогену виявиться паралельним спіну одного з електронів, які утворили спільну електронну пару і буде відбуватися відштовхування. Завдяки насичуваності зв'язків молекули мають певний склад:  $H_2$ , а не  $H_3$ ;  $HCl$ , а не  $H_2Cl$ .

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

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

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

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

**Дельта-зв'язок ( $\delta$ -зв'язок)** зумовлений перекриванням усіх чотирьох пелюстків  $d$ -електронних орбіталей, розміщених у паралельних площинах.

## Гібридизація атомних орбіталей

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

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

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

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

***sp-Гібридизація.*** При комбінації однієї  $s$ - і однієї  $p$ -орбіталі виникають дві  $sp$ -гібризовані орбіталі, розміщені симетрично під кутом  $180^\circ$  (рис. 14).

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

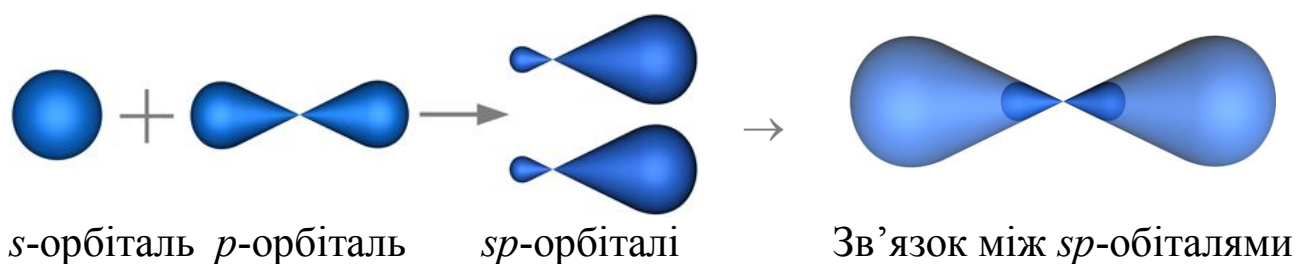


Рис. 14. Схема  $sp$ -гібридизації

**$sp^2$ -Гібридизація.** Комбінація однієї  $s$ - і двох  $p$ -орбіталей приводить до утворення  $sp^2$ -гібридизованих орбіталей, розташованих під кутом  $120^\circ$  (рис. 15). Під таким самим кутом розміщуються зв'язки, утворені електронами цих орбіталей. Такий тип гібридизації характерний для молекул елементів III групи періодичної системи, атоми яких у збудженому стані мають електронні структури  $ns^1np^2$ , що утворюють гібридні зв'язки. Молекули  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlF_3$  – це сполуки, які містять  $sp^2$ -гібридизовані зв'язки. Наприклад, молекула  $BCl_3$  внаслідок  $sp^2$ -гібридизації орбіталей атома Бору має форму плоского трикутника.

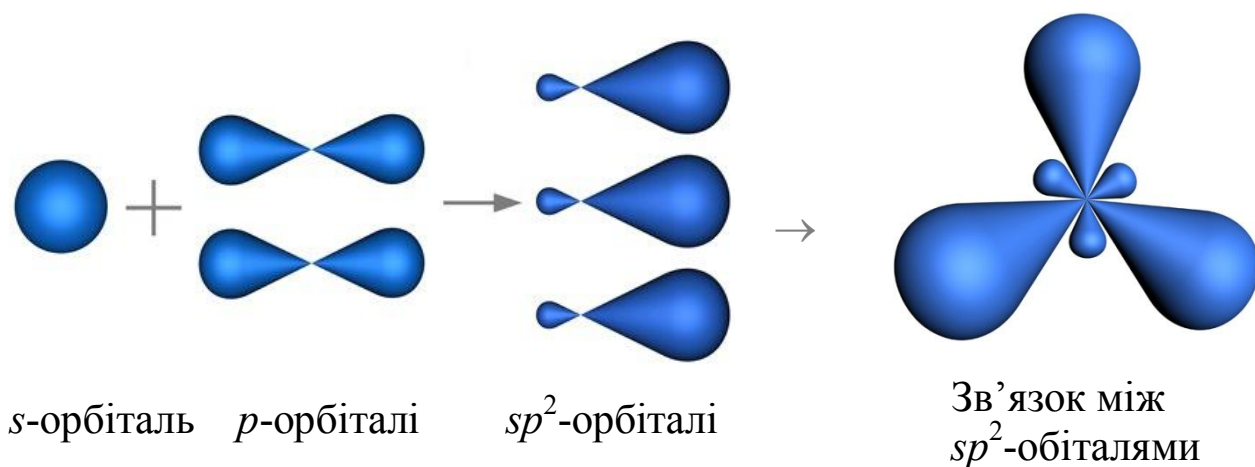


Рис. 15. Схема  $sp^2$ -гібридизації

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

**$sp^3$ -Гібридизація.** Комбінація чотирьох орбіталей: однієї  $s$ - і трьох  $p$ - призводить до  $sp^3$ -гібридизації, при якій чотири гібридизовані орбіталі симетрично орієнтовані у просторі до чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом  $109^\circ28'$  (рис. 16). Тетраедричне розміщення зв'язків і

форма тетраедра характерні для багатьох сполук чотиривалентного Карбону, наприклад в молекулах  $CH_4$ ,  $CCl_4$ .

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

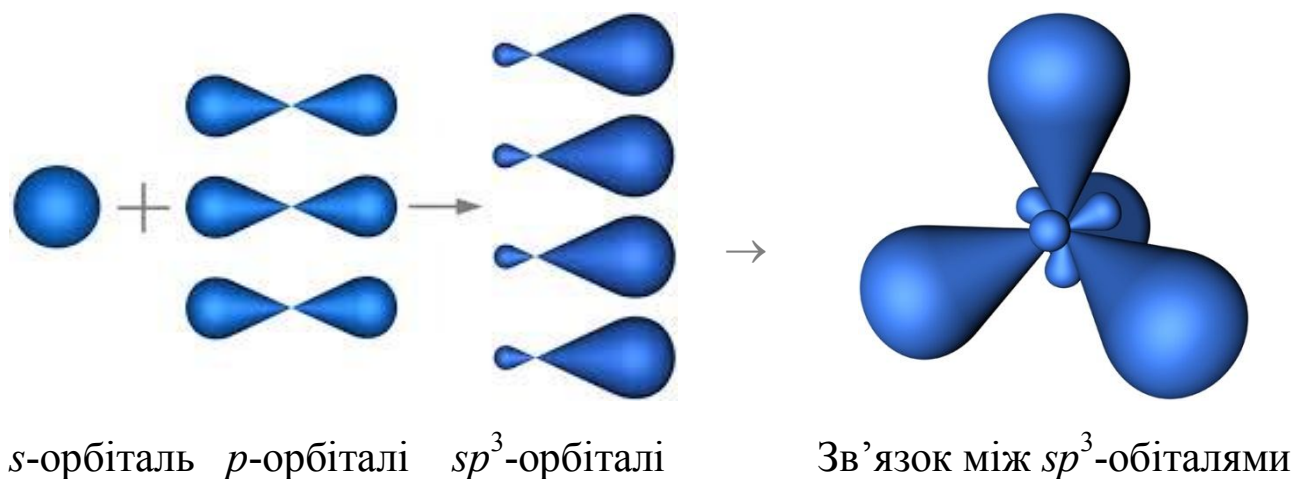


Рис. 16. Схема  $sp^3$ -гібридизації

Крім розглянутих вище можливі й інші типи гібридизації валентних орбіталей і відповідні їм просторові конфігурації молекул. У елементів третього і наступних періодів в утворенні гібридизованих зв'язків можуть брати участь  $d$ - і  $f$ -орбіталі. Комбінація однієї  $s$ -, трьох  $p$ - і однієї  $d$ -орбіталі приводить до  $sp^3d$ -гібридизації. Це відповідає просторовій орієнтації  $sp^3d$ -гібридизованих орбіталей до вершин тригональної біпіраміди.

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

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

### **Питання для самоконтролю**

1. Що таке «хімічний зв'язок»? Як він здійснюється?
2. Історія відкриття хімічного зв'язку. Гравіметрична та електрохімічна теорії.
3. Теорія хімічної будови органічних речовин Бутлерова.
4. Вплив відкриття будови атома на теорію хімічного зв'язку.
5. Типи хімічного зв'язку. Їх відмінності.
6. Ковалентний зв'язок. Метод валентних зв'язків.
7. Що таке «валентні електрони», «валентність», які енергетичні рівні називають «завершеними»?
8. Що таке «збуджений стан» атома? Процес розпаровування електронів атомів *s*-, *p*- і *d*-елементів.
9. Обмінний механізм утворення ковалентного зв'язку.
10. Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку.
11. Іонний зв'язок.
12. Металічний зв'язок.
13. Водневий зв'язок, його роль у живій природі.
14. Характеристики ковалентного зв'язку. Довжина зв'язку.
15. Енергія зв'язку.
16. Що таке «насичуваність зв'язку»?
17. Напрявленість ковалентного зв'язку.  $\sigma$ -,  $\pi$ - та  $\delta$ -зв'язки. Кратність хімічного зв'язку.
18. Гібридизація валентних орбіталей. Типи гібридизації.
19. Локалізація хімічного зв'язку.

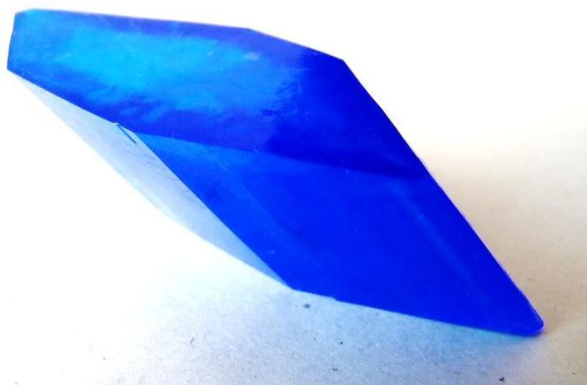


## АГРЕГАТНІ СТАНИ РЕЧОВИНИ

У звичайних умовах атоми, іони і молекули не існують індивідуально. Вони завжди є частинками більшого угруповання, яке практично бере участь у хімічних реакціях – агрегатного стану. В залежності від зовнішніх умов речовини можуть знаходитися у різних *агрегатних станах* – газ, рідина, тверде тіло. Агрегатний стан речовини обумовлений інтенсивністю міжмолекулярної, міжатомної, міжіонної взаємодії. Природа сил при тяжіння частинок, які утворюють речовину, пов'язано з участю електронів. Перехід від одного агрегатного стану в інший не супроводжується зміною стехіометричного складу речовини, але обов'язково пов'язаний зі зміною їх структури.

### *Твердий стан*

Найбільш розповсюдженим у природі є кристалічний стан. Кристал – структура, яка складається з плоских граней, які сходяться у точках – вершинах, та прямолінійних ребер. Існують *поодинокі кристали* – *монокристали* (рис. 17, а) (в природі, отримують штучно), але найчастіше зустрічаються *полікристалічні* утворення – *велика кількість по-різному орієнтованих монокристалів неправильної форми, які зростаються в один* (рис. 17, б).



а)



б)

Рис. 17. Купрум сульфат у кристалічному стані:  
а) монокристал; б) полікристал

Форму кристалів вивчає кристалографія. Симетрія зовнішньої форми відображає внутрішню структуру кристала. Частинки (атоми, молекули тощо) у кристалах не є повністю нерухомими: у вузлах кристалічної ґратки вони здійснюють теплові коливання. Кристалічні ґратки в залежності від природи структурних частинок можуть бути:

1) **іонними** – гратка складається з іонів протилежного знаку (кристал  $NaCl$ );

2) **молекулярними** – вузли кристалічної гратки утворені молекулами, які зв'язані за рахунок міжмолекулярної взаємодії (кристалічний йод);

3) **атомними** – вузли гратки складається з атомів, що зв'язані ковалентним або металічним зв'язком. Атомно-ковалентну гратку має алмаз, а атомно-металічну – метали та їх сплави.

У сполуках, які мають атомні групи  $F-H$ ,  $O-H$ ,  $N-H$  кристал утворюється за рахунок водневих зв'язків. Молекула води може утворювати чотири водневі зв'язки (див. рис. 13, стор. 68). Оскільки водневі зв'язки довші за ковалентні, структура льоду є доволі «пухкою». Тому густина льоду дуже невелика і менша за густину води.

Різниця у типі хімічного зв'язку кристалів обумовлює суттєві відмінності фізичних і хімічних властивостей речовин з іонною, атомно-ковалентною, атомно-металічною та молекулярною граткою. Наприклад, речовини з атомно-ковалентною граткою відрізняються великою твердістю, а з атомно-металічною – пластичністю. В залежності від зовнішніх умов одна і та сама тверда речовина може мати різні за симетрією та структурою кристали. *Здатність твердої речовини існувати у вигляді двох або декількох кристалічних структур називається поліморфізмом. Різні кристалічні структурні форми речовини називаються поліморфними модифікаціями.* Явище поліморфізму дуже розповсюджене. Майже всі речовини при певних умов можуть бути отримані у різних модифікаціях. Наприклад, модифікації сполук Карбону: алмаз (координаційна гратка), графіт (шарова структура), карбін (ланцюгова структура). Поліморфні перетворення можуть супроводжуватись суттєвими змінами типу хімічного зв'язку. Алмаз має всі ковалентні зв'язки, графіт у середині шару – ковалентно-металічні, між шарами – молекулярні (рис. 18). Внаслідок цього поліморфні модифікації відрізняються за фізичними властивостями. Графіт чорного кольору, непрозорий, м'який, проводить електричний струм. Алмаз – найтвердіша природна речовина, прозорий, електричний струм не проводить. Іноді поліморфні модифікації відрізняються за хімічними властивостями.

Поліморфні модифікації позначають грецькими літерами:  $\alpha$  – стійка при кімнатній температурі і нижче,  $\beta$  – стійка при високих температурах,  $\gamma$ ,  $\delta$  – при ще більших температурах. Перехід речовини з низькотемпературної модифікації у високотемпературну супрово-

джується поглинанням теплоти, а при зворотному – виділенням теплоти. Подібні теплові ефекти називаються **теплотою поліморфного перетворення**.

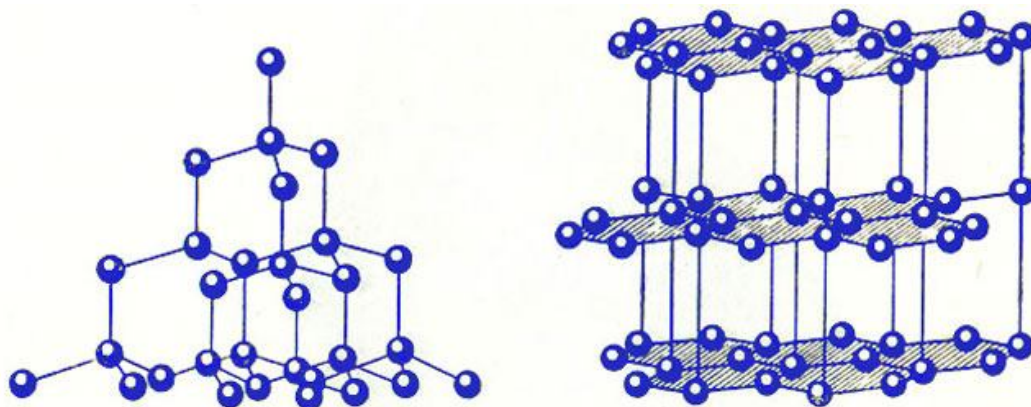


Рис. 18. Кристалічні ґратки алмазу (ліворуч) і графіту (праворуч)

**Тверді розчини. Розчин** – це однофазна система змінного складу, яка складається з двох або більше компонентів. Розчини – гомогенні (однорідні) системи, тобто кожен із компонентів розподілений в масі іншого у вигляді молекул, атомів або іонів. Компонент, агрегатний стан якого не змінюється при утворенні розчину, називається **розчинником**. Якщо розчин утворений речовинами, які мають однаковий агрегатний стан (газ-газ, рідина-рідина, тверде-тверде), то розчинником є та речовина, кількість якої є більшою. Розчини бувають газовими, рідинними або твердими. Як і в індивідуальних кристалічних речовинах, у твердих розчинах атоми, іони або молекули утримуються у кристалічній ґратці силами міжатомної, міжіонної або міжмолекулярної взаємодії. Але кристалічну ґратку твердого розчину утворюють частинки двох або більше речовин, які розташовані відносно один одного не впорядковано. Тобто, твердий розчин – це змішаний кристал. У залежності від способу розміщення частинок відрізняються тверді розчини заміщення і тверді розчини проникнення.

**Тверді розчини заміщення** (рис. 19, а) утворюються у тому випадку, коли кристалічні ґратки компонентів однотипні і їх частинки близькі за розмірами. Необхідною умовою утворення твердих розчинів є також і схожість у хімічних властивостях речовин (однаковий тип зв'язку). Наприклад,  $KCl$  і  $KBr$ ,  $Ag$  і  $Au$ ,  $Au$  і  $Pt$ ,  $Si$  і  $Ge$  при сплавленні утворюють тверді розчини заміщення. Якщо розмір частинок одного із компонентів не більше  $2/3$  від розміру частинок іншого, то можливе утворення **твердих розчинів проникнення** (рис. 19, б) шляхом проникнення менших за розміром частинок у міжвузля кристаліч-

ної ґратки, що утворена більшими частинками. Наприклад, такі розчини утворюються при сумісній кристалізації заліза і вуглецю. Утворення твердих розчинів супроводжується енергетичним ефектом, зміною загального об'єму та зміною властивостей.

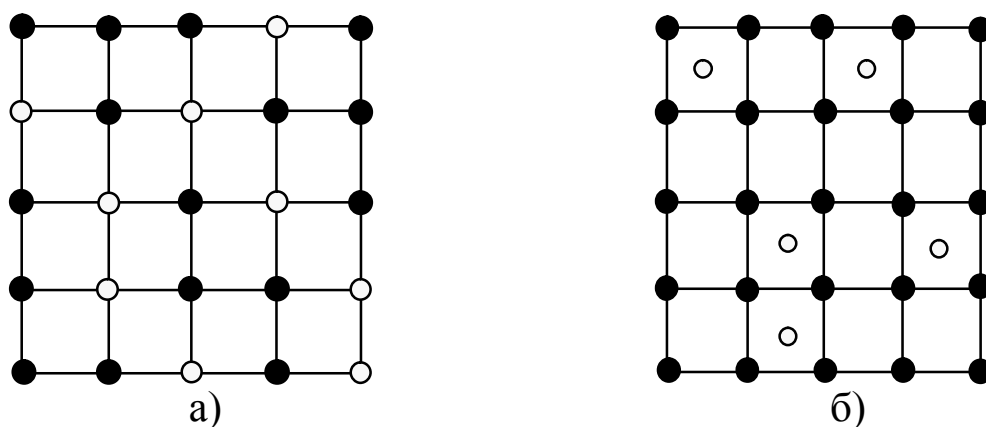


Рис. 19. Схема кристалічної ґратки твердих розчинів:  
а) заміщення і б) проникнення

### *Рідини*

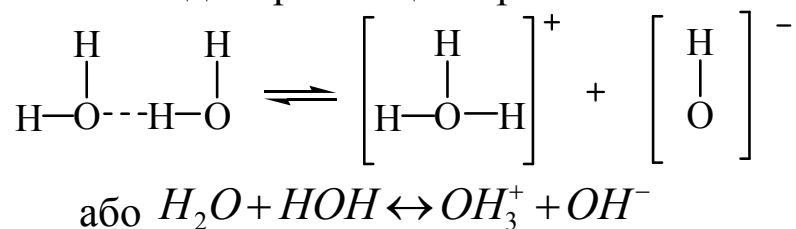
Взаємодії між частинками речовини у рідкому стані достатньо сильні, щоб не дозволяти їм пересуватися, проте недостатні, щоб вони повністю не переміщувались один відносно одного. Подібно до твердої речовини рідина має певну структуру. Наприклад, вода схожа структурою на лід: є водневі зв'язки і для більшості молекул зберігається тетраедричне оточення (див. рис. 13, стор. 68). Проте, на відміну від льоду, у воді ця структура зберігається тільки у «ближньому порядку», відносно розміщення є неупорядкованим. Безперервне переміщення частинок обумовлює самодифузію рідини і її текучість. За будовою, структурою рідкий стан є проміжним між твердим і газоподібним:

<i>Характеристики</i>	<i>Тверда речовина</i>	<i>Рідина</i>	<i>Газ</i>
рух частинок	мінімальний;	має;	інтенсивний;
структура	має (стійка);	має (нестійка);	відсутня;
об'єм	має;	має;	відсутня;
форма	має	відсутня	відсутня

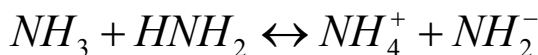
Крім того, внаслідок переміщення молекул частина водневих зв'язків розривається, склад структурних одиниць постійно змінюється. При температурі, близькій до температури затвердіння, упорядкованість внутрішньої структури стає більш чітко вираженою. А при

наближенні до температури кипіння збільшується безлад у взаємному розташуванні частинок.

Багато неорганічних сполук (вода, аміак, солі, луги тощо) у рідкому стані розкладаються на іони. Цей процес називається *іонізацією*. Наприклад, у воді сусідні молекули  $H_2O$  впливають одна на одну: тепловий рух молекул і атомів може послабити в одній з них зв'язок  $O-H$  і розірвати його. Розрив супроводжується переходом протону ( $H^+$ ) до сусідньої молекули за рахунок перетворення водневого зв'язку у ковалентний за донорно-акцепторним механізмом:



Внаслідок іонізації молекул води виникають гідратовані (оточені молекулами води) іони  $OH_3^+$  і  $OH^-$ . При їх зіткненні знову утворюються дві молекули води – процес молізації. Тобто, процес іонізації є зворотнім. Процеси іонізації і молізації протікають безперервно. Внаслідок міцності зв'язку  $O-H$  ступінь іонізації є незначним. Подібні процеси відбуваються і в інших рідинах, наприклад:



У загальному випадку реакції передачі протону ( $H^+$ ) від однієї молекули до іншої називаються *протолітичними*.

### **Аморфний стан**

Рентгеноструктурні дослідження показують, що аморфний стан подібний до рідкого, тобто характеризується неповною впорядкованістю взаємного розташування частинок. На рис. 20, б наведена структура склоподібного силіцій(IV) оксиду. Як видно, впорядковане взаємне розташування структурних одиниць, характерне для кристалічного  $SiO_2$  (рис. 20, а), у склоподібного  $SiO_2$  строго не витримується. Внаслідок цього зв'язки між структурними одиницями нерівноцінні. Тому у аморфних тіл немає певної температури плавлення – в процесі нагрівання вони поступово розм'якшуються і плавляться. Температурний інтервал цих процесів для силікатного скла, наприклад, становить  $200^\circ$ .

У кристалічних тілах при температурі плавлення відбувається такий перехід, при якому дальній порядок зникає і залишається лише ближній порядок. В аморфних тілах характер розташування атомів при

нагріванні практично не змінюється. Змінюється лише рухливість атомів – збільшуються їх коливання. Спочатку дуже небагато, а потім велике число атомів набувають можливості міняти сусідів. Нарешті, число цих змін в одиницю часу стає таким же великим, як і в рідині.

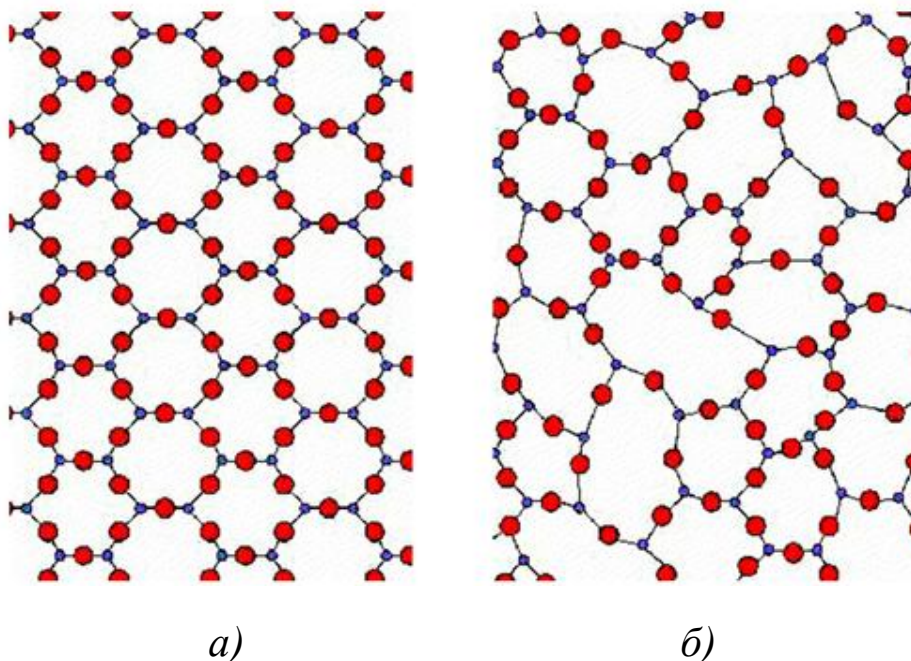


Рис. 20. Кристалічні ґратки  $\text{SiO}_2$   
а) кристалічний; б) склоподібний стан

У склоподібному стані можна отримувати і метали. Для цього метал розплавляють і потім за дуже короткий час охолоджують. Внаслідок швидкого охолодження в металі не виникає правильної кристалічної структури; він стає склоподібним. Металоскла відрізняються високою твердістю, зносо- і корозійною стійкістю.

### **Газоподібний стан**

Характерна особливість газового стану полягає в тому, що молекули (атоми) газу не утримуються разом, а вільно рухаються в об'ємі, що значно перевищує об'єм самих частинок. Сили міжмолекулярної взаємодії проявляються, коли молекули підходять один до одного на досить близьку відстань. Слабка міжмолекулярна взаємодія обумовлює малу густину газів та їх основні характерні властивості – прагнення до безмежного розширення і здатність чинити тиск на стінки посуду, що перешкоджають цьому прагненню.

Стан газу характеризується його температурою, тиском і об'ємом. Газ вважається за нормальних умов, якщо його температура  $0^\circ\text{C}$  ( $273,15\text{ K}$ ), тиск  $1,01325 \cdot 10^5\text{ Па}$ .

Внаслідок слабкої міжмолекулярної взаємодії при малих тисках і високих температурах усі типові гази поведуться приблизно однаково. Але вже при звичайних температурах і тиску починають проявлятися індивідуальності газів. Істотні відмінності, пов'язані з природою складових частинок газу, особливо сильно проявляються при великих тисках і низьких температурах, тобто в тих умовах, в яких гази практично використовуються в техніці. Підвищення зовнішнього тиску і зниження температури зближує частинки газу, тому міжмолекулярна взаємодія починає проявлятися більшою мірою.

**Газові розчини.** Як і в індивідуальних речовинах в газовому стані, так і в газовому розчині має місце слабка взаємодія між молекулами речовин, що змішуються. В обох випадках для систем характерний хаотичний рух молекул і відсутність певної структури. Тому газовий розчин при звичайних тисках слід розглядати як фізичну суміш, в якій кожен компонент проявляє притаманні їй індивідуальні фізичні та хімічні властивості.

Прикладом газової суміші є повітря, яке складається з розчинених один в одному (об'ємні частки, %) азоту (78), кисню (21), благородних газів (близько 1), вуглекислого газу, пари води і деяких домішок.

Загальний тиск, який чиниться газовою сумішшю, є сума тисків (парціальних), що надаються його складовими частинами. Наприклад, із загального тиску повітря  $1,01325 \cdot 10^5$  Па на частку азоту (78%) припадає  $101325 \cdot 78/100 = 0,79034 \cdot 10^5$  Па, на частку кисню –  $101325 \cdot 21/100 = 0,21278 \cdot 10^5$  Па.

**Плазма.** Істотних змін зазнає речовина при нагріванні до температур порядку тисяч і мільйонів градусів. У цих умовах вона переходить в іонізований газ – плазму. У загальному випадку плазма – це суміш атомів, електронів, позитивних іонів і навіть атомних ядер, що безперервно рухаються. Плазма з температурою близько 10-100 тисяч градусів називається «холодною», з температурою близько мільйона градусів – «гарячою». В останньому випадку нейтральні атоми в плазмі існувати не можуть, і вона складається із суміші електронів, іонів і атомних ядер. Плазма в цілому електронейтральна, але володіє електронною та іонною провідністю.

У земних умовах плазмовий стан реалізується в блискавках і північному сяйві, електричній дузі, речовині неонових і аргонових ламп, що світиться, полум'я пальника та ін. У стані плазми знаходиться основна маса космічної речовини – зірки, туманності, міжзоряна речовина та ін. Колосальним згустком плазми є Сонце. У масштабах Всесвіту

тверді холодні тіла, подібні до нашої Землі, – це лише рідкісний виняток. Плазма є найбільш поширеним у Всесвіті станом речовини.

### ***Інші стани речовини***

Істотних змін речовина зазнає при високих зовнішніх тисках. Так, при тиску порядку  $10^9$ - $10^{10}$  Па зменшуються відстані між атомами в кристалічній ґратці, руйнуються хімічні зв'язки. При цьому створюються умови для виникнення нових зв'язків, що відповідають більш щільній кристалічній структурі речовини. Широко відомими прикладами подібного роду поліморфних перетворень при надвисокому тиску є перехід графіту в алмаз, бор нітриду в боразон, кварцу в іншу модифікацію (стишовит) з щільністю на 60% більшою, ніж у природного кварцу, та ін. У даний час можливість таких поліморфних перетворень широко використовується в техніці для одержання синтетичних твердих і надтвердих речовин.

При високих і надвисоких тисках змінюються фізичні властивості речовин. Так, у деяких випадках речовини, які при звичайних тисках є ізоляторами (наприклад, сірка), при надвисокому тиску стають напівпровідниками. Напівпровідники ж при  $(2-5) \cdot 10^{10}$  Па можуть переходити в металевий стан. Подібні переходи вивчені у теллура, йоду, фосфору, ряду інших сполук. Розрахунки показують, що подальше підвищення тиску металізує всі речовини. Цікаві перетворення зазнає іттербій *Yb*. При тискові до  $2 \cdot 10^9$  Па іттербій – метал, при  $(2-4) \cdot 10^9$  Па – напівпровідник, вище  $4 \cdot 10^9$  Па – знову метал.

Вище вказаними прикладами, звичайно, не вичерпуються стани, в яких може перебувати речовина. Форми організації речовини невичерпні.

### ***Питання для самоконтролю***

1. Які основні агрегатні стани речовини? Чим вони обумовлені?
2. Твердий стан речовини. Що таке «кристали»? Поясніть різницю між моно- і полікрystalами.
3. Класифікація кристалічних ґраток. Як впливає водневий зв'язок на структуру і властивості речовини?
4. Поясніть явище поліморфізму на прикладі сполук карбону. Що таке «поліморфні модифікації» і «теплота поліморфного перетворення»?
5. Що таке «розчини»? Які бувають розчини? Яка речовина називається «розчинником»?
6. Тверді розчини, їх типи.



7. Тверді розчини заміщення.
8. Тверді розчини проникнення.
9. Рідкий стан речовини.
10. Поясніть процес іонізації на прикладі молекул води. Які реакції називаються «протолітичними»?
11. Аморфний стан речовини.
12. Газоподібний стан речовини. Газові розчини.
13. Який стан речовини називається «плазмою»? Наведіть приклади речовин у плазовому стані.
14. Які інші стани речовини Ви знаєте?

## ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ

Процеси, які відбуваються зі зміною ступенів окиснення елементів, мають назву **окисно-відновних**. Ступінь окиснення – одне з найважливіших понять загальної хімії, яке характеризує стан атома у сполуці.

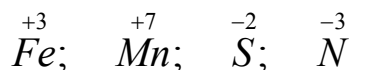
### **Ступінь окиснення**

**Ступінь окиснення** – це умовний заряд, який мав би атом, коли б електрони всіх його зв'язків з іншими атомами були б повністю зміщені до більш електронегативного атома. Тобто, під ступенем окиснення розуміють умовний електричний заряд атома, обчислений, виходячи з припущення, що дана сполука складається з іонів.

Залежно від співвідношення величин електронегативностей атоми можуть мати **позитивний**, **негативний** або **нульовий** ступені окиснення.

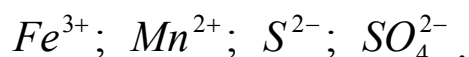
Позитивний ступінь окиснення визначається як кількість електронів, зміщених від даного атома. Негативний ступінь окиснення дорівнює кількості зміщених електронів до даного атома.

Ступені окиснення елементів у формулах сполук позначаються арабськими цифрами із знаками «+» або «-» перед цифрою, які розміщують верхнім індексом над символом елемента, наприклад:



Крім того, ступені окиснення позначають римськими цифрами у дужках і ставлять їх після символів або назв елементів ( $Co(III)$ ,  $Mn(II)$ ,  $C(IV)$ ). Ця форма позначення використовується при складанні назв сполук або в тексті:  $Co(NO_3)_3$  – кобальт(III) нітрат,  $MnSO_4$  – марганець(II) сульфат,  $CO_2$  – карбон(IV) оксид.

Слід пам'ятати, що на відміну від ступеня окиснення, заряд іонів позначається арабською цифрою із знаком «+» чи «-», який стоїть після цифри:



В загальному випадку величину та знак ступеня окиснення атомів визначають, порівнюючи електронегативності елементів, які входять до складу сполуки. Найбільш електронегативний атом має негативний ступінь окиснення, а атом з меншою електронегативністю – позитивний ступінь окиснення.

Величину та знак ступеня окиснення елемента в сполуці визначають, виходячи з таких положень:

1) у нейтральній молекулі (чи кристалі) алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю, наприклад:

у  $H_3PO_4$  сума ступенів окиснення  $(+3) + (+5) + (-8) = 0$ .

У складних іонах сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює заряду іона, наприклад:

у сульфат-іоні  $(SO_4)^{2-}$  сума ступенів окиснення  $(+6) + (-8) = -2$ ;

2) ступінь окиснення Оксигену у сполуках дорівнює  $-2$  крім пероксидів  $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ ; надпероксидів  $KO_2^{-\frac{1}{2}}$ ; озонідів  $KO_3^{\frac{1}{3}}$ ; фторидів оксигену  $OF_2$ ;  $O_2F_2$ . В останніх сполуках Оксиген має позитивний ступінь окиснення;

3) Гідроген в усіх сполуках з неметалами має ступінь окиснення  $+1$ . Проте у гідридах металів  $KH$ ;  $CaH_2$  ступінь окиснення Гідрогену становить  $-1$ ;

4) Флуор як найбільш електронегативний елемент в усіх сполуках має ступінь окиснення  $-1$ ;

5) інші галогени в усіх сполуках з металами і неметалами мають ступінь окиснення  $-1$ :  $NaI$ ;  $FeBr_3$ ;  $SbCl_5$ ;  $HCl$ ;  $CBr_4$ ;  $PCl_5$  (за виключенням сполук з Оксисеном, в яких вони виявляють позитивні ступені окиснення  $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$ ,  $+7$ , а також  $+4$  та  $+6$ , наприклад,  $HClO$ ;  $HBrO_2$ ;  $HO_3$  та інтергалогенідів  $ClF$ ;  $BrF_3$ ;  $ICl_3$ );

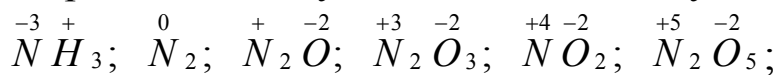
6) метали в сполуках завжди мають позитивний ступінь окиснення: ступінь окиснення лужних металів в усіх сполуках дорівнює  $+1$ , лужноземельних, берилію та магнію  $+2$ , алюмінію  $+3$ ;

7) ступені окиснення атомів простих речовин дорівнюють нулю ( $H_2$ ;  $O_2$ ;  $Cl_2$ ;  $P_4$ ;  $S_8$ ;  $Cu$ ;  $Ni$  тощо), оскільки величини їх електронегативностей однакові;

8) ступені окиснення простих (одноатомних) іонів дорівнюють їх зарядам, наприклад, ступінь окиснення Феруму в катіоні  $Fe^{3+}$  становить  $+3$ , а ступінь окиснення Хлору в аніоні  $Cl^-$  становить  $-1$ ;

9) ступінь окиснення може набувати не лише цілих, але й дробових значень, наприклад,  $KO_3^{+\frac{1}{3}}$  або  $Fe_3^{+\frac{8}{3}}O_4^{-2}$ ;

10) багато елементів мають змінний ступінь окиснення. Наприклад, Нітроген в сполуках може мати ступінь окиснення від  $-3$  до  $+5$ :



11) максимальний позитивний ступінь окиснення (тобто, максимальна кількість валентних електронів, які може віддати атом) називається **вищим ступенем окиснення**. Як правило, він дорівнює номеру групи періодичної системи, в якій знаходиться елемент. Наприклад, Манган знаходиться у VII групі, отже, його вищий ступінь окиснення дорівнює  $+7$ , а Станум – у IV, отже, його вищий ступінь окиснення дорівнює  $+4$ . Звичайно є виключення з цього правила, наприклад, вищий ступінь окиснення  $d$ -металів VIII групи не співпадає з номером групи, для  $d$ -металів I групи вищий ступінь окиснення дорівнює  $+3$ , вищий ступінь окиснення Оксигену становить  $+2$ , а Флуор як найсильніший окисник взагалі не має позитивних ступенів окиснення;

12) максимальний негативний ступінь окиснення (тобто, максимальна кількість електронів, яку може прийняти атом) називається **нижчим ступенем окиснення**. Він дорівнює кількості електронів, якої не вистачає атому до завершення зовнішнього електронного рівня (8 відняти № групи). Наприклад, Нітроген знаходиться у V групі, на зовнішньому електронному рівні містяться 5 електронів, до завершення зовнішнього рівня не вистачає ( $8 - 5 = 3$ ) три електрони, отже максимальна кількість електронів, яку може прийняти атом Нітрогену дорівнює трьом, тому нижчий ступінь окиснення Нітрогену становить  $-3$ ;

13) якщо відомий ступінь окиснення одних елементів, можна визначити ступінь окиснення інших елементів у сполуці. Наприклад, визначимо ступінь окиснення Нітрогену в нітратній та нітритній кислотах. У цих сполуках ступінь окиснення Гідрогену дорівнює  $+1$ , Оксигену  $-2$ , а ступінь окиснення Нітрогену позначимо через  $x$  і визначимо з рівнянь:

$$\text{у } HNO_3: +1 + x + (-2) \cdot 3 = 0, \text{ звідки } x + 5;$$

$$\text{у } HNO_2: +1 + x + (-2) \cdot 2 = 0, \text{ звідки } x + 3.$$

Поняття ступінь окиснення не слід ототожнювати з поняттям валентність атомів навіть у тих випадках, коли їхні абсолютні значення



4) сполуки неметалів з найнижчими ступенями окиснення, тобто сполуки, які мають у своєму складі  $S^{-2}$ ,  $Se^{-2}$ ,  $N^{-3}$ ,  $P^{-3}$ ,  $As^{-3}$ ,  $I^{-}$ ,  $Br^{-}$ ,  $Cl^{-}$ ;

5) органічні сполуки: спирти, альдегіди, глюкоза, мурашина та щавлева кислоти;

6) сполуки, які мають у своєму складі атоми елементів у проміжних ступенях окиснення:  $SnCl_2^{+2}$ ;  $H_2SO_3^{+4}$ ;  $SO_2^{+4}$ ;  $FeSO_4^{+2}$ ;  $MnSO_4^{+2}$ ;  $Cr_2(SO_4)_3^{+3}$ ;  $H_3PO_3^{+3}$  тощо;

7) катод при електролізі.

До **основних окисників** відносяться:

1) озон  $O_3$ , кисень  $O_2$ , гідроген пероксид  $H_2O_2$ ;

2) вільні галогени  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ;

3) сполуки деяких металів з вищими ступенями окиснення:  $KMnO_4^{+7}$ ;  $K_2CrO_4^{+6}$ ;  $K_2Cr_2O_7^{+6}$ ;  $PbO_2^{+4}$ ;

4) нітратна  $HNO_3^{+5}$ , концентрована сульфатна  $H_2SO_4^{+6}$  кислоти, царська горілка – суміш концентрованої нітратної та хлоридної кислот;

5) сполуки галогенів з позитивними ступенями окиснення: кислоти  $HClO^{+1}$ ;  $HClO_2^{+3}$ ;  $HClO_3^{+5}$ ;  $HClO_4^{+7}$  та їх солі;

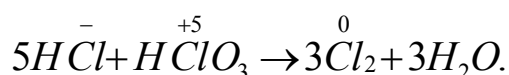
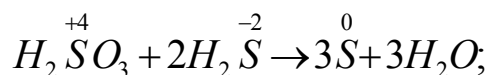
6) іони перехідних металів, які знаходяться у вищому ступені окиснення:  $Au^{+3}$ ;  $Fe^{+3}$ ;  $Cu^{+2}$  тощо;

7) анодні процеси при електролізі.

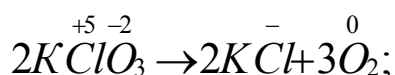
### **Редокс-реакції**

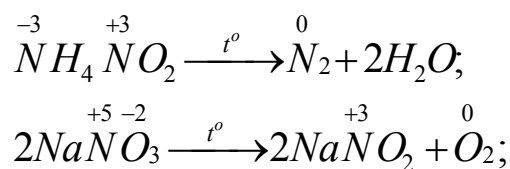
Розрізняють такі типи окисно-відновних реакцій:

1) **міжмолекулярні** – окисник і відновник є елементами молекул різних речовин:

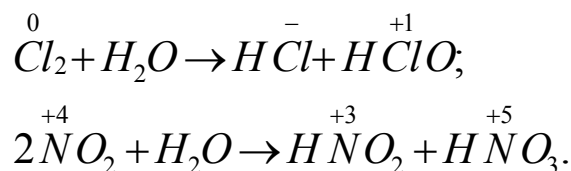


2) **внутрішньомолекулярні** – окисник і відновник є елементами однієї молекули:





3) **диспропорціонування** (самоокиснення-самовідновлення) – один і той же елемент виступає як окисник і як відновник:

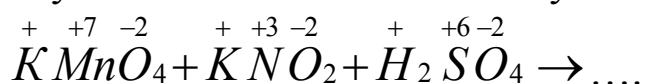


Складання рівнянь окисно-відновних реакцій ґрунтується на умові, що кількість електронів, які приймають участь у процесі відновлення (які віддає відновник), дорівнює кількості електронів, які приймають участь у процесі окиснення (які приймає окисник). Отже, окрім молекулярного балансу атомів окремих елементів в правій та лівій частинах рівняння необхідно ще зберігати баланс електронів між електроноактивними частинками.

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій застосовують два методи: **метод електронного балансу** та **іонно-електронний метод** (метод напівреакцій).

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій **методом електронного балансу** дотримуються певної послідовності:

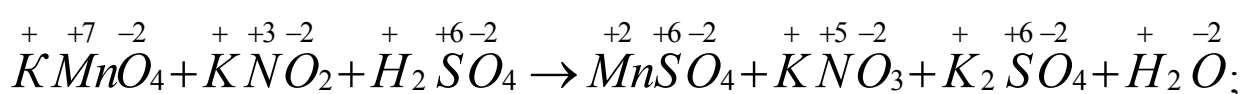
1) записують у молекулярній формі реагуючі речовини, визначають ступені окиснення елементів у сполуках:



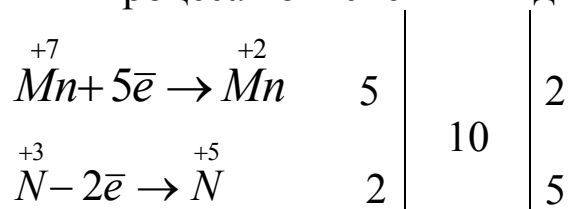
2) визначають, яка сполука виступатиме в реакції як окисник, а яка як відновник:  $KMnO_4$  містить Манган у вищому ступені окиснення +7, і тому він може бути тільки окисником і в кислому середовищі,

може відновлюватися до  $Mn^{+2}$ , утворюючи  $MnSO_4^{+2}$ ;  $KNO_2^{+3}$ , в якому Нітроген знаходиться у проміжному ступені окиснення +3 в даному випадку виступає як відновник, і може окиснюватися тільки до  $KNO_3^{+5}$ ;

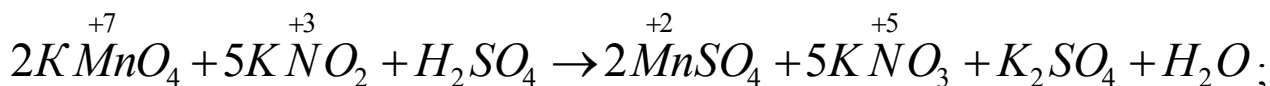
3) записують продукти реакції, вказують в них ступені окиснення елементів:



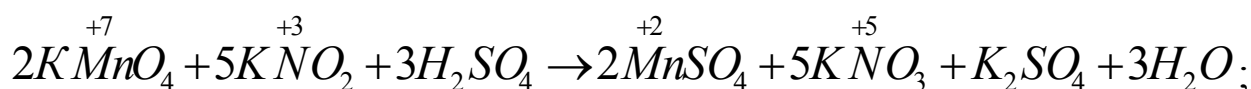
4) визначають кількість електронів, які віддає відновник  $KNO_2$ , і кількість електронів, які приймає окисник  $KMnO_4$ . Урівнюють кількість електронів в процесах окиснення і відновлення:



5) у рівнянні реакції спочатку розставляють коефіцієнти біля окисника і відновника:



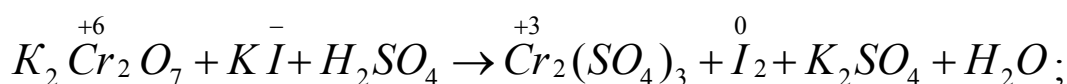
6) після цього розставляють коефіцієнти біля інших речовин, що беруть участь у реакції. Причому спочатку знаходять коефіцієнти для всіх катіонів (крім Гідрогену), а потім – для всіх аніонів. Останніми розставляють атоми Гідрогену:



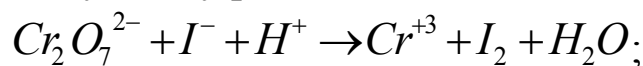
7) баланс атомів Оксигену використовують для перевірки правильності розставлених коефіцієнтів ( $30 = 30$ ).

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій **іонно-електронним методом (методом напівреакцій)** окремо розглядають процес окиснення та процес відновлення (у вигляді напівреакцій):

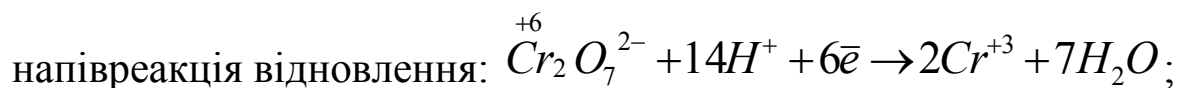
1) записують рівняння у молекулярному вигляді, проставляють ступені окиснення і визначають окисник і відновник:



2) записують іонну схему реакції:

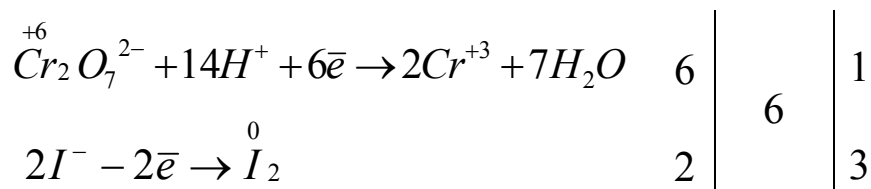


3) складають напівреакції окиснення та відновлення, щоб кількість атомів у лівій та правій частинах були однакові:

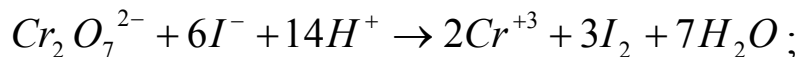


4) просумовують обидві напівреакції, урівнюючи кількість відданих та приєднаних електронів:

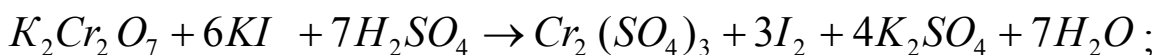




5) коефіцієнти переносять у повне іонне рівняння:



6) записують рівняння в молекулярній формі:



7) баланс атомів Оксигену використовують для перевірки правильності розставлених коефіцієнтів ( $35 = 35$ ).

**Хімічним еквівалентом окисника (відновника)** називають таку його кількість, яка приєднує (віддає) 1 моль електронів в даній окисно-відновній реакції:

$$E_{ок.} = \frac{M_{ок.}}{n} \quad \text{або} \quad E_{від.} = \frac{M_{від.}}{n},$$

де  $E_{ок.}$ ,  $E_{від.}$  – хімічний еквівалент окисника та відновника відповідно;  $M_{ок.}$ ,  $M_{від.}$  – молярна маса окисника та відновника відповідно;  $n$  – кількість електронів приєднаних (відданих) 1 молекулою окисника (відновника).

Хімічний еквівалент окисника (відновника) не є величиною сталою і залежить від даної реакції. Так, наприклад,  $KMnO_4$  в різних середовищах виявляє різну окисну здатність:

1) у кислому середовищі  $MnO_4^{+7}$  відновлюється до  $Mn^{+2}$ , тобто приймає 5 електронів. Отже в цьому випадку еквівалент  $KMnO_4$  буде дорівнювати:

$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,6;$$

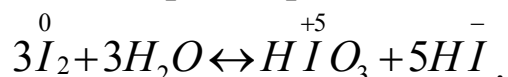
2) у нейтральному середовищі  $MnO_4^{+7}$  відновлюється до  $MnO_2^{+4}$ , тобто приймає 3 електрона. Отже в цьому випадку еквівалент  $KMnO_4$  буде дорівнювати:

$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{3} = \frac{158}{3} = 52,7;$$

3) у лужному середовищі  $MnO_4^{-}$  відновлюється до  $MnO_4^{2-}$ , тобто приймає 1 електрон. Отже в цьому випадку еквівалент  $KMnO_4$  буде дорівнювати:

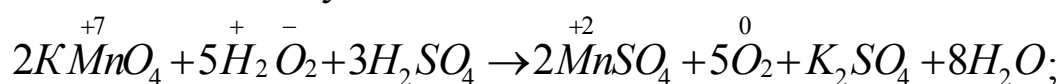
$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{1} = \frac{158}{1} = 158.$$

Треба звернути увагу на те, що перебіг редокс-реакцій залежить від середовища (як у наведеному вище прикладі з  $KMnO_4$ ). Іноді зміна середовища може змінити напрямок реакції на зворотний:



У кислому середовищі ця реакція відбувається у прямому напрямку, а в лужному – у зворотному.

Перебіг окисно-відновних реакцій для сполук, які мають атоми в проміжних ступенях окиснення залежить також від партнера, тобто сили окисника (відновника). Так,  $H_2O_2$  в реакції з більш сильним окисником  $KMnO_4$  виступає в якості відновника:



а в реакції з більш сильним відновником  $FeSO_4$  – в якості окисника:



На напрямок перебігу і швидкість процесів окиснення-відновлення може також впливати температура, концентрація, наявність і природа каталізатора.

### **Питання для самоконтролю**

1. Що таке «ступінь окиснення»? Яким він буває? Як його визначають? Вищий і нижчий ступені окиснення.
2. Які процеси називають окисно-відновними? Що таке «окиснення», «відновлення»? Які речовини називаються «окисниками» і «відновниками»?
3. Перелічіть основні окисники і відновники.
4. Які бувають типи окисно-відновних реакцій? Наведіть приклади.
5. Складання окисно-відновних рівнянь методом електронного балансу.
6. Поясніть іонно-електронний метод складання окисно-відновних рівнянь на конкретному прикладі.
7. Хімічний еквівалент окисника і відновника, його розрахунки?
8. Від чого залежить перебіг окисно-відновних реакцій?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

### Окисно-відновні реакції

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з окисно-відновних реакцій, дослідити окисно-відновні властивості основних окисників і відновників.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками; сухе пальне, сірники; фарфорова чашка; кристалічні солі  $Pb(NO_3)_2$ ,  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ; розчини йоду,  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $HNO_3$  розбавленої та концентрованої, гідроген пероксиду, розчини солей Калію, амонію, Кальцію, Барію, феруму(II), феруму(III); розчини  $CuSO_4$ ,  $HgNO_3$ ,  $KI$ ,  $MnNO_3$ ,  $Cr(NO_3)_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $(NH_4)_2S$ ,  $NaNO_3$ ; свіжоприготовлені розчини крохмалю та  $Na_2SO_3$ ; хлорна вода, бензол; залізний цвях, мідна дротина алюмінієва стружка або фольга; вата, фільтрувальний папір, лакмусовий папірець.

#### Дослід 1. Відновлення іонів Купруму металічним залізом

В пробірку налейте 5-10 крапель розчину купрум сульфату і занурте в нього на декілька хвилин залізний цвях, поверхня якого зачищена наждачним папером. Що відбувається? Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

#### Дослід 2. Відновлення іонів Меркурію міддю

На мідну монету нанесіть краплю розчину меркурій(II) нітрату. Через декілька хвилин протріть пляму фільтрувальним папером. Що відбувається? Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

#### Дослід 3. Окиснення йодид-іонів хлорною водою

Внесіть у пробірку розчин  $KI$ . По краплям прилийте хлорну воду. Розбавте вміст пробірки водою до утворення блідо-жовтого кольору. Розчин розлийте в дві пробірки. В одну долийте декілька крапель розчину крохмалю, а в другу декілька крапель бензолу. Що відбувається? Складіть рівняння реакції та урівняйте методом електронного балансу.

#### Дослід 4. Відновлення молекул йоду до йодид-іонів натрій сульфідом

Внесіть у пробірку 2-3 краплі розчину йоду і приливайте розчин натрій сульфіду. Що відбувається? Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

#### Дослід 5. Окисні властивості гідроген пероксиду

У пробірку внесіть 1-2 краплі розчину манган нітрату, 1-2 краплі розчину  $KOH$  та 1-2 краплі гідроген пероксиду. Нагрійте. Що відбу-

вається? Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

### **Дослід 6. Окиснення $Cr^{3+}$ гідроген пероксидом**

У пробірку внесіть 1-2 краплі розчину  $Cr(NO_3)_3$  і по краплям розчин  $KOH$  поки осад  $Cr(OH)_3$ , що спочатку утворився, повністю не розчиниться. Потім прилийте по краплям розчин гідроген пероксиду. Перехід зеленого кольору в жовтий свідчить про появу в розчині іонів  $CrO_4^{2-}$ . Збережіть розчин для наступного дослідження. Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

### **Дослід 7. Окиснення хромової кислоти гідроген пероксидом у надхромову кислоту**

Частину отриманого в попередньому досліді жовтого розчину, що містить іони хромової кислоти  $CrO_4^{2-}$ , внесіть в пробірку з сумішшю рівних об'ємів нітратної кислоти та гідроген пероксиду. Поява синього забарвлення свідчить про утворення надхромової кислоти  $H_2CrO_6$ .

Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

### **Дослід 8. Окиснення гідроген пероксидом плюмбум сульфідом до плюмбум сульфату**

а. В пробірку внесіть по 2-3 краплі розчину плюмбум нітрату, 2-3 краплі амоній сульфідом і 2-3 краплі гідроген пероксиду до перетворення чорного осаду на білий. Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

б. Цю ж реакцію проведіть на фільтрувальному папері. На смужку фільтрувального паперу в двох місцях нанесіть по краплі плюмбум нітрату і на ці ж місця нанесіть по краплі амоній сульфідом. Одну пляму залиште для порівняння, а на другу нанесіть краплю 10%-вого розчину гідроген пероксиду. Як змінюється колір плями?

### **Дослід 9. Відновлення алюмінієм нітрат-аніонів до амонію**

Внесіть у пробірку небагато алюмінієвої стружки або фольги, залийте їх 2-3 мл натрій нітрату, прилийте 20-30 крапель розчину натрій гідроксиду. Пробірку закрийте шматочком вати, на яку покладіть змочений водою червоний лакмусовий папір. Спостерігайте зміну кольору паперу. Складіть рівняння реакції, що відбуваються в пробірці та на папері, урівняйте методом електронного балансу.

**Дослід 10. Відновлення міддю концентрованої нітратної кислоти до нітроген(IV) оксиду**

(Виконувати у витяжній шафі!) У пробірку внесіть невелику кількість мідного дроту і прилийте 3-5 крапель нітратної кислоти ( $\rho = 1,2 \text{ г/мл}$ ), підігрійте. При цьому утворюється бурий газ – нітроген(IV) оксид. Якщо дослід проводити з кислотою меншої концентрації, то буде утворюватися безбарвний газ – нітроген(II) оксид. Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

**Дослід 11. Термічний розклад плюмбум(II) нітрату**

(Виконувати у витяжній шафі!) У пробірку покладіть декілька кристалів плюмбум(II) нітрату, нагрійте. Спостерігайте процес внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення з утворенням бурого газу  $NO_2$ . Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

**Дослід 12. Внутрішньомолекулярне окиснення і відновлення амоній дихромату  $(NH_4)_2Cr_2O_7$**

Декілька кристалів амоній дихромату внесіть у суху пробірку і нагрійте до початку реакції розкладу. Зверніть увагу на продукти, що утворилися. Складіть рівняння реакції та урівняйте його методом електронного балансу.

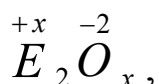
## ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Хімічні елементи утворюють велику кількість простих і складних речовин. Прості речовини складаються з атомів одного елемента, складні – з атомів двох або кількох елементів. Залежно від типу хімічного зв'язку між атомами прості речовини поділяються на метали та неметали. Для металів характерний металічний зв'язок, для неметалів – ковалентний. Серед відомих 106 елементів 83 належать до металів. Поділ простих речовин на метали та неметали досить умовний, оскільки деякі з них за фізичними властивостями – метали, але за хімічними їх не можна віднести до типових металів. Прості речовини – форма існування елементів у природі.

Складні багатоелементні речовини поділяються на групи за кількістю елементів, що входять до їх складу (бінарні, тринарні тощо), або на класи за хімічними властивостями – функціональними ознаками (оксиди, основи, кислоти, солі тощо), які цим речовинам властиві в хімічних реакціях. Поділ складних речовин за функціональними ознаками більш раціональний і набагато полегшує вивчення їхніх хімічних властивостей. Найважливішими класами неорганічних сполук є: оксиди, основи, кислоти та солі.

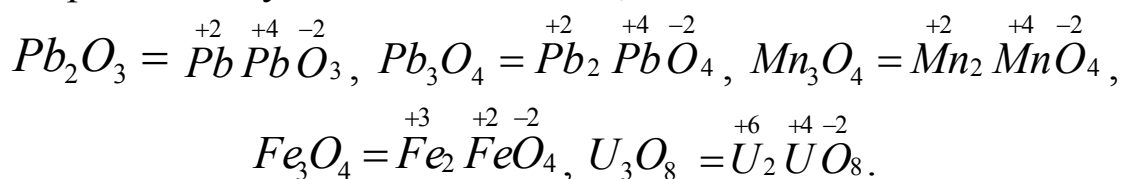
### *Бінарні кисневмісні сполуки елементів. Оксиди*

Найважливішими і найпоширенішими бінарними сполуками елементів з киснем є оксиди. **Оксиди** – бінарні сполуки елементів з киснем у ступені окиснення  $-2$ . Загальна формула оксидів



де  $x$  – ступінь окиснення елемента  $E$ , що утворює оксид.

В оксидах атоми кисню не зв'язані між собою. Всі атоми елемента, які входять до складу молекули оксиду, мають однаковий ступінь окиснення, а кисень завжди має ступінь окиснення  $-2$ . Такі бінарні сполуки елементів з киснем, як  $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $U_3O_8$  тощо, до класу оксидів не належать, оскільки вони містять елементи з різними ступенями окиснення, а саме:

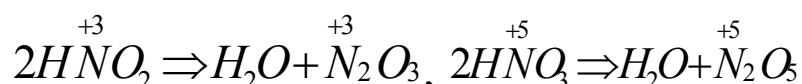


Сполука фтору з киснем  $OF_2$  також до оксидів не належить, тому що містить кисень з додатнім ступенем окиснення  $+2$ .

За своїми фізичними властивостями оксиди дуже різноманітні. За звичайних умов більшість з них тверді речовини, деякі газоподібні або рідкі. Густина, температури плавлення та кипіння оксидів змінюються у досить широких межах. За хімічним характером оксиди поділяються на **солетворні і несолетворні**. До несолетворних належать  $CO$ ,  $SiO$ ,  $NO$  тощо. Солетворні оксиди поділяються на **основні, кислотні та амфотерні**.

**Основними** називаються оксиди металів, гідрати яких є основами. Оксиди:  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $Ag_2O$ ,  $Cu_2O$ ,  $FeO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $CoO$  тощо є основними. Наприклад, дві молекули натрій гідроксиду  $2NaOH$  можна представити як гідрат натрій оксиду  $Na_2O \cdot H_2O$ , а молекулу кальцій гідроксиду  $Ca(OH)_2$  – як гідрат його оксиду  $CaO \cdot H_2O$ .

**Кислотними** є такі оксиди, гідрати яких є кислотами. До кислотних оксидів належать оксиди неметалів та оксиди металів із ступенем окиснення металу +5, +6 та +7. Приклади кислотних оксидів:  $B_2O_3$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $CrO_3$ ,  $Mn_2O_7$  тощо. Як і в попередньому випадку, певні кислоти можна розглядати як гідриди їх оксидів:



**Амфотерними** називаються оксиди, яким відповідають амфотерні гідроксиди. Залежно від умов реакції амфотерні оксиди виявляють властивості як основних, так і кислотних оксидів. Приклади амфотерних оксидів:  $BeO$ ,  $CuO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $PbO_2$  тощо. В табл. 3 наведені дані про хімічний характер оксидів залежно від ступеня окиснення елемента, а також формули відповідних їм кислот та гідроксидів.

Хімічний характер оксидів залежить від положення елемента в періодичній системі. Зміну властивостей оксидів можна спостерігати в межах груп та періодів. Так, наприклад, елементи другого періоду утворюють вищі оксиди, властивості яких закономірно змінюються від основного  $Li_2O$  через амфотерний  $BeO$  до кислотних  $B_2O_3$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O_5$ . Елементи третього періоду також утворюють основні оксиди  $Na_2O$ ,  $MgO$ , амфотерний  $Al_2O_3$  і кислотні  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $Cl_2O_7$ . При переході до великих періодів зміна хімічного характеру в оксидів спостерігається в межах рядів: четвертий ряд –  $K_2O$ ,  $CaO$  (основні оксиди),  $Sc_2O_3$ ,  $TiO_2$  (амфотерні),  $V_2O_5$ ,  $CrO_3$ ,  $Mn_2O_7$  (кислотні); п'ятий ряд –  $Cu_2O$  (основний),  $ZnO$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $GeO_2$  (амфотерні),  $As_2O_5$ ,  $SeO_3$  (кислотні). Отже, можна сказати, що в межах малих періодів і рядів великих періодів із збільшенням атомної маси елементів характер

вищих оксидів змінюється від основних через амфотерні до кислотних.

**Таблиця. 3. Хімічний характер оксидів та відповідні їм форми кислот та гідроксидів**

С.о. елемента	Формула оксиду	Формула кислоти, гідроксиду	Хімічний характер оксидів		
			Основний	Амфотерний	Кислотний
1	$E_2O$	$E(OH)$	<i>Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Cu*, Ag*, Au*, Tl, Hg*</i>	—	<i>Cl, Br</i>
2	$EO$	$E(OH)_2$	<i>Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Hg*, Eu, Sm, Yb, V, Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni</i>	<i>Be, Zn, Cu, Ge, Sn, Pb, Pt, Pd</i>	
3	$E_2O_3$	$E(OH)_3, EO(OH)$	<i>Y, La, Ac, Tl, Ce, Gd, Yb, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Bi, V, Mn, Re</i>	<i>Au, Al, Ga, In, Sc, Sb, Cr, Fe, Ni, Co, Ir, Rh</i>	<i>B, N, P, As</i>
4	$EO_2$	$E(OH)_4, EO(OH)_2$	<i>Th, U, Pu, Am, Cm, Np</i>	<i>Ce, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Mn, Re, Pt</i>	<i>C, Si, S, Se, Te</i>
5	$E_2O_5$	$E(OH)_5, EO(OH)_3, EO_2(OH)$	<i>Pa, Np, Pu</i>	<i>Nb, Ta</i>	<i>N, P, V, As, Sb</i>
6	$EO_3$	$EO_2(OH)_2$	—	<i>U, Np, Pu, Am</i>	<i>S, Se, Te, Cr, Mo, W, Mn*, Re, Fe*, Xe</i>
7	$E_2O_7$	$EO_3(OH)$	—	—	<i>Cl, I, Mn, Re</i>
8	$EO_4$	$EO_3(OH)_2$	—	—	<i>Os, Ru, Xe</i>

\*Елементи, для яких кислоти і гідроксиди у вільному стані не добуто.

Зміну хімічного характеру оксидів можна спостерігати і в межах груп періодичної системи. Так, оксиди одновалентних елементів I і II



груп (за винятком оксидів берилію та цинку) відносяться до основних. Вищі оксиди елементів підгруп азоту, VI та VII груп належать до кислотних. Елементи, вищі оксиди яких виявляють амфотерні властивості, розміщені в основному у III та IV групах. Із збільшенням атомної маси елемента в межах підгруп зростають основні властивості відповідних оксидів. Таку закономірність можна спостерігати в головній і побічній підгрупах II групи:  $BeO$  – амфотерний,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $RaO$  – основні,  $ZnO$  – амфотерний,  $CdO$ ,  $HgO$  – основні; в головній підгрупі III групи:  $B_2O_3$  – кислотний,  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$  – амфотерні та  $Tl_2O_3$  – основний оксиди. В головній підгрупі IV групи вуглець та кремній утворюють кислотні оксиди  $CO_2$  і  $SiO_2$ , а решта елементів – амфотерні.

Зміну в характері утворених оксидів можна спостерігати для одного й того самого елемента, якщо він утворює кілька оксидів. Так, хром утворює оксиди:  $CrO$  – основний,  $Cr_2O_3$  – амфотерний,  $CrO_3$  – кислотний.

Зміну хімічного характеру оксидів у межах періодів та груп можна пояснити тим, що внаслідок взаємодії елементів  $E$  з киснем утворюються сполуки з іонним або полярним ковалентним зв'язком. Тип хімічного зв'язку в оксидах залежить, в основному, від хімічної природи атома  $E$ , його заряду та розміру. Типові метали утворюють оксиди з іонним типом зв'язку. З послабленням металічних властивостей елементів  $E$  у сполуках спостерігається перехід від іонного зв'язку  $E-O$  до ковалентного полярного із поступовим зниженням ступеня полярності. Отже, можна сказати, що чим більше зв'язок  $E-O$  наближається до ковалентного, тим сильніше виявляються кислотні властивості відповідних оксидів.

У межах періодів із зростанням порядкового номера елемента  $E$  збільшується заряд ядра атома і зменшується його радіус. Це призводить до того, що зв'язок між елементами  $E$  і киснем змінюється від іонного до полярного ковалентного, а характер оксидів – від основних через амфотерні до кислотних. У межах груп із зростанням порядкового номера атома елемента  $E$  ступінь його окиснення не змінюється, але радіус зростає. Це зумовлює послаблення зв'язку  $E-O$ , тобто він стає більш полярним ковалентним (або іонним) і в межах підгруп посилюються основні властивості оксидів.

Зміну хімічного характеру оксидів для одного й того самого елемента можна пояснити тим, що із збільшенням ступеня окиснення атома елемента  $E$  зменшується його радіус. Внаслідок цього тип хіміч-

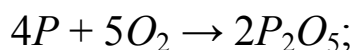
ного зв'язку в оксидах змінюється від іонного до полярного ковалентного. Тому оксиди, в яких ступінь окиснення металу нижчий – основні, вищий – кислотні, а проміжний – амфотерні.

**Номенклатура оксидів.** Назви оксидів складаються із назви елемента в називному відмінку та слова оксид. Якщо елемент утворює декілька оксидів, то ступінь окиснення елемента зазначається в дужках римською цифрою. Вживається також номенклатура, в якій підкреслюється кількість атомів кисню, що припадає на один атом іншого елемента. При цьому на перше місце ставлять назву відповідного елемента у називному відмінку, на друге – слово оксид з відповідним числівниковим префіксом (моно-, ди-, три-, тетра- тощо). Наприклад:  $N_2O$  – нітроген(I) оксид;  $NO$  – нітроген(II) оксид, або нітроген монооксид;  $N_2O_3$  – нітроген(III) оксид;  $NO_2$  – нітроген(IV) оксид, або нітроген диоксид;  $N_2O_5$  – нітроген(V) оксид;  $CrO_3$  – хром(VI) оксид, або хром триоксид;  $Cl_2O_7$  – хлор(VII) оксид;  $OsO_4$  – осмій(VIII) оксид, або осмій тетраоксид.

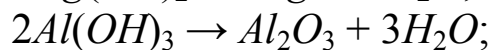
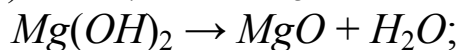
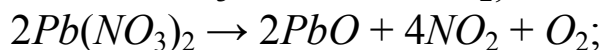
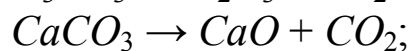
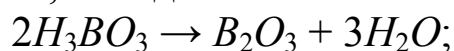
Деякі метали утворюють з киснем сполуки незвичайного складу:  $V_4O$ ,  $Cr_3O$ ,  $Ti_6O$  тощо. Назви таких сполук:  $V_4O$  – тетраванадій оксид,  $Ti_6O$  – гексатитан оксид.

**Основні методи добування оксидів.** Оксиди елементів утворюються:

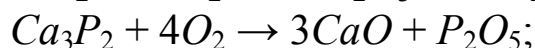
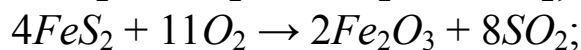
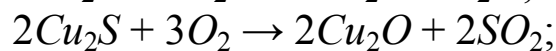
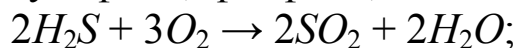
1) внаслідок нагрівання простих речовин при наявності кисню або повітря:



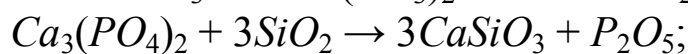
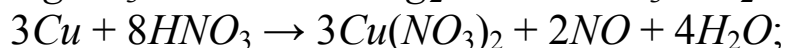
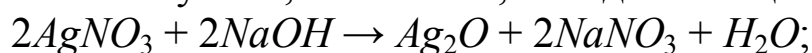
2) при розкладанні основ, кислот, амфотерних гідроксидів, солей оксигеновмісних кислот, оксидів:



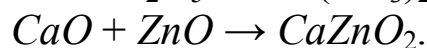
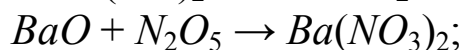
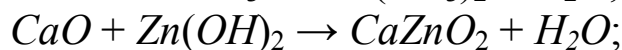
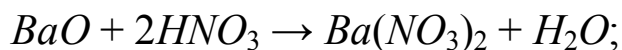
3) при випалюванні сульфідів, фосфідів, спалюванні горючих водневих сполук:



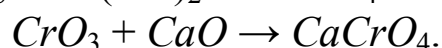
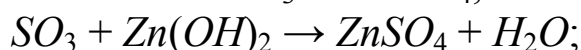
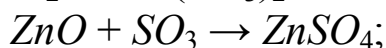
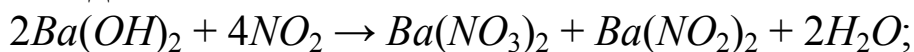
4) при взаємодії кислот-окисників з металами та неметалами, солей деяких металів з лугами, кислотами, оксидами тощо:



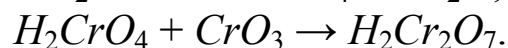
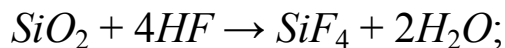
**Хімічні властивості оксидів.** Більшість основних оксидів безпосередньо з водою не взаємодіє. Тільки оксиди найактивніших металів – калію, натрію, кальцію та деяких інших безпосередньо сполучаються з водою, утворюючи розчинні у воді основи – луги. Деякі основні оксиди ( $MgO$ ,  $La_2O_3$ ) безпосередньо сполучаються з водою, утворюючи нерозчинні основи. *Основні оксиди взаємодіють з кислотами, амфотерними гідроксидами, кислотними та амфотерними оксидами з утворенням солей:*



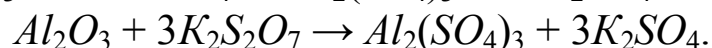
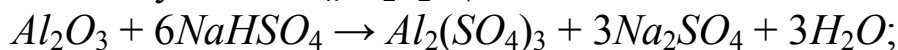
Багато кислотних оксидів безпосередньо сполучається з водою, утворюючи відповідні кислоти. *Характерною ознакою кислотних оксидів є їх здатність взаємодіяти з основними й амфотерними оксидами, основами, амфотерними гідроксидами, утворюючи відповідні солі.* Наприклад:



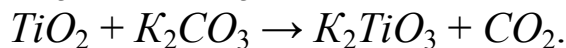
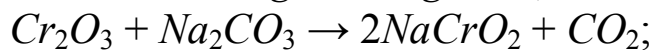
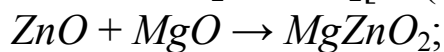
Кислотні оксиди здатні взаємодіяти з кислотами без утворення солей:



Амфотерні оксиди з водою безпосередньо не взаємодіють. З кислотами та кислотними оксидами вони взаємодіють як основні. Такі амфотерні оксиди, як  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  тощо, що погано розчиняються у розбавлених розчинах кислот, виявляють основні властивості при нагріванні з концентрованими кислотами або сплавленні з солями типу  $NaHSO_4$ ,  $K_2S_2O_7$ :



Амфотерні оксиди виявляють кислотні властивості при взаємодії з водними розчинами лугів або сплавленні з оксидами, гідроксидами, карбонатами активних металів:



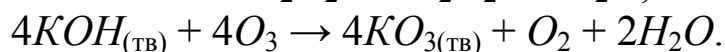
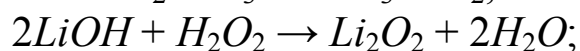
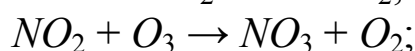
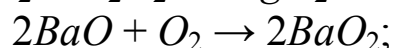
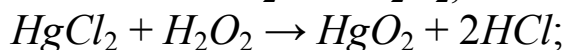
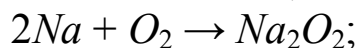
### **Пероксиди. Надпероксиди. Озоніди.**

В молекулах пероксидів атоми кисню сполучені між собою в аніон  $\text{O}_2^{2-}$ , будову якого можна зобразити графічно  $[\text{O}-\text{O}]^{2-}$ . Пероксиди можуть утворювати як метали, так і неметали. Наприклад,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CaO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  тощо. Тверді пероксиди металів I та II груп періодичної системи можна розглядати як солі слабкої кислоти –  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кристалічні ґратки їх складаються з іонів металу та пероксид-іонів  $\text{O}_2^{2-}$ . У молекулах надпероксидів атоми кисню сполучені між собою в аніон  $\text{O}_2^-$ :  $[\text{O}-\text{O}]^-$ . Наприклад:  $\text{NaO}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$  тощо. В молекулах озонідів атоми кисню сполучені між собою в аніон  $\text{O}_3^-$ . Озоніди утворюють лужні метали –  $\text{MeO}_3$ , які складаються з іонів металу та озонід-іонів. Наявність у іоні  $\text{O}_3^-$  неспареного електрона зумовлює парамагнетизм та забарвлення (червоний колір) озонідів.

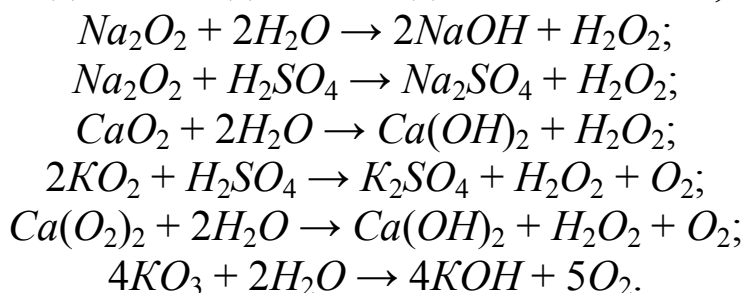
**Номенклатура.** Назви бінарних сполук елементів, що містять аніони  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$ , утворюються з назв елементів у називному відмінку і відповідних слів: пероксид, надпероксид, озонід. Наприклад:  $\text{CaO}_2$  – кальцій пероксид,  $\text{KO}_2$  – калій надпероксид,  $\text{KO}_3$  – калій озонід.

### **Основні методи добування пероксидів, надпероксидів, озонідів.**

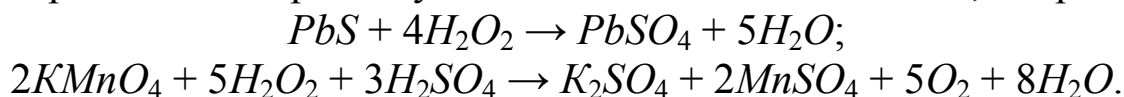
Пероксиди утворюються при спалюванні лужних, лужно-земельних металів, оксидів лужно-земельних металів у кисні; при взаємодії пероксиду водню з гідроксидом або сіллю металу; озону з деякими оксидами неметалів і гідроксидами металів, наприклад:



**Основні хімічні властивості пероксидів, надпероксидів, озонідів.** Пероксиди лужних металів  $Me_2O_2$ , лужно-земельних  $MeO_2$ , надпероксиди і озоніди взаємодіють з водою і кислотами, наприклад:



Пероксиди використовують як окисники і відновники, наприклад:

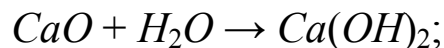
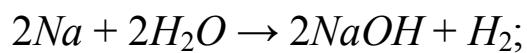


### **Основи.**

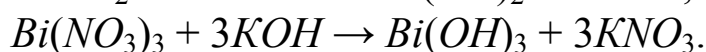
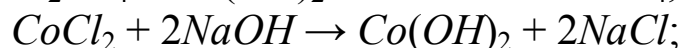
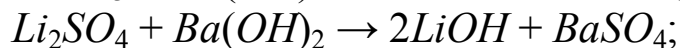
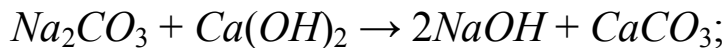
Основами називаються сполуки, негативно зарядженою частиною яких є гідроксид-іони  $OH^-$ . До складу основ входять іон металу (або група атомів  $NH_4^+$ ,  $TiO_2^{2+}$ ,  $BiO^+$ ,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ , що відіграє роль металу) та гідроксид-іони, кількість яких дорівнює валентності металу. Загальна формула основ  $Me(OH)_x$ . Приклади основ:  $LiOH$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $Bi(OH)_3$ ,  $Mn(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$  тощо. Основи – сполуки, при розчиненні яких збільшується концентрація негативно заряджених іонів розчинника. З точки зору теорії електролітичної дисоціації основи – електроліти, які у водному розчині дисоціюють з утворенням лише одного типу аніонів – гідроксид-іонів. Кількість гідроксид-іонів в основі, що здатні заміщуватись на кислотні залишки з утворенням солей, визначає її кислотність. Тому основи можуть бути однокислотні ( $NaOH$ ,  $NH_4OH$ ), двокислотні ( $Ba(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_2$ ), трикислотні ( $Bi(OH)_3$ ,  $La(OH)_3$ ,  $Mn(OH)_3$ ), чотирикислотні ( $Th(OH)_4$ ). Через те що із збільшенням ступеня окиснення елемента основні властивості його оксиду послаблюються, відома невелика кількість чотирикислотних основ, а п'ятикислотні і шестикислотні невідомі.

**Номенклатура основ.** Назви основ утворюють із назви металу (або металопоподібної групи) в називному відмінку та слова гідроксид, що вказує на наявність іонів  $OH^-$ . Якщо один метал утворює кілька основ, після назви металу в дужках римською цифрою позначається ступінь його окиснення. Наприклад:  $Mn(OH)_2$  – манган(II) гідроксид,  $Mn(OH)_3$  – манган(III) гідроксид. Розчинні у воді основи називаються лугами.

**Основні методи добування основ.** Основи утворюються при взаємодії лужних, лужно-земельних металів та їхніх оксидів з водою:

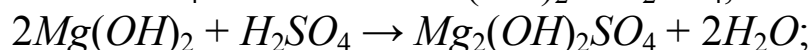
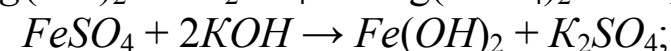
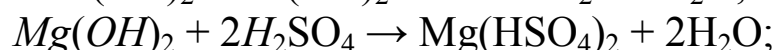
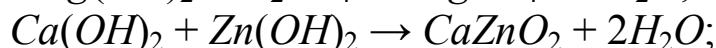
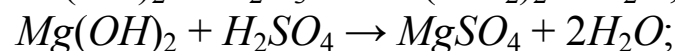
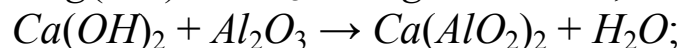
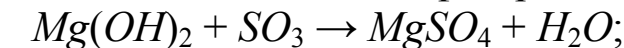


Добування основ з відповідних розчинних солей за реакціями обміну з лугами є найпоширенішим методом добування нерозчинних у воді основ:



Для добування розчинних основ на практиці використовується електроліз водних розчинів солей лужних металів.

**Хімічні властивості основ.** Всі основи можна поділити на розчинні і нерозчинні у воді. Розчинними є основи, утворені лужними, лужно-земельними металами, амонієм, талієм (I), складними групами атомів  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  тощо. Розчини лугів роз'їдають тваринні, рослинні тканини, викликають зміну забарвлення індикаторів. Основи взаємодіють з кислотами, кислотними й амфотерними оксидами і гідроксидами, солями:



### Кислоти

Кислотами називаються сполуки, що містять іони Гідрогену, які здатні заміщуватись на метал (або металоподобну групу атомів) і утворювати при цьому солі. До складу кислот входять іон (або декілька іонів) Гідрогену та кислотний залишок. З точки зору теорії електролітичної дисоціації кислоти – електроліти, які у водному розчині дисоціюють з утворенням лише одного типу катіонів – іонів Гідрогену. Кількість іонів Гідрогену в молекулі кислоти, здатних заміщуватися на метал або металоподобну групу атомів з утворенням солей, визначає її основність. Розрізняють кислоти одноосновні ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HClO$ ), двоосновні ( $H_2SO_4$ ,  $H_2S$ ,  $H_2CO_3$ ), триосновні ( $H_3PO_4$ ), чотириосновні ( $H_4P_2O_7$ ,  $H_4SiO_4$ ), п'ятиосновні ( $H_5IO_6$ ), шестиосновні ( $H_6TeO_6$ ). В деяких кислотах кількість атомів Гідрогену не відповідає

їх основності:  $H_3PO_3$  – двоосновна,  $H_3PO_2$  – одноосновна кислота. Група атомів, що залишається після відщеплення від молекули кислоти іонів гідрогену, називається кислотним залишком. Так,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  відповідно одновалентний і двовалентний залишки сульфатної кислоти. За хімічним складом розрізняють безкисневі, звичайні кисневмісні, полі-, тіо-, пероксокислоти. До безкисневих кислот належать  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $HCN$ ,  $HSCN$  тощо. Звичайні кисневмісні кислоти є гідратами кислотних оксидів. Деякі кислоти ( $H_3PO_2$ ,  $HBrO_3$  тощо) не мають відповідних кислотних оксидів. Утворення звичайних кисневмісних кислот можна уявити як продукт приєднання однієї або декількох молекул води до молекули кислотного оксиду. При цьому утворюються кислоти з різною основністю:  $H_2SO_4$  ( $SO_3 + H_2O$ );  $H_6TeO_6$  ( $TeO_3 + 3H_2O$ ). Із збільшенням порядкового номера неметалу збільшується радіус його атома. Це призводить до того, що в межах груп основність кислот збільшується. В межах періодів із збільшенням порядкового номера неметалу його заряд збільшується, а радіус атома зменшується. Це зумовлює те, що в межах періодів основність вищих кислот зменшується.

Відомо багато кисневмісних кислот, молекули яких містять не один, а кілька кислотних залишків. Такі кислоти називають **полікислотами**, які в свою чергу поділяють на ізополікислоти та гетерополікислоти. **Ізополікислоти** можна розглядати як продукт приєднання декількох молекул кислотного оксиду до молекули води, приєднання до кисневмісної кислоти її оксиду, продукт заміщення (часткового або повного) атомів Оксигену на аніон тієї самої кислоти. Наприклад:  $2CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2Cr_2O_7$ ;  $H_2CrO_4 + CrO_3 \rightarrow H_2Cr_2O_7$ . У молекулах ізополікислот атоми кислотоутворюючого елемента зв'язані між собою атомом Оксигену. Здатність до утворення ізополікислот виявляють елементи побічних підгруп V, VI груп періодичної системи, Сульфур, Силіцій тощо. **Гетерополікислоти** можна розглядати як похідні звичайних кисневмісних кислот, в яких Оксиген (частково або повністю) заміщений на залишки інших кислот, найчастіше  $MoO_4^{2-}$ ,  $Mo_2O_7^{2-}$ ,  $Mo_3O_{10}^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $W_2O_7^{2-}$ ,  $W_3O_{10}^{2-}$  тощо. Наприклад, гетерополікислота  $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$  є похідною від  $H_3PO_4$ , в якій атоми Оксигену заміщені на залишки ізополікислоти  $H_2Mo_3O_{10}$ .

**Тіокислоти** можна розглядати як похідні звичайних кисневмісних кислот, в яких один або кілька атомів Оксигену заміщені на аніон  $S^{2-}$  ( $H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_3S \rightarrow H_2S_2O_3$ ). **Пероксокислоти** в своєму складі містять пероксо-групу  $-O-O-$  (одну або декілька), їх можна розглядати

як похідні звичайних кисневмісних кислот, в яких Оксиген заміщений на аніон кислоти  $H_2O_2$ . Кислоти  $H_2SO_5$ ,  $H_2S_2O_8$  є продуктами заміщення одного атома Оксигену в кислотах  $H_2SO_4$  та  $H_2S_2O_7$  на аніон  $O_2^{2-}$ . Пероксокислоти можна також розглядати як продукти заміщення атомів Гідрогену (одного або двох) гідроген пероксиду на кислотні групи.

**Номенклатура кислот.** Назви кисневмісних кислот утворюють з назв кислотоутворюючого елемента та слова кислота. При цьому назва кислоти, в якій елемент виявляє вищий ступінь окиснення, має закінчення -атна (тривіальні наз-ви: -на, -ієва(-єва), -ова). Із зниженням ступеня окиснення кислотоутворюючого елемента закінчення кислот змінюються в такій послідовності: -ітна (-итна), -ідна (-идна) (у тривіальних назвах: -нувата, -иста, -нуватиста, а якщо елемент утворює дві кислоти, то назва з нижчим ступенем окиснення елемента має закінчення -иста). Наприклад:

$HNO_3^{+5}$  – нітратна (азотна) кислота;

$HNO_2^{+3}$  – нітритна (азотиста) кислота;

$H_2SO_4^{+6}$  – сульфатна (сірчана);

$H_2SO_3^{+4}$  – сульфітна (сірчиста);

$H_2S^{-2}$  – сульфідна (сірководнева, сірководень);

$HClO_4^{+7}$  – перхлоратна (хлорна);

$HClO_3^{+5}$  – хлоратна (хлорнувата);

$HClO_2^{+3}$  – хлоритна (хлориста);

$HClO^{+1}$  – гіпохлоритна (хлорнуватиста);

$HCl^{-1}$  – хлоридна (хлороводнева, хлороводень).

Якщо одному і тому самому ступеню окиснення елемента відповідають дві кислоти з різними основностями, тоді назва кислоти з нижчою основністю має префікс мета-, а з вищою – орто-:  $HPO_3$  – метафосфорна (ступінь окиснення Фосфору +5, одноосновна),  $H_3PO_4$  – ортофосфорна (ступінь окиснення Фосфору +5, триосновна). Назви ізополікислот утворюють з назв відповідних звичайних оксигеновмісних



кислот, похідними яких вони є, додаючи числівники ди-, три-, тетра- тощо, що вказують на кількість атомів кислотоутворюючого елемента в молекулі ізополікислоти ( $H_2Cr_3O_{10}$  – трихромова кислота).

При утворенні назви гетерополікислоти вказуються кількість і назви залишків іншої кислоти, що заміщують атоми кисню у вихідній кисневмісній кислоті; та її назву:  $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$  – тетратримолібдат-ортофосфорна кислота. Для гетерополікислот існує інша класифікація, оскільки їх відносять також до комплексних сполук: називають кількість атомів елемента-лігандоутворювача і кількість елемента-центрального атома. Так,  $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$  записують  $H_3PMo_{12}O_{40}$  і називають 12-молібдофосфатна кислота,  $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$  – 18-молібдодифосфатна кислота.

Назви тіо- і пероксокислот утворюють з назв відповідних оксигеновмісних кислот, похідними яких вони є, додаючи відповідні префікси тіо- або пероксо- ( $H_2S_2O_3$  – тіосульфатна,  $H_2SO_5$  – монопероксосульфатна кислота).

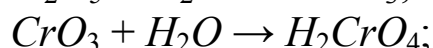
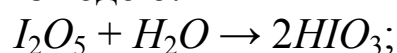
Безкисневі кислоти називають із додаванням закінчення –идна (-ідна), а за тривіальною номенклатурою – елементоводневими:

$HBr$  – бромідна (бромоводнева),

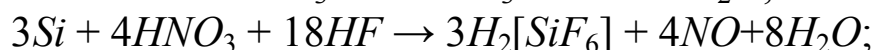
$H_2S$  – сульфідна (сірководнева),

$HI$  – йодидна (йодоводнева) кислота.

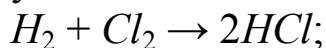
**Основні методи добування кислот.** Кислоти добувають при взаємодії кислотних оксидів з водою:



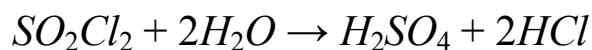
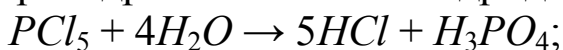
окисненні простих речовин кислотами-окисниками або сумішшю кислот:



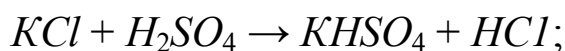
при безпосередньому сполученні деяких неметалів з воднем:



при гідролізі галоген ангідридів:

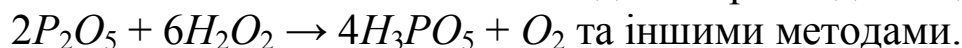


при взаємодії солі з більш сильними кислотами:

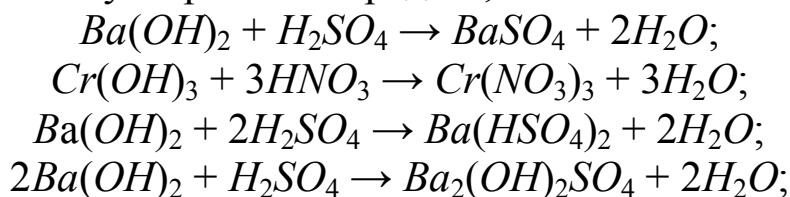


активних неметалів з водою:  $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$ ;

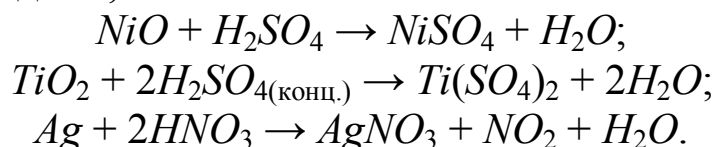
кисневмісних кислот або кислотних оксидів з пероксидом водню:



**Хімічні властивості кислот.** Головною, найхарактернішою ознакою кислот є їх здатність до взаємодії з основами та амфотерними гідроксидами з утворенням середніх, кислих або основних солей:



Кислоти також утворюють солі при взаємодії з основними та амфотерними оксидами, металами:



Взаємодія з металами суміші концентрованих кислот  $HNO_3$  і  $HCl$ ,  $HNO_3$  і  $HF$  в об'ємному співвідношенні 1:3 призводить до утворення складних (комплексних) кислот, наприклад:



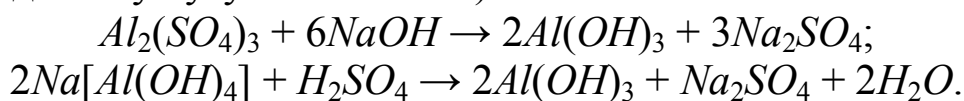
Деякі кислоти реагують з солями, утворюючи нову сіль і нову кислоту, наприклад:  $Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2SiO_3$ .

### **Амфотерні гідроксиди**

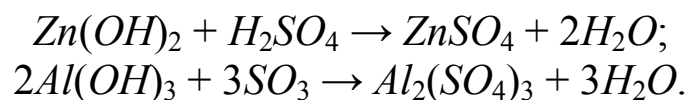
**Амфотерні гідроксиди** –  $Me(OH)_x$  – гідрати амфотерних оксидів, які мають слабкі кислотні та основні властивості. Всі амфотерні гідроксиди погано розчиняються у воді, добуваються непрямими методами. Приклади амфотерних гідроксидів:  $Be(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Au(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Sn(OH)_2$ ,  $Sn(OH)_4$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Ga(OH)_3$  тощо.

**Номенклатура амфотерних гідроксидів.** За своїм складом амфотерні гідроксиди не відрізняються від основ, тому назви їх утворюються аналогічно, тобто із назви металу у називному відмінку та слова гідроксид, наприклад:  $Sn(OH)_2$  – станум(II) гідроксид,  $Sn(OH)_4$  – станум(IV) гідроксид.

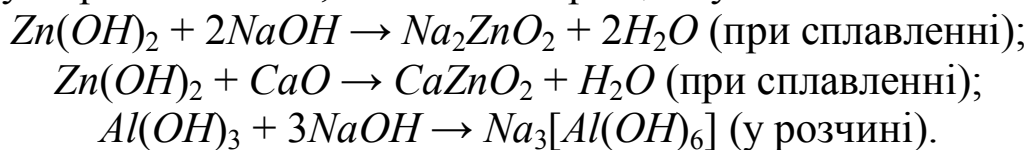
**Основні методи добування амфотерних гідроксидів.** Амфотерні гідроксиди добувають за реакціями відповідних солей з кислотами або лугами в еквівалентних кількостях (щоб уникнути розчинення гідроксиду у надлишку лугу або кислоти):



**Хімічні властивості амфотерних гідроксидів.** Амфотерні гідроксиди взаємодіють з кислотами та кислотними оксидами, виявляючи основні властивості, з утворенням солей:



Амфотерні гідроксиди взаємодіють з основами та основними оксидами з утворенням солей, виявляючи при цьому кислотні властивості:



### Солі

Солі – кристалічні речовини, які можна розглядати як продукт повного або часткового заміщення іонів гідрогену кислоти на метал або гідроксильних груп основ (амфотерних гідроксидів) на кислотні залишки. З точки зору теорії електролітичної дисоціації, солі – електроліти, які у водному розчині дисоціюють з утворенням позитивно заряджених іонів, що відрізняються від іона гідрогену, та негативно заряджених іонів, що відрізняються від гідроксид-іона. За своїми хімічними властивостями та складом солі поділяються на середні, подвійні, кислі, основні (складні координаційні солі в цьому розділі не розглядаються). **Середні солі** – продукти повного заміщення іонів гідрогену кислоти на катіони металів (або металоподібної групи атомів) або гідроксид-іонів основ (амфотерних гідроксидів) на кислотні залишки:  $KCl$ ,  $AgNO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $ZnSO_4$ . Солі, що утворюються при заміщенні іонів гідрогену багатоосновної кислоти на катіони різних металів або гідроксид-іонів багатокислотної основи (амфотерного гідроксиду) на різні кислотні залишки, називаються подвійними. До подвійних солей належать галуни загальної формули  $MeMe'(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  ( $Me - Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Me' - Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ); солі  $CaNH_4PO_4$ ,  $Ca(OCl)Cl$ ,  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $KNaSO_4$  тощо. Подвійні солі можуть існувати лише у твердому стані. **Кислі солі** – продукти неповного заміщення іонів гідрогену багатоосновної кислоти на катіони металів ( $NaHSO_4$ ,  $Ca(HCO_3)_2$ ,  $NH_4H_2PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$  тощо). **Основні солі** – продукти неповного заміщення гідроксид-іонів основ або амфотерних гідроксидів кислотними залишками ( $Fe(OH)SO_4$ ,  $Fe(OH)_2Cl$ ,  $Bi(OH)(NO_3)_2$ ,  $Bi(OH)_2NO_3$  тощо). При дегідратації основних солей утворюються **оксосолі**, що містять у своєму складі іон металу, Оксиген (один або кілька атомів) та кислотний залишок.

**Номенклатура солей.** Назви середніх солей утворюються з двох слів: назви металу у називному відмінку та назви аніона кислоти, наприклад:  $CaSO_4$  – кальцій сульфат;  $KClO_3$  – калій хлорат. Якщо метал виявляє різні ступені окиснення і утворює кілька середніх солей, то в

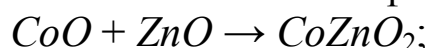
їхніх назвах ступінь окиснення металу зазначається римською цифрою в дужках, наприклад:  $CrSO_4$  – хром(II) сульфат;  $Cr_2(SO_4)_3$  – хром(III) сульфат. Назви подвійних солей утворюються так само, як і назви середніх солей:  $Ca(ClO)Cl$  – кальцій гіпохлорит-хлорид,  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  – амоній-ферум(III) сульфат, гексагідрат. Деякі середні солі зберегли також технічні назви:  $Na_2CO_3$  – сода,  $KNO_3$  – калійна селітра,  $K_2CO_3$  – поташ,  $KClO_3$  – бертолетова сіль,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  – залізний купорос тощо.

Назви кислих солей утворюють з назв аніонів кислот, металу та префікса гідроген- (тривіальне – «гідро-»), який підкреслює наявність іонів гідрогену в їх складі. Якщо молекула солі містить не один, а кілька іонів гідрогену, то до її назви додають числівники ди-, три- тетра-, що вказують кількість цих іонів, наприклад:  $Na_2HPO_4$  – натрій гідрогенортофосфат (гідроортофосфат),  $NaH_2PO_4$  – натрій дигідрогенортофосфат (дигідроортофосфат).

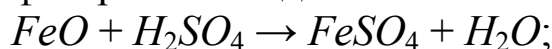
Назви основних солей утворюють з назв аніонів кислот, металу та префіксів гідроксо- або оксо-, що підкреслюють наявність гідроксид-іонів або атомів кисню в їх складі. Якщо молекула основної солі містить кілька гідроксид-іонів або атомів кисню, то до її назви додають числівники ди-, три-, тетра- і т.д., наприклад:  $Al(OH)Cl_2$  – алюміній гідроксохлорид,  $Al(OH)_2Cl$  – алюміній дигідроксохлорид,  $Mg_2OCl_2$  – магній оксохлорид.

**Основні методи добування солей.** Відомо багато методів добування солей, але найважливішими з них слід вважати взаємодію:

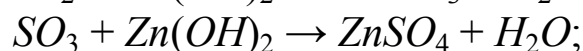
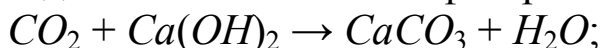
- основних оксидів з кислотними або амфотерними:



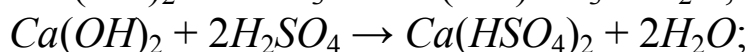
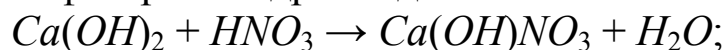
- основних та амфотерних оксидів з кислотами:



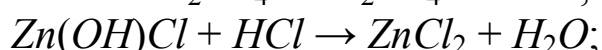
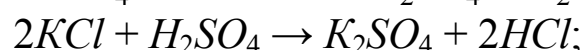
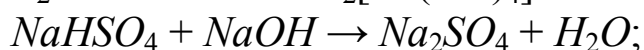
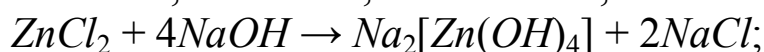
- кислотних оксидів з основами або амфотерними гідроксидами:

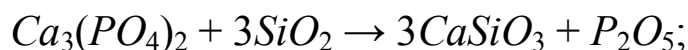


- основ або амфотерних гідроксидів з кислотами:

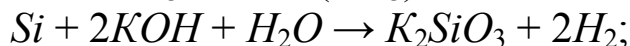
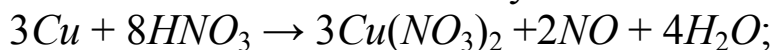


- солей з кислотами, основами, кислотними, основними оксидами):

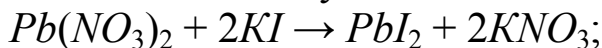




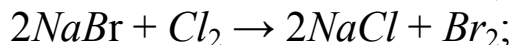
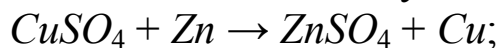
- металів з кислотами та неметалів з лугами:



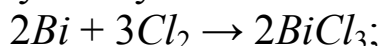
- за реакціями подвійного обміну між солями:



- за реакціями витіснення одного металу або неметалу з їх солей:



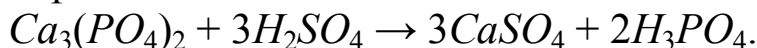
- при безпосередньому сполученні елементів:



- при термічному розкладі солей можуть утворюватись інші:



**Хімічні властивості солей.** Середні солі можуть взаємодіяти з кислотами з утворенням іншої кислоти та солі:



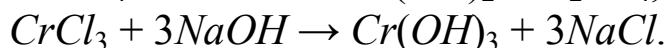
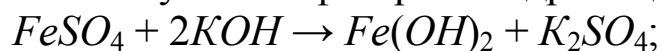
Якщо на середні солі багатоосновної кислоти діяти однойменною кислотою, то утворюються кислі солі:



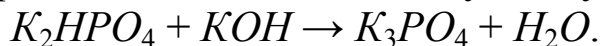
Взаємодія основних солей з кислотами зумовлює утворення середніх солей:



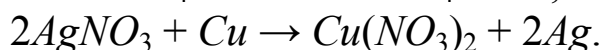
У водних розчинах середні солі можуть реагувати з лугами, утворюючи інші сіль та основу або амфотерний гідроксид:



При взаємодії розчинів кислих солей з лугами утворюються середні солі:



Хімічно активні метали здатні витіснити з водних розчинів солей менш активні метали:  $CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu$ ;



Всі солі, крім утворених сильними кислотами та основами, піддаються гідролізу. Крім простих солей (середніх, подвійних, кислих, основних) існують складні солі, які називаються координаційними, або комплексними.

### *Питання для самоконтролю*

1. На які групи (класи) поділяються складні багатоеlementні речовини?
2. Які бінарні кисневмісні сполуки Ви знаєте? Що таке «оксиди»? Особливості їх будови.
3. Фізичні властивості оксидів. Поділ оксидів за хімічним характером.
4. Які оксиди називаються «основними», «кислотними», «амфотерними»?
5. Як змінюються властивості оксидів в межах груп та періодів? Чим це можна пояснити?
6. Номенклатура оксидів.
7. Які методи добування оксидів Ви знаєте?
8. Хімічні властивості оксидів.
9. Які сполуки відносять до пероксидів, надпероксидів, озонідів? Особливості їх будови, номенклатура.
10. Основні методи добування пероксидів, надпероксидів, озонідів, їх основні хімічні властивості.
11. Основи з точки зору електролітичної дисоціації, їх класифікація і номенклатура.
12. Основні методи добування основ, їх основні хімічні властивості.
13. Кислоти з точки зору електролітичної дисоціації, їх класифікація.
14. Які сполуки називаються «полі-», «ізополі-», «гетерополі-», «тіо-», «пероксокислотами»?
15. На прикладах поясніть номенклатуру кислот.
16. Основні методи добування кислот, їх основні хімічні властивості.
17. Амфотерні гідроксиди, їх номенклатура.
18. Основні методи добування амфотерних гідроксидів, їх хімічні властивості.
19. Солі з точки зору електролітичної дисоціації, їх класифікація і номенклатура.
20. Основні методи добування солей, їх хімічні властивості.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

### Основні класи неорганічних сполук

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з основних класів неорганічних сполук, дослідити основні способи їх отримання і хімічні властивості.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками; сухе пальне, сірники; тигельні щипці, фарфорові ступка, чашка і тигель, залізна ложка, скляні стакан, пластина і паличка; кристалічні  $CuCO_3$ ,  $PbO$ ,  $SiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  або  $BaO$ , натрій ацетату,  $NaOH$  (концентрований і розбавлений), розбавлені розчини кислот  $H_3PO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  і  $HNO_3$ , розчини солей мангану(II), феруму(II), нікелю(II); розчини  $CuSO_4$ ,  $CaCO_3$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $NaCl$ ,  $AgNO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $BaCl_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaCl_2$ ,  $CoSO_4$ ,  $Pb(NO_3)_2$  або плюмбум(II) ацетату,  $SnCl_2$ ; шматок крейди, металічний натрій і магній, залізний цвях, залізні ошурки, мідна дротина, кристалічна сірка; фільтрувальний папір, метиловий оранжевий, лакмус, фенолфталеїн.

#### Дослід 1. Утворення і властивості оксидів

1.1. Тонку мідну пластинку або мідний дріт, тримаючи тигельними щипцями, внести у полум'я пальника. Нагріти до почорніння. Скласти рівняння реакції. В пробірку налити 1-2 мл хлоридної, розбавленої сульфатної або нітратної кислоти і опустити почорнілу пластику. Обережно нагріти пробірку. Що відбувається? Відмітити колір розчину, що утворився. Написати рівняння реакції.

1.2. Внести у пробірку декілька крапель розчину купрум(II) сульфату і додати по краплям розчин натрій гідроксиду до утворення блакитного осаду купрум(II) гідроксиду. Обережно нагріти осад. Як змінюється його колір? Скласти рівняння реакції.

1.3. Помістити у пробірку трохи купрум(II) карбонату і нагріти у полум'ї пальника. Відмітити і пояснити зміну кольору солі. Написати рівняння реакції.

1.4. Зажати у щипцях невеликий шматочок крейди і прожарити його протягом 5-7 хв. у верхній частині полум'я пальника. На які речовини розкладається  $CaCO_3$  при нагріванні? Написати рівняння реакції. Налити у пробірку трохи води, додати кілька крапель фенолфталеїну і опустити у пробірку прожарений шматочок. Записати спостереження і скласти рівняння реакції.

1.5. У фарфоровій ступці ретельно розтерти плюмбум(II) оксид і силіцій(IV) оксид. Помістити суміш у тигель і нагріти на сильному полум'ї до утворення плюмбум(II) силікату. Скласти рівняння реакції.

1.6. У дві пробірки помістити по 1 мікрошпателю цинк оксиду. В першу пробірку додати 10-15 крапель кислоти, в другу – стільки ж концентрованого розчину лугу. Струшувати вміст пробірок до розчинення осадів в обох пробірках. Написати рівняння реакцій і зробити висновок про характер оксиду.

## **Дослід 2. Утворення і властивості основ**

2.1. Пінцетом взяти з банки маленький шматочок металічного натрію, протерти його фільтрувальним папером для видалення гасу і опустити у фарфорову чашку з водою. Після закінчення реакції додати у чашку декілька крапель фенолфталеїну. Як зміниться забарвлення індикатору? Про що це свідчить? Скласти рівняння реакції.

2.2. У фарфорову чашку помістити 1 мікрошпателю кальцій (або барій) оксиду і прилити 15-20 крапель води. Розмішати скляною паличкою і додати 2-3 краплі фенолфталеїну. Відмітити колір індикатору і написати рівняння реакції.

2.3. У пробірку з кількома краплями розчину натрій карбонату додати по краплям розчин кальцій гідроксиду до утворення осаду. Відмітити його колір. Що являє собою розчин над осадом? Скласти рівняння реакції.

2.4. У три пробірки налити розчини солей купрум(II), манган(II) та ферум(II) і додати в кожен пробірку надлишок розчину натрій гідроксиду. Відмітити колір осадів. Написати рівняння реакцій.

2.5. У три пробірки налити розчин лугу і додати по декілька крапель: у першу пробірку фенолфталеїну, у другу – лакмусу, у третю – метилового оранжевого. Записати зміну кольорів індикаторів у лужному середовищі. Додати у пробірки по краплям розчин хлоридної кислоти при перемішуванні до зміни забарвлення індикаторів. Які кольори мають розчини? Написати рівняння реакції.

2.6. У пробірку налити 2-3 краплі розчину солі нікелю(II), додати надлишок лугу, спостерігати випадання осаду нерозчинної основи. Перевірити дію кислоти на отриманий осад. Що спостерігається? Скласти рівняння реакції.

2.7. Помістити у першу пробірку 3-4 мл розчину плюмбум(II) нітрату (ацетату), у другу – стільки ж розчину станум(IV) хлориду. До кожної пробірки додати по краплям розчин лугу до утворення осадів. Відмітити їх колір. Скласти рівняння реакції. Розділити кожний з осадів на три пробірки. Перші пробірки нагріти на полум'ї пальника. Як змінюється колір осадів? До других пробірок при струшуванні по



краплям додати надлишок розчину лугу до повного розчинення осадів. До третіх – при струшуванні додати по краплям розчин нітратної кислоти до повного розчинення осадів. Про які властивості  $Pb(OH)_2$  та  $Sn(OH)_2$  свідчать ці реакції? Скласти рівняння реакцій у молекулярній та іонних формах.

### **Дослід 3. Утворення і властивості кислот**

3.1. У стакан з невеликим об'ємом води внести на залізній ложці сірку і підпалити. Стакан нещільно закрити скляною пластинкою. Коли сірка згорить, розчинити газ, що утворився, у воді струшуючи стакан. У розчин, що утворився додати кілька крапель індикатору (метилового оранжевого). Записати спостереження, рівняння реакцій.

3.2. Покласти у пробірку трохи кристаликів натрій ацетату і додати декілька крапель сульфатної кислоти. Визначити по запаху, яка речовина утворилася. Написати рівняння реакції.

3.3. У три пробірки налити розчин сульфатної, хлоридної або нітратної кислоти. В одну пробірку додати кілька крапель лакмусу, в другу – метилового оранжевого; в третю – фенолфталеїну. Як змінюється забарвлення індикаторів у кислому середовищі? Записати спостереження.

3.4. У чотири пробірки налити розчин кислоти і додати в одну пробірку металічний магній, в другу – гранулу цинку, в третю – залізні ошурки чи стружку, у четверту – шматочки тонкого мідного дроту. При необхідності пробірки підігріти. В яких випадках спостерігається хімічна реакція? Написати рівняння реакцій. Відмітити положення металів в електрохімічному ряді напруг (ряд активності металів).

3.5. Помістити в одну пробірку по 1 мікрошпателю магній оксиду, а в іншу – цинк оксиду. Додати в кожен пробірку по 12-15 крапель хлоридної або сульфатної кислоти. Обережно нагріти пробірки. Скласти рівняння реакцій.

### **Дослід 4. Утворення і властивості солей**

4.1. У фарфоровій ступці ретельно перемішати 0,4 г сірки та 0,7 г залізних ошурок. Суміш пересипати у суху пробірку. Закріпити пробірку вертикально у штативі та нагріти дно. Спостерігати подальший розігрів всієї маси, викликаний екзотермічною реакцією утворення ферум(II) сульфїду. Написати рівняння реакції. На утворений ферум(II) сульфїд подїяти розчином сульфатної або хлоридної кислоти. Відмітити запах газу, що видїляється і записати рівняння реакції.

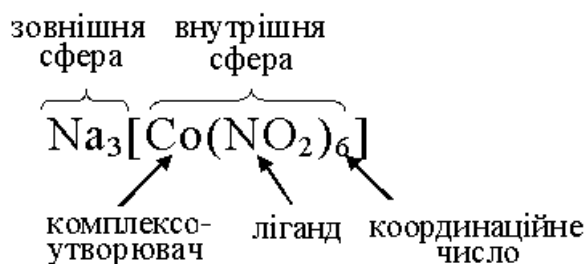
4.2. У трьох пробірках дослідити дію розчинів: натрій хлориду на аргентум(I) нітрат; натрій сульфату на барій хлорид; кальцій хлориду на натрій карбонат. Записати спостереження і скласти рівняння реакцій обміну солей.

4.3. Внести у пробірку декілька крапель насиченого розчину кальцій гідроксиду. Додати по краплям розбавлений розчин фосфатної кислоти. Відмітити колір осаду середньої солі, що утворився. Прилити до осаду надлишок фосфатної кислоти, перемішуючи скляною паличкою вміст пробірки. Чому осад розчиняється при додаванні надлишку кислоти? Скласти рівняння реакцій утворення середньої солі та перетворення її в кислу сіль (кальцій дигідрофосфат).

4.4. До розчину кобальт(II) сульфату прилити по краплям розчин натрій гідроксиду до утворення синього осаду. Скласти рівняння реакції утворення основної солі. Добутий осад розділити на дві пробірки. В одну додати розчин лугу до зміни кольору осаду, в другу – розчин сульфатної кислоти до розчинення осаду. Відмітити колір розчину, що утворився. Скласти рівняння реакції перетворення основної солі в основу та середню сіль.

## КООРДИНАЦІЙНІ (КОМПЛЕКСНІ) СПОЛУКИ

Координаційними (комплексними) називаються хімічні сполуки, кристалічні ґратки яких складаються з комплексних груп, утворених внаслідок взаємодії іонів або молекул, здатних існувати самостійно. При дії аміаку на водний розчин купрум(II) сульфату утворюються комплексні катіони –  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ , а з водного розчину можна виділити координаційну сполуку  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ . У воді аргентум ціанід  $AgCN$  погано розчиняється, але при наявності ціаніду калію легко переходить у розчин внаслідок утворення комплексного аніона  $[Ag(CN)_2]^-$ . З цього розчину можна виділити координаційну сіль  $K[Ag(CN)_2]$ . Наукова теорія, яка пояснює будову і властивості координаційних сполук, була сформульована у 1893 р. швейцарським хіміком А. Вернером. Головним у **теорії Вернера** є визнання центричної будови координаційних сполук. Згідно з цією теорією, всі групи, що входять до складу координаційної сполуки, певним чином розміщені навколо атома-комплексоутворювача, названого Вернером **центральною атомом** (центральним іоном). У координаційних сполуках  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  та  $K[Ag(CN)_2]$  центральними відповідно є іони  $Cu^{2+}$  та  $Ag^+$ . Центральними атомами можуть бути практично всі елементи періодичної системи Д.І.Менделєєва. Найбільш активними комплексоутворювачами є платинові метали ( $Pt$ ,  $Pd$ ), елементи родини Феруму ( $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ), підгруп Купруму ( $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ), Цинку ( $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Hg$ ). Катіони, що найлегше утворюють координаційні сполуки, мають незавершений або 18-електронний (зовнішній) енергетичний рівень. Найменшу здатність до комплексоутворення виявляють лужні та лужно-земельні метали. Центральними атомами в координаційних сполуках можуть бути також і неметали, наприклад, Бор  $K[BF_4]$ , Силіцій  $K_2[SiF_6]$ , Фосфор  $K[PF_6]$  тощо. Молекули або іони, розміщені навколо центрального атома, називаються **лігандами**, або адендами. В сполуках  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  та  $K[Ag(CN)_2]$  лігандами є відповідно молекули аміаку  $NH_3$  та іони  $CN^-$ . Разом з центральним атомом ліганди утворюють **внутрішню координаційну сферу** сполуки, яку при написанні беруть у квадратні дужки:



Іони, розміщені за внутрішньою сферою, утворюють **зовнішню сферу** координаційної сполуки. **Заряд комплексного іона** визначається алгебраїчною сумою зарядів простих іонів, що входять до його складу. Важливою характеристикою лігандів є їх координаційна ємність, або **дентатність**, яка визначається числом місць, які ліганди займають у внутрішній координаційній сфері комплексу. Розрізняють монодентатні ліганди ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ), бідентатні ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) тощо. Число, що показує, скільки лігандів координуються навколо центрального атома (число зв'язків, за допомогою яких ліганди безпосередньо сполучені з центральним атомом), називається **координаційним числом**. Координаційне число (к.ч.) – величина змінна і визначається природою центрального атома, лігандів, зовнішньою сферою сполуки, природою розчинника та зовнішніми умовами, в яких утворюється сполука. Координаційні числа центрального атома в різних координаційних сполуках змінюються від 2 до 12. Сполуки з великими координаційними числами (8 і більше) трапляються дуже рідко. Найчастіше трапляються координаційні сполуки з координаційними числами 2, 4 та 6:

Заряд комплексоутворювача	Приклад комплексоутворювача	К.ч. характерні (зустрічаються рідко)
+1	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$	2
+2	$Cu^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Pd^{2+}$	4 (6)
+3	$Ni^{3+}$ , $Co^{3+}$	6 (4)
+4	$Zn^{4+}$ , $Hf^{4+}$ , $Th^{4+}$	8 (6)

Координаційні числа показують не лише кількість лігандів, розміщених навколо центрального атома, а й як вони розміщені. Тобто координаційне число має просторову інтерпретацію.

Найважливішим висновком координаційної теорії Вернера є положення про просторовий характер координації лігандів центральним атомом:

К.ч.	Геометрична конфігурація	К.ч.	Геометрична конфігурація
2	лінійна	6	октаедр
4	квадрат		
	тетраедр		

У деяких сполуках к.ч. 6 реалізується у вигляді тригональної призми і тетрагональної біпіраміди. Значно менше сполук з іншими координаційними числами. Для сполук з к.ч. 3 найбільш характерною є конфігурація трикутника і тригональної піраміди. Сполуки з к.ч. 5 за структурою можна поділити на дві групи, які мають тетрагонально-пірамідальну і тригонально-біпірамідальну будову. Для сполук з к.ч. 7 запропоновано три геометричні фігури: тригональну призму, октаедр і пентагональну піраміду. Сполуки з к.ч. 8 можуть мати такі геометричні структури: куб, квадратна антипризма, додекаедр. В основі будови сполук з к.ч. 9 лежить тригональна призма, у вершинах якої розміщуються шість лігандів, а інші три – напроти центрів трьох вертикальних площин призми; центральний атом міститься у просторовому центрі призми.

### ***Ізомерія координаційних сполук***

Кожна координаційна сполука має сталий кількісний склад і характеризується певним розміщенням лігандів навколо центрального атома. Зміна розміщення лігандів у межах однієї координаційної сфери, обмін їх місцями з зовнішніми іонами або зміна характеру приєднання до центрального атома багатоатомного ліганда призводять до змін властивостей сполуки, тобто до ізомерії. Для координаційних сполук відомі такі види ізомерії: геометрична (цис-транс ізомерія, рис. 21, а), оптична (рис. 21, б), сольватна (гідратна), іонізаційна, координаційна, ізомерія зв'язку та ін.

Оптичну (дзеркальну) ізомерію у 1911 році відкрив А. Вернер. Будова оптичних ізомерів відрізняється як предмет і його дзеркальне відображення (рис. 21, б). Такі ізомери здаються абсолютно однаковими, але ніякими переміщеннями у просторі не можна добитися, щоб вони співпали між собою.

Розчини дзеркальних ізомерів виявляють оптичну активність: вони обертають поляризований промінь світла у протилежному напрямку на однаковий кут. Один із оптичних ізомерів обертає площину поляризації світла ліворуч (*l*-ізомер), інший праворуч (*d*-ізомер).

Геометричні ізомери відрізняються розміщенням лігандів відносно один одного. Наприклад, у нейтральному комплексі  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$  два іони хлору чи дві молекули аміаку можуть займати суміжне положення у площині та знаходяться по один бік від комплексоутворювача (рис. 21, а) – цей ізомер називають цис-ізомером. У транс-ізомері цього комплексу однакові ліганди займають протилежне положення, вони розміщені по діагоналі.

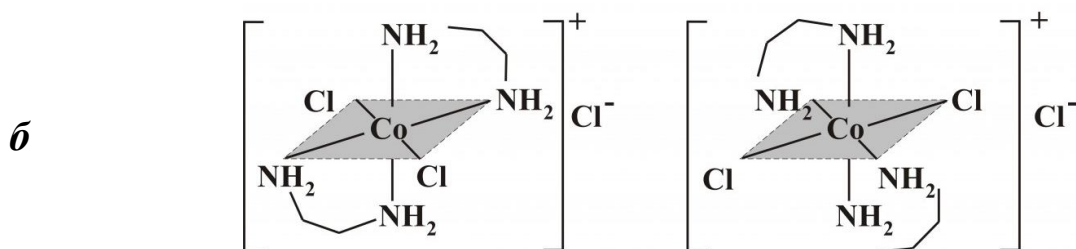
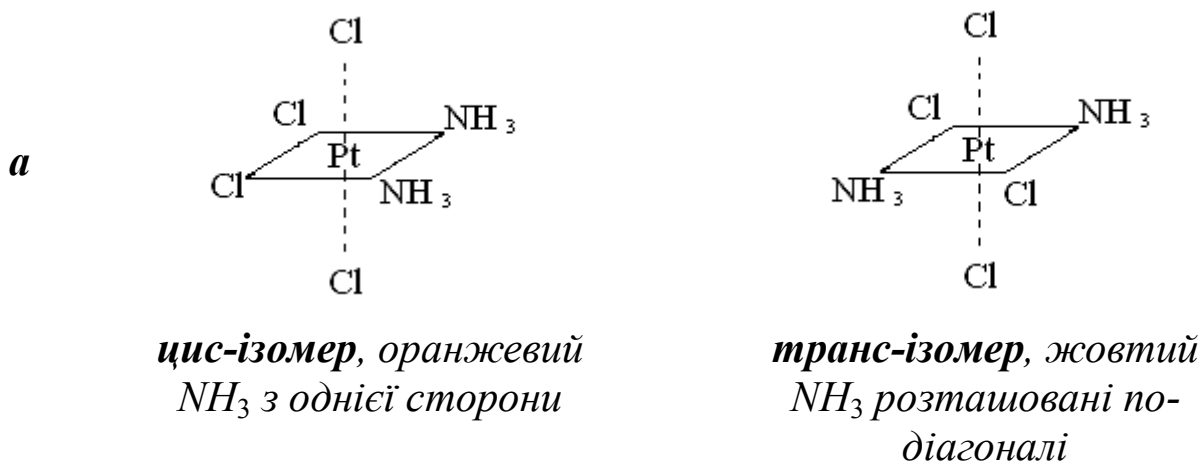
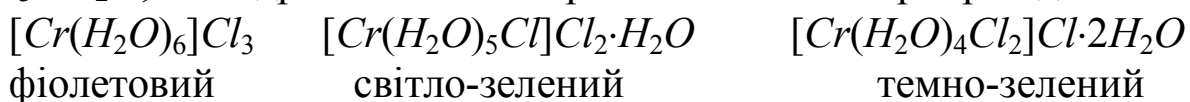


Рис. 21. Ізомерія комплексних сполук:  
 а) цис-транс ізомерія  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$   
 б) оптичні ізомери  $[\text{Co}(\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Гідратна ізомерія зумовлена перерозподілом молекул води між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Класичним прикладом гідратної ізомерії є аквакомплекси катіона хрому(III). Експериментально встановлено існування трьох сполук складу  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , які відрізняються забарвленням та електропровідністю:



Такі формули ізомерів підтверджують дією розчину аргентум нітрату на розчин відповідної комплексної сполуки. У випадку фіолетового ізомера усі хлорид-іони утворюють осад аргентум хлориду, розчин темно-зеленого кольору при взаємодії з  $\text{AgNO}_3$  утворює лише один моль осаду  $\text{AgCl}$ .

Іонізаційна ізомерія зумовлена перерозподілом лігандів – кислотних залишків між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Наприклад, розчин комплексної сполуки  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  має червоно-фіолетове забарвлення, а розчин  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  – червоне. Із розчину червоно-фіолетового ізомера при дії  $\text{BaCl}_2$  випадає осад  $\text{BaSO}_4$ . Із розчину червоного ізомера, навпаки, осад  $\text{BaSO}_4$  не утворюється, а при дії  $\text{AgNO}_3$  випадає осад  $\text{AgBr}$ .

*Координаційна ізомерія* зумовлена обміном лігандами двох комплексуювачів. Вона характерна для координаційних сполук, які містять комплексний катіон та комплексний аніон. Наприклад, координаційними ізомерами є комплексні сполуки  $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$  та  $[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$ .

*Ізомерія зв'язку* характерна для комплексних сполук, які містять ліганд з двома різними атомами, здатними зв'язуватися з комплексуювачем. Наприклад, ліганд  $NO_2^-$  може координуватися через атом азоту, тоді його називають нітро-, та через атом кисню, тоді його називають нітрито-. Наприклад, комплекс  $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$  називають хлорид нітропентаамінкобальту(III), а  $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$  – хлорид нітритопентаамінкобальту(III).

### **Номенклатура координаційних сполук**

У координаційній сфері спочатку називаються ліганди – кислотні аніони, потім ліганди – нейтральні молекули, а далі центральний атом. Координовані ліганди – кислотні аніони зберігають свою латинську назву, до якої додається закінчення «-о», наприклад:  $F^-$  – фторо-,  $Cl^-$  – хлоро-,  $SO_4^{2-}$  – сульфато-,  $CO_3^{2-}$  – карбонато-,  $NO_3^-$  – ніtrato-,  $CN^-$  – ціано-,  $SCN^-$  – тіоціанато- тощо. Ліганди іони  $OH^-$  називаються гідроксо-;  $H^-$  – гідридо-,  $O^{2-}$  – оксо-,  $S^{2-}$  – тіо-. Ліганди – нейтральні молекули зберігають свою звичайну назву (етиламін, гідразин, піридин тощо), але аміак позначається словом «амін», а вода – «аква». Якщо в координаційну сферу входять декілька однакових лігандів, то їх кількість позначається числівниковим префіксом ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- тощо. Після назви нейтральних молекул йде назва комплексуювача: центральний атом зберігає латинську назву, а ступінь його окиснення позначається римською цифрою в дужках. Якщо координаційна сполука *нейтральна*, то спочатку називаються ліганди, а далі комплексуювач. Вся назва координаційної сполуки записується одним словом у називному відмінку, наприклад:  $[Co(NH_3)_3Cl_3]$  – трихлоротриамінкобальт.

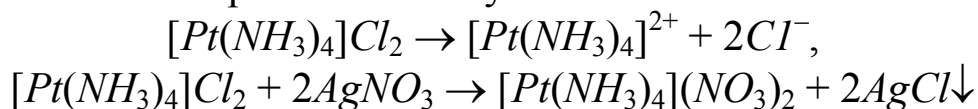
Якщо координаційна сполука має складний **комплексний катіон**, то спочатку в називному відмінку записують назву комплексного катіона (ліганди – іони, ліганди – нейтральні молекули, комплексуювач і ступінь його окиснення), а далі – аніона. Назви аніона і катіона записуються окремо. Наприклад:  $[Ag(NH_3)_2]ClO_4$  – діамінаргентум(I) перхлорат,  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  – тетраамінкупрум(II) сульфат.

Назва координаційної сполуки з **комплексним аніоном** складається так: спочатку записують у називному відмінку позасферний ка-

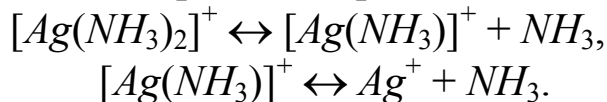
тiон, а далi – назву комплексного аниона. У назвi комплексного аниона спочатку перелiчуються наз-ви лiгандiв, потiм – назва комплексоутворювача з закінченням -ат i ступiнь його окиснення. Назви катиона i аниона записуються окремо, наприклад:  $K_3[Co(NO_2)_6]$  – калiй гексанiтрокобальтат(III).

### *Дисоцiацiя комплексних сполук у розчинi*

Розрiзняють первинну та вторинну дисоцiацiю комплексних сполук. У розчинi кожна молекула комплексної сполуки розпадається на комплексний iон та iони зовнiшньої сфери. Оскiльки комплекснi iони зв'язанi з катионами та анионами зовнiшньої сфери за допомогою iонного зв'язку, первинна дисоцiацiя комплексних сполук перебiгає за типом сильних електролитiв. Процес дисоцiацiї необоротний. Тому iони зовнiшньої сфери повнiстю взаємодiють з реактивами, якi утворюють з ними важкорозчиннi сполуки:



Комплекснi iони, у свою чергу, пiдлягають вториннiй дисоцiацiї, внаслiдок якої вiдщеплюють лiганди. Оскiльки лiганди з комплексоутворювачем зв'язанi ковалентним зв'язком, така дисоцiацiя перебiгає за типом слабких електролитiв. Процес дисоцiацiї є ступiнчастим i оборотним:



Сумарний процес дисоцiацiї комплексного iона виражають рiвнянням реакцiї:



Завдяки вториннiй дисоцiацiї у розчинi комплексної сполуки можна виявити невелику кiлькiсть катионiв  $Ag^+$  та молекул аміаку.

Оскiльки дисоцiацiя комплексних iонiв є оборотним процесом, до стану їх рiвноваги застосовують закон дiяння мас i записують вираз для константи рiвноваги. Для комплексних сполук такi константи називають константами нестiйкостi. Кожному iз рiвнянь ступiнчастої дисоцiацiї катиона дiамiнсiрiбла(I) вiдповiдає константа нестiйкостi:

$$K_{нест1} = \frac{[Ag(NH_3)]^+ \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)_2]^+} \quad K_{нест2} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)]^+}$$

Комплексний iон вiдщеплює першу молекулу аміаку легше нiж другу, тому  $K_{нест1} > K_{нест2}$ . Процес дисоцiацiї комплексного iона виражають загальною константою нестiйкостi:



$$K_{\text{нест}} [Ag(NH_3)_2]^+ = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

Загальна константа нестійкості комплексного іона дорівнює добутку ступінчастих констант:

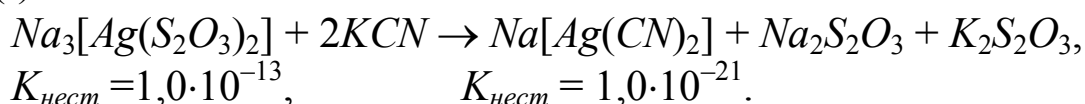
$$K_{\text{нест}} [Ag(NH_3)_2]^+ = K_{\text{нест}1} \cdot K_{\text{нест}2}$$

В аналітичній хімії використовують константу стійкості комплексного іона – величина, обернена константі нестійкості:

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}$$

Величина константи нестійкості комплексного іона залежить від його природи та температури і не залежить від концентрації розчину. Визначені при сталій температурі константи нестійкості комплексних іонів наведені у довідниках з хімії. Чим менше значення константи нестійкості комплексного іона та більше константи стійкості, тим міцнішим буде комплексний іон. Комплексні іони, для яких  $K_{\text{нест}} < 10^{-5}$ , вважають стійкими. Якщо  $10^{-5} < K_{\text{нест}} < 10^{-1}$ , то комплекси належать до сполук проміжної стійкості, комплексні сполуки з  $K_{\text{нест}} > 10^{-1}$  є подвійними солями. Подвійні солі відрізняються від комплексних сполук лише дисоціацією комплексного іона: у подвійних солях вона перебігає практично повністю, у комплексних сполуках – незначно.

Користуючись значенням констант нестійкості комплексних іонів можна передбачити напрямок перебігу реакцій у розчинах комплексних сполук. Оскільки рівновага у розчинах електролітів завжди зміщена в бік утворення найбільш слабкого електроліту, у розчинах утворюється комплекс з меншою константою нестійкості. Наприклад, при додаванні до розчину натрій дитіосульфатоаргентату(I) калій ціаніду утворюється більш стійка комплексна сполука натрій диціаноаргентат(I). Тобто, під дією ціанід-іонів руйнується дитіосульфатоаргентат(I)-іон:



### **Використання комплексних сполук**

В організмі людини міститься лише три відсотки металів від загальної її маси, але вони повністю забезпечують його життєдіяльність. Іони лужних і лужноземельних металів – калію, натрію, кальцію, маг-

нію у розчині (крові, лімфі, тканинних рідинах) знаходяться у вигляді акваіонів і забезпечують передачу нервових імпульсів.

Комплексні сполуки металів побічних підгруп з органічними лігандами приймають участь в окисно-відновних процесах організму як каталізатори. Серед перехідних металів вміст Феруму в організмі людини найбільший. Залежно від природи лігандів, Ферум утворює комплексні сполуки у ступені окиснення +2 (міоглобін, гемоглобін) та +3 (каталаза, оксидаза).

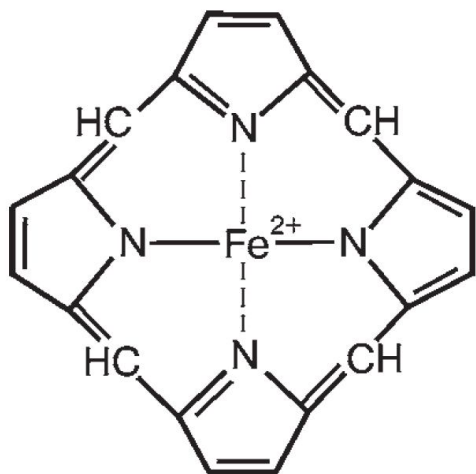


Рис. 22. Молекула гемоглобіну

Гемоглобін – один із більш складних природних комплексів, містить гем, комплекс катіона феруму(II) з порфірином (рис. 22). Білкова частина молекули гемоглобіну (глобін) утворена чотирма поліпептидними ланцюжками. Без глобіну гем не може здійснювати свої біологічні функції. Гемоглобін приєднує кисень і розносить його по кровоносній системі з легенів до кожної клітини тіла. Хлорофіл зелених рослин за будовою нагадує гемоглобін, але комплексоутворювачем у цій сполуці є катіон  $Mg^{2+}$ .

Наявність в організмі комплексних сполук кобальту підсилює обмін речовин, активізує синтез білків у м'язах, збільшує кількість вітамінів і заліза. Ряд комплексних сполук, як лікарські препарати, використовують у медичній практиці. Так, комплекс платини(II) цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  сповільнює ріст злоякісних пухлин. Для якісного та кількісного визначення катіонів металів  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  тощо в аналітичній хімії використовують також комплексні сполуки. За допомогою комплексних сполук одержують та очищують платинові метали, золото, срібло, мідь, хром, нікель, кобальт та розділяють рідкоземельні елементи.

### Питання для самоконтролю

1. Які сполуки називаються «координаційними»? Наведіть приклади.
2. Назвіть основні положення координаційної теорії Вернера.
3. Які елементи можуть бути комплексоутворювачами?
4. Що таке «ліганди», «внутрішня і зовнішня координаційна сфера», «дентатність»? Як визначити заряд комплексного іона?

5. Що таке «координаційне число»? Від чого воно залежить? Які значення може приймати координаційне число?
6. Просторова інтерпретація координаційних чисел.
7. Які типи ізомерії координаційних сполук Ви знаєте? Наведіть приклади.
8. Поясніть основні правила номенклатури координаційних сполук на конкретних прикладах.
9. Як комплексні сполуки дисоціюють у розчині? Наведіть приклади.
10. Константи нестійкості і стійкості координаційних сполук, їх розрахунок. Від чого вони залежать? Константа нестійкості і міцність комплексного іона.
11. Використання комплексних сполук.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4

### *Властивості координаційних сполук*

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з комплексних сполук, дослідити основні способи їх отримання і хімічні властивості.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками; шматок вати, сухе пальне, сірники; лакмусовий папірець; кристалічний  $CrCl_3$ ; розчини  $NaOH$ ,  $NH_4OH$ ,  $HNO_3$ ,  $KSCN$ ,  $FeCl_3$ , залізо-амонійних галунів  $((NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3)$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $CuSO_4$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ,  $KI$ ,  $NaF$ ,  $(NH_4)_2S$ ,  $NaCl$ ,  $AgNO_3$ ,  $CoCl_2$ ,  $SnCl_2$ , свіжоприготовлений розчин  $FeSO_4$ ; хлорна вода, гідроген пероксид.

#### Дослід 1. Дисоціація подвійної солі

В три пробірки внесіть по 3 краплі розчину залізо-амонійних галунів  $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ . В одну пробірку додайте 5 крапель розчину  $NaOH$ . Закрийте пробірку шматочком вати, на який покладіть вологий синій лакмусовий папірець. Нагрійте. Що спостерігаєте? У другу пробірку додайте 2 краплі розчину  $KSCN$ . Який колір отриманого розчину? Складіть рівняння реакцій і рівняння дисоціації залізо-амонійних галунів.

#### Дослід 2. Порівняння стійкості солей заліза

*a.* До 2 крапель розчину  $FeCl_3$  прилийте 1-2 краплі розчину  $KSCN$ . Що спостерігаєте? Складіть рівняння реакції. Ця реакція є якісною для визначення іонів  $Fe^{3+}$ .

б. Зробіть аналогічний дослід з розчином  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Зробіть висновки про наявність або відсутність іонів  $Fe^{3+}$  у розчині цієї солі.

в. Внесіть у пробірку 2-3 краплі розчину  $K_3[Fe(CN)_6]$  і додайте по краплям свіжоприготовлений розчин  $FeSO_4$ . Що спостерігаєте?

Складіть рівняння реакції у молекулярній та іонній формах.

### **Дослід 3. Отримання комплексних катіонів та аніонів**

а. *Утворення аргентум аміакату.* До 2-3 крапель розчину  $AgNO_3$  прилийте 2-3 краплі розчину  $NaCl$ . Що спостерігаєте? До частини отриманого осаду додайте 8-10 крапель розчину аміаку. Що відбувається? До отриманого розчину прилийте по краплям розчин  $HNO_3$  до кислого середовища. Що утворюється? Складіть рівняння реакцій утворення осаду і його переходу у розчин.

б. *Утворення купрум аміакату.* До 2-3 крапель розчину  $CuSO_4$  додайте по краплям розчин  $NH_4OH$  до утворення блакитного осаду. Розділіть осад на дві частини, до однієї частини осаду прилийте надлишок  $NH_4OH$ . Що відбувається? Складіть рівняння реакцій. Укажіть заряд комплексоутворювача і його координаційне число.

в. *Утворення тетраіодомеркурят(II)-іону.* До 2-3 крапель розчину меркурій нітрату  $Hg(NO_3)_2$  приливайте по краплям розбавлений розчин  $KI$ . Що спостерігаєте? До частини осаду прилийте надлишок розчину  $KI$ . Що відбувається? Напишіть рівняння реакцій.

г. *Утворення гексафтороферрат(III)-іону.* До 2-3 крапель розчину ферум(III) хлориду прилийте 3-4 краплі розчину натрій фториду. Що спостерігаєте? Складіть рівняння реакції в молекулярній та іонній формах.

### **Дослід 4. Вплив концентрації розчину на комплексоутворення**

До 3-4 крапель розчину  $CoCl_2$  в пробірці прилийте насичений розчин  $KSCN$ . Що спостерігаєте? Складіть рівняння реакції. Розділіть розчин на дві частини і до однієї прилийте дистильованої води. Як змінилося забарвлення розчину?

### **Дослід 5. Окиснення-відновлення комплексних сполук**

До 2-3 мл хлорної води прилийте 2-3 краплі розчину  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Прокип'ятіть розчин для видалення хлору, що не прореагував. Додайте кристал  $FeSO_4$  для відкриття в розчині іону  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . Складіть рівняння реакції в молекулярній та іонній формах.

**Дослід 6. Відновлення  $Fe(III)$  в іоні  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  до  $Fe(II)$  у  $[Fe(CN)_6]^{4-}$**

До 2-3 крапель розчину  $K_3[Fe(CN)_6]$  прилийте 1-2 краплі ферум(III) хлориду. Як змінилося забарвлення розчину? Додайте 2-3 краплі гідроген пероксиду і 2-3 краплі натрій гідроксиду. Що відбувається? Складіть рівняння реакції у молекулярній та іонній формах.

**Дослід 7. Гідратна ізомерія хром(III) хлориду**

Декілька кристалів  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  розчиніть у воді в присутності 1-2 краплі розчину  $SnCl_2$ . Розчин нагрівайте на протязі 3-5 хвилин і спостерігайте зміну кольору, що обумовлена перебудовою комплексу:



**Дослід 8. Дисоціація комплексних іонів**

*а.* Прилийте в дві пробірки по 3-4 краплі  $CuSO_4$ . У першу додайте 1-2 краплі  $NH_4OH$ , в другу 2-3 краплі  $(NH_4)_2S$ . Що спостерігаєте? В першу пробірку налийте надлишок розчину аміаку. Розчин зберігайте для наступного досліді. Складіть рівняння реакцій у молекулярній та іонній формах.

*б.* Розчин, отриманий у попередньому досліді, розділіть на дві частини. До першої прилийте розчин  $NaOH$ , до другої – розчин  $(NH_4)_2S$ . Що спостерігаєте? Поясніть ці явища, використовуючи значення добутку розчинності для  $Cu(OH)_2$ ,  $CuS$  та значень константи нестійкості іонів.

## ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ПРО РОЗЧИНИ

Система з двох або кількох речовин, в якій одна речовина (або декілька) рівномірно розподілені у вигляді дуже дрібних частинок в об'ємі іншої, називаються **дисперсними** (від лат. *Dispersus* – розсіяний). Речовина, диспергована (рівномірно розподілена) в об'ємі іншої, називається **дисперсною фазою**. Суцільна фаза, в якій диспергована дисперсна фаза, називається **дисперсійним середовищем**. Розчин цукру у воді – це дисперсна система, в якій цукор – дисперсна фаза, вода – дисперсійне середовище.

За ступенем дисперсності, тобто залежно від лінійних розмірів часточок дисперсної фази, дисперсні системи поділяються на **грубодисперсні** (різні суспензії, емульсії, ґрунт, бетон, граніт, дими, туман тощо), в яких часточки мають розміри більш 1 мкм; **тонкодисперсні** (колоїдні розчини – кров, водневі розчини клею, желатину, крохмалю, сірки та ін.) з розмірами диспергованих часточок в межах 1-100 нм та **істинні розчини** або просто розчини, в яких розчинена речовина диспергована до розмірів молекул або іонів (менш ніж 1 нм). У розчинах між дисперговою речовиною і дисперсійним середовищем (розчинником) немає поверхні розподілу, тому розчин є гомогенною системою. Отже, **розчин** – гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка складається з двох або більше компонентів.

Залежно від агрегатного стану дисперсійного середовища розчини поділяють на **газоподібні** (суміші газів, наприклад, повітря), **тверді** (скло, сплави, співкристали  $KCl$  та  $KBr$  тощо) та **рідкі**, які утворюються при розчиненні газоподібних (амоніак, хлороводень, вуглекислий газ), рідких (спирт, ацетон, сульфатна кислота) або твердих (солі, луґи тощо) речовин у рідкому дисперсійному середовищі (**розчиннику**), наприклад, воді. Останній тип розчинів є найважливішим, оскільки більшість біологічних, геологічних та хімічних процесів відбувається за участю рідких розчинів.

### **Розчинність**

Здатність речовини, змішуючись з іншою речовиною, утворювати гомогенні системи (розчини), називається **розчинністю**.

Якщо достатню кількість кристалічної речовини, яка розчиняється, внести у певну кількість розчинника, то в такій системі водночас відбуваються два взаємно протилежних процеси: від поверхні кристалів речовини, що розчиняється, відриваються окремі молекули або іони. Завдяки дифузії останні рівномірно розподіляються в усьому

об'ємі розчинника. Одночасно з розчиненням відбувається зворотний процес – кристалізація. Частинки розчиненої речовини, які перейшли в розчин, притягуються поверхнею речовини, яка ще не розчинилася, і кристалізуються. Швидкості розчинення та кристалізації залежать від концентрації розчину і температури. Спочатку швидкість розчинення перевищує швидкість кристалізації. В міру збільшення концентрації розчиненої речовини в розчині швидкість кристалізації збільшується та настає момент, коли швидкості розчинення та кристалізації стають однаковими. У системі встановлюється динамічна рівновага, при якій за одиницю часу розчиняється стільки молекул, скільки їх виділяється з розчину.

*Розчин, який знаходиться в рівноважному стані з речовиною, що розчиняється (тобто за даної температури речовина у розчині більше не розчиняється), називають насиченим розчином.*

*Кількість розчиненої речовини, що розчиняється в певному об'ємі розчинника при даній температурі з утворенням насиченого розчину називають розчинністю  $S$ . Розчинність виражають у моль/л, г/л, а також у грамах безводної речовини, яка насичує 100 г розчинника при заданій температурі (г/100 г). Виражену таким чином розчинність називають коефіцієнтом розчинності  $K_s$ . Наприклад, при 20°C в 100 г води розчиняється 35,9 г хлориду натрію, 31,6 г нітрату калію, 0,16 г гідроксиду кальцію. Відповідно, коефіцієнти розчинності цих сполук дорівнюють 35,9; 36,1 та 0,16.*

*За розчинністю речовини поділяють на добре розчинні (у 100 г води розчиняється більше 10 г речовини), мало розчинні (у 100 г води розчиняється менше 1 г речовини) і практично нерозчинні (у 100 г води розчиняється менше 0,01 г речовини). Розчинність залежить від природи розчинника і розчиненої речовини, умов розчинення (температура, тиск, концентрація, наявність інших речовин).*

*Розчинність більшості твердих речовин зменшується із зниженням температури, тому при охолодженні гарячих насичених розчинів надлишок розчиненої речовини виділяється у вигляді кристалів. Виділення речовини при охолодженні насиченого розчину називають кристалізацією (перекристалізацією). Кристалізацію з розчинів або перекристалізацію широко застосовують для очистки речовин, які розчиняються у воді або інших розчинниках.*

*При обережному та повільному охолодженні насиченого розчину кристалізація може не відбутися. У цьому випадку одержують розчин, який містить значно більшу масу розчиненої речовини, ніж її може*

розчинитися до утворення насиченого розчину при даній температурі. Такий розчин називають **пересиченим**. Пересичені розчини – термодинамічно нестійкі системи. При струшуванні розчину, попаданні в нього пилю або при додаванні кристалу розчиненої речовини відбувається миттєва кристалізація. Пересичені розчини легко утворюють натрій хлорид, сульфат і карбонат, натрій тетраборат (бура) тощо.

**Розчинність рідин у рідинах** може бути повною чи обмеженою. Більш поширена обмежена розчинність. При повній взаємній розчинності рідини змішуються у будь-яких співвідношеннях (спирт-вода). Рідини з обмеженою взаємною розчинністю завжди утворюють два шари. Наприклад при змішуванні аніліну і води завжди існує два шари: верхній шар складається в основному з води і містить анілін у невеликих кількостях (приблизно 13%), нижній шар, навпаки, складається в основному з аніліну і містить близько 5% води. Підвищення температури призводить до збільшення взаємного розчинення рідин.

*Температуру, при якій обмежена взаємна розчинність рідин переходить в необмежену, називають **критичною температурою розчинення***. Для системи анілін-вода вона дорівнює 168°C.

**Розчинність газів у рідинах** досить різноманітна. На неї в значній мірі впливають температура та тиск: з підвищенням температури розчинність газів зменшується, а з підвищенням тиску – збільшується. Так, неприйнятним є використання для акваріумів кип'яченої води – при кип'ятінні з неї видаляються розчинені гази, в тому числі кисень, який є необхідним для дихання риб.

### ***Механізм процесу розчинення***

*Самоплинний розподіл речовини, яку розчиняють, між молекулами розчинника називають **розчиненням***. Однак розчинення не можна розглядати як механічний процес, оскільки властивості розчиненої речовини та розчинника змінюються при утворенні розчину. Про це свідчить ряд факторів: об'єм розчину ніколи не дорівнює сумі об'ємів розчинника та розчиненої речовини. Розчинення звичайно супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, а інколи й зміною забарвлення розчину. В окремих випадках ці ефекти малі, але у ряді випадків вони стають дуже помітними. Наприклад, розчинення нітратів супроводжується значним охолодженням розчину, а розчинення натрій, калій гідроксидів та сульфатної кислоти – сильним нагріванням. При змішуванні 500 мл води з 500 мл етилового спирту об'єм утвореного розчину стає рівним не 1 л, а 940 мл (об'єм зменшується на 6%). Це явище має назву **контракції** та обумовлено утворенням



водневих зв'язків між молекулами спирту та води. Розчинення білого порошку зневодненого  $CuSO_4$  супроводжується утворенням блакитного розчину, а синіх кристалів  $CoCl_2$  – рожевого. Всі ці явища обумовлені як фізичними, так і хімічними змінами в загальній системі розчину.

Вивчення розчинів сприяло появі двох теорій їх утворення: фізичної та хімічної (друга половина XIX ст.). Представники **фізичної теорії розчинів**, початківцем якої був Вант-Гофф, розглядали розчинення як фізичний процес: розчинник є деяким індиферентним середовищем, в якому молекули розчиненої речовини рівномірно розподіляються в усьому об'ємі розчину за рахунок сил дифузії. При цьому виключається міжмолекулярна взаємодія як між частинками розчиненої речовини, так і між молекулами розчинника.

Прихильники **хімічної теорії розчинів** вважали, що між молекулами компонентів розчину має місце хімічна взаємодія, яка призводить до утворення суміші більш або менш стійких сполук частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника. Таке уявлення про розчини вперше було сформульовано Д.І. Менделєєвим. Для розвитку хімічної теорії розчинів важливе значення мали роботи І.О. Каблукова, М.С. Курнакова, В.О. Кістяковського.

Фізична та хімічна теорії склали основу **сучасної теорії розчинів**. Процес розчинення – складний фізико-хімічний процес. Залежно від природи компонентів та умов утворення розчину (концентрації, температури, тиску) можуть переважати або фізичні, або хімічні явища.

До фізичних явищ належать як простий розподіл молекул розчиненої речовини серед молекул розчинника, так і взаємодія за рахунок сил електричної природи: іон-дипольна, диполь-дипольна, взаємодія між іонами протилежного знаку. Фізичні сили діють на далеких відстанях та упереджують хімічні, які діють на відстанях порядку діаметра молекул: перебудова електронних оболонок атомів, молекул, іонів.

*Сукупність усіх процесів, які виникають внаслідок появи в розчиннику розчиненої речовини, називають **сольватацією**, для водних розчинів – **гідратацією**.*

*Сполуки змінного складу, які утворюються внаслідок взаємодії молекул розчинника з частинками розчиненої речовини, називають **сольватами**. Якщо розчинник – вода, то сольвати називають **гідратами**.*

При розчиненні іонних сполук процес сольватації починається з орієнтації диполей води відносно іонів у кристалічній решітці. Роз-

глянемо розчинення калій хлориду у воді. Між молекулами води діють водневий зв'язок та сили ван-дер-ваальса (орієнтаційні сили). Таким чином, молекули води поводять себе як *диполі* – частинки, які мають одночасно негативний заряд з одного боку і позитивний – з іншого (рис. 23). Між іонами калію та хлору, які розташовані на поверхні кристалу калій хлориду, та молекулами води виникає іон-дипольна взаємодія. Молекули води поводяться таким чином, що до іона  $K^+$  повертаються негативним, а до іона  $Cl^-$  – позитивним полюсом диполя. Виникає іон-дипольна взаємодія, внаслідок чого іони калію та хлору відриваються від кристала, їх оточують диполі води (гідратація), утворені гідрати дифундують до розчинника. Таким чином кристал калій хлориду розпадається на гідратовані іони, які утворюють з водою гомогенну систему – розчин (рис. 23).

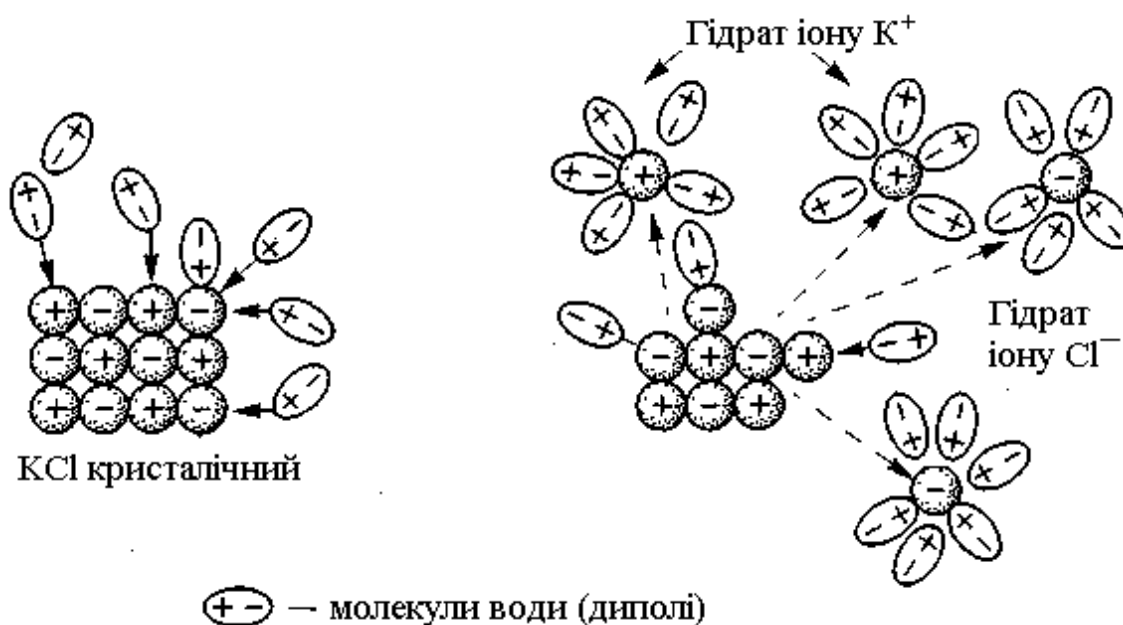


Рис. 23. Механізм розчинення  $KCl$  у воді

Молекули води утримуються біля утворених іонів як за рахунок електростатичних сил (протилежні заряди притягуються), так і за рахунок утворення донорно-акцепторних зв'язків. Це залежить від природи розчинника і розчиненої речовини.

Одним із наслідків гідратації (сольватації) є здатність речовин при виділенні з розчину зв'язувати деяку кількість води (розчинника):  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , тощо. Речовини, кристали яких містять молекули води, називають **кристалогідратами**, а воду, яка входить у склад кристалів цих речовин – **кристалізаційною**. Кристалогідрати у багатьох випадках нестійкі сполуки, при нагріванні вони втрачають

воду. Кристалізаційна вода, наприклад, з  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  видаляється вже при кімнатній температурі. Для зневоднення  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  потрібне досить сильне нагрівання (близько  $100^\circ C$ ), при цьому блакитний колір кристалічного кристалогідрату купрум сульфату змінюється на білий у порошкоподібного зневодненого. Часто після охолодження зневоднені речовини приєднують воду з повітря: білий порошок зневодненого  $CuSO_4$  після зберігання у відкритому посуді набуває блакитного кольору внаслідок утворення кристалогідрату  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .

**Енергетичні ефекти при розчиненні.** Розчинення речовин супроводжується тепловими ефектами ( $\Delta H_{розч}$ ). Так, під час розчинення у воді лугів або кислот теплота виділяється (екзотермічний процес), а під час розчинення багатьох солей – поглинається (ендотермічний процес). Згідно сучасної теорії розчинів розчинення – це сукупність фізико-хімічних процесів, кожен з яких супроводжується певним тепловим ефектом:

1) руйнування структури розчиненої речовини (руйнування кристалічних ґраток), іонізація відбувається з поглинанням теплоти ( $\Delta H_1 > 0$ );

2) взаємодія молекул розчинника з частинками розчиненої сполуки – сольватація (гідратація), утворення сольватів (гідратів) – процес, який супроводжується виділенням теплоти ( $\Delta H_2 < 0$ );

3) розподіл сольватованих частинок в об'ємі розчинника – дифузія, відбувається з поглинанням теплоти ( $\Delta H_3 > 0$ ).

Отже, залежно від співвідношення цих теплових ефектів процес розчинення може бути екзо- (теплота виділяється) або ендотермічним (теплота поглинається):

$$\Delta H_{розч.} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 .$$

### **Способи вираження кількісного складу розчинів**

Існують різні способи чисельного вираження складу розчинів: **частка розчиненої речовини** (масова, мольна, об'ємна), **концентрація** (молярна, моляльна, масова, нормальна та ін.).

**Масова частка розчиненої речовини** ( $\omega$ ) – фізична величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини ( $m_{р.реч.}$ ) до маси розчину ( $m_{розч.}$ ):

$$\omega = \frac{m_{р.реч.}}{m_{розч.}} .$$

Масову частку розчиненої речовини звичайно виражають в частках одиниці або у %.

**Мольна частка розчиненої речовини** ( $\chi$ ) – це фізична величина, що визначається відношенням кількості молей розчиненої речовини  $V_{p.реч.}$  до загальної кількості молей розчиненої речовини та розчинника ( $V_{p.реч.} + V_{роз-к}$ ):

$$\chi = \frac{V_{p.реч.}}{V_{p.реч.} + V_{роз-к}}.$$

**Об'ємна частка розчиненої речовини** ( $\varphi$ ) – фізична величина, що визначається відношенням об'єму розчиненої речовини ( $V_{p.реч.}$ ) до об'єму розчину  $V_{розч.}$ :

$$\varphi = \frac{V_{p.реч.}}{V_{розч.}}.$$

Слід пам'ятати, що при змішуванні речовин об'єм розчину не дорівнює сумі об'ємів розчиненої речовини та розчинника.

**Концентрацією** називають кількість розчиненої речовини ( $g$ , моль) у певній кількості (масовій або об'ємній) розчину (або розчинника).

**Молярна концентрація** ( $C_M$ ) – це фізична величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини ( $V_{p.реч.}$ ) до об'єму розчину ( $V_{розч.}$ ):

$$C_M = \frac{V_{p.реч.}}{V_{розч.}}.$$

Одиницею молярної концентрації є моль/л. **Молярність** розчину позначається буквою  $M$ . Наприклад, двомолярний –  $2 M$  розчин сульфатної кислоти містить 2 моль/л, тобто 196,16 г  $H_2SO_4$  в 1 л розчину. Розчини, що містять в 1 л 0,1 моль/л та 0,01 моль/л розчиненої речовини називаються відповідно децимолярними та сантимольярними.

**Моляльна концентрація** ( $C_m$ ) – виражається числом молів розчиненої речовини в 1 кг розчинника (моль/кг):

$$C_m = \frac{V_{p.реч.}}{m_{роз-ка}}.$$

Наприклад, якщо в 1000 г води розчинено 98,08 г  $H_2SO_4$  (тобто 1 моль), то такий розчин – одномоляльний. **Моляльність** розчину позначається буквою  $m$  (1  $m$ , 0,02  $m$  тощо).

**Молярна концентрація еквівалента** – нормальна концентрація ( $C_H$ ) виражається числом еквівалентів розчиненої речовини, що міститься в 1 л розчину (моль-екв./л):

$$C_H = \frac{V_{\text{екв. р. реч.}}}{V_{\text{розч.}}}$$

**Нормальність** позначають буквами  $n$  або  $N$  (1  $n$  – однонормальний, 0,001  $n$  – мілінормальний розчини). Нормальність і молярність розчинів збігаються для одноосновних кислот ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ ) та однокислотних основ ( $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $NH_4OH$ ). Якщо кислота, наприклад, трьохосновна, то нормальність в три рази більше за її молярність: 1  $M$  розчин  $H_3PO_4$  відповідає нормальності цієї кислоти, яка дорівнює трьом, тобто  $1 M H_3PO_4 = 3 n H_3PO_4$ .

Особливістю **еквінормальних** розчинів (тобто розчинів однакової нормальності) є те, що однакові об'єми їх взаємодіють без залишку. Так, 20 мл 1  $n$  розчину  $KOH$  взаємодіє без залишку з 20 мл 1  $n$  розчину будь-якої кислоти ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ), оскільки згідно із законом еквівалентів, речовини взаємодіють між собою в кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам. У разі неоднакових нормальностей реагуючих розчинів останні взаємодіють в об'ємних співвідношеннях, обернено пропорційних їхнім нормальностям. Математично це можна виразити рівнянням:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H2}}{C_{H1}} \quad \text{або} \quad V_1 \cdot C_{H1} = V_2 \cdot C_{H2} \quad \text{або} \quad C_{H2} = \frac{V_1 \cdot C_{H1}}{V_2}$$

**Титр** – це кількість грамів розчиненої речовини в 1 мл розчину.

$$T = \frac{m}{V}, \text{ г / мл}$$

Титр широко використовують в аналітичній хімії для вираження концентрацій в об'ємному аналізі (титриметрія), звідки і походить його назва.

### **Питання для самоконтролю**

1. Які система, фаза і середовище називаються «дисперсними»? Наведіть приклади. Розподіл дисперсних систем.
2. Що таке «розчин»? Якими бувають розчини залежно від агрегатного стану? Наведіть приклади.

3. Що таке «розчинність»? Як відбувається процес розчинення речовини у розчиннику? Який розчин називається насиченим?
4. Кількісна характеристика розчинності, коефіцієнт розчинності. На які типи поділяють речовини згідно їх розчинності? Від чого залежить розчинність?
5. Що таке «кристалізація»? Які розчини називаються пересиченими?
6. Особливості розчинення рідин у рідинах. Що таке «критична температура розчинення»?
7. Особливості розчинення газів у рідинах.
8. Фізична і хімічна теорії розчинів, їх особливості.
9. Поясніть основні положення сучасної теорії розчинів на прикладі розчинення калій хлориду. Що таке «диполь», «сольватація», «гідратація», «сольвати», «гідрати», «кристалогідрати», «кристалізаційна вода»?
10. Поясніть енергетичні ефекти, що відбуваються при розчиненні.
11. Які Ви знаєте способи вираження кількісного складу розчинів?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5

### *Приготування розчину натрій хлориду заданої концентрації*

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з теорії розчинів; навчитися проводити відповідні розрахунки і готувати розчини; приготувати розчин натрій хлориду заданої концентрації розчиненням наважки кристалічної речовини та розведенням більш концентрованого розчину.

**Обладнання та реактиви:** мірні циліндри на 100 і 250 мл, хімічний стакан на 250 мл, мірна колба на 100 мл, скляна паличка, шпатель; технохімічні терези з різноважками, набір ареометрів; кристалічний  $NaCl$ , дистильована вода.

### **Дослід 1. Приготування розчину натрій хлориду розчиненням наважки кристалічної речовини**

Приготувати 250 мл розчину натрій хлориду з масовою часткою  $NaCl$  15%. Перш ніж готувати розчин, необхідно зробити розрахунки наважки  $NaCl$  та об'єму води з використанням наступних формул:

$$m_{(NaCl)} = m_{розч.} \cdot \omega; \quad m_{розч.} = V_{розч.} \cdot \rho_{розч.};$$

$$m_{(H_2O)} = m_{розч.} - m_{(NaCl)}; \quad V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}.$$

На технохімічних терезах зважити необхідну масу солі, перенести наважку у стакан, мірним циліндром відміряти розрахований об'єм води, перелити у стакан і ретельно перемішати скляною паличкою до повного розчинення солі. Розчин перелити у мірний циліндр на 250 мл. Вибрати з набору ареометр з відповідним діапазоном густин і обережно опустити у циліндр з розчином. Ареометр не повинен торкатися стінок циліндру. Відлік густини за рівнем рідини робиться зверху вниз. За табл. 3 Додатку знайти відповідну цій густині концентрацію розчину (масову частку  $NaCl$  у %). Якщо в таблиці таке значення відсутнє, тоді  $\omega$  знаходять методом екстраполяції. Обережно витягнути ареометр і ретельно промити його водою. Розрахувати відносну похибку досліду.

#### Дослід 4. Приготування розчину розведенням.

З розчину солі, який Ви приготували, методом розведення приготувати розчин з масовою часткою  $NaCl$  5%. Зробити попередні розрахунки. Відміряти розраховані об'єми насиченого розчину солі та води і перелити в чистий циліндр, перемішати скляною паличкою. Ареометром, з відповідним діапазоном значень густини, заміряти густину розведеного розчину, з табл. 3 Додатку визначити відповідну масову частку  $NaCl$  і розрахувати відносну похибку. Обчислити молярну та нормальну концентрації розведеного розчину. Дані занести до таблиці:

Густина конц. розчину солі, г/мл	Масова частка солі у конц. розчині, %	Задана концентрація розчину солі, %	Розрахований об'єм дистильованої води, мл	Розрахований об'єм конц. розчину солі, мл	Густина приготованого розчину солі, г/см <sup>3</sup>	Концентрація приготованого розчину солі, %	Відносна похибка, %	Молярна концентрація, моль/л, М	Нормальна концентрація, моль-екв/л, N

## РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Для кількісного опису властивостей розчинів використовують модель *ідеального розчину*. Ідеальним називають розчин, в якому сили міжмолекулярної взаємодії окремих компонентів (наприклад,  $A-A$ ,  $B-B$ ,  $A-B$ ) однакові і між компонентами немає хімічної взаємодії. Утворення такого розчину супроводжується нульовим тепловим ефектом ( $\Delta H = 0$ ); кожний компонент поводить себе в ідеальному розчині незалежно від інших компонентів, і властивості розчину за даних умов визначаються лише концентрацією розчиненої речовини. Властивості розчинів, які залежать лише від їхньої концентрації і не залежать від природи розчиненої речовини, називають *колігативними*.

З реальних розчинів лише розбавлені розчини *неелектролітів* (речовин, розчини яких не проводять електричного струму, наприклад, глюкози, сахарози, гліцерину, ацетону тощо) наближаються до ідеальних. Відхилення від ідеального стану у розчинах неелектролітів зростає із збільшенням їхньої концентрації за рахунок явища асоціації, тобто утворення молекулярних комплексів, водневих зв'язків. Для розчинів *електролітів* (речовин, розчини або розплави яких проводять електричний струм, наприклад, солі, луги, кислоти) такої ж самої концентрації спостерігається істотне відхилення від законів для ідеальних розчинів (за рахунок явища дисоціації).

### *Закони Рауля*

Як відомо з курсу фізики, тиск пари, яка знаходиться в рівновазі з рідиною, для кожної даної температури – цілком певна величина. З підвищенням температури тиск пари збільшується. Розчинена речовина ускладнює випаровування розчинника внаслідок взаємодії молекул речовини і розчинника. Тому при сталій температурі тиск пари над розчином нелеткої речовини менший, ніж над розчинником, за винятком розчинів, в яких розчинена речовина є леткою ( $NH_3$ ,  $HCl$  тощо). Зниження тиску пари над розчином тим більше, чим вище концентрація розчину.

Залежність зниження тиску пари розчинів від їхньої концентрації виражається **першим (тонометричним) законом Рауля** (1887 р.): *відносне зниження тиску насиченої пари над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини, або зниження тиску насиченої пари над розчином прямо пропорційне мольній частці розчиненої речовини:*

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \chi, \text{ або } \Delta P = P_0 \cdot \chi$$



де  $P_0$  – тиск насиченої пари чистого розчинника;  $P$  – тиск насиченої пари над розчином;  $\Delta P = P_0 - P$  – зниження тиску насиченої пари;  $\chi$  – мольна частка розчиненої речовини. З цього рівняння випливає, що зниження тиску пари не залежить від природи речовини, а зумовлене лише числом її молей у певній кількості розчинника, тобто її концентрацією.

Температура кипіння і температура замерзання (кристалізації) розчинів залежать від тиску пари розчинів. Зменшення тиску пари розчину спричиняє підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника.

Ф.М. Рауль показав (**другий закон Рауля**), що *підвищення температури кипіння ( $\Delta T_{\text{кип.}}$ ) або зниження температури замерзання ( $\Delta T_{\text{зам.}}$ ) розчину прямо пропорційне його моляльній концентрації*:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_E \cdot C_m, \quad \Delta T_{\text{зам.}} = K_K \cdot C_m,$$

де  $C_m$  – моляльна концентрація розчину,  $K_E$  та  $K_K$  – коефіцієнти пропорційності, які називаються відповідно – **ебуліоскопічною** та **кріоскопічною** сталими.

$K_E$  і  $K_K$  вимірюються в градусах і показують підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання одномоляльного розчину порівняно з відповідними температурами чистого розчинника. Значення ебуліоскопічної та кріоскопічної сталих не залежать від концентрації і природи розчиненої речовини, а залежать від природи розчинника. Значення  $K_E$  і  $K_K$  для багатьох розчинників наведені в довідниковій літературі (таблиця 5 Додатку).

Враховуючи маси розчиненої речовини і розчинника, для обчислення величини  $\Delta T_{\text{кип.}}$  і  $\Delta T_{\text{зам.}}$  можна використовувати такі формули:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_E \frac{m_{\text{р.реч.}}}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{роз-ка}}} \quad \text{або} \quad \Delta T_{\text{зам.}} = K_K \frac{m_{\text{р.реч.}}}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{роз-ка}}}$$

де:  $m_{\text{р.реч.}}$  – маса розчиненої речовини, г;  $M$  – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;  $m_{\text{роз-ка}}$  – маса розчинника, кг;

$\frac{m_{\text{р.реч.}}}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{роз-ка}}}$  – моляльна концентрація розчиненої речовини  $\cdot C_m$ , моль/кг.

Визначення молекулярних мас речовин за зниженням температури замерзання або підвищенням температури кипіння розчинів називається відповідно *кріоскопією* та *ебуліоскопією*. Ці методи використовуються також для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів, вивчення процесів асоціації та полімеризації речовин у розчинах.

Властивість розчинів замерзати при більш низькій температурі, ніж температура замерзання чистого розчинника, широко використовують для приготування різних *розчинів з низькою температурою замерзання* – *антифризів* (від англ. *freeze* – замерзати і негативної приставки – *anti*), які застосовують у лабораторній техніці і промисловості (зокрема, у системах охолодження циліндрів двигунів внутрішнього згорання тракторів, автомобілів при їх експлуатації у зимовий період; радіоелектронної апаратури тощо). Основні вимоги до антифризів: низька температура замерзання, висока теплоємність та теплопровідність, невелика в'язкість при низьких температурах, високі температури кипіння та займання. Крім того, антифризи не повинні викликати руйнування металевих частин систем охолодження.

Для одержання низьких температур використовують *охолодні суміші*. Багато солей при розчиненні поглинають значну кількість тепла. Якщо використовувати для розчинення солі не воду, а лід або сніг, то можна одержати охолодження за рахунок теплоти плавлення льоду. Для утворення більшої поверхні зіткнення треба попередньо сіль і лід добре здрібнити. Для приготування охолодних сумішей найчастіше використовують натрій, амоній, магній, калій хлориди; натрій і амоній нітрати або їх суміші.

### *Дифузія, осмос*

Як відомо, у розчинах (чи в сумішах газів) частинки рівномірно розподіляються по всьому об'єму. Наприклад, якщо на концентрований розчин сахарози обережно налити шар чистої води, то молекули сахарози, здійснюючи хаотичний тепловий (броунівський) рух, поступово рівномірно розподіляться по всьому об'єму рідини. Одночасно молекули води проникають у розчин сахарози, розбавляючи його (рис. 21, а). Ці обидва процеси йдуть самовільно і продовжуються до досягнення повного вирівнювання концентрації сахарози в усьому об'ємі розчину. Цей процес має місце і при змішуванні розчинів різної концентрації. *Самовільний процес переносу речовини, в результаті якого встановлюється рівноважний розподіл концентрацій внаслі-*

док безладного теплового руху молекул, атомів, йонів у газах, рідинах чи твердих тілах називається **дифузією**.

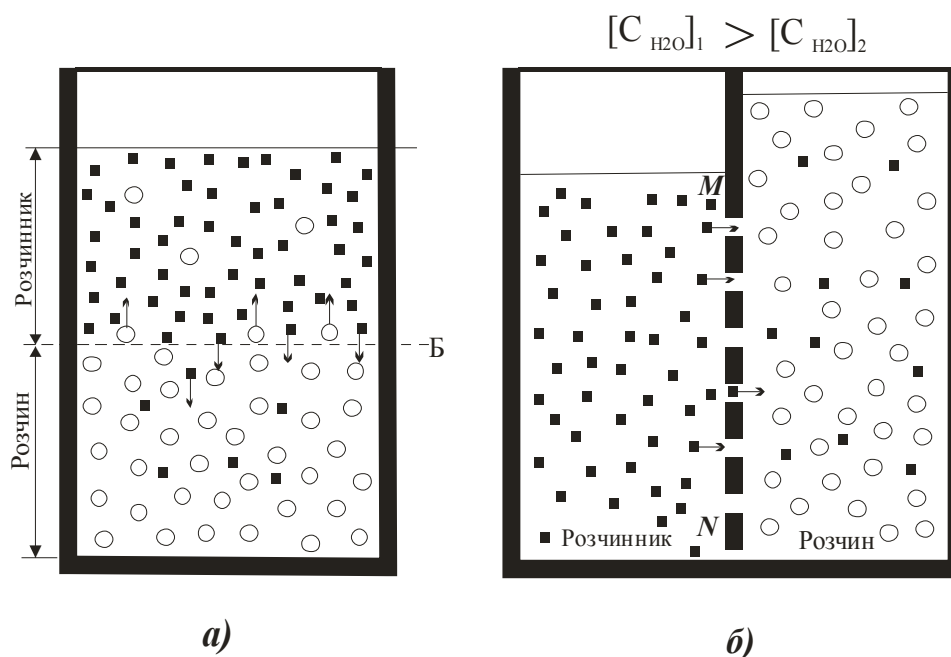


Рис. 21. Схема процесів дифузії (а) та осмосу ( б):

- – молекули розчинника (води); ○ – молекули розчиненої речовини (сахарози); АБ – умовна межа між розчином і розчинником;  
 MN – напівпроникна перегородка – мембрана

Дифузія відбувається самовільно і супроводжується зростанням ентропії системи. Дифузія також відбувається, якщо на межі розчину і чистого розчинника (або двох розчинів різної концентрації) розмістити **мембрану** – перегородку, яка проникна лише для одного компонента, звичайно для розчинника, і непроникна для розчиненої речовини (див рис. 21, б). Такі перегородки мають назву **напівпроникних**. Як напівпроникні перегородки використовують рослинні, тваринні або штучні мембрани; їх можна приготувати з пергаменту, целофану, з бичачого, свинячого чи риб'ячого міхура. Як мембрани можна використовувати плівки з колодію (розчин нітроклітковини в спиртово-ефірній суміші), желатину. Оскільки мембрани непроникні для розчиненої речовини, вирівнювання концентрації в посудині може здійснюватися лише за рахунок дифузії розчинника у розчин (або розчинника з розбавленого розчину у концентрований). **Одnobічна самовільна дифузія молекул розчинника через напівпроникну мембрану в розчин або з розчину з низькою концентрацією до розчину з високою концентрацією називається осмосом**. Тиск, який потрібно прикласти до розчину, щоб зупинити осмос, називається **осмотичним тиском**.

Осмо́с можна спостерігати у спеціальних приладах, які мають назву *осмометрів* (рис. 22).

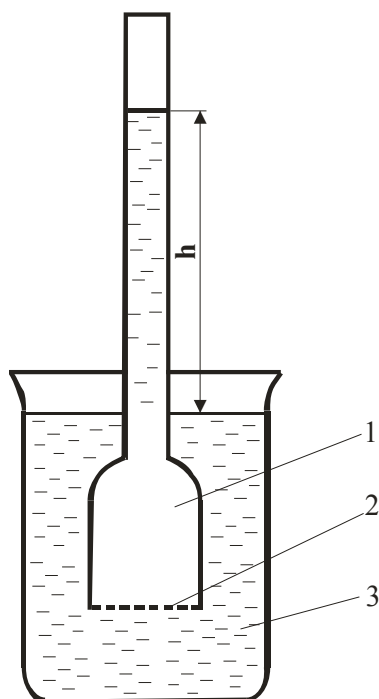


Рис. 22. *Схема осмометра:*  
 1 – осмометрична комірка з розчином; 2 – мембрана; 3 – посудина з розчинником

Основна деталь осмометра – осмометрична комірка *1*, яка відділена від посудини *3* з чистим розчинником напівпроникною мембраною *2*, що пропускає лише молекули розчинника. Комірку з концентрованим розчином занурюють у посудину з розчинником. Через деякий час відмічають значне підвищення рівня рідини у трубці. Гідростатичний тиск стовпа рідини висотою *h* буде дорівнювати осмотичному тиску розчину. Осмотичний тиск в ідеальних та розбавлених розчинах електролітів не залежить від природи розчинника та розчиненої речовини. Вант-Гофф вивів загальне рівняння залежності осмотичного тиску від концентрації:

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T,$$

де  $\pi$  – осмотичний тиск;  $C_M$  – молярна концентрація розчину;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура.

Отже, осмотичний тиск прямо пропорційний молярній концентрації розчину і температурі. **Об'єднаний закон Вант-Гоффа** звичайно формулюють таким чином: *осмотичний тиск розбавленого розчину дорівнює тому газовому тиску, який призводила б розчинена речовина, якби вона у вигляді ідеального газу при тій самій температурі займала той же об'єм, що й розчин.*

Розчини, які мають за однакових умов однакові значення осмотичного тиску, дістали назву **ізотонічних**. Розчини, у яких осмотичний тиск більший або менший за осмотичний тиск розчину, прийнятого за еталон (наприклад, клітинного соку) називають відповідно **гіпертонічними** та **гіпотонічними**.

Осмотичні явища відіграють велику роль у процесах життєдіяльності. Кожна клітина рослин є мікроосмометром. Властивості напівпроникної мембрани мають внутрішні плазматичні оболонки клітини – плазмолема та тонопласти. Коли клітину омиває гіпотонічний розчин,

відбувається *осмотичне всмоктування води до клітини – ендосмос*. Увесь об'єм клітини заповнений внутріклітинною гелеподібною речовиною, тобто клітина перебуває в напруженому стані – тургорі, вона живе і нормально функціонує. Якщо ж клітина потрапляє в гіпертонічний розчин, *осмос протікає у зворотному напрямі*, клітина втрачає воду – *екзосмос*. Об'єм гелеподібної речовини зменшується, вона відстає від зовнішньої оболонки клітини, починається процес, який називається *плазмолізом*. Якщо клітина перебуває у стані плазмолізу тривалий час, процес стає незворотним, рослина в'яне і врешті гине.

Рослинні напівпроникні мембрани мають високу селективність. Вони пропускають переважно ті речовини, які необхідні для життєдіяльності рослин.

Осмотичний тиск у клітинах різних рослин істотно відрізняється і залежить від багатьох чинників. У північних районах, де багато атмосферних опадів і вміст розчинених у природних водах солей низький, добре ростуть рослини з дуже низьким осмотичним тиском у клітинах, порядку 0,1-0,3 МПа. У середній зоні України у польових рослин він підтримується на рівні 0,5-1 МПа, а в рослинах жарких пустель сягає навіть 7-9 МПа.

Помітно відрізняється осмотичний тиск і в різних частинах однієї рослини. Клітини коріння мають нижчий тиск, ніж наземні частини рослин. У листі дерев осмотичний тиск більший ніж у стовбурі, у квітах і плодах – вищий, ніж у листі. Таке збільшення осмотичного тиску від тканин коренів до листя і плодів має велике значення для руху води і поживних сполук у рослинах. Особливо високий осмотичний тиск утворюється у точках росту рослин (до 4-5 МПа).

Для поширення колігативних законів на концентровані розчини неелектролітів і розбавлені розчини електролітів, Вант-Гофф запропонував ввести поправочний коефіцієнт *i* – *ізотонічний коефіцієнт*, який показує міру відхилення реальних розчинів від ідеальних і визначається як співвідношення дослідних і теоретичних значень:

$$i = \frac{\pi_{(досл)}}{\pi_{(теор)}} = \frac{\Delta T_{зам.(досл)}}{\Delta T_{зам.(теор)}} = \frac{\Delta T_{куп.(досл)}}{\Delta T_{куп.(теор)}}$$

Отже, враховуючи ізотонічний коефіцієнт, закони Вант-Гоффа і Рауля для концентрованих розчинів неелектролітів можна представити у вигляді:

$$\pi = i \cdot C_M \cdot R \cdot T; \quad \Delta T_{куп.} = i \cdot K_E \cdot C_m \quad та \quad \Delta T_{зам} = i \cdot K_K \cdot C_m.$$

### Питання для самоконтролю

1. Який розчин називають ідеальним? Що таке «коллігативні властивості»?
2. Які речовини відносять до електролітів та неелектролітів?
3. Як змінюється тиск пари над розчином із збільшенням концентрації розчиненої речовини? А по відношенню до розчинника?
4. Закони Рауля. Ебуліоскопічна і криоскопічна сталі.
5. Ебуліоскопія, криоскопія. Антифризи, охолодні суміші, їх застосування.

### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6

#### Визначення концентрації розчину гліцерину криоскопічним методом

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання про розчини неелектролітів, криоскопічним методом визначити концентрацію розчину гліцерину.

**Обладнання та реактиви:** мірна пробірка на 10 мл, мірний циліндр на 50 мл, прилад для криоскопічних замірювань (криоскоп), термометр Бекмана, набір ареометрів; розчин гліцерину, дистильована вода, лід, натрій хлорид.

#### Дослід 1. Визначення концентрації гліцерину криоскопічним методом

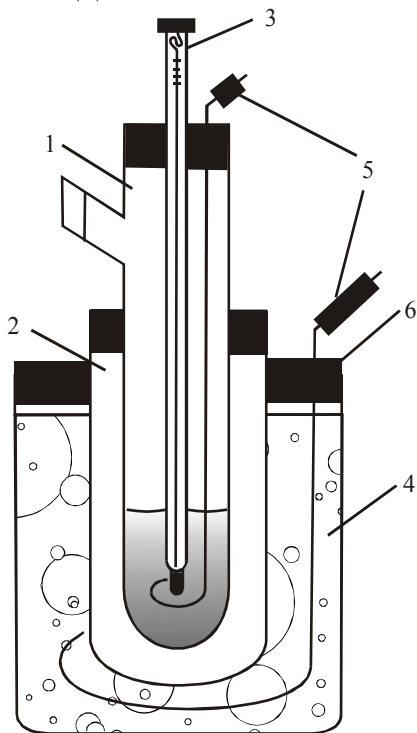


Рис. 24. Криоскоп

Дослід проводиться у спеціальному приладі – **криоскопі** (рис. 24), який складається з пробірки **1** з бічним отвором для введення розчинника, розчиненої речовини. Вона закрита каучуковою пробкою з двома отворами: в один вставлено термометр Бекмана **3**, в другий – мішалку **5**. Мішалка доходить до дна пробірки, кінець її зігнуто кільцем, яке вільно охоплює нижній кінець термометра. Пробірка **1** з термометром і мішалкою вставляється в широку пробірку **2**, яка є повітряним холодильником і забезпечує рівномірне охолодження розчину в пробірці **1**. Широка пробірка **2** вставляється в отвір кришки **6**, яка одягається на товстостінну скляну посудину **4** з охолодженою сумішшю.

В інший отвір кришки 6 вставлена мішалка 5 для перемішування охолодної суміші. Перед проведенням досліду приготувати з льоду (або снігу) і натрій хлориду охолодну суміш і заповнити нею на 3/4 зовнішню посудину 4. Зібрати пристрій. Враховуючи, що розчин неелектроліту у порівнянні з розчинником матиме більш низьку температуру замерзання, термометр Бекмана настроїти таким чином, щоб меніск ртуті знаходився у верхній його частині (між 4 і 5 градусами). У бічний отвір пробірки 1 налити 50 мл води. Перемішуючи розчинник мішалкою, спостерігати за показаннями термометру, визначити температуру замерзання чистого розчинника. По закінченню першого виміру температури замерзання розчинника, витягнути внутрішню пробірку з охолодної суміші і, притримуючи термометр, теплом долоні нагріти пробірку до розплавлення кристалів, що утворилися.

Вставити пробірку 1 знову в охолодну суміш і повторити дослід ще раз. Температура замерзання розчинника вважається встановленою, якщо результати двох замірів відрізняються не більше ніж на 0,003°C. Із двох-трьох значень беруть середньоарифметичне.

Витягнути пробірку 1 з охолодної суміші, теплом руки розморозити воду, вилити її через бічний отвір і ввести у пробірку 50 мл розчину гліцерину, попередньо виміряти його густину. Після чого вставити пробірку з розчином в охолодну суміш і заміряти температуру замерзання розчину. Дослід повторити 2-3 рази. Взяти середньоарифметичне значення температури замерзання розчину.

За табл. 5 Додатку визначити кріоскопічну сталу води. Розрахувати молярну концентрацію гліцерину. Всі дані занести до таблиці:

Розчинник					Розчинена речовина			Температура замерзання розчину, $K$	Зниження температури замерзання, $\Delta T_{зам.}$	Молярна концентрація гліцерину, $моль/кг$
Об'єм, $мл$	Густина, $г/см^3$	Маса, $кг$	Температура замерзання, $K$	Кріоскопічна стала, $K_k$	Об'єм, $мл$	Густина, $г/см^3$	Маса, $г$			
	1,00									

## Електролітична дисоціація

**Електролітична дисоціація** – це процес розпаду на іони речовини під час розчинення у воді чи іншому полярному розчиннику або під час розплавлення.

Основні положення теорії електролітичної дисоціації С. Арреніуса:

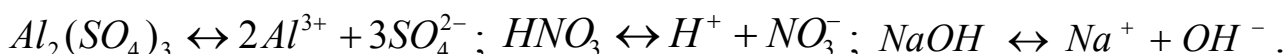
1. Під час розчинення у воді або іншому полярному розчиннику, чи в процесі розплавлення електроліту відбувається електролітична дисоціація – розпад речовини на іони. При дисоціації утворюються два види іонів – *позитивно заряджені* – **катіони** (іони металів:  $K^+$ ;  $Ca^{2+}$ ;  $Al^{3+}$ , гідрогену  $H^+$ , амонію  $NH_4^+$ ), та *негативно заряджені* – **аніони** (гідроксид-іон  $OH^-$ , аніони кислотних залишків:  $NO_3^-$ ;  $SO_4^{2-}$ ;  $PO_4^{2-}$ ).

2. Електролітичній дисоціації в розчинах підлягають речовини з іонними, або ковалентними полярними зв'язками, в розплавах – лише з іонними.

3. Іони у водних розчинах оточені гідратною оболонкою, тобто існують у гідратованому стані.

4. Сильні електроліти (солі, деякі неорганічні кислоти  $HNO_3$ ;  $H_2SO_4$ ;  $HClO_4$ , луги) у водних розчинах дисоціюють повністю, слабкі (переважна більшість органічних і деякі неорганічні кислоти:  $HClO$ ;  $H_2S$ ;  $H_2CO_3$ ;  $H_2SiO_3$  та ін., нерозчинні гідроксиди металів,  $NH_4OH$ , вода) – частково.

5. Дисоціація – процес *оборотний*. У розчинах встановлюється динамічна рівновага між числом молекул або іонних асоціатів, що розпалися на іони і знову утворилися:



6. Електропровідність розчинів (розплавів) електролітів зумовлена наявністю в них іонів. Електроліти – це провідники з іонною провідністю (II роду).

7. Відношення числа дисоційованих частинок ( $n$ ) до вихідного числа частинок розчиненої речовини ( $N$ ) за певної температури називається **ступенем дисоціації** ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

Ступінь дисоціації електроліту визначається експериментально і виражається у частках одиниці або у відсотках. Так, якщо  $\alpha = 0,35$  або 35%, то це означає, що з 100 молекул даного електроліту 35 розпалися на іони.



Ступінь дисоціації залежить від таких факторів:

- 1) природи електроліту;
- 2) його концентрації;
- 3) природи розчинника;
- 4) присутності у розчині однойменних іонів.

Температура, як правило, суттєво не впливає на ступінь дисоціації, за виключенням води,  $\alpha$  якої при нагріванні збільшується.

За ступенем дисоціації електроліти умовно поділяють на **сильні**, **середні** та **слабкі**. До **сильних електролітів** відносять такі, які у 0,1 н. розчинах мають  $\alpha > 0,3$ . До них відносяться:

1) практично всі солі (крім  $HgCl_2$ ;  $CdCl_2$ ;  $Fe(CNS)_3$ ;  $Pb(CH_3COO)_2$  та деякі інші);

2) багато мінеральних кислот:  $HNO_3$ ;  $H_2SO_4$ ;  $HClO_4$ ;  $HCl$ ;  $HBr$ ;  $HI$  та ін.;

3) основи лужних та лужноземельних металів, наприклад  $KOH$ ;  $NaOH$ ;  $Ba(OH)_2$  та ін.

У **середніх електролітів**  $\alpha = 0,03 \div 0,3$  у 0,1 н. розчинах; до них відносяться, наприклад,  $H_3PO_4$ ;  $H_2SO_3$ ;  $HF$ ;  $Mg(OH)_2$ .

У **слабких електролітів** у 0,1 н. розчинах  $\alpha < 0,03$ ; слабкими електролітами є, наприклад,  $HNO_2$ ;  $HClO$ ;  $HCN$ ;  $H_2S$ ;  $H_2CO_3$ ;  $H_2SiO_3$ ;  $H_3BO_3$ , та інші, а також більшість основ багатовалентних металів,  $NH_4OH$  та вода.

Сила кислот та основ повністю пов'язана з їх ступенем дисоціації: чим більше ступінь дисоціації, тим сильніше відповідна кислота чи основа. Про відносну силу електролітів можна судити за електричною провідністю їх розчинів, а також за хімічною активністю в реакціях. При розбавленні розчинів ступінь електролітичної дисоціації зростає. Присутність у розчині однойменних іонів знижує ступінь дисоціації.

У водних розчинах сильні електроліти існують звичайно у вигляді іонів. Якщо під час зіткнення протилежно заряджених іонів утворюються малодисоційовані сполуки (слабкі електроліти), малорозчинні (осади) або газоподібні речовини, то реакція протікає до кінця. В інших випадках реакція є оборотною.

До будь-якого оборотного процесу застосовний закон діючих мас. Розглянемо це на прикладі дисоціації слабого електроліту – нітритної кислоти:



Після встановлення рівноваги маємо:

$$K_p = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]} = K_d$$

де  $K_p$  або  $K_d$  – константа рівноваги між молекулами та іонами, яку називають **константою електролітичної дисоціації**.

Чим більше дисоціація даного електроліту, тим більше його константа рівноваги. При багатоступінчастій дисоціації завжди первинна дисоціація більше за вторинну, вторинна більше за третинну, тобто  $K_{d1} > K_{d2} > K_{d3}$ .

Константа електролітичної дисоціації не залежить ні від концентрації розчину електроліту, ні від присутності у розчині інших електролітів. Вона дає більш загальну характеристику електроліту, ніж ступінь дисоціації. Константа дисоціації залежить від температури та природи розчинника.

Між константою та ступенем дисоціації існує зв'язок, який можна виразити математично. Для цього позначимо молярну концентрацію електроліту  $HNO_2$  через  $C$ , а ступінь дисоціації через  $\alpha$ . Тоді при рівновазі концентрація кожного з іонів, що утворилися, буде дорівнювати  $C \cdot \alpha$ , а концентрація недисоційованих молекул  $C - C \cdot \alpha = C(1 - \alpha)$ . Якщо підставити ці позначення до рівняння  $K_p$ , дістанемо:

$$\frac{C^2 \cdot \alpha^2}{C(1 - \alpha)} = K_d \text{ або } K_d = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Це рівняння – математичний вираз **закону розбавлення Оствальда**.

Для слабкого електроліту при невеликих розбавленнях ступінь дисоціації дуже малий, а величина  $(1 - \alpha) \rightarrow 0$ . Тому для них можна записати  $C \cdot \alpha^2 \approx K_d$  або

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C}}.$$

Ці рівняння дозволяють обчислити константи дисоціації слабких електролітів за ступенем дисоціації, знайденим дослідним шляхом, і навпаки. Константи дисоціації деяких слабких електролітів наведені у Додатку, таблиця 4.

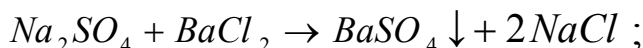
## Іонні рівняння

У розчинах електролітів реакції відбуваються між іонами. Під час складання іонних рівнянь слід дотримуватись такої послідовності:

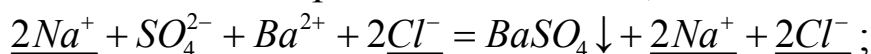
- 1) скласти молекулярне рівняння реакції;
- 2) представити його у вигляді повного іонного рівняння, зображуючи дисоційовані сполуки в іонній формі, а малодисоційовані, малорозчинні, газоподібні – в молекулярній;
- 3) виключити іони, що не беруть участі в реакції (у лівій та правій частинах рівняння залишаються без зміни) і записати скорочене іонне рівняння.

Наприклад, при складанні рівняння реакції, яка протікає у водному розчині між натрій сульфатом та барій хлоридом (у молекулярній, іонній та скороченій іонній формах):

- 1) складаємо рівняння реакції в молекулярній формі:

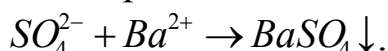


- 2) складаємо рівняння реакції в іонній формі, зображуючи формули розчинених сильних електролітів у вигляді іонів, а формулу осаду залишаємо без зміни. При складанні іонного рівняння необхідно користуватися таблицею розчинності солей, кислот і основ у воді:



- 3) виключаємо з правої і лівої частин рівняння однакові кількості однойменних іонів (підкреслені);

- 4) записуємо рівняння в скороченій іонній формі:



При взаємодії у водному розчині ферум(II) сульфід (нерозчинний у воді) та сульфатної кислоти утворюється газ, який є слабким електролітом:

- 1)  $FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S \uparrow$  повне молекулярне рівняння;
- 2)  $FeS + 2H^+ + \underline{SO_4^{2-}} \rightarrow Fe^{2+} + \underline{SO_4^{2-}} + H_2S \uparrow$  повне іонне рівняння;
- 3)  $FeS + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S \uparrow$  скорочене іонне рівняння.

Вода, яка утворюється у реакції між хлоридною кислотою та барій гідроксидом у водному розчині, також є слабким електролітом:

- 1)  $2HCl + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$  повне молекулярне рівняння;
- 2)  $2H^+ + \underline{2Cl^-} + Ba^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ba^{2+} + \underline{2Cl^-} + 2H_2O$  повне іонне рівняння;
- 3)  $2H^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O$  скорочене іонне рівняння.

### **Питання для самоконтролю**

1. Який процес називається електролітичною дисоціацією? Основні положення електролітичної дисоціації Арреніуса.
2. Що таке «ступінь дисоціації»? Як його розраховують? Від чого він залежить? Поділ електролітів за ступенем дисоціації.
3. Константа електролітичної дисоціації, її розрахунок. Від чого вона залежить? Зв'язок між ступенем і константою дисоціації. Закон розбавлення Оствальда.
4. Основні правила складання іонних рівнянь.

## **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7**

### **Електролітична дисоціація**

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з теорії електролітичної дисоціації.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками; пристрій для дослідження електропровідності розчинів, хімічні стакани, мірний циліндр на 50 мл, скляна паличка. Кристалічні:  $NaCl$ , цукор, натрій ацетат, амоній хлорид; льодяна оцтова кислота, спирт, гліцерин, розчини: купрум(II) нітрату (сульфату), натрій хлориду, концентрований та розбавлений розчини  $NH_4OH$ ; 0,1n розчини оцтової кислоти, хлоридної кислоти,  $NaOH$ ; метиловий оранжевий, фенолфталеїн, дистильована вода.

#### **Дослід 1. Електропровідність розчинів**

Для проведення дослідів використовують прилад для дослідження електропровідності – електрична лампочка з розімкненим ланцюгом.

Для виконання дослідів взяти п'ять хімічних стаканів. У перший насипати кристалічний  $NaCl$ , в другий – кристалічний цукор, в третій налити льодяну оцтову кислоту (концентрована), в четвертий – гліцерин, у п'ятий – спирт. Підключити пристрій і занурити роз'єднані контакти по черзі в кожний стакан. Що спостерігається?

Налити в кожний стакан дистильованої води, добре перемішати і знову по черзі в кожний стакан занурити контакти. Що спостерігається? Пояснити з точки зору теорії електролітичної дисоціації. Зробити висновки про електропровідність розчинів електролітів та неелектролітів.

#### **Дослід 2. Сильні та слабкі електроліти**

Взяти 6 чистих хімічних стаканів, налити у них розчини: у перший –  $NaOH$ , у другий –  $NH_4OH$ , у третій – оцтової кислоти, у четвер-

тий – хлоридної кислоти, у п'ятій –  $NaCl$  та у шостій – розчин купрум сульфату. Підключити пристрій і занурити контакти по черзі в кожний стакан. Порівняти силу світіння лампочки у кожному випадку та зробити висновок про електропровідність розчинів, що досліджувались. Які з досліджуваних речовин можна віднести до сильних, а які до слабких електролітів?

### **Дослід 3. Вплив концентрації слабого електроліту на електропровідність розчину**

Взяти 4 хімічних стакани. В перший налити концентрований розчин оцтової кислоти, в другий – розбавлений розчин оцтової кислоти, у третій – концентрований розчин аміаку та у четвертий розбавлений розчин аміаку. Порівняти силу світіння лампочки в кожному розчині. Де електропровідність більша? Зробити висновок про вплив розведення на ступінь дисоціації слабких електролітів. Злити разом концентровані розчини амоніаку та оцтової кислоти. Перевірити електропровідність розчину. Чим пояснити його більшу електропровідність? Написати рівняння реакції у молекулярній та іонній формах.

### **Дослід 4. Зміщення рівноваги у розчинах слабких електролітів**

У дві пробірки налити по 4-5 крапель оцтової кислоти і додати по 1 краплі метилового оранжевого. Додати в одну пробірку 2-3 кристали натрій ацетату. Добре перемішати. Порівняти колір розчинів у пробірках. Чому він змінився? У дві пробірки налити по 4-5 крапель розчину амоній гідроксиду і додати по 1 краплі фенолфталеїну. Додати до однієї з пробірок 2-3 кристали амоній хлориду. Добре перемішати та порівняти колір розчинів у пробірках. Зробити висновок про вплив присутності однойменних іонів на ступінь дисоціації слабких електролітів.

**Ізотонічний коефіцієнт.  
Активність, коефіцієнт активності**

У результаті дисоціації загальна концентрація всіх частинок (молекул та іонів) виявляється більшою за молярну. Тому осмотичний тиск, депресія пари, підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання для розчинів електролітів будуть більшими, ніж для розчинів неелектролітів тієї ж концентрації. Для того, щоб колігативні закони можна було б застосовувати для розчинів електролітів, Вант-Гофф запропонував ввести поправочний коефіцієнт  $i$ , який дістав назву **ізотонічного**. Ізотонічний коефіцієнт пов'язаний зі ступенем дисоціації співвідношенням:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \quad \text{або} \quad i = 1 + \alpha(n-1),$$

де  $n$  – кількість іонів, на які дисоціює електроліт.

З цього можна зробити такі висновки:

1. Розчини електролітів ізотонічні, якщо при однаковій температурі вони містять однакове число частинок (молекули + іони) в одиниці об'єму.

2. З двох розчинів з однаковою молярною концентрацією осмотичний тиск вище у розчині електроліту з більш високим ступенем дисоціації  $\alpha$ .

3. З двох розчинів з однаковою молярною концентрацією і ступенем дисоціації осмотичний тиск вище в розчині електроліту, що дисоціює на більше число іонів.

Подальші дослідження довели, що теорія електролітичної дисоціації придатна лише до розбавлених розчинів слабких електролітів. Поведінку концентрованих розчинів слабких електролітів, а також розчинів сильних електролітів будь-яких концентрацій не можна описати кількісно на основі теорії Арреніуса.

У 1923 р. **Дебай і Хюккель** створили **теорію сильних електролітів**, яка у значному ступені усунула недоліки теорії Арреніуса.

Згідно з **теорією Дебая-Хюккеля** у розчинах сильних електролітів діють електростатичні сили притягання між різнойменними іонами і сили відштовхування між однойменними. Навколо кожного іону утворюється іонна атмосфера, яка складається з іонів протилежного знаку. Кожний з іонів цієї атмосфери знаходиться в оточенні іншої іонної атмосфери. Тому розчин сильного електроліту можна розглядати як систему рівномірно розподілених по всьому об'єму посудини різнойменних іонів, кожний з яких знаходиться у центрі силового поля, яке

утворюється іонами, що його оточують. Тепловий рух постійно змінює картину розподілу іонів в такій сфері: в ній відбувається постійний іонний обмін. У наслідок того, що радіус іонної атмосфери відносно великий, атмосфери двох сусідніх іонів перетинаються, в результаті чого кожний іон у даний момент може входити до складу однієї або навіть декількох іонних атмосфер інших іонів. В електричному полі сталого струму іони в розчинах сильних електролітів мають меншу рухливість внаслідок міжіонної взаємодії: під впливом зовнішнього електричного поля іонна атмосфера зсувається до іншого полюсу; крім того, сольватні (гідратні) оболонки, що тягнуться за іонами, також сприяють їх гальмуванню. Чим вище концентрація розчинів, тим щільніше іонна атмосфера і тим повільніше рухаються іони.

Міжіонна взаємодія, а також сольватація іонів зменшують не тільки абсолютну швидкість їх руху, але й осмотичний тиск розчинів, величину зниження тиску пари над ними тощо. Складається враження, що у розчині знаходиться менше іонів, ніж є насправді. Тому величина  $\alpha$  є не істинним, а уявним ступенем електролітичної дисоціації сильного електроліту.

Для описання властивостей розчинів сильних електролітів Льюїс запропонував ввести величину *активності електроліту*, або *активності його іонів*. **Активність** визначається як величина, використання якої замість концентрації у законах Вант-Гоффа і Рауля, робить їх придатними до розчинів, що розглядаються. Активність можна представити як добуток концентрації на деякий змінний фактор, який називають **коефіцієнтом активності**:

$$a = f \cdot C,$$

де  $a$  – активність електроліту (або його іонів);  $C$  – аналітична концентрація електроліту;  $f$  – коефіцієнт активності, який враховує поправку на сили взаємодії.

Коефіцієнти активності зазвичай знаходять експериментально за величиною осмотичного тиску, зниження температури замерзання, заміром ЕРС відповідного гальванічного ланцюга тощо.

Для характеристики залежності активності іону від концентрації всіх іонів, що знаходяться у розчині, Льюїс ввів поняття про **іонну силу** розчину електроліту  $\mu$ , яка визначається як *напівсума добутку концентрації кожного з присутніх у розчині іонів ( $C$ ) на квадрат їх валентності ( $Z$ )*:

$$\mu = \frac{1}{2}(z_1^2 C_1 + z_2^2 C_2 + z_3^2 C_3 + \dots + z_n^2 C_n), \text{ або } \mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 C_i.$$

Для розбавлених розчинів, іонна сила яких не перевищує 0,01, коефіцієнт активності іонів зв'язаний з іонною силою співвідношенням:

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu}.$$

### **Дисоціація води. Водневий показник**

Вода є середовищем, в якому відбуваються різноманітні хімічні, фізіологічні процеси. Вона є добрим розчинником і викликає електролітичну дисоціацію багатьох речовин, які в ній розчиняються. Більш того, хімічно чиста вода сама є слабким електролітом і подібно до кислот, основ і солей частково дисоціює на йони:



Згідно із законом діючих мас константа електролітичної дисоціації води визначається за рівнянням:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}.$$

При 295K вона складає  $1,8 \cdot 10^{-16}$ , а ступінь дисоціації  $1,7 \cdot 10^{-9}$ . Враховуючи таку незначну ступінь дисоціації води, концентрацію недисоційованих молекул можна прирівняти до загальної кількості води і вважати її сталою величиною, тобто  $[H_2O] = const.$  У зв'язку з цим рівняння константи дисоціації води можна записати у вигляді:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K \cdot [H_2O] = K_w,$$

де  $K_w$  або  $K_e$  – **іонний добуток води**, який при температурі 295K дорівнює  $10^{-14}$ .

Таким чином, в будь-якому водному розчині при сталій температурі добуток концентрацій (точніше, активностей) іонів Гідрогену і гідроксид-іонів зберігає певне стале значення, яке дорівнює іонному добутку води. З підвищенням температури значення  $K_e$  збільшується.

Відомо, що всі властивості, характерні для кислот, зумовлені наявністю у розчині катіонів Гідрогену, а властивості, характерні для лугів, – гідроксид-аніонів. Тому розчини, в яких  $[H^+] = [OH^-]$ , називаються **нейтральними**; якщо  $[H^+] > [OH^-]$ , розчини називаються **кислими**, і якщо  $[H^+] < [OH^-]$ , то розчин **лужний**. Чиста вода має нейтральну реакцію, тому, що в ній  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль / л (при 295K).



Характеризувати кислотність або лужність розчинів числами з від'ємними показниками ступеня (наприклад,  $10^{-5}$ ,  $10^{-12}$ ) практично незручно. Тому реакцію водних розчинів, яка показує ступінь їх кислотності або лужності, прийнято виражати водневим показником (Зеренсен, 1909 р.). **Водневим показником  $pH$**  називають величину, яка чисельно дорівнює від'ємному десятковому логарифму концентрації (або активності) іонів Гідрогену, вираженої у моль/літр:

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

Для абсолютно чистої води при 295K  $pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-7} = 7$ . Для кислих розчинів  $pH < 7$ , а для лужних  $pH > 7$ .

При відомій концентрації (активності) іонів Гідрогену у розчині, можна визначити водневий показник ( $pH$ ) і, навпаки, можна визначити концентрацію  $H^+$ -іонів за відомим значенням  $pH$ .

При логарифмуванні рівняння іонного добутку води, отримаємо:  $\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg K_w = \lg 10^{-14}$  або  $-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = -\lg K_w = -\lg 10^{-14}$ , звідки  $pH + pOH = pK_w = 14$ .

Реакцію середовища у розчинах будь-яких слабких одноосновних кислот можна визначити за формулою:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{дис.кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}},$$

а будь-яких однокислотних основ за формулою:

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{дис.осн.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн.}}$$

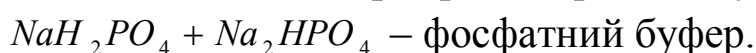
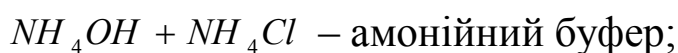
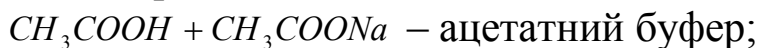
### **Буферні розчини**

Реакція середовища значно впливає на перебіг багатьох хімічних і фізіологічних процесів, що відбуваються в розчинах. Навіть незначна зміна значень  $pH$  може призвести до помітної зміни швидкості фізіологічного процесу або навіть зовсім його зупинити. Життєдіяльність ґрунтових мікроорганізмів знаходиться в залежності від  $pH$  ґрунтового розчину. Наприклад, активна фіксація азоту мікробами спостерігається при  $pH$ , що дорівнює 7,2. Величина  $pH$  середовища впливає на ріст і розвиток рослин. Встановлено, що оптимальним для вирощування картоплі є  $pH$ , що знаходиться у межах від 5 до 6,5; жита – від 5 до 7; вівса – 5-6,5; пшениці – 6,5-7,5; люцерни – 6,5-7,5.  $pH$  крові людини коливається в межах 7,3-7,4. Навіть незначні відхилення цієї величини викликають зміни в нормальній життєдіяльності організму. Величина  $pH$  впливає на перебіг ферментативних процесів у гідролізній промис-

ловості та виноробстві, при переробці молочних продуктів, плодів, овочів, при заготівлі та тривалому зберіганні кормів тощо. Під впливом іонів Гідрогену змінюються фізико-хімічні властивості речовин і розчинів: розчинність, фільтрація, діаліз, поверхневий натяг, стійкість, набрякання тощо. Тому дуже важливо підтримувати сталість величини рН, яка в рослинних та тваринних організмах зумовлена наявністю **буферних систем**.

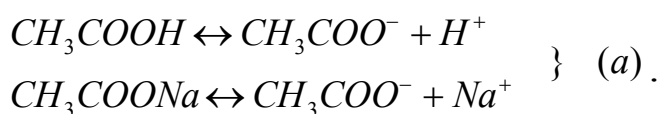
*Властивість розчинів зберігати певне значення рН називається буферною дією. Розчини, які мають буферну дію, дістали назву буферних розчинів або буферних систем.*

Буферні розчини за своїм складом бувають двох типів: перші складаються із слабкої кислоти та її гідролітично лужної солі, другі – із слабкої основи та гідролітично кислій солі цієї основи. Наприклад:



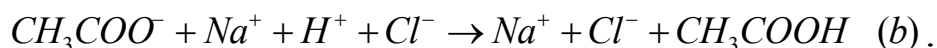
Останній буфер, як бачимо, складається з суміші двох солей, одна з яких – однозаміщена і відіграє роль слабкої кислоти, друга – двозаміщена. Буферну дію можуть мати розчини, які складаються з аніонів різних слабких кислот (передостанній буфер).

Розглянемо сутність буферної дії буферних розчинів на прикладі ацетатного буферу. В цьому розчині відбуваються такі реакції електrolітичної дисоціації:



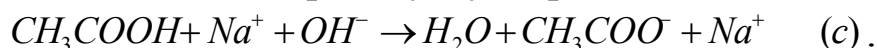
Оскільки ступінь дисоціації кислоти дуже малий, у розчині переважають її недисоційовані молекули. Натрій ацетат, який є сильним електролітом, дисоціює повністю на іони  $CH_3COO^-$  та  $Na^+$ . Таким чином, в ацетатній буферній суміші присутність у великій кількості аніонів  $CH_3COO^-$  зміщує рівновагу при дисоціації оцтової кислоти у бік утворення її молекул. Причому дисоціація оцтової кислоти може бути настільки пригнічена, що кислоту можна вважати практично недисоційованою. В результаті цього активна кислотність суміші дуже мала. Додавання кислоти або лугу до ацетатної суміші не викликає суттєвої зміни концентрації іонів Гідрогену у розчині. Так, при додаванні хло-

ридної кислоти до ацетатного буферу відбувається реакція обміну її з  $CH_3COONa$  :



Як бачимо, сильна кислота в результаті цієї реакції замінюється еквівалентною кількістю слабкої оцтової кислоти. У відповідності з законом розбавлення Оствальда збільшення концентрації оцтової кислоти знижує ступінь її дисоціації, в результаті чого  $[H^+]$  у буферному розчині зростає дуже незначно, тобто  $pH$  розчину майже не змінюється.

Також незначно змінюється  $pH$  буферного розчину при додаванні до нього невеликої кількості лугу. При цьому луг реагує з оцтовою кислотою (реакція нейтралізації), в результаті чого гідроксид-аніони зв'язуються з катіонами Гідрогену з утворенням води:



У наслідок цієї реакції луг, що додається замінюється еквівалентною кількістю слабкоосновної солі, яка впливає на реакцію середовища в значно меншому ступені, ніж  $NaOH$ . Оскільки в результаті цієї реакції оцтова кислота витрачається, можна було б сподіватися на значне зниження вмісту іонів  $H^+$ . Проте замість іонів кислоти  $H^+$  та  $CH_3COO^-$ , що прореагували, за рахунок потенційної кислотності утворюються нові іони  $H^+$  та  $CH_3COO^-$ , і активна кислотність суміші ( $pH$ ) практично не змінюється. Для розрахунку  $pH$  буферної суміші першого типу використовують рівняння:

$$pH = -\lg K_{\text{дис.к-ти}} - \lg \frac{N_{\text{кис.}} \cdot V_{\text{кис.}}}{N_{\text{солі}} \cdot V_{\text{солі}}},$$

другого типу: 
$$pH = 14 + \lg K_{\text{дис.основи}} + \lg \frac{N_{\text{осн.}} \cdot V_{\text{осн.}}}{N_{\text{солі}} \cdot V_{\text{солі}}}.$$

З рівнянь видно, що  $pH$  буферного розчину залежить від величини константи дисоціації слабкої кислоти або слабкої основи, а також від співвідношення концентрацій компонентів буферних сумішей.

Здатність буферних розчинів протидіяти різкій зміні  $pH$  при додаванні до них кислот або лугів є обмеженою. Буферна суміш підтримує сталість  $pH$  лише за умови, що кількість сильної кислоти (або лугу), що додається до розчину, не перевищує певної величини. Перевищення цієї кількості викликає різку зміну  $pH$ , тобто буферна дія розчину припиняється. Межа, в якій виявляється буферна дія, називається буферною ємністю. **Буферна ємність виражається кількістю**

еквівалента сильної кислоти (або основи), яку треба додати до 1 літру буферного розчину, щоб змістити його рН на одиницю, тобто:

$$V = \frac{C_n \cdot V}{(pH_1 - pH_0) \cdot V_{буф}}$$

де  $V$  – буферна ємність (моль-екв/л);  $C_n$  і  $V$  – відповідно нормальна концентрація (моль-екв/л) і об'єм (л) сильної кислоти або основи;  $V_{буф}$  – об'єм буферного розчину (л);  $pH_0$  – водневий показник до додавання сильної кислоти або лугу;  $pH_1$  – водневий показник після додавання кислоти або лугу.

Величина буферної ємності залежить від концентрації компонентів буферної суміші і співвідношення між цими концентраціями. Найбільшою буферною ємністю характеризуються розчини, які мають великі концентрації компонентів, що входять до складу буферу, і розчини, які складені з компонентів, взятих у рівних кількостях.

### **Питання для самоконтролю**

1. Що таке «ізотонічний коефіцієнт»? Як його розраховують?
2. Опишіть основні положення теорії сильних електролітів Дебая і Хюккеля.
3. Що таке «активність», «коефіцієнт активності», «іонна сила»? Як їх розраховують?
4. Як відбувається дисоціація води? Константа дисоціації води, іонний добуток води? Як їх розраховують?
5. Характеристика кислотності, лужності розчинів. Водневий показник. Його розрахунки.
6. Що таке «буферна дія», «буферними розчини»? Їх значення.
7. Типи буферних розчинів, механізм їх дії. Поясніть на прикладах.
8. Розрахунок рН і ємності буферного розчину.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8

### Буферні розчини

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з теми та навички зважування і приготування розчинів; приготувати буферний розчин і дослідити його властивості; навчитися користуватися рН-метром.

**Обладнання та реактиви:** терези технічні, різноваги, рН-метр, колби мірні на 100 мл, 3 шт, з пробками, стакан хімічний на 50 мл, 3 шт, палички скляні, шпатель для зважування, воронка; оцтова кислота 1 М, натрій ацетат кристалічний, натрій гідроксид 0,1 М, дистильована вода.

#### Долід 1. Розрахунки

Розрахувати масу натрій ацетату, необхідну для приготування буферних розчинів (рН розчинів вказує викладач), враховуючи, що об'єм розчину 50 мл, а концентрація оцтової кислоти 1 М. Дані занести у таблицю:

$\text{pH}_{\text{теорет}}$	$m(\text{CH}_3\text{COONa}), \text{г}$	$V(\text{CH}_3\text{COOH}), \text{мл}$	$\text{pH}_{\text{практ}}$	$B, \text{моль-екв/л}$

#### Дослід 2. Приготування буферних розчинів

Зважити на технічних терезах кристалічний натрій ацетат, зважування речовини проводять у скляному хімічному стакані, попередньо врахувати його масу. Розчинити наважку солі у невеликій кількості води та перенести кількісно у мірну колбу. Довести об'єм рідини у колбі до позначки та ретельно перемішати.

#### Дослід 3. Вимірювання рН буферних розчинів

У стакан налити буферний розчин та помістити індикаторний та порівняльний електроди рН-метра (в ряді сучасних конструкцій вони для зручності об'єднані в один комбінований електрод). Увімкнути рН-метр і дати йому прогрітись до стабілізації показань. Показання рН занести у таблицю. До цього ж розчину додати 1 мл 0,1 М розчину натрій гідроксиду, перемішати. Після стабілізації показань зафіксувати рН, зробити висновки.

#### Дослід 4. Розрахунок буферної ємності розчинів

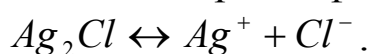
Для кожного розчину розрахувати буферну ємність. Результати розрахунку занести у таблицю. Записати висновки.

## РЕАКЦІЇ ОСАДЖЕННЯ ТА РОЗЧИНЕННЯ ОСАДІВ

Процеси утворення і розчинення осадів мають велике значення для різних галузей хімії, геології, природознавства, агрохімії, хімічної промисловості та ряду виробництв інших галузей. Ці процеси тісно пов'язані з теорією осадження, яка застосовується для вибору умов повного осадження і утворення чистих осадів.

### *Добуток розчинності*

Осади, якими користуються в промисловості, за хімічною природою є солями, основами і кислотами. Найчастіше застосовують важкорозчинні солі. У насиченому розчині такої важкорозчинної сполуки, як, наприклад, аргентум хлорид, містяться тільки окремі іони  $Ag^+$  і  $Cl^-$ , які перебувають у рівновазі з твердою фазою  $AgCl$ :



Тв. фаза    Розчин

Ця реакція оборотна, бо у стані рівноваги стільки твердої фази  $AgCl$  переходить у розчин, скільки за той самий час з розчину переходить іонів  $Ag^+$  і  $Cl^-$  на поверхню осаду.

Відповідно до закону діючих мас константа рівноваги цієї реакції буде

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]}$$

де  $[Ag^+]$  і  $[Cl^-]$  – концентрація відповідних іонів у розчині;  $[AgCl]$  – концентрація речовини в осаді, яка не залежить від абсолютної кількості твердої фази і є сталою. Тому параметр  $[AgCl]$  можна перенести в ліву частину і записати:

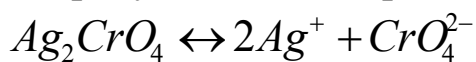
$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = [AgCl] \cdot K = \text{const.}$$

Це рівняння показує, що *добуток концентрацій іонів у насиченому розчині при сталих температурі і тиску є величиною сталою*. Цю сталу величину називають *добутком розчинності* і позначають  $DP$ .

З рівняння добутку розчинності видно, що *із збільшенням концентрації одного з іонів осаду зменшується концентрація другого іона*. При збільшенні концентрації одного з іонів збільшується можливість зустрічі іонів ( $Cl^-$  і  $Ag^+$ ). При цьому швидкість реакції осадження стає більшою, ніж швидкість реакції розчинення осаду, і тому концентрація другого іона ( $Ag^+$ ) в розчині зменшується.

Добуток розчинності певного осаду позначають через  $DP$  з індексом, який показує склад відповідної речовини, наприклад,  $DP_{AgCl}$ ,  $DP_{AgCrO_4}$ . Для осадів з іонами різної величини заряду рівняння добут-

ку розчинності має складнішу форму. Наприклад, насичений розчин аргентум хромату характеризується такою рівновагою:

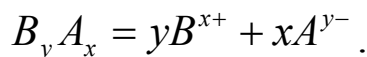


Тв. фаза                  Розчин

Концентрація іонів  $Ag^+$  у цьому випадку в 2 рази більша за концентрацію іонів  $CrO_4^{2-}$ . Тому для такої системи рівняння добутку розчинності має вигляд:

$$DP_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$$

Якщо склад осаду важкорозчинної солі має загальну формулу  $B_yA_x$ , то при дисоціації такої сполуки утворюються катіони  $B^{x+}$  і аніони  $A^{y-}$ . Рівняння рівноваги між осадом та іонами в розчині тоді має вигляд:



Тв. фаза                  Розчин

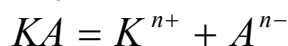
Отже, добуток розчинності для осаду  $B_yA_x$  дорівнює:

$$DP_{B_yA_x} = [B^{x+}]^y \cdot [A^{y-}]^x$$

Величину розчинності речовини і до цього часу визначають лише експериментально. Для багатьох речовин значення розчинності і  $DP$  наведено у відповідних довідниках.

### ***Добуток активності***

Правило сталості добутку концентрацій впливає із закону діючих мас, коли його застосовують до насиченого розчину важкорозчинного електроліту. Але це правило має наближений характер, бо рівновага між осадом і розчином має складнішу залежність. Розрахунки мають ще меншу точність, коли це правило застосовують у присутності відносно великої кількості сторонніх іонів. У цьому випадку навколо іонів утворюється іонна атмосфера — оболонка з іонів протилежного знака, яка уповільнює рух іонів і зменшує кількість їх зустрічей між собою і з поверхнею осаду. В системі



Тв. фаза                  розчин

внаслідок цього швидкість зворотної реакції – осадження – зменшується. Іони кристалічної решітки в цей час продовжують відриватися від поверхні твердої фази і переходити в розчин з попередньою швидкістю. Тому *при введенні в насичений розчин важкорозчинної солі*

стороннього електроліту стан рівноваги порушуватиметься і частина твердої фази переходить в розчин – розчинність осаду збільшиться. Тверда фаза розчинятиметься доти, поки активність іонів у розчині, тобто їх здатність до зіткнення між собою, стане такою самою, як і до введення в розчин стороннього електроліту. Після цього знову встановиться динамічна рівновага між осадом та іонами розчину. Отже, з наведених міркувань можна зробити висновок, що сталою величиною є не добуток концентрації іонів, а добуток їх активностей, тому **правило добутку розчинності** формулюють так: у насиченому розчині важкорозчинної солі добуток активностей іонів при сталих температурі й тиску є величиною сталою. Математичний запис цієї залежності матиме такий вигляд:

$$DA = a_K \cdot a_A$$

Величина  $DA$  називається **добутком активності**; вона, на відміну від добутку розчинності, *не залежить від концентрації сторонніх іонів у розчині*.

Зв'язок між добутком розчинності й добутком активності можна встановити, виходячи з такої залежності:

$$a = f \cdot C$$

де  $a$  – активність;  $f$  – коефіцієнт активності;  $C$  – концентрація іонів у розчині.

Якщо підставити це рівняння у попереднє:

$$DA = f_K \cdot C_K \cdot f_A \cdot C_A$$

Оскільки  $f_K \cdot f_A = f^2$ , а  $C_K \cdot C_A = DP$ , то  $DA = f^2 \cdot DP$ , або  $DP = \frac{DA}{f^2}$ .

Коефіцієнти активності дорівнюють одиниці тільки в дуже розведених розчинах. Отже, лише в цьому випадку добутки розчинності й активності осадів є величинами ідентичними. У присутності сторонніх електролітів коефіцієнти активності іонів, які залежать від іонної сили розчину, менші за одиницю. Звідси випливає, що *добуток розчинності, а отже, і розчинність осадів збільшується в розчинах з високою концентрацією електролітів*.

Насправді, при обчисленні розчинності осадів використання активності замість концентрацій вносяться лише невеликі поправки в результати, тому в переважній більшості випадків збільшення розчинності осадів під впливом введення сторонніх електролітів можна не брати до уваги.

Отже, добуток розчинності є однією з основних характеристик осаду. За цією характеристикою можна змінювати розчинність осаду,



розраховувати оптимальні умови осадження, передбачати, якими реакціями осадження краще користуватись для визначення певного іона.

### ***Вплив однойменних іонів на розчинність осадів***

Розчинність осаду у воді можна обчислити за величиною добутку розчинності. Наприклад, для аргентум хлориду :

$$DP_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Якщо в розчині немає надлишку іонів аргентуму або хлору, тоді концентрації обох іонів однакові, тобто

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

Знаючи, що  $DP_{AgCl} = 10^{-10}$ , знаходимо розчинність осаду:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{DP_{AgCl}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$$

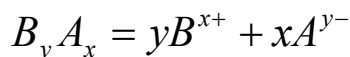
Отже, в 1 л насиченого розчину аргентум хлориду  $10^{-5}$  моль  $Ag^+$  і стільки ж  $Cl^-$ . Якщо до цього розчину додати таку кількість натрій хлориду, щоб його концентрація стала 0,1 М, то концентрація іонів  $Cl^-$  збільшиться в  $0,1 \cdot 10^5 = 10000$  раз. Внаслідок цього частина іонів срібла випаде в осад, і тому концентрація іонів  $Ag^+$  зменшиться в 10000 раз, тобто буде досягнуто повнішого осадження іонів аргентуму.

З наведеного прикладу видно, що *при додаванні реактиву, в якому містяться однойменні з осадом іони, розчинність осаду зменшується.*

Щоб досягти повного осадження необхідного іона, до досліджуваного розчину додають надлишок осаджувача. При цьому розчинність осаду зменшується і осадження стає більш повним.

Відомі й такі явища, коли від надлишку осаджувача розчинність осаду збільшується. Наприклад, при осадженні плюмбум сульфату сульфатною кислотою осад помітно розчиняється в надлишку осаджувача, що зумовлюється головним чином утворенням сполуки комплексного характеру, яка легко розчиняється у воді.

Розчинність осаду звичайно визначають, користуючись величиною добутку розчинності для цього осаду. Так, осад  $B_y A_x$  дисоціює за рівнянням:



Розчинність цього осаду може бути виражена концентрацією катіона  $B^{x+}$  :

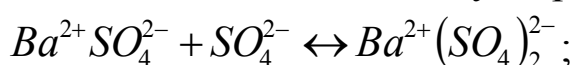
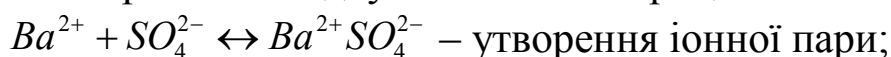
$$P = [B^{x+}] = \sqrt[x+y]{\frac{DP_{B_y A_x}}{\left(\frac{x}{y}\right)^x}}$$

## **Механізм утворення твердої фази – теорія кристалізації**

Утворення твердої фази – складний процес, що складається з таких стадій.

1. **Дегідратація іонів**, що утворюють осад. Іони в розчині гідратовані (див. рис. 23), а тверда фаза у багатьох випадках не містить води, тому іони перед утворенням кристала повинні втратити гідратну воду.

2. **Утворення первинних центрів кристалізації**. Два іона протилежного знаку, об'єднуючись в молекулу, не утворюють ще кристалічної форми. Утворення первинного кришталіка проходить через ряд проміжних стадій. Так, при осадженні барій сульфату з пересичених розчинів відбуваються такі процеси:



Таким чином, для утворення первинного кришталіка в будь-якій точці розчину повинні об'єднуватися між собою принаймні по кілька іонів протилежного знака. Тільки в цьому випадку може утворитися первинний кристалик (зародок), наприклад, кубічної форми.

3. **Зростання первинних центрів кристалізації** за рахунок осадження на них все більшої кількості іонів, в результаті чого утворюються кристали більшого розміру, які об'єднуються між собою в більші агрегати, не здатні, однак, ще виділитися з розчину у вигляді осаду. Це – колоїдна стадія утворення нерозчинної сполуки.

4. **Утворення** протягом деякого часу в розчині настільки **великих кристалів або їх агрегатів**, що вони не можуть більше утримуватися в розчині, і, нарешті, відбувається виділення твердої фази (осаду).

Утворені осади можуть відрізнитися за своїми властивостями. В одних випадках виділяються аморфні осади (порошкоподібні) типу гідроксидів, в інших – кристалічні типу барій сульфату. Характер осаду залежить від співвідношення швидкостей двох процесів: швидкості утворення зародків – первинних центрів кристалізації  $v_1$ , і швидкості росту розмірів зародків  $v_2$ . При додаванні розчину осаджувача у початковий момент часу утворюється пересичений розчин. Якщо речовина дуже мало розчинна ( $P$  мале), швидкість утворення зародків значно більше, ніж швидкість їхнього зростання. У цих умовах при додаванні наступних порцій розчину осаджувача утворюється велика кількість нових центрів кристалізації. Ці первинні зародки злипають-

ся в більші агрегати і виділяються з розчину у вигляді аморфного осаду.

Навпаки, якщо розчинність речовини не дуже мала, після додавання розчину осаджувача утворюється порівняно мало зародків, розміри яких швидко збільшуються. З розчину виділяються окремі кристали досить значних розмірів – утворюється кристалічний осад.

**Аморфні осади** складаються з безлічі слабо пов'язаних між собою дуже дрібних кристаликів. Більшість таких осадів, як доведено рентгенівським методом, має кристалічну структуру, внаслідок чого їх називають також приховано-кристалічними. До аморфних осадів відносять, наприклад, дуже малорозчинні гідроксиди та сульфідні металів, іноді й деякі дещо більш розчинні речовини, наприклад барій, стронцій, кальцій гідрофосфати, та ін.

*Характер осаду залежить і від умов осадження.* Так, барій сульфат при осадженні з водних розчинів випадає у вигляді білих кристалів. Якщо ж його осаджувати з водно-спиртової суміші з 30-60% спирту, який сильно знижує розчинність барій сульфату, то утворюється колоїдний розчин або аморфний осад.

Найбільш істотною характеристикою аморфних осадів є дуже велика загальна поверхня. У зв'язку з цим на поверхні аморфних осадів часто адсорбуються сторонні речовини. Крім того, у зв'язку з наявністю великої кількості дуже дрібних агрегатів, які слабо пов'язані між собою, при промиванні аморфні осади можуть утворювати колоїдні розчини.

У вигляді кристалічних осадів осідають зазвичай не надто малорозчинні сполуки (у порівнянні, наприклад, з гідроксидами металів), як барій сульфат, кальцій оксалат, магній-амоній фосфат та ін. *Час з моменту змішування розчинів реагентів до появи зародків називається індукційним періодом.* Тривалість цього періоду залежить від природи малорозчинної сполуки: він дуже малий для аргентум хлориду і аномально великий для барій сульфату, магній-амоній фосфату та інших сполук.

У процесі осадження на поверхні осаду завжди адсорбуються різні іони. Адсорбуються головним чином ті іони, які знаходяться у надлишку в розчині. Так, якщо осаджувати іони аргентуму хлорид-іонами, то на поверхні осаду  $AgCl$  адсорбуються головним чином іони аргентуму, які є в надлишку. Навпаки, при осадженні хлориду додаванням аргентум нітрату на поверхні адсорбуються головним чином іони хлориду, так як в цьому випадку вони будуть в надлишку.

Також осад буде адсорбувати і інші іони, наявні в розчині, наприклад іони натрію або нітрату, проте в першу чергу, як правило, адсорбуються іони, що входять до складу малорозчинної сполуки. Адсорбовані іони кристалічної ґратки називають первинно адсорбованими іонами. Внаслідок адсорбції іонів поверхня осаду набуває позитивного або негативного заряду залежно від того, який іон, що входить до складу осаду, є в надлишку. Під дією цього заряду в зоні розчину, що безпосередньо знаходяться біля частинок осаду, притягуються протилежно заряджені іони, які називають протиіонами. Ці протиіони утримуються слабкіше у порівнянні з первинно адсорбованими іонами. Шар протиіонів містить також деяку кількість інших катіонів та аніонів. Адсорбованими іонами на осаді будуть переважно ті іони, які мають найбільший заряд. Якщо ж заряди іонів однакові, то в першу чергу адсорбуються ті іони, які утворюють менш розчинні сполуки з первинно адсорбованими іонами.

### **Співосадження**

Утворення осаду в розчині ускладнюється протіканням різних супутніх процесів – співосадженням.

Під **співосадження** звичайно розуміють *випадіння в осад сполук, добуток розчинності яких ще не досягнутий і тому за відсутності інших осадів вони не осаджуються*. При співосадженні в осад переходять речовини, які в даних умовах добре розчинні. Іншими словами, за відсутності основного осаду ці речовини повинні були б залишатися в розчині. Співосадження слід відрізнити від **спільного осадження**, коли *обидві речовини малорозчинні і за даних умов повинні утворювати тверду фазу незалежно від того, чи знаходяться вони в розчині разом чи порізно*.

При співосадженні велике значення має взаємодія іонів у розчині з поверхнею вже утвореного осаду і ряд інших процесів, що не враховуються правилом добутку розчинності. Явище співосадження добре узгоджується з механізмом утворення твердої фази: процес кристалізації характеризується певним індукційним періодом, тобто відбувається протягом певного часу, за який встигає відбуватися захоплення сторонніх домішок з розчину. У переважній більшості випадків осад не можна звільнити від співосадження речовин промиванням водою або розчинами будь-яких електролітів.

До *основних типів співосадження* відносять адсорбцію, оклюзію, після-осадження, ізоморфізм і деякі інші.

1. **Адсорбція** – *поглинання сторонніх речовини поверхнею твер-*

дого тіла (адсорбенту, вид співосадження, найбільш яскраво виражений у випадку аморфних осадів, що відрізняються сильно розвиненою загальною поверхнею. Цей процес оборотній, тобто адсорбовані частинки знаходяться в рівновазі з частинками в розчині. Іноді адсорбовані іони утримуються дуже міцно і не видаляються при промиванні осаду водою.

При адсорбції двох або декількох речовин кількість адсорбованої речовини буде визначатися не лише її концентрацією в розчині, але й спорідненістю до адсорбентів. Спорідненість має істотне значення при адсорбції і однієї речовини. При адсорбції декількох речовин прояв спорідненості особливо помітний, тому що можливе витіснення одних адсорбованих речовин іншими, що мають більшу спорідненість, навіть якщо і будуть мати меншу концентрацію.

Кількість адсорбованих іонів зростає зі збільшенням поверхні осаду, тобто дрібнокристалічні та аморфні осади адсорбують більше іонів, ніж крупнокристалічні. Зі збільшенням температури адсорбція зменшується.

**2. Оклюзією** називається вид співосадження, при якому відбувається захоплення домішок з розчину всередину кристалу (і більш-менш рівномірно розподіляються по всьому об'єму твердої фази). Оклюзія характерна в основному для кристалічних осадів. Відмінна особливість оклюзії – труднощі вилучення поглинених компонентів з глибини кристалів.

Однією з основних причин оклюзії є нерівноважна адсорбція, коли швидкість росту частинок осаду перевищує швидкість встановлення адсорбційної рівноваги. Наприклад, при осадженні сульфату барій хлоридом на початку процесу при ще неповному осадженні сульфат-іонів вони будуть адсорбуватися осадом  $BaSO_4$  у первинний шар, а у вторинний будуть притягуватися протиіони, наприклад іони  $Na^+$ . При повільному додаванні осаджувача  $BaCl_2$  адсорбовані на осаді іони  $Na^+$  внаслідок зсуву адсорбційної рівноваги будуть заміщатися на іони  $Ba^{2+}$  і кристали  $BaSO_4$  будуть зростати. Якщо ж розчин  $BaCl_2$  додають швидко, сзув адсорбційної рівноваги відбувається лише у незначному ступені і адсорбовані іони  $Na^+$  виявляються частково захопленими всередину кристалу  $BaSO_4$ . За такою ж схемою відбувається оклюзія при утворенні багатьох інших осадів.

Крім нерівноважної адсорбції причиною оклюзії може також бути механічне захоплення домішок або розчинника всередину кристалу при утворенні осаду.

3. **Післяосадження** – найменш поширений вид співосадження, відрізняється від попередніх тим, що *перехід домішок в осад відбувається не під час формування осаду, а після його виділення*. Тому іноді післяосадження не розглядають як особливий тип співосадження.

4. **Ізоморфізм** – *властивість іонів заміщати один одного у кристалі з утворенням фаз змінного складу: змішаних кристалів або твердих розчинів*.

До складу ізоморфних сполук входять близькі за розмірами іони і розчинник при однаковому типі кристалічної ґратки. Ізоморфними кристалами є, наприклад,  $BaSO_4$  і  $RaSO_4$ .

Будь-який з перелічених видів співосадження не зустрічається у чистому вигляді в реальних умовах аналізу, зазвичай переважає лише один чи інший вид.

Речовина, що знаходиться в розчині в дуже незначній концентрації і переходить внаслідок співосадження в тверду фазу називається **мікрокомпонентом**, а **макрокомпонент** – речовина, з якої складається тверда фаза і кількість якого значно перевищує кількість мікрокомпонента.

Співосадження з кристалічними осадами, при якому мікрокомпонент розподіляється по всьому об'єму твердої фази, приймаючи участь у побудові кристалічної ґратки мікрокомпонента, називають **співкристалізацією**.

У процесів співосадження є свої недоліки та переваги. В результаті співосадження відбувається забруднення осаду, що часто є небажаним. У цьому випадку цей процес повинен бути зведений до мінімуму. У той же час на процесах співосадження засновано виділення мікродомішок з розчину і їх концентрування, що стимулює пошуки найбільш сприятливих умов проведення цього процесу.

### **Питання для самоконтролю**

1. Рівновага у системі осад-розчин.
2. Добуток розчинності, добуток активності.
3. Як впливають одноіменні іони на розчинність осадів? Як розраховують розчинність?
4. З яких стадій складається процес утворення твердої фази?
5. Які осади називаються аморфними? Як залежить характер утвореного осаду від умов осадження?
6. Що таке «співосадження»? Чому відбувається співосадження?
7. Основні типи співосадження. Післяосадження, ізоморфізм.
8. Адсорбція, оклюзія. Чим вони відрізняються? Співкристалізація.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №9

### Реакції утворення осадів

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з теорії утворення твердої фази; навчитися осаджувати речовини з утворенням аморфних та кристалічних осадів.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками, воронка, фільтрувальний папір, 2 хімічні стакани, 4 колби на 250 мл; кристалічні  $KI$  і  $Pb(NO_3)_2$ , 2 порції по 1 г, холодна і гаряча (90-100°C) дистильована вода, розбавлена оцтова кислота; насичені розчини солей  $Na_2SO_4$ ,  $BaCl_2$ , насичений водно-спиртовий (1:1) розчин  $BaCl_2$ , розчин  $KMnO_4$ .

#### Дослід 1. Утворення кристалічного і аморфного осаду плюмбум йодиду

По 1 г кристалічних  $KI$  і  $Pb(NO_3)_2$  розчинити у  $\approx 175$  мл холодної дистильованої води. Якщо у колбі з плюмбум нітрату розчин помутніє внаслідок гідролізу додати трохи розчину оцтової кислоти. Злити два розчини в один і спостерігати випадіння осаду. Опишіть утворений осад.

Повторити дослід, розчинивши солі  $KI$  і  $Pb(NO_3)_2$  у  $\approx 175$  мл гарячої (90-100°C) дистильованої води. Чи відрізняється утворений осад від попереднього? Поясніть, чому?

#### Дослід 2. Утворення кристалічного і аморфного осаду барій сульфату

В одній колбі змішати насичені водні розчини  $Na_2SO_4$  і  $BaCl_2$ , в іншій – насичений водно-спиртовий (1:1) розчин  $BaCl_2$  і насичений розчин  $Na_2SO_4$ . Утворені осадки відфільтрувати і порівняти. Поясніть, чому осадки відрізняються?

#### Дослід 3. Співосадження манганат-іонів з барій сульфатом

У насичений водний розчин  $Na_2SO_4$  додати трохи розчину калій манганату до забарвлення його у темно-рожевий колір. Додати насичений водний розчин  $BaCl_2$ . Утворений осад відфільтрувати, промити на фільтрі дистильованою водою і порівняти з осадом, отриманим у попередньому досліді. Поясніть різницю у колірі осадів.

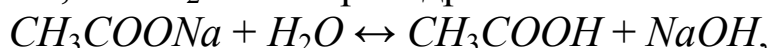
## ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

**Гідролізом** називається обмінна реакція між різними речовинами і водою. Гідролізу піддаються солі, карбідні, вуглеводи, білки, жири і т.ін. Гідроліз відіграє важливу роль в природних явищах. Руйнування гірських порід обумовлено значною мірою гідролізом складових їх мінералів – алюмосилікатів. У живих організмах відбувається гідроліз полісахаридів, білків та інших органічних речовин. Оцукрювання крохмалю, гідроліз деревини, отримання мила і багато інших важливих виробництв засновані на гідролізі.

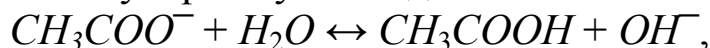
Найбільш докладно вивчений гідроліз солей. **Гідролізом солі** називається взаємодія іонів солі з водою, що приводить до утворення слабого електроліту. Причина гідролізу – утворення малодисоційованих молекул кислоти або основи, або того й іншого одночасно, в результаті чого зміщується рівновага електролітичної дисоціації води. Гідроліз солей в більшості випадків *оборотний*.

Розрізняють такі випадки гідролізу солей.

1. Сіль утворена **сильною основою і слабкою кислотою**:  $CH_3COONa$ ,  $KCN$ ,  $NaNO_2$  та ін. При гідролізі встановлюється рівновага:



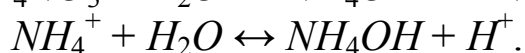
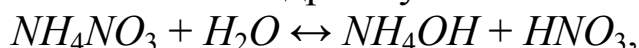
або в іонно-молекулярному вигляді:



**лужне середовище**

тобто перебігає гідроліз за аніоном, так як ацетат-іон при взаємодії з іонами  $H^+$  води утворює молекулу слабкодисоційованої оцтової кислоти. Тобто, *гідроліз протікає за іоном слабкої сполуки (кислоти або основи)*. Зменшення в розчині концентрації іонів  $H^+$  порушує рівновагу в процесі електролітичної дисоціації молекул води, що призводить до дисоціації нових молекул води. Знову утворюються іони  $H^+$ , які зв'язуються  $CH_3COO^-$  у малодисоційовані молекули  $CH_3COOH$ , а вільні  $OH^-$  накопичуються в розчині. Надлишок іонів  $OH^-$  обумовлює лужну реакцію розчину ( $pH > 7$ ).

2. Сіль утворена **сильною кислотою і слабкою основою**:  $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $CuSO_4$  та ін. Рівняння гідролізу такої солі:

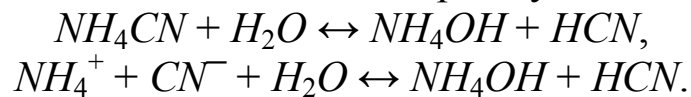


**кисле середовище**

У цьому випадку гідроліз протікає за катіоном (катіон слабкої основи). В результаті такого процесу накопичуються в надлишку іони  $H^+$ , і розчин набуває кислої реакції ( $pH < 7$ ).



3. Сіль утворена **слабкою основою і слабкою кислотою**:  $NH_4NO_2$ ,  $CH_3COONH_4$ ,  $NH_4CN$  та ін. Рівняння гідролізу солі  $NH_4CN$ :



Солі цього типу легше інших гідролізуються, так як їх іони (і катіон, і аніон) одночасно пов'язують іони  $H^+$  і  $OH^-$ , зміщуючи рівновагу дисоціації води. У цьому випадку  $pH \sim 7$ .

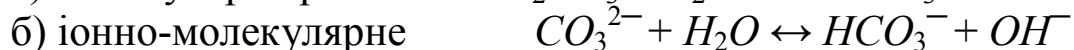
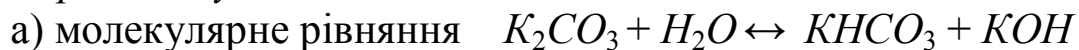
Характер середовища у подібних випадках залежить від відносної сили кислоти і основи, що утворилися. Якщо в результаті гідролізу утворюються однакові за силою кислота і основа, то реакція середовища нейтральна; вона буде слабкокислою, якщо кислота сильніше основи, або слабколужною, якщо основа сильніше за кислоту.

4. Сіль утворена **сильною кислотою і сильною основою**:  $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $CaCl_2$  та ін. При звичайних умовах такі солі гідролізу не підлягають, так як їх іони не утворюють з іонами води молекул слабкодисоційованих електролітів. У цьому випадку рівновага дисоціації молекул води не зміщується, розчини таких солей мають  $pH \sim 7$ .

Отже, гідролізують тільки ті солі, до складу яких входять іони слабкої кислоти, або іони слабкої основи, або того і іншого одночасно. **Сильними кислотами**, які найбільш часто використовуються, є  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HMnO_4$ ,  $H_2CrO_4$ ,  $HClO_4$ . До **сильних основ** відносять основи металів I і II групи, головної підгрупи крім  $Be$  і  $Mg$ , тобто основи, утворені  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ,  $Fr$ ,  $Ra$ ,  $Ba$ ,  $Sr$  і  $Ca$ .

Солі, утворені слабкими багатоосновними кислотами або слабкими многокислотними основами ( $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_3PO_4$  та ін.), гідролізують ступінчасто (як процес, що зворотній супінчастій дисоціації). Однак другий і, особливо, наступні ступені гідролізу виражені набагато слабкіше, ніж гідроліз за першим ступенем. Так, гідроліз  $K_2CO_3$  може бути виражений рівнянням:

*Перший ступінь:*



*Другий ступінь:*



При кімнатній температурі гідроліз проходить лише за першим ступенем, оскільки  $HCO_3^-$  (продукт першого ступеня) більш слабкий електроліт, ніж  $H_2CO_3$  (продукт другого ступеня). Перша і друга кон-

станти електролітичної дисоціації рівні відповідно  $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$ .

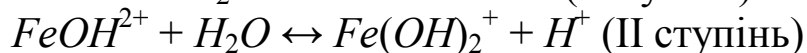
Бачимо, що в результаті гідролізу солей багатоосновних слабких кислот утворюються кислі солі.

Сіль  $FeCl_3$  утворена багатокислотною слабкою основою. Її гідроліз теоретично може бути представлений трьома ступенями. Проте, в основному він перебігає за першим ступенем, в незначній кількості за другим і практично не перебігає за третім ступенем. Рівняння гідролізу солі  $FeCl_3$ :

а) в молекулярному вигляді



б) в молекулярно-іонному вигляді



В результаті гідролізу солей багатокислотних слабких основ утворюються основні солі.

### **Ступінь гідролізу та рН розчинів**

Кількісно гідроліз характеризують двома величинами:

1) ступенем гідролізу  $h$ , що показує, яка частина розчиненої солі прогідролізувала у стані рівноваги;

2) константою гідролізу  $K_G$ , оскільки гідроліз – оборотний процес, в якому через деякий час настає рівновага.

**Ступінь гідролізу солі** – це відношення числа гідролізованих молекул до загальної кількості молекул розчиненої речовини:

$$h = C_{гидр} / C_{заг},$$

де  $C_{гидр}$  – число гідролізованих молекул;  $C_{заг}$  – загальне число розчинених молекул. Ступінь гідролізу виражається в частках або у відсотках.

Ступінь гідролізу залежить від наступних факторів:

**1) природи солі; 2) її концентрації; 3) температури розчину.**

Природа солі виявляється у величині константи гідролізу. Залежність від концентрації виражається в тому, що з розбавленням розчину (зменшенням концентрації) ступінь гідролізу збільшується. Тому можна зміщувати рівновагу процесу гідролізу додаванням одноіменних іонів ( $OH^-$  для випадку 1 і  $H^+$  для випадку 2). Вплив температури на ступінь гідролізу впливає з принципу Ле-Шательє. Всі реакції нейтралізації відбуваються з виділенням теплоти (екзотермічна реакція), а гідроліз – з поглинанням теплоти (ендотермічна реакція).

ція). Оскільки вихід ендотермічних реакцій з підвищенням температури збільшується, то і ступінь гідролізу зростає з підвищенням температури.

Для солей, утворених **одноосновною слабкою кислотою і сильною основою** константу і ступінь гідролізу розраховують за рівняннями:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{к-ти}}}},$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{к-ти}}} \cdot C_{\text{соли}}}}.$$

В результаті гідролізу в розчині накопичуються іони  $\text{OH}^-$ , змінюючи кислотність середовища. При цьому

$$\left[ \text{H}^+ \right] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\partial_{\text{к-ти}}}}{C_{\text{соли}}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\partial_{\text{к-ти}}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

Таким чином,  $\text{pH}$  розчину зростає зі збільшенням концентрації солі та величини  $\text{p}K_{\partial_{\text{к-ти}}}$ .

Для солей, утворених **двоосновною слабкою кислотою і сильною основою** константа гідролізу дорівнює:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{НА}^-}}}$$

де  $K_{\partial_{\text{НА}^-}}$  – константа дисоціації слабкої кислоти за другим ступенем.

Ступінь гідролізу таких солей визначають за рівнянням:

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{НА}^-}} \cdot C_{\text{соли}}}}$$

Кислотність розчину такої солі обчислюють за рівняннями:

$$\left[ \text{H}^+ \right] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\partial_{\text{НА}^-}}}{C_{\text{соли}}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\partial_{\text{НА}^-}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

Для солей, утворених **слабкою основою і сильною кислотою** константу та ступінь гідролізу визначають за рівняннями:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{осн}}}} \quad h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\partial_{\text{осн}}} \cdot C_{\text{соли}}}}.$$

В процесі гідролізу таких солей у розчині накопичуються іони Гідрогену. Кислотність розчину розраховують за рівняннями:

$$\left[ H^+ \right] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{досн}}}} \quad \text{або} \quad pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{досн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

Для солей, утворених **слабкою кислотою і слабкою основою** константа і ступінь гідролізу розраховують за рівняннями:

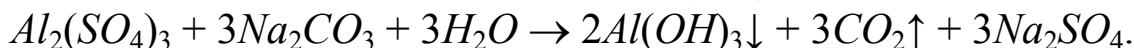
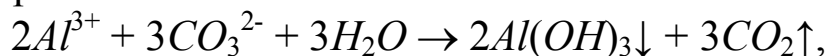
$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{дк-ти}} \cdot K_{\text{досн}}} \quad h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{дк-ти}} \cdot K_{\text{досн}}}}$$

Водневий показник середовища визначають за рівняннями:

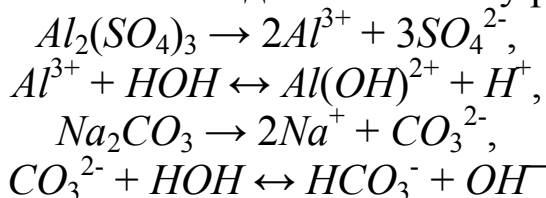
$$\left[ H^+ \right] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{дк-ти}}}{K_{\text{досн}}}} \quad \text{або} \quad pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{досн}} + \frac{1}{2} \lg pK_{\text{дк-ти}}$$

### **Сумісний гідроліз солей**

Взаємодія у розчині двох солей, одна з яких утворена слабкою основою і сильною кислотою, а друга – сильною основою і слабкою кислотою, призводить до утворення осаду слабкої основи та малодисоційованої кислоти. Якщо змішати розчини солей  $Al_2(SO_4)_3$  і  $Na_2CO_3$ , то реакція перебігає за схемою:



Цей ефект обумовлений поведінкою солей у розчині:



При змішуванні розчинів цих солей  $H^+$  і  $OH^-$ -іони нейтралізують один одного, що призводить до взаємного підсилення гідролізу обох солей. *Взаємодію розчинів двох солей, які взаємно підсилюють гідроліз одна одної, називають сумісним гідролізом.*

### **Питання для самоконтролю**

1. Що таке «гідроліз»? Які речовини піддаються гідролізу? Значення гідролізу в природних явищах.
2. Що називається гідролізом солі? Чому він відбувається?
3. Як відбувається гідроліз солі, утворений а) сильною основою і слабкою кислотою; б) сильною кислотою і слабкою основою; в) слабкою основою і слабкою кислотою. Яке середовище мають розчини цих солей?

4. Скласти рівняння реакції гідролізу  $Na_2SO_3$ . Визначити, в якій бік зміщується рівновага, якщо до розчину цієї солі додати: а)  $NaOH$ ; б)  $HCl$ ; в)  $K_2CO_3$ .

5. Скласти молекулярні та іонно-молекулярні рівняння гідролізу солей:  $Ni(NO_3)_2$ ;  $Na_2CO_3$ ;  $ZnSO_4$ ;  $NaClO$ ;  $CuSO_4$ ;  $NH_4NO_3$ ;  $NaF$ ;  $AlI_3$ . Вказати  $pH$ .

6. Чи реагують з водою солі, утворені сильною основою і сильною кислотою? Які кислоти і основи відносять до сильних?

7. У яких випадках гідроліз відбувається ступінчасто?

8. Ступінь гідролізу. Як його розраховують? Від чого він залежить?

9. Як розраховують константу, ступінь гідролізу і  $pH$  для випадків:

а) солей, утворених одноосновною слабкою кислотою і сильною основою?

б) солей, утворених двоосновною слабкою кислотою і сильною основою?

в) солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою?

г) солей, утворених слабкою кислотою і слабкою основою?

10. Яка з двох солей при однакових умовах підлягає в більшій мірі гідролізу: а)  $K_2CO_3$  чи  $K_2S$ ; б)  $FeCl_3$  чи  $FeCl_2$ ; в)  $MgCl_2$  чи  $ZnCl_2$ . Чому? Скласти рівняння гідролізу цих солей.

14. Сумісний гідроліз солей, його механізм. Скласти молекулярні та іонно-молекулярні рівняння сумісного гідролізу при змішуванні розчинів: а)  $Na_2S$  та  $AlCl_3$ ; б)  $K_2SO_3$  та  $Al(NO_3)_3$ ; в)  $Cr(NO_3)_3$  та  $CH_3COOK$ ; г)  $FeCl_2$  та  $K_2S$ .

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №10

### Гідроліз солей

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з гідролізу солей.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками, спиртівка, воронка, фільтрувальний папір, індикаторний папір; розчини солей  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2S$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $NaCl$ ,  $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $CH_3COONa$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ;  $Mg$ ,  $SbCl_3$ , фенолфталеїн, концентрований розчин  $HNO_3$ .

#### Дослід 1. Дослідження реакцій розчинів солей

Налити у чотири пробірки (небагато) розчини солей:  $Na_2CO_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $Na_2S$ ,  $CuCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $NaCl$ . Опустити в кожен індикаторний папірець. Визначити реакцію середовища розчинів за забарвленням папірця. Визначити випадки гідролізу. Написати молекулярні та іонні рівняння реакцій гідролізу. Порівняти результати. Пояснити їх.

#### Дослід 2. Повний гідроліз

До розчину солі алюмінію в пробірку долити розчин натрій карбонату. Нагріти пробірку, відфільтрувати осад, що утворився та промити його на фільтрі гарячою водою для вилучення надлишку  $Na_2CO_3$ . Доказати експериментальним шляхом, що отриманий осад є не сіль карбонатної кислоти, а алюміній гідроксид. Скласти рівняння реакції утворення алюміній карбонату та його гідролізу.

#### Дослід 3. Порівняння гідролізу солей

Експериментально перевірте  $pH$  розчинів солей  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ . Отриманні результати підтвердіть, розрахувавши константу гідролізу для кожної солі за формулою:  $K_T = 10^{-14}/K_{кис-ти}$ . Звернути увагу на константу дисоціації кислоти ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ) у кожному випадку.

#### Дослід 4. Оберненість гідролізу. Вплив температури

Написати рівняння реакції гідролізу натрій ацетату. Яка реакція середовища? До розчину  $CH_3COONa$  додати 2-3 краплі фенолфталеїну. Відмітити інтенсивність забарвлення. Половину розчину відлити в іншу пробірку, оставити для порівняння, а розчин першої пробірки підігріти. Як зміниться інтенсивність забарвлення? Охолодити розчин та порівняти його з контрольним. Пояснити.

## Розділ 2. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

### ЛУЖНІ МЕТАЛИ

До ІА групи періодичної системи належать *s*-елементи: Літій *Li*, Натрій *Na*, Калій *K*, Рубідій *Rb*, Цезій *Cs* і Францій *Fr*, які називають *лужними металами*.

Атоми *s*-елементів ІА групи на останньому енергетичному рівні містять один валентний  $ns^1$  електрон, мають найбільші атомні радіуси у періоді, тому вони характеризуються найнижчими значеннями енергії іонізації. У лужних металів найбільш сильно виражені металічні властивості. Їх атоми легко віддають валентний електрон, виявляють ступінь окиснення +1. У підгрупі зверху вниз атомний радіус збільшується, енергія іонізації зменшується, що обумовлює збільшення металічних властивостей елементів, а також основних властивостей їх оксидів та гідроксидів.

Літій відрізняється від інших елементів ІА групи малими розмірами і найменшою, у порівнянні з ними, активністю. У вільному стані лужні метали не зустрічаються. Значна кількість солей Натрію і Калію розчинена у морській воді. Існує багато мінералів, які містять Натрій і Калій у вигляді солей: хлоридів, сульфатів, нітратів, карбонатів. Натрій і Калій найбільш поширені у природі елементи, вміст кожного з них складає приблизно 2,5%.

Літій відноситься до біогенних елементів. Він входить до складу крові, тканин і органів людини. Найбільша кількість Літію концентрується у м'язах. Солі Літію приймають участь у водно-електролітному обміні у мозку.

Іони  $K^+$  і  $Na^+$  є одним з основних компонентів рідких середовищ організму. Концентрації неорганічних іонів усередині та на поверхні клітини знаходяться у динамічній рівновазі. Клітини контактують з рідиною, яка постачає їм все необхідне. Від оточуючого середовища клітина відокремлена мембраною, крізь яку в одному напрямку проходять поживні речовини, в іншому – продукти життєдіяльності клітини. Мембрани клітин проникні для іонів  $K^+$ , внаслідок чого внутрішньоклітинна концентрація  $K^+$  значно вища, ніж іонів  $Na^+$ . У плазмі крові концентрація іонів натрію перевищує вміст у ній іонів Калію.

Розподіл концентрації катіонів  $K^+$  і  $Na^+$  має важливе фізіологічне значення. Різниця їх концентрацій призводить до виникнення різниці потенціалів з обох боків клітинної мембрани. Завдяки існуванню цього потенціалу нервові волокна здатні передавати імпульси, а м'язи –

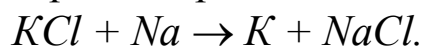
скорочуватися. Катіони  $K^+$  і  $Na^+$  відіграють важливу роль у підтриманні осмотичною тиску в клітині.

Порушення співвідношення вмісту  $K^+$  і  $Na^+$  у живих клітинах організму призводить до різних захворювань. Серцева м'язу реагує на підвищений вміст Калію зменшенням процесів збудження і провідності. Добова потреба організму людини в натрії 4-7 г. Доросла людина на добу споживає Калію в середньому 2-3 мг на 1 кг маси. Більшу частину Калію, необхідного для організму, людина одержує з рослинною їжею.

Калій – один із важливих елементів для життєдіяльності рослин. Він приймає участь у процесі фотосинтезу, недостача його у ґрунті призводить до зниження крохмалю в зерні та відмирання листя рослин. При недостачі Калію у ґрунті для одержання високих врожаїв вносять калійні добрива ( $KCl$ ,  $KNO_3$ ,  $KPO_3$ ).

### **Одержання**

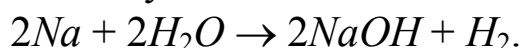
Літій і натрій одержують електролізом розплавів солей або легкоплавких сумішей типу  $CaCl_2 + NaCl$ . Калій, рубідій і цезій важко одержати електролізом, оскільки вони мають низькі температури плавлення і легко випаровуються. Ці метали одержують обробкою розплавлених хлоридів паром натрію:



### **Фізичні та хімічні властивості**

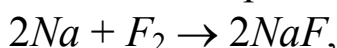
Усі лужні метали дуже м'які, мають низькі температури плавлення. Літій, натрій, калій і рубідій мають сріблястий колір, цезій – золотисто-жовтий. У зв'язку з тим, що лужні метали на повітрі легко окиснюються, їх зберігають у склянках під шаром гасу. Скляні банки, у свою чергу, поміщають у металічну тару. Простір між ними заповнюють азбестом.

При окисненні лужних металів киснем повітря при звичайній температурі літій, натрій, калій вкриваються плівкою оксидів, пероксидів та карбонатів, а цезій – плівкою пероксиду. З водою натрій реагує бурхливо, рубідій і цезій – з вибухом:



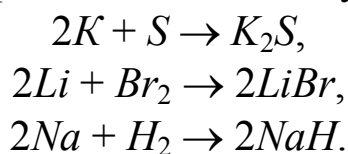
В атмосфері кисню лужні метали згоряють. При цьому літій утворює оксид, натрій пероксид, а інші метали – надпероксиди  $EO_2$ , наприклад:  $2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$        $K_2O_2 + O_2 \rightarrow 2KO_2$ .

За звичайних умов лужні метали горять в атмосфері фтору і хлору





а при незначному нагріванні взаємодіють з сіркою, бромом, воднем та іншими неметалами, утворюючи відповідні сульфіді, броміді, гідриди:



Літій реагує з азотом на холоді, інші лужні метали – при дії на азот електричного розряду:  $6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$ .

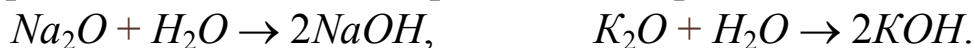
Слід пам'ятати, що працювати з лужними металами необхідно з великою обережністю, так як вони легко спалахують, бурхливо реагують з водою та іншими речовинами. Тому метал виймають із склянки з гасом пінцетом, висушують фільтрувальним папером і відрізають необхідну кількість металу. Залишки лужних металів знищують в етиловому спирті:  $2Na + 2C_2H_5OH \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$ .

### **Сполуки лужних металів**

Оксиди Натрію, Калію, Рубідію та Цезію можна одержати при недостатчі кисню або взаємодією металів з пероксидами:



Оксиди Літію і Натрію безбарвні, оксиди Калію та Рубідію – жовті, оксид Цезію – оранжевий. Ці оксиди інтенсивно взаємодіють з водою з утворенням відповідних гідроксидів, наприклад:



Гідроксиди лужних металів  $MeOH$  — безбарвні, легкоплавкі, дуже гігроскопічні кристалічні речовини, розчинні у воді та спиртах. У водних розчинах дисоціюють майже повністю, тому належать до найбільш сильних основ (лугів).

### **Питання для самоконтролю**

1. Які елементи належать до лужних металів? Як впливає будова їх атомів на властивості сполук цих елементів?
2. Поширення лужних металів у природі.
3. Одержання лужних металів.
4. Фізичні властивості лужних металів.
5. Перелічіть основні хімічні властивості лужних металів, наведіть рівняння реакцій.
6. Які сполуки мають елементи ІА групи періодичної системи? Їх властивості.
7. Яка біологічна роль лужних металів і їх сполук?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №11

### *Властивості лужних металів*

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії лужних металів, дослідити їх основні властивості.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками, лійка, фільтрувальний папір, тигель, порцелянова чашка, спиртівка, сірники; *Na* металічний, кристалічні солі Натрію, Калію і Літію; розчини *KI*, кислоти, крохмалю; спирт (етилови 96%, метиловий), дистильована вода, фенолфталеїн.

#### **Дослід 1. Взаємодія натрію з киснем**

*Досліди з металевим натрієм слід проводити обережно, не торкатися шматочків натрію і суворо дотримуватись методики досліду. Категорично забороняється нахилити обличчя над посудом, в якій відбувається реакція з участю металевого натрію.*

Невеликий шматочок натрію витріть фільтрувальним папером від гасу, в якому він зберігався (при цьому можна помітити, що натрій – м'який метал), і помістити в тигель. Нагрійте тигель під тягою. Згораючи, натрій з киснем повітря утворює натрій пероксид  $Na_2O_2$  (натрій пероксид є сіллю гідроген пероксиду  $H_2O_2$ ). Напишіть рівняння реакції. Збережіть натрій пероксид для наступного досліду.

#### **Дослід 2. Окисні властивості $Na_2O_2$**

Перенесіть отриманий у досліді 1 натрій пероксид в пробірку і налейте в неї розведеного розчину кислоти і розчину *KI*. Якщо поява забарвлення йоду непомітна, переконайтеся в його присутності за допомогою розчину крохмалю. Запишіть спостереження і рівняння реакції.

#### **Дослід 3. Дія натрію на воду**

Налийте в порцелянову чашечку трохи води, опустіть в неї шматочок натрію і швидко накрийте чашку годинниковим склом або лійкою. (*Обережно! Бризки лугу можуть потрапити на обличчя або одяг*) Переконайтеся в лужній реакції отриманого розчину. Напишіть рівняння реакції. Яку інтенсивність реакції з водою можна очікувати від калію і наступних лужних металів?

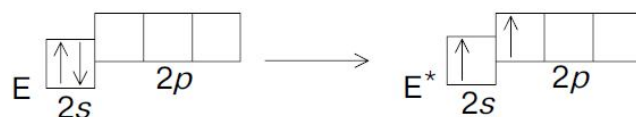
#### **Дослід 4. Відкриття іонів лужних металів за забарвленням полум'я**

У три порцелянові або металеві чашки насипати трохи солей Калію, Натрію та Літію. Додати 1-2 мл спирту та підпалити. Відмітити колір полум'я.

## ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНІ МЕТАЛИ

IIА групу періодичної системи очолюють типові *s*-елементи Берилій *Be* і Магній *Mg*. Їх електронні аналоги – Кальцій *Ca*, Стронцій *Sr*, Барій *Ba* – об'єднують під загальною назвою *лужноземельні елементи*. Ця назва пов'язана із прийнятим ще за часів алхіміків звичаєм називати усі малорозчинні у воді сполуки «землями». Оскільки землі *CaO*, *SrO* і *BaO* при змочуванні водою утворювали лужне середовище, ці оксиди стали називати лужними землями, а елементи – лужноземельними. Найважчий елемент IIА групи Радій *Ra* не має стабільних ізотопів, тому його відносять до радіоактивних елементів.

У атомів елементів IIА групи на зовнішньому енергетичному рівні міститься два спарених *s*-електрони. У незбудженому стані атоми виявляють нульову валентність. Для утворення двох ковалентних зв'язків необхідно перевести атом у збуджений стан. При цьому елементи виявляють ступінь окиснення +2.



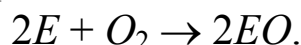
У ряді *s*-елементів II групи періодичної системи закономірно змінюються основні характеристики: зростають атомні та іонні радіуси, величини енергії іонізації зменшуються, металічні властивості елементів та основні властивості оксидів і гідроксидів збільшуються.

Елементи IIА групи хімічно активні, тому знаходяться у природі лише у вигляді сполук.

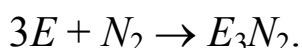
### **Фізичні та хімічні властивості**

У вільному стані елементи IIА групи – сріблясто-білі, легкі метали; вони більш тверді, ніж лужні. На повітрі *Ca*, *Sr* і *Ba* швидко вкриваються плівкою з оксидів і карбонатів, а при тривалому зберіганні руйнуються. Зберігають лужноземельні метали під шаром гасу.

Метали IIА групи – сильні відновники. Вони досить легко реагують з більшістю неметалів. При нагріванні всі лужноземельні метали згоряють на повітрі з утворенням оксидів:



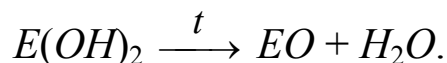
Метали цієї групи з азотом взаємодіють при нагріванні, утворюючи нітриди:



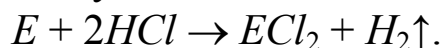
З водою берилій практично не взаємодіє, магній повільно розчиняється у киплячій воді, а інші метали інтенсивно розкладають воду:



Гідроксиди елементів ІІА групи  $E(OH)_2$  більш слабкі основи, ніж гідроксиди ІА групи. Основні властивості гідроксидів збільшуються від  $Be(OH)_2$  до  $Ba(OH)_2$ . Вони термічно менш стабільні, ніж гідроксиди лужних металів, і втрачають воду до того, як почнеться плавлення:



Із кислот неокисників лужноземельні метали витісняють водень:



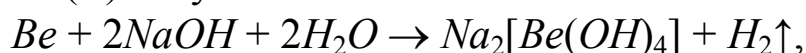
Розведена нітратна кислота відновлюється активними металами ІІА групи в основному до амоній нітрату:



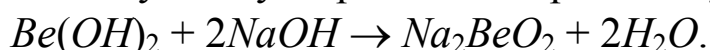
### **Властивості Берилію і його сполук**

Берилій помітно відрізняється від інших елементів ІІА групи високою енергією іонізації. Він здатний віддавати електрони, але у жодній кристалічній ґратці не існує у вигляді двозарядного іона, навіть у  $BeF_2$ , хоча ступінь окиснення берилію у сполуках +2. Для нього характерні ковалентні зв'язки у сполуках і комплекси як катіонного, так і аніонного типу, в яких координаційне число берилію дорівнює 4.

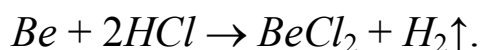
Хімія Берилію схожа з хімією Алюмінію (діагональна схожість у періодичній системі). Подібно до Алюмінію він реагує з кислотами і лугами, тобто має типові амфотерні властивості. Металічний берилій і його гідроксид розчиняються у сильних основах з утворенням тетрагідроксоберилат(ІІ)-іону:



При сплавленні з лугами утворюються берилати лужних металів.



Берилій легко розчиняється в кислотах:



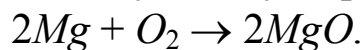
Концентрована нітратна кислота (при звичайній температурі) пасивує берилій, як і алюміній.

Металічний берилій має підвищену проникність для рентгенівських променів, його використовують для виготовлення вікон рентгенівських трубок. Берилієві бронзи (до 2,5 % Be) мають високу пружність, але внаслідок дефіциту берилію їх застосовують у виключних випадках. В атомних реакторах берилій використовують як уповільнювач і відбивач нейтронів. Головною перешкодою для використання берилію та його сполук є їх токсичність. Особливо небезпечна пара берилію та його оксиду, їх вдихання викликає біль у легенях і серці,

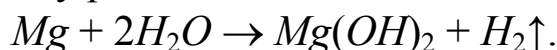
при великих дозах настає бериліоз – загальне отруєння організму. При контакті з шкірою розчинні сполуки берилію викликають дерматити. Тому при роботі з металічним берилієм і його сполуками необхідно дотримуватися відповідних застережень.

### **Магній**

У збудженому стані атом Магнію має два неспарених електрони. Тому, віддаючи ці електрони більш електронегативному атому, Магній утворює сполуки у ступені окиснення +2. Іон Магнію  $Mg^{2+}$  має значну поляризуєчу дію і здатний до утворення як іонних, так і ковалентних поляризованих зв'язків, а за рахунок вільної  $3d$ -орбіталі – ще й координаційних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом (к. ч. = 6). Магній – сріблясто-білий метал, відносно стійкий у сухому повітрі внаслідок утворення на його поверхні захисної плівки  $MgO$ . При підпалюванні згоряє сліпучим полум'ям, утворюючи  $MgO$  і невелику кількість  $Mg_3N_2$ :



Магній хімічно активний, але з холодною водою взаємодіє дуже повільно. Киплячу воду розкладає з виділенням водню:



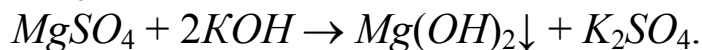
Легко розчиняється у кислотах неокисниках, крім  $HF$  і  $H_3PO_4$ , які утворюють на поверхні магнію малорозчинні солі  $MgF_2$  і  $Mg_3(PO_4)_2$ . Розчини сильних лугів практично не діють на магній.

Оксид магнію  $MgO$  (палена магнезія) – білий тугоплавкий порошок. Одержують його прожарюванням карбонату магнію (магнезиту):



$MgO$  на відміну від  $BeO$  не розчиняється в лугах, що підтверджує його основні властивості. При зберіганні на повітрі магній поступово перетворюється на суміш:  $Mg(OH)_2$ ,  $MgCO_3$  і  $(MgOH)_2CO_3$ .

Магнію гідроксид  $Mg(OH)_2$  одержують із розчинних солей Магнію дією розчинів лугів:



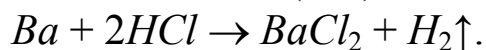
Магній гідроксид погано розчиняється у воді і є основою середньої сили, не розчиняється в лугах.

### **Елементи підгрупи кальцію**

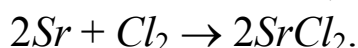
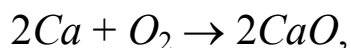
Елементи підгрупи кальцію – Кальцій, Стронцій і Барій – схожі між собою. На зовнішньому енергетичному рівні усі вони містять два електрони. Відносна електронегативність і стандартні електродні потенціали цих елементів практично однакові. Від  $Ca$  до  $Ba$  незначно зростає хімічна активність елементів. Як і лужні метали, лужноземельні утворюють солеподібні гідриди, їх гідроксиди є сильними осно-

вами. Катіони лужноземельних металів є слабкими комплексоутворювачами. У своїх сполуках *Ca*, *Sr* і *Ba* виявляють ступінь окиснення +2, характер зв'язку в їх сполуках іонний.

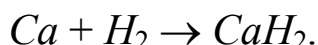
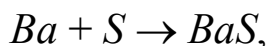
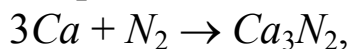
*Фізичні та хімічні властивості.* Кальцій, стронцій і барій – білі блискучі метали, які окиснюються на повітрі. Всі вони більш активні, ніж берилій і магній, з води і розчинів кислот неокисників витискують водень. Активність взаємодії у ряді *Ca–Sr–Ba* помітно зростає:



Метали підгрупи кальцію за звичайних умов взаємодіють з киснем і галогенами:



З менш активними неметалами (азот, халькогени, водень) вони реагують при незначному нагріванні:

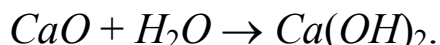


### ***Сполуки елементів підгрупи Кальцію***

Неорганічні сполуки Кальцію, Стронцію і Барію – кристалічні речовини з високою температурою плавлення. Їх оксиди в техніці одержують термічним розкладом відповідних природних карбонатів. Кальцію оксид *CaO* (негашене вапно) одержують випалюванням вапняку:



Кальцію оксид – біла тугоплавка речовина, яка має всі властивості основних оксидів і енергійно реагує з водою:

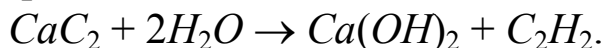


Ця реакція має назву «гашення» негашеного вапна.

Кальцій гідроксид *Ca(OH)<sub>2</sub>* (гашене вапно) – сильна основа, помітно розчинна у воді. У ряді *Ca–Sr–Ba* основний характер гідроксидів збільшується. Гашене і негашене вапно використовують у будівництві. Якщо при гасінні вапна воду замінити на розчин *NaOH*, то одержують так зване натронне вапно. Тверде подріблене натронне вапно (суміш *Ca(OH)<sub>2</sub>* і *NaOH*), а також розчин барій гідроксиду (баритова вода) широко використовують у хімічних лабораторіях для поглинання вуглекислого газу.

З інших сполук Кальцію широке застосування знаходить кальцій карбід *CaC<sub>2</sub>*. Технологія його добування ґрунтується на реакції кальцій оксиду з вугіллям:  $CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$ .

Кальцій карбід розкладається водою з виділенням ацетилену:

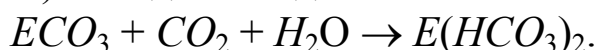


Оксиди і гідроксиди лужноземельних металів взаємодіють з кислотами з утворенням відповідних солей.

Хлорид барію використовують для боротьби із шкідниками сільськогосподарства. Карбонати лужноземельних металів практично нерозчинні у воді. Найбільше значення серед них має кальцій карбонат  $CaCO_3$ . У вигляді крейди його використовують як наповнювач для мінеральних фарб і замазки. З штучного кальцій карбонату виробляють зубні порошки і зубні пасти. У вигляді вапняку його використовують для будівельних робіт, а також як вихідну сировину для одержання важливих будівельних матеріалів – вапна і цементу. Із мarmуру в лабораторних умовах одержують вуглекислий газ (в апаратах Кіппа):



На відміну від карбонатів гідрокарбонати лужноземельних металів добре розчинні у воді. Вони утворюються внаслідок взаємодії карбонатів з карбон(IV) оксидом і водою:

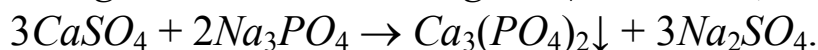
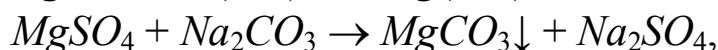
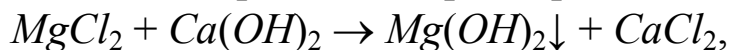


Наявність у природній воді розчинних солей Кальцію і Магнію зумовлює твердість води. За наявністю у воді кальцій і магній гідрокарбонатів  $Ca(HCO_3)_2$  і  $Mg(HCO_3)_2$  твердість води може бути тимчасовою, її називають карбонатною твердістю. При кип'ятінні гідрокарбонати розкладаються:

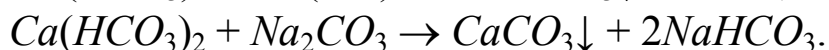
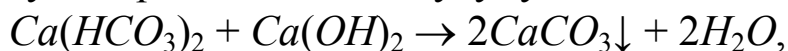


Тимчасова твердість при цьому усувається. Постійна, або некарбонатна, твердість води зумовлена вмістом кальцій і магній хлоридів і сульфатів. Ці солі не випадають в осад при кип'ятінні, тому для їх усунення необхідно проводити спеціальну очистку води.

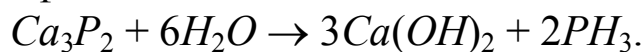
Для пом'якшення води (усунення твердості) застосовують два методи: осадження та іонний обмін. Для осадження кальцію і магнію використовують кальцій гідроксид, натрій карбонат і натрій фосфат:



Тимчасову твердість можна усунути вапняним чи содовим методом:



Фосфіди лужноземельних металів  $Ca_3P_2$ ,  $Sr_3P_2$ ,  $Ba_3P_2$  одержують прямим синтезом з елементів. У водному розчині ці солеподібні сполуки гідролізують. Так, кальцій фосфід  $Ca_3P_2$  з водою утворює кальцій гідроксид і фосфін:



Кальцій має спазмолітичні та судинорозширюючі властивості, тонізує м'язові оболонки серця, знижує рівень холестерину, активізує діяльність серцевих м'язів. Організм людини масою 60 кг містить 420-840 г Кальцію. Близько 99% його кількості припадає на кісткову і зубну тканини. Основну масу Кальцію людина споживає з продуктами харчування (молоко, овочі, злаки). Кальцій необхідний для здійснення передачі нервових імпульсів, скорочення кісткових м'язів і м'язів серця, для формування кісткової тканини, спікання крові.

### **Питання для самоконтролю**

1. Які елементи належать до лужноземельних металів? Чому їх так називають? Як впливає будова їх атомів на властивості?
2. Поширення лужних металів у природі, їх загальні фізичні і хімічні властивості.
3. Берилій, його властивості.
4. Властивості Магнію і його сполук.
5. Які елементи входять до підгрупи Кальцію? Фізичні і хімічні властивості їх простих речовин.
6. Властивості сполук Кальцію, Стронцію, Барію. Твердість води, методи її усунення.
7. Яка біологічна роль Кальцію і його сполук?

## **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №12**

### **Властивості лужноземельних металів**

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії лужноземельних металів, дослідити їх основні властивості.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками, спиртівка (або спирт), сірники; кристалічні  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BeCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $SrCl_2$ ; розчини солей Берилію,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2CrO_4$ , луку, кислоти; дистильована вода, розчин лакмусу, фенолфталеїн.

#### **Дослід 1. Гідроксиди берилію і магнію**

Помістіть в пробірку декілька крапель розчину солі Берилію, додайте туди ж кілька крапель розчину луку до утворення осаду, потім



розмістіть осад у дві пробірки і випробуйте його відношення до дії кислоти і сильного лугу. Виконайте те саме з розчином солі Магнію. Що спостерігається? Порівняйте властивості обох гідроксидів.

### **Дослід 2. Оксиди та гідроксиди магнію і кальцію**

Помістіть у дві пробірки окремо трохи магній оксиду і кальцій оксиду, налейте в кожну з них води. Які спостерігаються зміни? Переконайтеся в лужності середовища: сильно струсіть пробірки і додайте фенолфталеїн. Який з гідроксидів має більш лужні властивості?

### **Дослід 3. Гідроліз розчинних солей металів ІІА групи**

У п'ять пробірок налейте по 5-6 крапель нейтрального розчину лакмусу і по 5-6 крапель дистильованої води. У пробірки помістіть по 1-2 кристали наступних солей: в одну пробірку  $BeCl_2$ , у другу –  $MgCl_2$ , в третю –  $CaCl_2$ , у четверту –  $BaCl_2$ , а п'яту пробірку залиште для порівняння забарвлення розчинів. У яких пробірках змінилася забарвлення розчину лакмусу? Які з узятих солей піддаються гідролізу? Складіть для них рівняння реакцій гідролізу.

### **Дослід 4. Солі лужноземельних металів**

*а. Сульфати.* Налийте у чотири пробірки кілька крапель розчину  $Na_2SO_4$ . В одну з них додайте такий же об'єм розчину  $MgCl_2$ , в іншу –  $CaCl_2$ , в третю –  $SrCl_2$  і в четверту –  $BaCl_2$ . У яких пробірках випав осад нерозчинного сульфату?

Зробіть висновок, сульфати яких лужноземельних металів нерозчинні у воді. Складіть рівняння реакцій.

*б. Хромати.* Налийте в чотири пробірки кілька крапель розчину  $K_2CrO_4$ . В одну з них додайте такий же об'єм розчину  $MgCl_2$ , в другу –  $CaCl_2$ , в третю –  $SrCl_2$  і в четверту –  $BaCl_2$ . В яких пробірках випав осад нерозчинного хромату? Зробіть висновок, хромати яких лужноземельних металів нерозчинні у воді. Складіть рівняння реакцій.

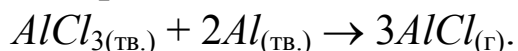
*в. Карбонати і фосфати.* Подійте на розчини солей  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Sr$  і  $Ba$  розчинами  $Na_2CO_3$  і  $Na_3PO_4$ . Зробіть висновок про розчинність карбонатів і сульфатів лужноземельних металів. Напишіть рівняння реакцій.

### **Дослід 5. Відкриття іонів лужноземельних металів за забарвленням полум'я**

У три порцелянові або металеві чашки насипати трохи солей  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Sr$  і  $Ba$ . Додати 1-2 мл спирту та підпалити. У який колір забарвлюють полум'я ці солі?

## ЕЛЕМЕНТИ IIIА ГРУПИ. БОР, АЛЮМІНІЙ

До *p*-елементів III групи належать типові елементи – Бор *B*, Алюміній *Al* і елементи підгрупи Галію – Галій *Ga*, Індій *In* і Талій *Tl*. Атоми елементів IIIА групи містять три електрони  $3n^23p^1$ . Така електронна конфігурація дає можливість існування сполук, в яких елементи – одновалентні. Алюміній утворює такі сполуки лише при високій температурі у газовій фазі:

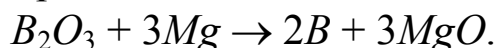


При переході від *Al* до *Ga* і далі до *In* і *Tl* все більш важливу роль відіграє одновалентний стан елемента. Так, сполуки  $Tl^+$  є більш стійкими, ніж  $Tl^{3+}$ . Для Бору і Алюмінію найбільш характерний ступінь окиснення +3.

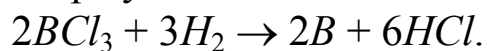
Бор – єдиний неметал у IIIА групі. Алюміній, Галій та Індій мають амфотерні властивості. Талій – типовий метал. За багатьма характеристиками Бор суттєво відрізняється від інших елементів IIIА групи, тому його хімічні властивості розглядають окремо. При вивченні хімії Бору слід згадати про правило «діагональної схожості» у періодичній системі. Згідно з цим правилом перший елемент головної підгрупи за хімічними властивостями схожий з другим елементом наступної головної підгрупи. Хімічні та фізичні властивості бору (простої речовини) і його складних сполук схожі не з алюмінієм – його найближчим електронним аналогом, а з кремнієм, розташованим у періодичній системі по діагоналі від Бору. Нижчі гідриди Бору і Силіцію малостійкі та газоподібні. Близькі за властивостями їх оксиди і гідроксиди. Однакова здатність бору і кремнію утворювати численні полімерні структури. Бор і кремній галогеніди легко гідролізують, утворюючи відповідні кисневмісні кислоти.

### Бор

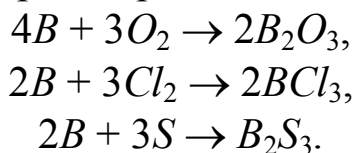
У вільному стані в природі Бор не зустрічається, а знаходиться у вигляді оксигеновмісних сполук: борної кислоти  $H_3BO_3$ , натрій тетраборату  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (бури) і ряду більш складних мінералів. При одержанні бору з борної кислоти останню нагрівають з утворенням оксиду  $B_2O_3$ , з якого бор відновлюється металотермічно:



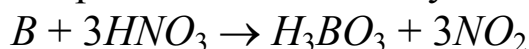
При цьому утворюється аморфний бор, забруднений домішками. Після обробки продуктів реакції хлоридною кислотою (для вилучення  $MgO$ ) залишається бор у вигляді темно-бурого порошку. Більш чистий кристалічний бор одержують відновленням його хлориду воднем:



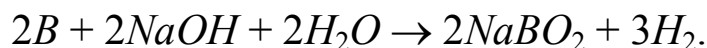
Чистий бор сіривато-чорного кольору, тугоплавкий ( $t_{\text{пл}} = 2074^\circ\text{C}$ ). Він має густину  $2,34 \text{ г/см}^3$ . За твердістю бор поступається лише алмазу і бор нітриду ( $\text{BN}$ ). У звичайних умовах кристалічний бор дуже інертний і реагує тільки з концентрованими окиснюючими агентами. Аморфний бор більш активний. При високих температурах в інтервалі  $400\text{-}700^\circ\text{C}$  він взаємодіє з киснем, хлором, сіркою:



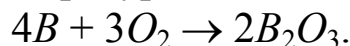
Вище  $900^\circ\text{C}$  з азотом утворює нітрид  $\text{BN}$  – високоякісний матеріал для виготовлення вогнетривів, який за властивостями нагадує графіт. Концентрована нітратна кислота поступово окиснює бор до борної кислоти:



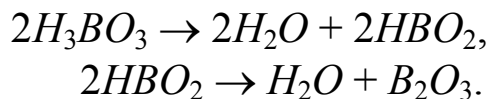
Кристалічний бор не реагує навіть з киплячими лугами. Аморфний бор поступово розчиняється у розчинах лугів з утворенням відповідних метаборатів:



На повітрі при температурі близько  $700^\circ\text{C}$  бор згоряє з утворенням  $\text{B}_2\text{O}_3$ :

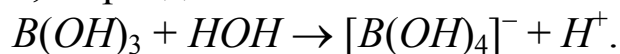


Оксид бору зручніше одержувати прожарюванням ортоборної кислоти:



Спочатку утворюється метаборна кислота  $\text{HBO}_2$ , яка при подальшому нагріванні утворює оксид бору.  $\text{B}_2\text{O}_3$  є гігроскопічною речовиною. При взаємодії з водою відбувається реакція, зворотна прожарюванню ортоборної кислоти. У надлишку води завжди утворюється ортоборна кислота.

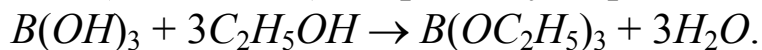
Ортоборна (борна) кислота – біла кристалічна речовина, має шарувату структуру, в якій молекули міцно з'єднані водневими зв'язками. Борна кислота – дуже слабка кислота, добре розчинна у воді та етиловому спирті. Незважаючи на наявність трьох гідроксильних груп, у водних розчинах вона поводить себе як одноосновна кислота. На відміну від звичайних кислот її кислотні властивості пояснюються не відщепленням протона, а приєднанням  $\text{OH}$ -іонів з молекули води:



Додаткова гідроксильна група приєднується за донорно-акцепторним механізмом і надає більш стійкого стану атому бору.

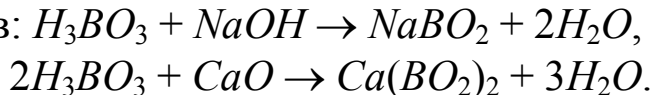
Борна кислота може бути триосновною. Так, у присутності концентрованої сульфатної кислоти, як водовіднімаючого засобу, вона

реагує з етиловим (метиловим) спиртом з утворенням борноетилового ефіру:



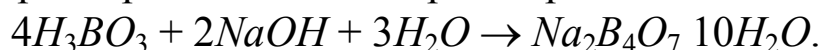
Пара утвореного ефіру горить блідо-зеленим полум'ям, за цією ознакою якісно виявляють борати.

Безводні метаборати одержують сплавленням  $H_3BO_3$  з лугами чи оксидами металів:

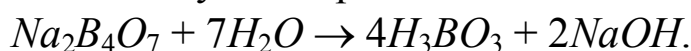


Метаборати активних металів у воді гідролізують з утворенням лужного середовища:  $NaBO_2 + 2H_2O \rightarrow H_3BO_3 + NaOH$ .

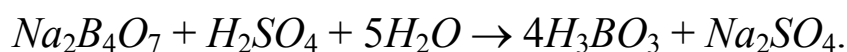
Тетраборна кислота  $H_2B_4O_7$  у вільному стані невідома. Її солі – тетраборати – зустрічаються в природі. Найбільш поширена натрієва сіль  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  – тетраборат натрію (бура). Буру одержують нейтралізацією ортоборної кислоти натрій гідроксидом:



Тетраборати лужних металів розчинні у воді. Внаслідок гідролізу їх розчини мають сильне лужне середовище:

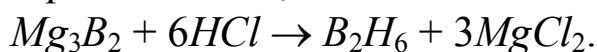


При підкисленні водних розчинів натрій тетраборату утворюється ортоборна кислота:

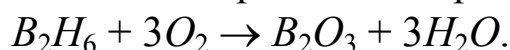


Бор утворює ряд молекулярних гідридів, які називають *боранами*. Найпростіший бороводень  $BH_3$  – боран – у звичайних умовах не існує і димеризується у диборан  $B_2H_6$ . Диборан – газ, інші гідриди – рідкі чи тверді речовини, з характерним неприємним запахом, дуже токсичні. За способом добування і властивостями борани нагадують силани.

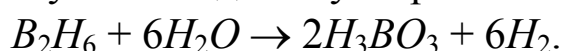
Бор безпосередньо не взаємодіє з воднем, тому його гідриди одержують непрямими методами. Наприклад, при дії хлоридної кислоти на магній борид утворюється  $B_2H_6$ :



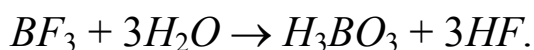
Диборан самозаймається і згоряє на повітрі:



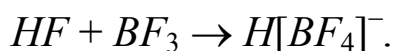
Він легко гідролізується водою з утворенням борної кислоти:



Галогеніди бору активно взаємодіють з водою з утворенням двох кислот – борної та галогеноводневої:



Фторид водню внаслідок гідролізу з  $BF_3$  утворює міцний комплекс тетрафтороборат(III)-іон:



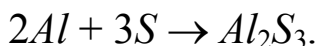
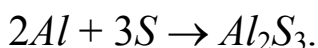
Фтороборна кислота  $H[BF_4]$  існує лише у розчинах. Це дуже сильна кислота (сильніша за  $H_2SO_4$  і  $HNO_3$ ).

### Алюміній

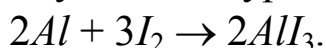
На відміну від неметалу Бору Алюміній є амфотерним елементом. Так, металічний алюміній, його оксид та гідроксид розчиняються як у кислотах, так і в лугах.

Алюміній – один з найпоширеніших елементів. Він займає перше місце серед металів і третє місце після Оксигену і Силіцію. У зв'язку з високою хімічною активністю Алюміній у вільному стані в природі не зустрічається. Алюміній – сріблясто-білий метал, відносно легкий ( $d = 2,7 \text{ г/см}^3$ ). Завдяки високій пластичності легко піддається прокату, штампуванню і волочінню. При виробництві готових лікарських засобів, харчових продуктів широко використовують алюмінієву фольгу як пакувальний матеріал.

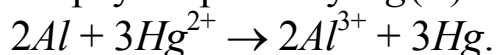
На повітрі алюміній вкривається дуже міцною тонкою плівкою  $Al_2O_3$ . Це пояснює його стійкість за звичайних умов до дії кисню, води і багатьох інших речовин. Алюміній взаємодіє з сіркою, при прожарюванні дрібнодисперсного порошкоподібного алюмінію він енергійно згоряє на повітрі:



З галогенами, за винятком йоду, алюміній взаємодіє при кімнатній температурі. При змочуванні водою (каталізатор) суміші подрібнених алюмінію та йоду відбувається бурхлива реакція:



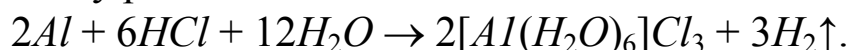
За звичайних умов алюміній не взаємодіє з водою. Оксидну плівку з поверхні алюмінію можна зняти двома шляхами: механічним і амальгуванням. Оскільки ртуть має здатність розчиняти в собі алюміній з утворенням речовини темно-сірого кольору – амальгами, то цілісність оксидної плівки можна порушити дією металічної ртуті чи нанесенням на алюмінієву поверхню розчину  $Hg(NO_3)_2$ . При цьому відбувається «витиснення» металічної ртуті з розчину  $Hg(II)$



Внаслідок втрати захисної плівки алюміній активно взаємодіє з водою:

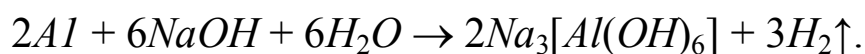


У зв'язку з тим, що алюміній має амфотерні властивості, він легко розчиняється у розчинах кислот:



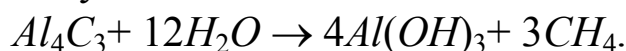
У водному розчині алюміній завжди утворює гідратований іон  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ , в якому він має координаційне число 6.

У розчинах лугів алюміній розчиняється з утворенням гексагідроксокомплексів:

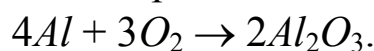


Оскільки на поверхні металічного алюмінію існує міцна захисна плівка  $Al_2O_3$ , алюміній не взаємодіє з концентрованими нітратною і сульфатною кислотами.

Нагріванням алюмінію з вуглецем в електричній печі ( $-2000^\circ$ ) одержують карбід  $Al_4C_3$ , який взаємодіє з водою з утворенням алюміній гідроксиду і метану:

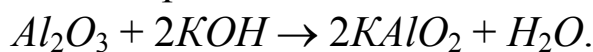


При нагріванні алюміній енергійно взаємодіє з киснем:

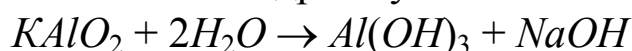


Алюміній оксид існує у вигляді двох модифікацій:  $\alpha-Al_2O_3$  і  $\gamma-Al_2O_3$ . Частіше зустрічається  $\alpha$ -форма  $Al_2O_3$  – корунд. Інколи у природі трапляється корунд, у структурі якого присутні інші елементи, що надають йому певного забарвлення. Червоний рубін забарвлений домішками сполук  $Cr(III)$ , синій сапфір – домішками  $Ti(IV)$  і  $Fe(III)$ , які є коштовним камінням.

Корунд за твердістю поступається лише алмазу, карборунду ( $SiC$ ), ельбору ( $BN$ ), його використовують як абразивний матеріал у вигляді корундових кругів та наждаку.  $\alpha$ -Форма  $Al_2O_3$  хімічно досить стійка сполука, не взаємодіє з водою і кислотами.  $\gamma$ -Форму  $Al_2O_3$  одержують дегідратацією водного оксиду  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  при температурі  $\sim 450^\circ C$ .  $\gamma$ -Форма легко поглинає воду і розчиняється в кислотах. У розчинний стан її можна перевести сплавленням з лугами:

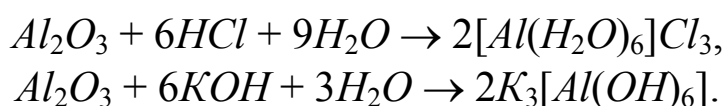


Утворений натрій метаалюмінат добре розчиняється у воді, при цьому він практично повністю гідролізує:

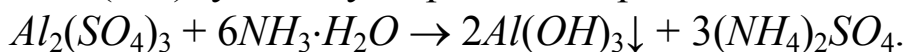


При дегідратації свіжоприготованого алюміній гідроксиду утворюється  $\gamma-Al_2O_3$  – алюмогель. Це пориста речовина, яка не розчиняється у воді і не набрякає, використовується у техніці як адсорбент.

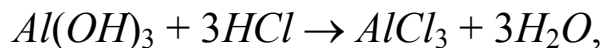
Внаслідок амфотерності алюміній оксид розчиняється у кислотах і розчинах лугів:



Оскільки алюміній оксид не розчиняється у воді, алюміній гідроксид  $Al(OH)_3$  одержують не прямим методом, а взаємодією розчинних солей  $Al(III)$  з аміаком (луги для цього не використовують у зв'язку з розчиненням  $Al(OH)_3$  у них з утворенням гідроксокомплексів):

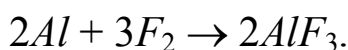


Білий драглистий осад алюміній гідроксиду розчиняється як у кислотах так і у розчинах лугів, що дозволяє говорити про його амфотерність:

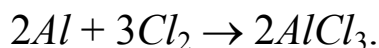


У алюміній гідроксиді основні та кислотні властивості виражені приблизно однаково.

Галогеніди Алюмінію за звичайних умов безбарвні кристалічні речовини. Алюміній фтори практично нерозчинний у воді, його одержують синтезом з елементів при кімнатній температурі. Бромід і хлорид отримують при нагріванні:



Безводний  $AlCl_3$  можна одержати нагріванням алюмінію в струмі хлору чи газоподібного  $HCl$ :



Алюмінію сульфат застосовують для очистки природних вод від колоїдних частинок. Алюміній відноситься до незамінних для живого організму мікроелементів. Добова потреба організму людини в алюмінії складає 49 мг. Біологічна роль алюмінію вивчена недостатньо. Відомо, що він приймає участь в побудові епітеліальної та сполучної тканин організму та в процесах регенерації кісткової тканини.

### **Питання для самоконтролю**

1. Які елементи належать до ША-групи? Це метали чи неметали? Як впливає будова їх атомів на властивості сполук цих елементів?
2. Поширення Бору у природі, методи отримання елементарного бору, його фізичні і хімічні властивості.
3. Які сполуки Бору Ви знаєте? Їх фізичні і хімічні властивості.
4. Фізичні і хімічні властивості простої речовини Алюмінію.
5. Які сполуки Алюмінію Ви знаєте? Їх фізичні і хімічні властивості.
6. Амфотерність сполук Алюмінію.
7. Яка біологічна роль Алюмінію? Застосування його сполук.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №13

### Властивості сполук Бору і Алюмінію

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії Бору та Алюмінію і їх сполук, дослідити їх основні властивості.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками, фільтрувальний папір, лійка, скляна паличка, стакан або колба на 100 мл, тигель, спиртівка, сірники; кристалічні бура,  $Al(NO_3)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ , розчини  $CuSO_4$ ,  $HCl$  розбавлений, 30%-вий  $NaOH$  або  $KOH$ ,  $HNO_3$  концентрована; алюмінієва стружка або фольга, алюмінієвий дріт, лакмус, метиловий або етиловий спирт, чорнила.

#### Дослід 1. Гідроліз натрій тетраборату

У дві пробірки налейте по 1-2 мл дистильованої води і додайте в кожен по 4-5 крапель розчину лакмусу. Розчиніть в одній з пробірок кілька кристалів бури. Порівняйте забарвлення в обох пробірках і складіть рівняння гідролізу бури.

#### Дослід 2. Виявлення борат-іонів

Чутлива реакція на Бор заснована на здатності його сполук забарвлювати полум'я в зелений колір. Одну-дві крупинки бури помістіть в тигель, додайте кілька крапель кислоти і кілька крапель метилового або етилового спирту, суміш перемішайте скляною паличкою і запаліть. Зазначте забарвлення полум'я.

#### Дослід 3. Дія лугів і кислот на алюміній

Дослід проводиться під тягою. Помістіть в три пробірки трохи алюмінієвих стружок і додайте в першу 30%-вий розчин  $NaOH$  або  $KOH$ , у другу – розбавлену  $HCl$ , в третю – концентровану  $HNO_3$  (по 2-3 мл в кожному випадку). Пробірки з розчинами лугу і нітратної кислоти нагрійте. У концентрованій  $HNO_3$  алюміній не розчиняється.

Поясніть механізм реакції алюмінію з лугами. Поясніть різне ставлення до хлоридної та азотної кислот. Напишіть рівняння реакцій.

#### Дослід 4. Пасивація алюмінію

Внесіть алюмінієвий дріт або пластинку на півхвилини в нітратну кислоту ( $\rho = 1,45 \text{ г/мл}$ ) (під тягою). Потім промийте алюміній під водою і внесіть його в розчин мідного купоросу. Виділення міді на алюмінії не спостерігається. Чому? Вийміть дріт з розчину мідного купоросу і опустіть його в розчин 15%-вої хлоридної кислоти. Виділення водню з поверхні дроту вказує на руйнування захисної окисної



плівки. Промийте дрiт водою i внесiть її знову в розчин мiдного купоросу. Що відбувається?

#### **Дослiд 5. Амфотернiсть алюмiнiй гiдроксиду**

Отримайте алюмiнiй гiдроксид i переконайтеся в його амфотерностi. Напишiть рiвняння реакцiї утворення натрiй або калiй алюмiнату.

#### **Дослiд 6. Адсорбцiйнi властивостi алюмiнiй гiдроксиду**

Отримайте алюмiнiй гiдроксид i вiдфiльтруйте його. Фiльтр з гiдроксидом вставте в пробiрку i налейте на нього трохи розведеного, слабо забарвленого розчину чорнил. Спостерiгайте за фiльтратом. Пояснiть сутнiсть явища. Де у великих масштабах використовується адсорбцiйна здатнiсть алюмiнiй гiдроксиду?

#### **Дослiд 7. Гiдролiз солей алюмiнiю**

У чотири пробiрки налейте по 2 мл дистильованої води i додайте в кожну по 5-6 крапель розчину лакмусу. У три пробiрки введiть по 2-3 кришталика солi алюмiнiю: в одну – хлорид, у другу – сульфат i в третю – нiтрат. Четверта пробiрка служить для порiвняння забарвлень. Як змiнилося забарвлення лакмусу при розчиненнi у водi солей алюмiнiю? Напишiть iонне рiвняння реакцiї гiдролiзу солi алюмiнiю.

## ЕЛЕМЕНТИ ІVА ТРУПИ

До *p*-елементів ІV групи належать Карбон *C*, Силіцій *Si*, Германій *Ge*, Станум *Sn* і Плюмбум *Pb*. Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів цих елементів у незбудженому стані –  $ns^2np^2$ .

Атомні радіуси елементів ІVА групи при переході від Карбону до Плюмбуму закономірно збільшуються, енергія іонізації та відносна електронегативність зменшуються, неметалічні властивості послаблюються, а металічні підсилюються.

Карбон істотно відрізняється від інших елементів ІVА групи високим показником енергії іонізації. Карбон – типовий неметалічний елемент. Германій має металічні ознаки, а Станум і особливо Плюмбум виявляють типові металічні властивості.

### **Карбон**

Загальна масова частка Карбону в організмі людини складає 21,15%. Карбон – основа усіх органічних сполук. Він входить до складу всіх тканин і клітин у вигляді біологічно важливих сполук: білків, жирів, вітамінів, гормонів, ферментів.

У малих дозах (до 3%)  $CO_2$  шкідливого впливу на організм людини не спричиняє, але вдихання  $CO_2$  у більш високих концентраціях призводить до серйозних розладів у роботі організму. У зв'язку з тим, що вуглекислий газ у 1,4 рази важчий за повітря, він накопичується на дні колодязів, у погрібах, які не вентилуються, і внаслідок гниття овочів може збільшитися концентрація  $CO_2$  від 10% до 20%. Вдихання такого повітря призводить до паралічу за декілька секунд.

Газована мінеральна вода і напої, які містять вуглекислий газ, підвищують секреторну і всмоктувальну функції травного каналу.

Дуже токсичним для організму людини є карбон(ІІ) оксид – чадний газ. Він утворюється при згорянні палива (вугілля, дров) при нестачі кисню, а також міститься в автомобільних вихлопних газах.  $CO$  з гемоглобіном крові утворює міцний комплекс – карбоксигемоглобін. З цієї причини оксигемоглобін не утворюється, і перенесення кисню кров'ю не здійснюється. Навіть невеликі домішки  $CO$  викликають важкі отруєння. Вдихання повітря, яке містить понад 1%  $CO$ , викликає смерть через декілька хвилин.

### **Поширення у природі**

Карбон знаходиться в природі у вільному стані та в сполуках. Більша його частина входить до складу карбонатів  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ , нафти, природного газу, кам'яного і бурого вугілля. В атмосфері вуг-

лець знаходиться у вигляді карбон(IV) оксиду (вуглекислий газ) 0,03%. У розчиненому стані вуглекислий газ міститься в усіх природних водах. Велика роль Карбону в живій природі. Тканини тварин і рослин складаються із сполук Карбону. Рослини поглинають вуглекислий газ і шляхом фотосинтезу утворюють життєвоважливі складні органічні сполуки.

### ***Фізичні властивості***

Карбон існує у вигляді декількох алотропних видозмін – це алмаз, графіт, карбін і полікумулен. Так званий аморфний вуглець (сажа, деревне і кістяне вугілля) не є окремою алотропною модифікацією вуглецю, а складається з дрібнодисперсних кристалів графіту. *Алмаз* – прозора безбарвна кристалічна речовина. Він є найтвердішим з усіх відомих у природі речовин, не проводить електричний струм, погано проводить теплоту, хімічно малоактивний. Кислоти і луги не діють на нього навіть при високій температурі. Алмаз горить лише у чистому кисні при 600-800°C. Продуктом його горіння є вуглекислий газ.

Алмази можна одержати штучно з графіту при високих тиску і температурах у присутності металічних каталізаторів (*Cr, Fe, Pt*). Дуже висока міцність алмазу надає можливість використовувати його для обробки особливо твердих матеріалів, при бурових роботах. Добре відшліфовані прозорі кристали алмазу називають діамантами, з них виготовляють ювелірні прикраси.

*Графіт* – це сіро-чорна кристалічна речовина з металічним блиском. На відміну від алмаза графіт дуже м'який, добре проводить електричний струм. Графіту властиві тугоплавкість, жаростійкість і хімічна інертність.

Різниця у фізичних і хімічних властивостях алмаза і графіту обумовлена особливостями будови їх кристалів (див. рис. 18, стор. 82). Атоми вуглецю в графіті розташовані у кутах правильних шестикутників, які знаходяться у паралельних площинах. Відстань між паралельними шарами графіту дуже велика (0,335 нм). Це вказує на існування лише слабкого зв'язку між шарами. Тому графіт має меншу за алмаз густину, легко розщеплюється на тонкі лусочки. Цим пояснюється здатність графіту залишати написи на папері.

У природі зустрічаються великі поклади графіту. Штучний графіт можна одержати шляхом сумісного нагрівання суміші коксу з піском і смолами у спеціальних печах при температурі близько 3000°C. Графіт широко використовують у техніці. З нього виготовляють електроди в електролізерах, вогнестійкі тиглі, рухомі контакти в електричних

двигунах, мастильні матеріали та олівці. У зв'язку з тим, що графіт має здатність поглинати нейтрони, він є основним конструкційним матеріалом у ядерних реакторах.

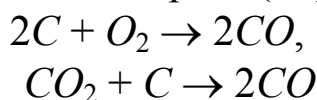
*Карбін* – чорна дрібнокристалічна речовина. Одержують його дегідруванням ацетилену при прожарюванні до 1000°C. При цьому одержують лінійний полімер: ...–C=C–C=C–C=C–...

При нагріванні до 800°C карбін перетворюється на графіт. Існує інший лінійний полімер вуглецю – *полікумулен*, в якому атоми вуглецю з'єднані подвійними зв'язками: ...=C=C=C=C=...

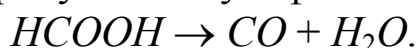
*Активоване вугілля*, яке широко використовують у хіміко-фармацевтичній і медичній практиці, одержують спалюванням деревини нехвойних порід, кісток, фруктових кісточок при температурі 170-400°C без доступу повітря. При цьому відбувається випалювання органічних речовин і утворення об'ємного вуглецевого каркасу. Одержане вугілля-сирець активують, видаляючи з пор продукти сухої перегонки. Це досягається дією перегрітої водяної пари при температурі 800-900°C. Після подрібнення одержують активоване вугілля з дуже розвиненою поверхнею. Активоване вугілля використовують у промисловості для розділення суміші газів і розчинених речовин, осушення та очистки газів (наприклад, повітря у протигазах), рідин (етиловий спирт очищають від сивушних масел).

### **Оксигеновмісні сполуки Карбону**

*Карбон(II) оксид CO* – безбарвний, дуже отруйний газ, без запаху. Утворюється при спалюванні вуглецю або його сполук при нестачі кисню, а також внаслідок взаємодії карбон(IV) оксиду з розжареним вугіллям:

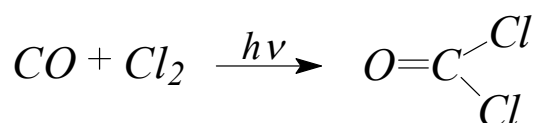


У лабораторії карбон(II) оксид одержують нагріванням до 100°C мурашиної кислоти у присутності сульфатної кислоти:



Карбон(II) оксид хімічно інертний за звичайних умов. При нагріванні він виявляє відновні властивості, що широко використовують у пірометалургії:  $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$ .

Під дією світла карбон(II) оксид вступає в реакцію з хлором:



Внаслідок реакції утворюється  $COCl_2$ . Вперше його одержав англійський хімік Гемфрі Деві. У зв'язку з тим, що ця реакція синтезу

відбувається при освітленні, сполука  $COCl_2$  дістала поетичну назву «фосген», що в перекладі з англійської – «народжений світлом». Але виявилось, що фосген – це сильна отрута, яка спричиняє параліч дихальних шляхів. Фосген використовують у хімічній промисловості для одержання барвників, ліків, пластмас і каучуків.

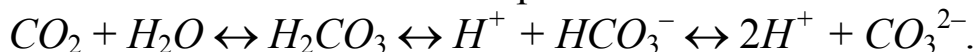
Карбон(IV) оксид –  $CO_2$  (вуглекислий газ), безбарвний газ, у 1,5 рази важчий за повітря. Під дією високого тиску ( $\sim 5,05 \cdot 10^6$  Па) перетворюється на безбарвну рідину, при охолодженні якої утворюється тверда снігоподібна маса («сухий лід»). Близько 0,03 % карбон(IV) оксиду входить до складу повітря. Він утворюється при горінні вугілля, окисненні органічних речовин (процеси дихання, бродіння, гниття), міститься у багатьох мінеральних водах. У техніці його одержують випалюванням вапняку:



Такий вуглекислий газ може містити домішки. Тому у харчовій промисловості використовують вуглекислий газ, який збирають при бродінні спиртових бактерій. У лабораторіях  $CO_2$  одержують в апараті Кіппа дією на мрамор хлоридною кислотою:



За хімічною природою карбон(IV) оксид є кислотоутворюючим оксидом. При розчиненні у воді він утворює нестійку карбонатну кислоту, у розчині якої встановлюється рівновага:



Карбонатна кислота, як двохосновна, утворює середні та кислі солі. Перші називають карбонатами, другі – гідрогенкарбонатами (або гідрокарбонатами):  $Na_2CO_3$  і  $CaCO_3$  – натрій і кальцій карбонати;  $NaHCO_3$  і  $Ca(HCO_3)_2$  – натрій і кальцій гідрогенкарбонати. Усі гідрогенкарбонати та карбонати лужних металів і амонію добре розчинні у воді.

Солі карбонатної кислоти термічно нестійкі. Стейкими є лише карбонати лужних металів. Вони, крім  $Li_2CO_3$ , плавляться без розкладу. Розкладання карбонатів лужноземельних металів необхідно проводити при значному нагріванні, так  $CaCO_3$  розкладається при  $825^\circ C$ :

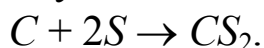


Що стосується карбонатів малоактивних металів (Купруму, Аргентуму, Меркурію), то вони зовсім нестійкі. Для розкладання  $Ag_2CO_3$  достатньо нагрівання до  $100^\circ C$ . Гідрокарбонати як лужних, так і лужноземельних металів легко розкладаються при слабкому нагріванні:



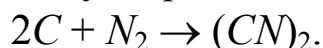
## Сполуки з неметалами

При високій температурі вуглець взаємодіє з сіркою:

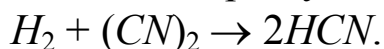


Карбон(IV) сульфід (сірковуглець)  $CS_2$  – це безбарвна рідина з низькою температурою кипіння  $46,2^\circ C$ . Її пара дуже токсична і легко спалахує. Він є гарним розчинником для багатьох органічних речовин, наприклад жирів, смол, фарб тощо, а також деяких неорганічних речовин (сірки, бром, йоду).

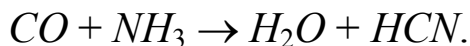
За високої температури в умовах електричного дугового розряду вуглець взаємодіє з азотом, утворюючи диціан – безбарвний отруйний газ:



Подібно до галогенів, диціан реагує з воднем, утворюючи гідроген ціанід:

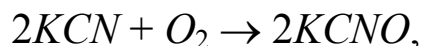


У промисловості HCN одержують при нагріванні CO і  $NH_3$  за реакцією:

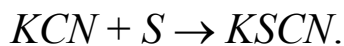


Гідроген ціанід HCN – безбарвна летка рідина із запахом гіркої мигдалю, надзвичайно отруйна, добре розчинна у воді. Його водні розчини називають ціановодневою або синильною кислотою. Калій і натрій ціаніди KCN і NaCN застосовують при добуванні золота.

Гідроген ціанід і ціаніди містять Карбон у ступені окиснення +2, тому вони порівняно легко окиснюються. Так, при нагріванні розчини ціанідів поступово окиснюються киснем повітря, утворюючи ціанат.

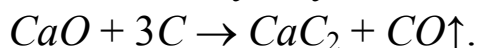


а при кип'ятінні розчинів ціанідів з сіркою утворюються тіоціанати (роданіди):



На відміну від ціанідів роданіди не отруйні. Гідроген тіоціанат у вільному стані дуже нестійкий і існує лише у вигляді розведених розчинів. Це досить сильна кислота, тому роданіди лужних металів не гідролізують.

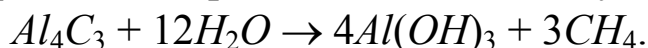
При взаємодії вуглецю з металами при високих температурах утворюються сполуки, які мають загальну назву карбіди. Наприклад, кальцій карбід  $CaC_2$ , який має найбільше практичне значення, одержують сплавленням кальцій оксиду з вугіллям:



Кальцій карбід з водою утворює ацетилен і кальцій гідроксид:



Алюміній карбід  $Al_4C_3$  при взаємодії з водою утворює метан:



Карбіди деяких металів відзначаються дуже великою твердістю і високими температурами плавлення, так температури плавлення тантал та гафній карбідів ( $TaC$  і  $HfC$ ) відповідно дорівнюють 3900 і 3890°C.

Алмазоподібний ковалентний силіцій карбід  $SiC$  має високу твердість, тугоплавкість і хімічну інертність. Під назвою карборунд його використовують для виготовлення ріжучого матеріалу, нагрівальних елементів і абразивів.

### **Силіцій**

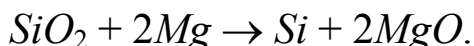
Силіцій – другий за розповсюдженням у природі після Оксигену елемент. У вільному стані в природі не зустрічається. Земна кора більше ніж наполовину складається з кремнезему  $SiO_2$ , силікатних і алюмосилікатних порід. Одним з життєвоважливих елементів в організмі людини є Силіцій. Його масова частка в організмі складає  $10^{-3}\%$ . Найбільше Силіцію міститься в печінці, волоссі, кришталику ока. Силіцій та його сполуки впливають на формування і нормальне функціонування епітеліальних і сполучних тканин, надаючи їм міцності та еластичності. В організм людини Силіцій надходить з їжею, добовий раціон дорослої людини повинен становити близько 1 г.

#### **Фізичні та хімічні властивості**

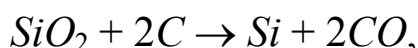
Силіцій – типовий неметал і найближчий електронний аналог Карбону. У сполуках з Оксигеном та іншими неметалами виявляє ступінь окиснення +4, рідше +2, у сполуках з Гідрогеном –4.

У зв'язку із збільшенням числа електронних шарів у Силіцію атомний радіус більший, ніж у Карбону, а енергія іонізації і спорідненість до електрону – менші. Цим пояснюється зниження міцності міжатомних зв'язків. Силіцій, на відміну від Карбону, менш схильний утворювати кратні зв'язки.

Залежно від умов одержання кремній різниться за зовнішнім виглядом та властивостями. Аморфний кремній одержують прожарюванням суміші силіцій(IV) оксиду з магнієм:



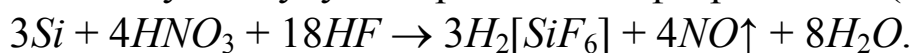
Це бурий реакційноздатний порошок. Якщо відновлювати силіцій(IV) оксид вугіллям в електропечах, утворюється кристалічний кремній у вигляді сірих твердих, але досить крихких кристалів з температурою плавлення 1415°C:



Як показали досліди, аморфний і кристалічний кремній не є алотропними модифікаціями кремнію, вони різняться лише ступенем дисперсності.

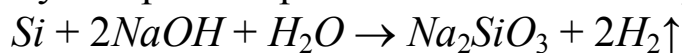
Хімічна активність кремнію дуже залежить від стану його поверхні. Аморфний кремній значно легше вступає у хімічну взаємодію, ніж кристалічні компактні зразки. Дрібнодисперсний кремній реагує з фтором за звичайних умов:  $Si + 2F_2 \rightarrow SiF_4$ .

Хлором і киснем кремній окиснюється лише при підвищеній температурі з утворенням  $SiCl_4$  і  $SiO_2$ . Взаємодія з вуглецем, азотом, бором перебігає лише при дуже високій температурі. За звичайних умов кислоти на кремній не діють. Розчиняється він лише у суміші фторидної (плавикової) та нітратної кислот. При цьому нітратна кислота окиснює кремній, а фторидна переводить нерозчинні продукти окиснення ( $SiO_2$ ) у комплексну сполуку – гідроген гексафторосилікат(IV):



У водному розчині  $H_2[SiF_6]$  стійка сильна кислота.

У розчинах лугів кремній розчиняється навіть при зниженій температурі:

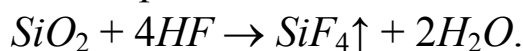


Кремній високої чистоти застосовують в електроніці і в електротехніці як напівпровідниковий матеріал.

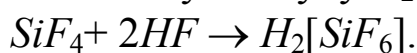
### **Сполуки Силіцію**

Силіцій(IV) оксид  $SiO_2$  – найбільш поширений оксид у земній корі. Він існує у вигляді декількох модифікацій. Звичайною формою  $SiO_2$  є кварц. Забруднений домішками кварц – звичайний пісок.

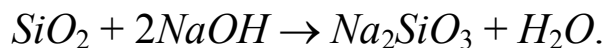
У воді  $SiO_2$  практично нерозчинний. Не діють на нього і кислоти, за винятком  $HF$ :



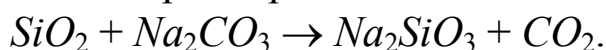
Причиною розчинності  $SiO_2$  у  $HF$  є, по-перше, утворення газоподібного  $SiF_4$ , а по-друге, у надлишку  $HF$  силіцій(IV) фторид утворює добре розчинну у воді комплексну сполуку  $H_2[SiF_6]$ :



Із лугами  $SiO_2$  реагує повільно, нагрівання прискорює цей процес:



Формула утвореного внаслідок реакції натрій метасилікату умовна, оскільки в залежності від умов проведення реакції утворюються силікати різної будови. Натрій силікат одержують спіканням  $SiO_2$  з натрій гідроксидом або натрій карбонатом:





Здатність силіцій(IV) оксиду взаємодіяти з лужними реагентами доводить його кислотну природу.

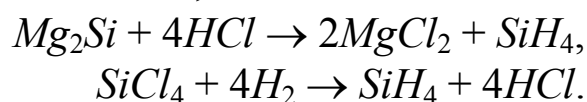
Натрій силікат часто називають «розчинним склом», а його водні розчини «рідким склом», яке застосовують у будівництві для закріплення ґрунту.

Оскільки  $SiO_2$  нерозчинний у воді, метакремнієву кислоту одержують непрямым шляхом – дією мінеральних кислот на розчини метасилікатів:

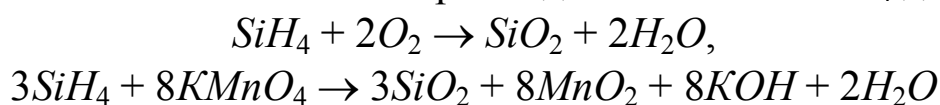
$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow H_2SiO_3 + 2NaCl.$$

Утворена кремнієва кислота виділяється з розчину у вигляді драглистого осаду – золю. Його склад відповідає формулі  $xSiO_2 \cdot yH_2O$ . Залежно від умов проведення реакції утворюються різні кремнієві кислоти. Найпростішими кислотами є:  $H_2SiO_3$  – мета кремнієва і  $H_4SiO_4$  – ортокремнієва кислоти. Усі кислоти, для яких  $x > 1$ , називають полікремнієвими. Утворений золь кремнієвих кислот має ланцюгову і шарувату структуру. Через деякий час утворюється об'ємна, тримірна сітка. Золі кремнієвої кислоти переходять у гелі. Цей процес значно прискорюють нагріванням. Висушений гель кремнієвої кислоти (силікагель) має пористу будову із сильно розвинутою внутрішньою поверхнею. Його використовують як активний адсорбент газів, рідин і пароподібної води.

Водневі сполуки Силіцію називають силанами або кремневоднями. За складом і структурою кремневодні аналогічні вуглеводням. У вільному стані виділені:  $SiH_4$  – моносилан,  $Si_2H_6$  – дисилан,  $Si_3H_8$  – трисилан тощо до  $Si_6H_{14}$  включно. Одержують силани дією кислот на силіциди активних металів, а також відновленням силіцій галогенідів воднем:



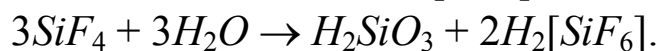
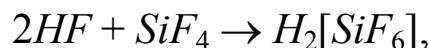
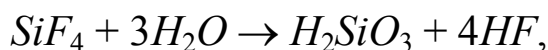
За будовою і фізичними властивостями силани схожі на насичені вуглеводні. За хімічними властивостями вони різко відрізняються від представників гомологічного ряду метану. Це пояснюють меншою міцністю зв'язків  $Si-Si$  та більшою іонністю зв'язку  $Si-H$  порівняно із зв'язками  $C-C$  та  $C-H$ . Силани виявляють значні відновні властивості, легко окиснюються киснем повітря і відновлюють  $KMnO_4$  до  $MnO_2$ :



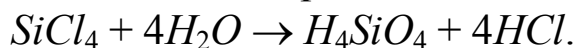
Силани застосовують для синтезу кремнійорганічних сполук.

Силіцій галогеніди можна одержати синтезом з простих речовин. За звичайних умов  $SiF_4$  газоподібний,  $SiCl_4$  і  $SiBr_4$  – рідини,  $SiI_4$  – твер-

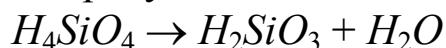
да речовина. Усі вони взаємодіють з водою. Продуктами гідролізу  $SiF_4$  є суміш двох кислот – слабкої  $H_2SiO_3$  і сильної  $H_2[SiF_6]$ .



Гідроліз солеподібного  $SiCl_4$  перебігає до кінця:



Внаслідок гідролізу  $SiCl_4$  у вологому повітрі дуже димить. Молекули  $H_4SiO_4$  з часом полімеризуються з відщепленням води:



### **Питання для самоконтролю**

1. Які елементи належать до IVA групи? Як впливає будова їх атомів на властивості сполук цих елементів?
2. Поширення Карбону у природі. Алотропні модифікації Карбону, їх фізичні властивості.
3. Які оксигенвмісні сполуки Карбону Ви знаєте? Їх фізичні і хімічні властивості.
4. Сполуки Карбону з неметалами, їх фізичні і хімічні властивості.
5. Властивості Силіцію, кремнію.
6. Які сполуки Силіцію Ви знаєте? Їх фізичні і хімічні властивості.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №14

### Властивості сполук Карбону і Силіцію

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії сполук Карбону і Силіцію, дослідити їх основні властивості.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками, тиглоплавка пробірка, тигель, залізний тигель, штатив, спиртівка, сірники; кристалічні  $CuO$ ,  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , кальцій карбід; розчини солей  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Na_2CO_3$ , 20%-вий розчин кислоти; дистильована вода, водний розчин метилового синього, фенолфталеїн, сода, подрібнене активоване вугілля, деревне вугілля, кварцовий пісок або силікагель, натрій силікат (розчинне скло), шматочки скла.

#### Дослід 1. Відновні властивості вуглецю

Ретельно змішайте близько 2 г  $CuO$  і 0,3 г подрібненого в порошок деревного вугілля. Приготовлену суміш помістіть у тиглоплавку пробірку, і закріпіть горизонтально в лапці штатива. Прогрійте всю пробірку у полум'ї пальника, а потім сильно прожарьте суміш. Слідкуйте за зміною кольору суміші. Коли весь порошок в пробірці змінить колір, припиніть нагрівання. Складіть рівняння реакції.

#### Дослід 2. Солі карбонатної кислоти (карбонати)

а. В одну з чотирьох пробірок помістіть  $MgCO_3$ , у другу –  $CaCO_3$ , в третю –  $NaHCO_3$  і в четверту –  $Na_2CO_3$ . У кожен з пробірок додайте по 5-6 крапель 1 н розчину кислоти. Виділення  $CO_2$  супроводжується характерним шипінням. Складіть рівняння реакцій.

б. У три пробірки налийте по 4-5 крапель розчинів солей: в одну –  $CaCl_2$ , у другу –  $BaCl_2$  і в третю –  $Pb(NO_3)_2$ . У кожен додайте такий же об'єм розчину  $Na_2CO_3$ . Що спостерігається? Складіть рівняння реакцій.

в. У дві пробірки налийте по 2 мл дистильованої води і по 2-3 краплі розчину фенолфталеїну. Внесіть по кілька кристалів: в одну – натрій карбонату, а в другу – натрій гідрогенкарбонату. Спостерігайте за появою забарвлення. Поясніть, чому забарвлення розчинів різне. Складіть рівняння реакції гідролізу цих солей.

#### Дослід 3. Властивості кальцій карбиду (під тягою)

Помістіть у пробірку крупинки кальцій карбиду (трохи!) і додайте води. Складіть рівняння реакції.

### **Дослід 5. Адсорбційні властивості вугілля**

У колбу з водним розчином метилового синього внесіть трохи подрібненого активованого вугілля. Перемішайте протягом 1-2 хвилин. Що спостерігається? Де застосовують адсорбційні властивості вугілля?

### **Дослід 6. Отримання силікату натрію**

Помістіть в залізний тигель суміш соди і чистого кварцового піску або силікагелю у співвідношенні 2:1. Суміш перемішайте і прожарюйте протягом приблизно 10 хв. Після охолодження масу розчиніть у воді. Злийте розчин з осаду домішок піску, нерозчинних у воді. Напишіть рівняння реакції.

### **Дослід 7. Взаємодія розчиненої солі силікатної кислоти з кислотою**

У пробірку налийте 5 мл концентрованого розчину натрій силікату (розчинного скла). Швидко налийте в пробірку 3 мл 20%-вого розчину кислоти. Що спостерігається? Складіть рівняння реакції.

### **Дослід 8. Гідроліз солей кремнієвої кислоти (силікатів)**

У пробірку налейте 2-3 мл натрій силікату і додайте до неї 1-2 краплі розчину фенолфталеїну. Поясніть причину зміни забарвлення індикатора. Складіть молекулярне та іонне рівняння реакції гідролізу.

### **Дослід 9. Вилуговування скла**

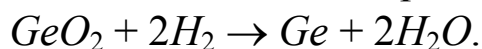
Розітріть у ступці декілька шматочків скла, долийте трохи дистильованої води, розітріть суміш і подійте на отриманий порошок декількома краплями фенолфталеїну. Поясніть лужне середовище розчину. Що являє собою скло?

## Германій, Станум, Плюмбум

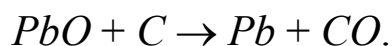
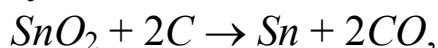
### Поширення в природі та одержання

Вміст цих елементів у земній корі складає: *Ge* і *Pb* ~ 10<sup>-4</sup>%, *Sn* ~ 4·10<sup>-3</sup>%. Це малопоширені елементи. Германій сульфід зустрічається як домішки у купрум, аргентум і цинк сульфідах. Основною формою природних покладів Стануму є мінерал каситерит *SnO<sub>2</sub>*, а Плюмбуму – галеніт *PbS*. Станум і Плюмбум знаходяться в організмі людини у малих кількостях. Станум приймає участь в регулюванні синтезу нуклеїнових кислот. Плюмбум та його сполуки дуже токсичні і призводять до хронічного отруєння.

Германій добувають відновленням германій(IV) оксиду воднем при 800-1000°C:



Олово і свинець добувають, відновлюючи їх оксиди коксом:



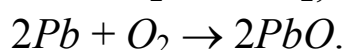
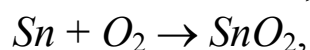
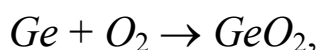
### Фізичні та хімічні властивості

Германій – це крихка речовина сріблясто-сірого кольору, схожа на метал. Олово – сріблясто-білий легкоплавкий метал. За звичайних умов існує у вигляді стабільної β-модифікації (біле олово), яка за низької температури поступово переходить у алмазоподібну α-модифікацію (сіре олово). Перехід β-*Sn* у α-*Sn* прискорюється у присутності деякої кількості α-*Sn*, частинки якого діють як центри кристалізації. Протягом цього переходу метал перетворюється на сірий порошок із значним збільшенням питомого об'єму. Олов'яні вироби при цьому практично розсипаються. Це явище здобуло назву «олов'яної чуми».

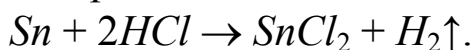
Третій представник цієї підгрупи елементів – свинець – є металом сірого кольору з синюватим відтінком, блискучий на поверхні свіжого зрізу, дуже м'який і пластичний.

У ряді *Ge–Sn–Pb* зростають металічні властивості простих речовин. За звичайних умов усі три речовини стійкі по відношенню до води та повітря. На поверхні свинцю знаходиться матова оксидна плівка, яка захищає його від подальшого окиснення.

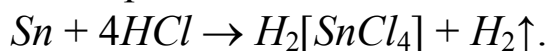
Германій і олово при підвищеній температурі окиснюються киснем до вищих оксидів, а свинець – до плюмбум(II) оксиду:



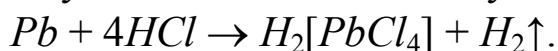
В електрохімічному ряді напруг Германій розміщений за Гідрогеном. тому з кислотами-неокисниками не взаємодіє. Станум і Плюмбум розміщені безпосередньо перед воднем, тому олово повільно розчиняється в розведеній хлоридній кислоті:



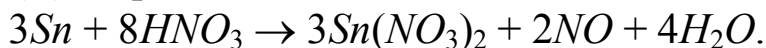
З концентрованою хлоридною кислотою олово реагує легко:



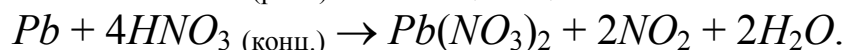
Свинець у розведених хлоридній і сульфатній кислотах практично не розчиняється внаслідок утворення на його поверхні захисної плівки – малорозчинних  $PbCl_2$  і  $PbSO_4$ . Як і олово, свинець краще розчиняється у концентрованій хлоридній кислоті, оскільки при цьому утворюється розчинна у воді комплексна сполука:



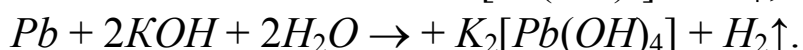
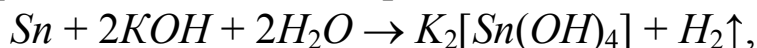
Розведена і концентрована нітратна кислота по-різному діє на германій, олово і свинець. У розведеній нітратній кислоті олово, утворюючи станум(II) нітрат, виявляє металічні властивості:



Свинець взаємодіє з нітратною кислотою будь-якої концентрації з утворенням  $Pb(NO_3)_2$ :



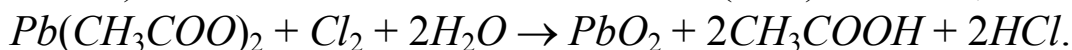
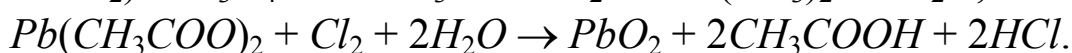
Так як Станум і Плюмбум – амфотерні елементи (Плюмбум у меншому ступені), при нагріванні вони взаємодіють з водними розчинами лугів, утворюючи відповідні гідроксокомплекси:



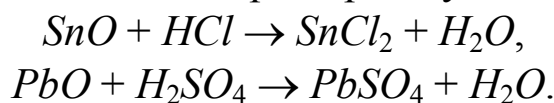
### **Оксиди і гідроксиди елементів підгрупи Германію**

Для елементів підгрупи Германію відомі оксиди типу  $EO$  і  $EO_2$ . При нагріванні простих речовин на повітрі утворюються германій і станум(IV) оксиди –  $GeO_2$  і  $SnO_2$  та плюмбум(II) оксид  $PbO$ . Оксиди  $GeO$  і  $SnO$  менш стабільні. Крім  $PbO$  Плюмбум утворює  $PbO_2$ ,  $Pb_2O_3$  і  $Pb_3O_4$ . Останні два оксиди слід розглядати як змішані оксиди свинцю  $PbO \cdot PbO_2$  і  $2PbO \cdot PbO_2$ . Оскільки для свинцю більш характерний дво-валентний стан, то більш стійким оксидом є  $PbO$ .

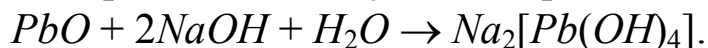
Плюмбум(IV) оксид одержують розкладанням сурику ( $Pb_3O_4$ ) у нітратній кислоті або окисненням солей  $Pb(II)$  сильними окисниками ( $Cl_2$ ,  $CaOCl_2$ ):



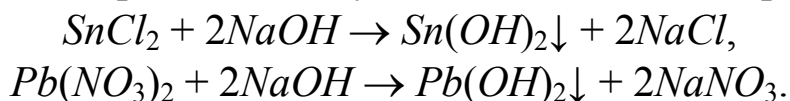
Усі оксиди елементів підгрупи Германію малорозчинні у воді, тому відповідні їм гідроксиди можна одержати непрямим шляхом. Оксиди у нижчому ступені окиснення амфотерні, хоча легше взаємодіють з кислотами, що свідчить про перевагу їх основного характеру:



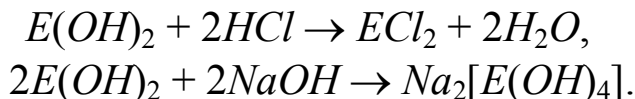
Ці оксиди також розчиняються у водних розчинах лугів:



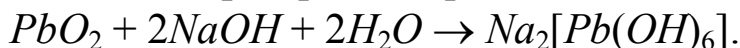
Гідроксиди Германію, Стануму та Плюмбуму у ступені окиснення +2 одержують дією розведених лугів на відповідні водорозчинні солі:



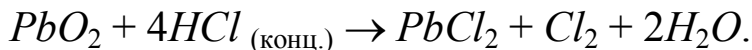
Гідроксиди  $E(\text{OH})_2$  амфотерні. Вони взаємодіють як з кислотами, так і з лугами:



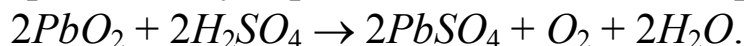
Плюмбум(IV) оксид  $\text{PbO}_2$  – темно-бурий порошок. Станум(IV) і плюмбум(IV) оксиди амфотерні з переважно кислотними властивостями:



У розведених хлоридній, сульфатній і нітратній кислотах  $\text{PbO}_2$  не розчиняється. При дії концентрованої хлоридної кислоти на  $\text{PbO}_2$  утворюється  $\text{PbCl}_4$  – жовта важка рідина, яка легко розкладається на  $\text{PbCl}_2$  і  $\text{Cl}_2$ :



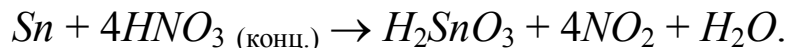
З концентрованою сульфатною кислотою  $\text{PbO}_2$  реагує з виділенням  $\text{O}_2$ :



Оксидам  $\text{EO}_2$  відповідають дуже слабкі кислоти – германатна, станатна і плюмбатна. Їх формули більш правильно записувати у вигляді гідратованих оксидів  $\text{EO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Для  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  відомі дві форми кислоти:  $\alpha$ - і  $\beta$ -станатна кислота.  $\alpha$ -Станатна кислота утворюється гідролізом  $\text{SnCl}_4$  або випадає у вигляді об'ємного білого осаду при дії амоній гідроксиду на розчини солей  $\text{Sn}^{+4}$ :



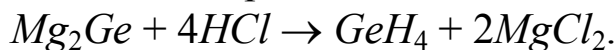
$\alpha$ -Станатна кислота легко розчиняється у кислотах і розчинах лугів. При зберіганні  $\alpha$ -станатної кислоти відбувається її «старіння» і перехід у  $\beta$ -станатну.  $\beta$ -Станатна кислота не розчиняється у кислотах і лугах. Її одержують окисненням металічного олова концентрованою нітратною кислотою:



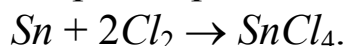
Різниця у хімічній активності  $\alpha$ - і  $\beta$ -станатних кислот обумовлена різною будовою гідратованих форм їх оксидів.

### **Гідриди і галогеніди елементів підгрупи Германію**

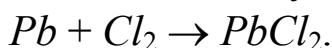
Елементи підгрупи Германію утворюють вищі гідриди загальної формули  $EH_4$ . Стійкість гідридів у ряді  $GeH_4$  (герман) –  $SnH_4$  (станан) –  $PbH_4$  (плюмбан) різко падає. У зв'язку з тим, що ці елементи з воднем не взаємодіють, їх гідриди одержують непрямим шляхом – дією на деякі германіди і станіди хлоридною кислотою:



Елементи підгрупи Германію безпосередньо взаємодіють з галогенами. При взаємодії з хлором германій та олово утворюють  $GeCl_4$  і  $SnCl_4$ :



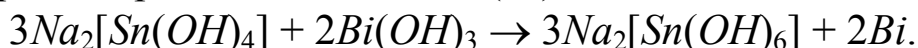
При дії хлору на металічний свинець утворюється  $PbCl_2$ :



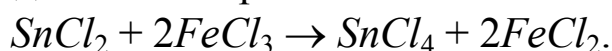
$PbCl_4$  одержують хлоруванням суспензії  $PbCl_2$  у концентрованій хлоридній кислоті.  $SnCl_2$  і  $PbCl_2$  одержують розчиненням металів у концентрованій  $HCl$ . Станум(II) хлорид  $SnCl_2$  – біла кристалічна речовина, яка легко розчиняється у воді, спирті, ацетоні. У водному розчині  $SnCl_2$  гідролізує:  $SnCl_2 + H_2O \rightarrow Sn(OH)Cl + HCl$ .

Для запобігання гідролізу  $SnCl_2$  його розчин звичайно підкислюють невеликою кількістю хлоридної кислоти. Це зміщує рівновагу реакції ліворуч і запобігає випадінню осаду основної солі.  $SnCl_2$  використовують у неорганічній та органічній хімії як відновник. Із розчинів солей він відновлює до металів золото, срібло, ртуть, бісмут.

Солі бісмуту(III) краще відновлюються станум(II) хлоридом у лужному середовищі. Дією на  $SnCl_2$  надлишку лугу одержують тетрагідроксостанат(IV)-іон. У лужному середовищі він відновлює  $Bi(OH)_3$ , який утворився з розчинних солей  $Bi(III)$ , до металічного бісмуту:



Станум(II) хлорид відновлює солі  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  хромати до  $Cr^{3+}$ , перманганати до  $Mn^{2+}$ , нітрогрупу в органічних сполуках до аміногрупи, сульфат-іон до вільної сірки:



### **Питання для самоконтролю**

1. Які елементи входять до підгрупи Германію? Їх знаходження у природі і одержання.
2. Фізичні і хімічні властивості германію, олова і свинцю.
3. Які оксиди і гідроксиди ці елементи утворюють? Їх властивості.
4. Гідриди і галогеніди Германію, Стануму і Плюмбуму, їх властивості.



## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №15

### *Властивості сполук Стануму і Плюмбуму*

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії сполук Стануму і Плюмбуму, дослідити їх основні властивості.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками, фарфоровий тигель, спиртівка, сірники; розчини кислоти, 10%-вого натрій гідроксиду, аміаку,  $H_2O_2$ , солей феруму(III),  $SnCl_2$ ,  $KCNS$  або  $NH_4CNS$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ; шматочок свинцю, дистильована вода.

#### **Дослід 1. Амфотерні властивості станум(II) гідроксиду**

Помістіть в пробірку 8-10 крапель розчину  $SnCl_2$ , додайте кілька крапель води і розчин аміаку до повного осадження осаду. Розподіліть вміст на дві пробірки і досягніть розчинення осаду в кожній з них за допомогою в одному випадку розчину кислоти, в іншому – розчину лугу. Складіть рівняння реакцій, враховуючи, що утворюється натрій тетрагідроксостанат(II).

#### **Дослід 2. Відновні властивості сполук Стануму**

Помістіть у дві пробірки по 3-4 краплі розчину солі феруму(III). В одну з пробірок налейте 6-8 крапель розчину  $SnCl_2$ . Додайте в кожну з пробірок 1-2 краплі розчину  $KCNS$  або  $NH_4CNS$ . Поясніть явище, що спостерігається. Складіть рівняння реакції.

#### **Дослід 3. Окиснення свинцю повітрям**

Помістіть шматочок свинцю у фарфоровий тигель і нагрійте на полум'ї. Що спостерігається? Який оксид при цьому утворюється? Складіть рівняння реакції.

#### **Дослід 4. Взаємодія свинцю з лугом**

У пробірку покладіть невеликий шматочок свинцю и долийте 5-6 мл 10%-вого розчину натрій гідроксиду. Якщо реакція протікає повільно, трохи нагрійте пробірку. Складіть рівняння реакції.

#### **Дослід 5. Амфотерні властивості плюмбум(II) гідроксиду**

Отримайте плюмбум(II) гідроксид, розділіть на дві частини і дослідіть його відношення до дії кислот і лугів. Складіть рівняння реакції.

#### **Дослід 6. Відновні властивості сполук плюмбуму(II)**

Отриманий у попередньому досліді розчин натрій тетрагідроксоплюмбата(II) розведіть рівним об'ємом води і долийте до нього 1-2 мл розчину гідроген пероксиду. Спостерігайте виділення коричневого осаду плюмбум(IV) оксиду. Напишіть рівняння реакції. Якщо осад відразу не випадає, то нагрійте розчин до кипіння.

## ЕЛЕМЕНТИ VA ГРУПИ

До VA групи періодичної системи належать два типових елементи – Нітроген *N* і Фосфор *P*, а також три їх електронні аналоги – елементи великих періодів: Арсен *As*, Стибій *Sb* і Бісмут *Bi*. Елементи VA групи на зовнішньому енергетичному рівні містять п'ять електронів  $ns^2np^3$ . Наявність валентних *d*-орбіталей у атомів елементів, крім Нітрогену, обумовлює можливість переходу *s*-електронів на *d*-підрівень, завдяки чому ці елементи виявляють валентність 5, яка відповідає номеру групи. У своїх сполуках елементи VA групи мають широкий діапазон ступенів окиснення від  $-3$  до  $+5$ . Як видно з наведених даних, у межах VA групи розміри атомів та іонів зростають, енергії іонізації закономірно зменшуються. Неметалічні властивості зверху донизу зменшуються, а металічні збільшуються.

### Нітроген

Нітроген – перший *p*-елемент VA групи. На зовнішньому енергетичному рівні атом Нітрогену містить 5 електронів, які розміщуються на чотирьох валентних орбіталях  $2s^22p^3$ . Внаслідок відсутності *d*-підрівня Нітроген не може переходити у збуджений стан. У зв'язку з цим максимальна валентність Нітрогену в сполуках дорівнює чотирьом. Ступінь окиснення Нітрогену в його сполуках змінюється у широких межах від  $-3$  до  $+5$ :

Ступінь окиснення	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
Приклад сполуки	$NH_3$ $NH_4^+$	$NH_2NH_2$	$NH_2OH$	$N_2$	$N_2O$	$NO$	$N_2O_3$ $HNO_2$	$NO_2$ $N_2O_4$	$N_2O_5$ $HNO_3$

У більшості сполук Нітрогену хімічний зв'язок між атомами ковалентний, тому ступінь окиснення азоту та його валентність не співпадають.

Нітроген належить до шести елементів – органогенів (*C*, *H*, *O*, *N*, *P*, *S*), які складають основну масу тіла людини. В організмі людини Нітрогену міститься 3,1%. Він відіграє дуже важливу роль в обміні речовин. Нітроген входить до складу білків, вітамінів, гормонів та інших біологічно активних сполук.

Нітроген – один із хімічних елементів, необхідних для росту і життєдіяльності рослин. Незважаючи на те, що повітря містить 79% азоту, існує досить серйозна проблема нестачі Нітрогену в ґрунті, внаслідок якої спостерігається затримка росту, ненормальний розвиток та інші хвороби рослин.

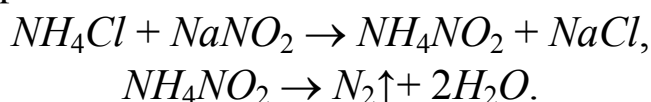
Рідкий азот є засобом для лікування деяких хвороб шкіри (бородавок, папілом тощо).  $N_2O$  виявляє своєрідну фізіологічну дію, за що дістав назву «газ, що веселить». У суміші з киснем його використовують у медицині для наркозу.

Нітриди широко використовують у виробництві м'ясних виробів (ковбас). Після термічної обробки колір м'яса набуває сірого кольору, який змінюється на рожевий після додавання нітрідів (внаслідок утворення азо-сполук). Крім того, нітриди додають у м'ясні вироби з метою попередження розвитку мікроорганізмів, таких як *Clostridium botulinum*. Нітриди є доволі токсичними для людини та тварин. Вони в організмі людини сприяють перетворенню гемоглобіна на метабемоглобін та нітрозогемоглобін, які не здатні транспортувати кисень. Крім цього, нітриди у кислому середовищі реагують з вторинними амінами, утворюючи нітритоаміни, які мають канцерогенну, мутагенну та ембріотропну дію на організм. Для зменшення токсичного впливу нітрідів у м'ясні вироби іноді додають аскорбінову кислоту (вітамін С).

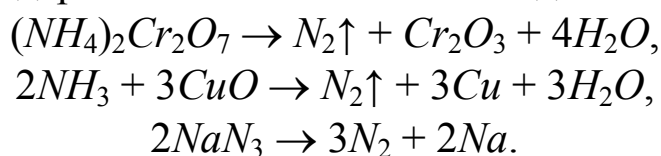
### ***Поширення в природі та одержання азоту***

Основна маса Нітрогену зосереджена в атмосфері у вигляді простої речовини – азоту (78 об. часток, %). У перекладі з грецької «азот» означає «нежиттєдіяльний». Таку назву азот одержав за нездатність підтримувати горіння органічних речовин. Для життєдіяльності живих і рослинних організмів Нітроген насправді дуже важливий – він входить до складу білкових речовин, без яких неможливе існування. Зв'язаний Нітроген утворює мінерали у формі нітратів: чилійська  $NaNO_3$ , індійська  $KNO_3$  і норвезька  $Ca(NO_3)_2$  селітри. Крім того Нітроген входить до складу білкових тіл усіх рослинних і тваринних організмів.

В техніці азот отримують фракційною перегонкою рідкого повітря. У лабораторії азот одержують нагріванням суміші розчинів амоній хлориду і натрій нітриту. Спочатку як проміжний продукт утворюється амоній нітрит. Це термічно нестійка сполука, яка при подальшому нагріванні розкладається:



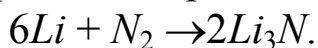
Азот можна одержати також іншими методами:



### **Фізичні та хімічні властивості**

Азот – безбарвний газ, який не має ні смаку, ні запаху. Він погано розчиняється у воді та органічних розчинниках.

Потрійний зв'язок між атомами у молекулі  $N_2$  виключно міцний, внаслідок чого азот хімічно малоактивний, при кімнатній температурі реагує лише з літієм, утворюючи нітрид літію:



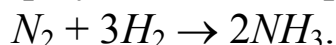
Активність азоту зростає з підвищенням температури. При високих температурах і у присутності каталізаторів азот взаємодіє з неметалами: киснем, воднем, галогенами та ін.

Використовують азот головним чином для промислового одержання аміаку, нітратної кислоти, а також як хімічно інертний газ для заповнення балонів електроламп, як середовище для перекачки нафтопродуктів та проведення хімічних синтезів, які потребують особливих умов. При проведенні деяких хірургічних операцій методом кріотерапії використовують рідкий азот, який зберігають у посудині Дьюара.

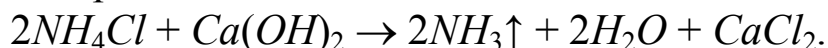
### **Водневі сполуки Нітрогену**

Нітроген утворює декілька сполук з воднем, з яких найбільше значення має аміак. У молекулі аміаку атомні орбіталі Нітрогену знаходяться у  $sp^3$ -гібридизованому стані та утворюють три  $\sigma$ -зв'язки з трьома атомами Гідрогену, які займають три вершини тетраедра (рис. 16, стор. 78). Четверта вершина містить неподілену електронну пару Нітрогену.

У промисловості одержують аміак прямим синтезом з азоту та водню:



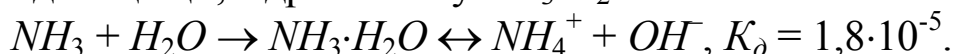
Реакцію проводять при температурі  $450-500^\circ\text{C}$  і тиску  $\sim 30$  МПа у присутності каталізатора – заліза, активованого оксидами ( $Al_2O_3$ ,  $K_2O$  та ін.). У лабораторії його одержують нагріванням суміші амоній хлориду з кальцій гідроксидом:



За звичайних умов аміак – безбарвний газ з різким специфічним запахом. При вдиханні значних кількостей аміаку відбувається подразнення слизових оболонок очей та органів дихання. Аміак майже у 1,7 рази легший за повітря, 1 л його має масу 0,77 г. При охолодженні до  $-33,4^\circ\text{C}$  аміак скраплюється, а при  $-77,8^\circ\text{C}$  – твердіє. Перевести у рідкий стан аміак можна і при звичайній температурі, але при високому тиску. Легкість переходу газоподібного аміаку в рідкий стан пояснюється полярністю зв'язків  $N-H$  в його молекулі і дією міцних міжмолекулярних водневих зв'язків.

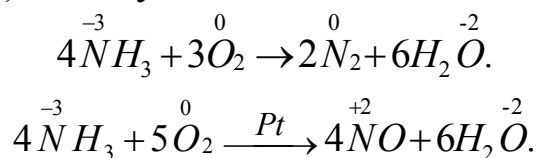
Завдяки значній полярності молекул рідкий аміак є відмінним неводним розчинником. Так, у рідкому аміаку добре розчиняються лужні та лужноземельні метали, фосфор, йод, сірка, більшість солей і кислот.

Аміак – полярна речовина, тому він добре розчиняється у полярному розчиннику – воді. При 0°C один об'єм води поглинає 1200 об'ємів газоподібного аміаку. Легка розчинність аміаку у воді пояснюється міцними водневими зв'язками (рис. 13, стор. 74) за рахунок не поділеної електронної пари Нітрогену. Утворені при цьому гідроксид-іони обумовлюють лужне середовище розчину. Виходячи з низької константи дисоціації, гідрат аміаку  $NH_3 \cdot H_2O$  – слабка основа:

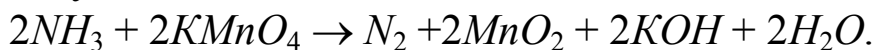


Рівновага дисоціації гідрату аміаку значно зміщена ліворуч. Тому говорити про існування іонної сполуки  $NH_4OH$  (амоній гідроксиду) не можна. Концентрований водний розчин аміаку містить 25% (мас.)  $NH_3$  і має густину  $0,91 \text{ г/см}^3$ . У медичній практиці застосовують розчин аміаку з масовою часткою 10% під назвою нашатирний спирт.

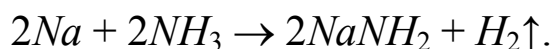
У хімічному відношенні аміак досить активний. Оскільки Нітроген у  $NH_3$  має нижчий ступінь окиснення  $-3$ , аміак виявляє тільки відновні властивості. На повітрі аміак не горить, але в атмосфері кисню він окиснюється до вільного азоту, а у присутності платинового каталізатора – до нітроген(II) оксиду:



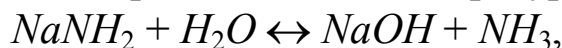
Аміак виявляє відновні властивості також у реакціях з іншими окисниками. Так, розчин аміаку при нагріванні знебарвлює розчин калій манганату:

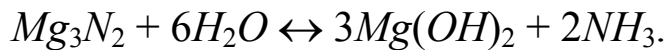


Крім реакцій окиснення аміак вступає у реакції заміщення. Відомі похідні  $NH_3$ , в яких атоми Гідрогену заміщені на метал, галоген, групу  $OH$  або органічний залишок. При розчиненні лужних металів в  $NH_3$  утворюються відповідні аміді:



При нагріванні деяких речовин в атмосфері азоту утворюються іонні нітриди ( $Mg_3N_2$ ,  $Mn_3N_2$ ) та нітриди, в яких зв'язок близький до ковалентного ( $BN$ ,  $Si_3N_4$  та ін.). Аміді лужних металів і нітриди, які утворені активними металами при кімнатній температурі, гідролізують:





Одна з найважливіших властивостей аміаку – здатність утворювати солі амонію. При взаємодії аміаку з протоном утворюється іон амонію  $NH_4^+$ . З аніонами кислот іон амонію утворює тверді кристалічні добре розчинні у воді речовини – солі амонію:  $NH_4Cl$  – амоній хлорид,  $(NH_4)_2SO_4$  – амоній сульфат,  $NH_4NO_3$  – амоній нітрат.

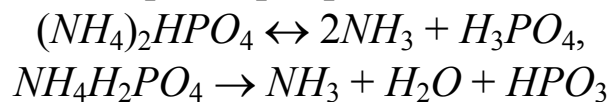
Особливістю солей амонію, порівняно із солями лужних металів, є їх низька термічна стійкість і леткість ряду солей. Продукти термічного розкладу солей амонію визначаються природою аніона. Якщо сіль амонію утворена кислотою-неокисником, її нагрівання не супроводжується окисно-відновними реакціями. При підвищеній температурі амоній хлорид дисоціює оборотно утворюючи леткі продукти  $NH_3$  і  $HCl$ , які при охолодженні знову стають  $NH_4Cl$ :



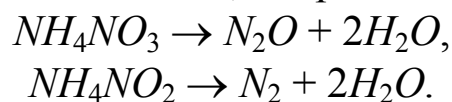
Реакція розкладання амоній карбонату та гідрогенкарбонату може відбуватися навіть при кімнатній температурі:



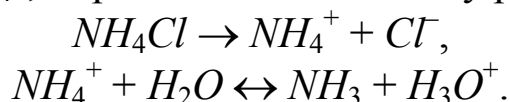
Амоній гідрогенкарбонат  $NH_4HCO_3$  використовують у хлібопекарстві. При незначному нагріванні він розкладається на  $NH_3$  і  $CO_2$ , які розпушують тісто. Не супроводжується окиснювальними реакціями і нагрівання амоній гідрогенфосфатів:



Якщо сіль амонію утворена кислотою-окисником, має місце окиснювання Нітрогену катіона амонію, наприклад:



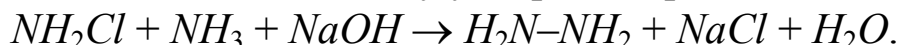
Солі амонію є сильними електролітами, в розчинах вони дисоціюють на катіони амонію та кислотні залишки. При цьому внаслідок гідролізу катіона  $NH_4^+$ , їх розчини мають кислу реакцію:



Крім  $NH_3$  відомі дві інші водневі сполуки Нітрогену – гідразин  $N_2H_4$  і гідроксиламін  $NH_2OH$ . Обидві ці речовини важливі як для неорганічної, так і органічної хімії. Гідразин  $N_2H_4$  формально можна розглядати як продукт заміщення одного з атомів водню в молекулі аміаку на групу  $NH_2$ . Одержують гідразин дією на водний розчин аміаку

натрій гіпохлоритом. При цьому як проміжний продукт утворюється хлорамін  $NH_2Cl$ :  $NH_3 + NaClO \rightarrow NH_2Cl + NaCl$ .

Хлорамін з надлишком аміаку утворює гідразин:



Безводний гідразин  $N_2H_4$  – димуча рідина з температурою кипіння  $114^\circ C$ . Кожний атом Нітрогену в молекулі гідразину містить неподілену пару електронів. Тому гідразин може утворювати ковалентні зв'язки за донорно-акцепторним механізмом з утворенням солей гідразинію:



У зв'язку з тим, що в гідразині Нітроген знаходиться в проміжному ступені окиснення ( $-2$ ), гідразин може бути як відновником, так і окисником, з перевагою відновної активності.

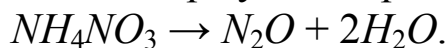
Гідроксиламін  $NH_2OH$  можна представити як похідне аміаку, в якому атом Гідрогену заміщений на групу  $OH$ . Одержують гідроксиламін відновленням нітратів або нітритів:



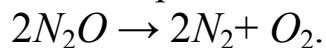
### **Оксиди Нітрогену**

З киснем Нітроген утворює ряд оксидів  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ .

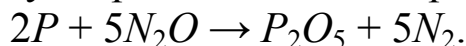
*Нітроген(I) оксид*  $N_2O$  одержують термічним розкладанням амоній нітрату:



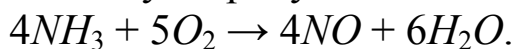
Це безбарвний газ із слабким приємним запахом і солодкуватим смаком.  $N_2O$  несолетворний оксид, тому в воді розчиняється мало і не взаємодіє з нею. При кімнатній температурі Нітроген(I) оксид відносно інертний і не реагує з галогенами, лужними металами, кислотами і лугами. При нагріванні  $N_2O$  легко розкладається на азот і кисень:



При нагріванні його реакційна здатність сильно зростає. В атмосфері Нітроген(I) оксиду згоряє більшість неорганічних і органічних речовин:



*Нітроген(II) оксид*  $NO$ . Основним промисловим способом одержання  $NO$  є окиснення аміаку в присутності каталізаторів:



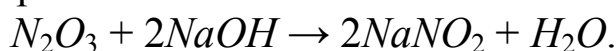
У лабораторії Нітроген(II) оксид одержують дією розведеної нітратної кислоти на мідні ошурки:



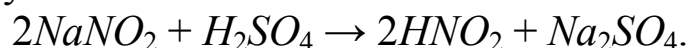
Нітроген(II) оксид утворюється в атмосфері з азоту і кисню при громових розрядах.  $NO$  – безбарвний, малорозчинний у воді газ. Він є несолетворним оксидом, тому з водою не реагує.

*Нітроген(III) оксид  $N_2O_3$ .* При низьких температурах  $N_2O_3$  має вигляд темно-синьої рідини, яка кристалізується при температурі нижче  $-102^\circ\text{C}$ , кипить при  $+3,5^\circ\text{C}$ , розкладаючись на Нітроген(II) і Нітроген(IV) оксиди:  $N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$ ;

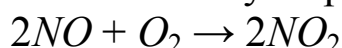
Одержують Нітроген(III) оксид охолодженням суміші  $NO_2$  з  $NO$ . Нітроген(III) оксид – кислотний оксид, він легко поглинається лугами, утворюючи нітрити:



Дією на нітрити розведеною сульфатною кислотою утворюють нітритну кислоту:



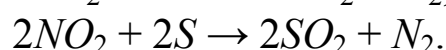
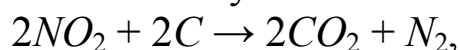
*Нітроген(IV) оксид  $NO_2$*  – бурий газ із специфічним запахом, важчий за повітря, подразнює дихальні шляхи, дуже отруйний. Завдяки бурому забарвленню  $NO_2$  дістав назву «лисячий хвіст». Нітроген(II) оксид  $NO$  легко окиснюється киснем з утворенням  $NO_2$ :



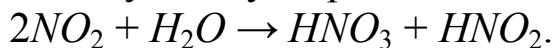
Це промисловий метод одержання  $NO_2$ , з якого потім одержують нітратну кислоту. У невеликих кількостях в лабораторіях добувають  $NO_2$  взаємодією міді з концентрованою нітратною кислотою:



Нітроген(IV) оксид – сильний окисник, більшість речовин (вугілля, сірка, фосфор) згоряють в ньому:



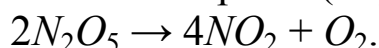
При розчиненні  $NO_2$  у воді утворюються дві кислоти – нітратна і нітритна:



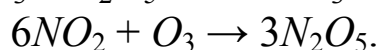
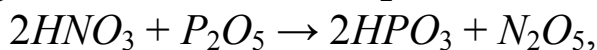
При розчиненні  $NO_2$  в лугах утворюється суміш нітрату і нітриту:



*Нітроген(V) оксид  $N_2O_5$*  – біла кристалічна речовина, термічно нестійка, легко розкладається на Нітроген(IV) оксид і кисень:

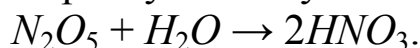


Одержують Нітроген(V) оксид дегідратацією нітратної кислоти за допомогою  $P_2O_5$  або окисненням  $NO_2$  озоном:



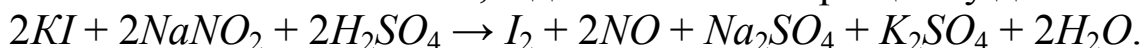


$N_2O_5$  – найсильніший окисник серед оксидів Нітрогену. При розчиненні у воді утворює нітратну кислоту:



### **Нітритна кислота $HNO_2$**

Відома лише у водному розчині. У зв'язку з тим, що атом Нітрогену в нітрит-іоні знаходиться у проміжному ступені окиснення +3, нітритами можуть бути як окисниками, так і відновниками. У реакціях з відновниками, такими як  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $Fe^{2+}$ , нітритами у кислому середовищі виявляють окисні властивості, відновлюючись при цьому до  $NO$ :



У кислому середовищі при дії аніонів-окисників, таких як  $ClO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  і деяких інших, нітритами окиснюються до нітратів:

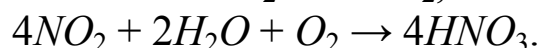
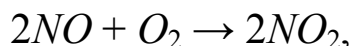
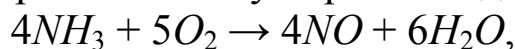


Здатність нітрит-іонів знебарвлювати перманганат-іони у кислому середовищі і вилучати йод із підкислених розчинів йодидів дозволяє використовувати ці реакції для якісного виявлення нітрит-іонів.

### **Нітратна кислота $HNO_3$**

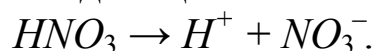
Це безбарвна рідина,  $t_{кип} = 84^\circ C$ ,  $t_{пл} = -41,6^\circ C$ . Димуча  $HNO_3$  (100%) має густину  $1,52 \text{ г/см}^3$  і вже при кімнатній температурі під дією світла частково розкладається з утворенням  $NO_2$ , що зумовлює її жовте забарвлення:  $4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$ .

Нітратну кислоту з масовою часткою  $HNO_3$  65% називають концентрованою. У промисловості нітратну кислоту одержують окисненням аміаку до Нітроген(II) оксиду у присутності каталізатора (сітка із сплаву платини з родієм), Нітроген(II) оксиду – до Нітроген(IV) оксиду, який потім розчиняють у гарячій воді у присутності кисню повітря:



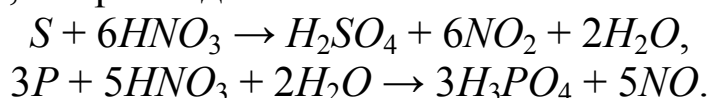
У лабораторії нітратну кислоту з масовою часткою 98% одержують кип'ятінням калію або натрію нітратів з концентрованою сульфатною кислотою:  $2KNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_3 + K_2SO_4$ .

Нітратна кислота одна з найсильніших кислот. У розведених водних розчинах вона повністю дисоційована на іони:



Нітратна кислота є сильним окисником. Вона окиснює більшість металів і неметалів. Неметали при дії нітратної кислоти окиснюються

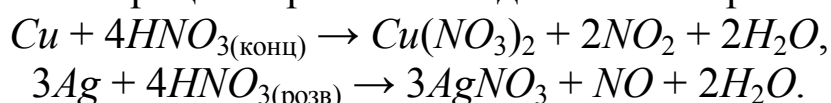
у кисневмісні кислоти з вищим ступенем окиснення кислотоутворюючого неметалу, наприклад:



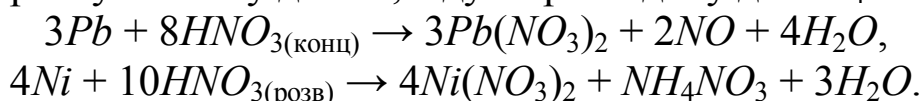
Продукти відновлення нітратної кислоти залежать від фізико-хімічної природи металу, від концентрації кислоти та температури. Відомо, що чим вище концентрація  $HNO_3$ , тим менше відновлюється Нітроген. Слід зазначити, що у процесі відновлення нітратної кислоти утворюється суміш сполук, в яких Нітроген знаходиться в різному ступені окиснення від +4 ( $NO_2$ ) до -3 ( $NH_4NO_3$ ). Але як продукт хімічної реакції зазвичай записують ту речовину, вміст якої в суміші максимальний.

Такі метали як золото, платина, осмій, іридій, тантал і вольфрам стійкі до дії нітратної кислоти. А такі активні метали як залізо, алюміній і хром з нітратною кислотою не взаємодіють з причини утворення на їх поверхні міцної оксидної плівки (процес пасивації).

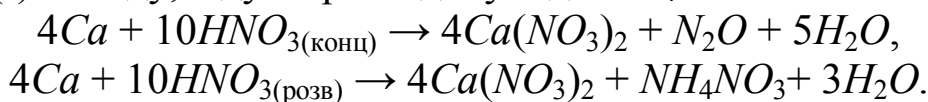
Метали, які розташовані у ряді напруг від  $H$  до  $Au$ , розчиняються у концентрованій нітратній кислоті з виділенням  $NO_2$ . З розведеною нітратною кислотою процес перебігає з виділенням нітроген(II) оксиду:



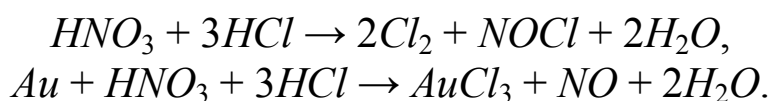
Метали середньої активності (від  $Fe$  до  $H$ ) відновлюють концентровану нітратну кислоту до  $NO$ , а дуже розведену до  $NH_4NO_3$ :



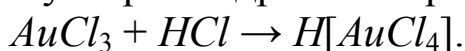
Активні метали, розташовані у ряді напруг значно лівіше Гідрогену (від  $Zn$  до  $Li$ ), концентровану нітратну кислоту відновлюють до Нітроген(I) оксиду, а дуже розведену – до  $NH_4^+$ :



Більш сильну окиснювальну дію виявляє суміш концентрованих нітратної та хлоридної кислот (1:3) – «царська горілка». Вона розчиняє «царя металів» – золото та інші метали. Її значна окиснювальна дія обумовлена утворенням атомарного хлору і нітрозил хлориду, які також є сильними окисниками:



У надлишку  $HCl$  золото утворює гідроген тетрахлороаурат(III):

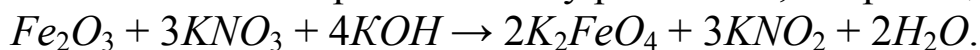


При попаданні нітратної кислоти на шкіру утворюються опіки у вигляді жовтих плям – продуктів нітрування речовин білкової природи.

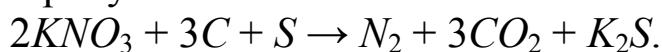
### **Солі нітратної кислоти**

Нітрати одержують дією  $\text{HNO}_3$  на метали, оксиди, гідроксиди, карбонати. Усі нітрати добре розчинні у воді, їх розчини мають незначні окисні властивості. Лише у лужному середовищі нітрати окиснюють  $\text{Zn}$  і  $\text{Li}$ :

Сильними окисниками нітрати стають у розплавах, наприклад:



Окисні властивості калій нітрату лежать в основі виготовлення і горіння чорного пороху:



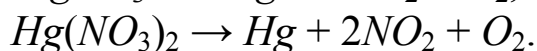
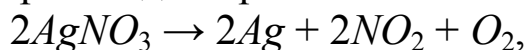
Нітрати досить стійкі при звичайних температурах, але при нагріванні розкладаються з виділенням кисню. При розкладанні нітратів металів, які розташовані у ряді стандартних електродних потенціалів ліворуч від Магнію, утворюються нітриди металів і кисень, наприклад:



Нітрати металів від  $\text{Mg}$  до  $\text{Cu}$  перетворюються на оксиди, наприклад:



При термічному розкладі нітратів неактивних металів виділяється метал:



Натрій, калій, амоній і кальцій нітрати, які використовують як азотні добрива, називають селітрами.

### **Фосфор**

Фосфор є електронним аналогом Нітрогену. Однак хімічні властивості Фосфору значно відрізняються від властивостей Нітрогену. Зростання атомного радіуса Фосфору приводить до зменшення енергії іонізації, стабілізації позитивних ступенів окиснення, у тому числі +5. Внаслідок наявності у фосфорі вакантних  $3d$ -орбіталей з'являється можливість переходу  $3s$ -електрона на  $3d$ -підрівень у збудженому стані атома. При цьому 5 неспарених електронів утворюють 5 ковалентних зв'язків за обмінним механізмом.

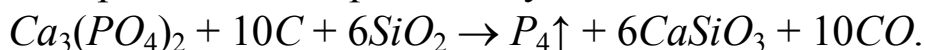
Вміст Фосфору в організмі людини складає 0,95%. Скелет людини містить близько двох кілограмів  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , багато Фосфору знаходиться у мозку людини. Тварини та люди одержують Фосфор за рахунок рослинної їжі. Добова потреба організму складає 1,3 г Фосфо-

ру. Він поповнюється вживанням таких продуктів, як боби, квасоля, рис, мука, вівсяні пластівці. При недостатній кількості в організмі Фосфору і вітаміну D, необхідного для всмоктування та обміну Фосфору, розвивається таке захворювання як рахіт. Фосфатна кислота та її похідні в організмі людини приймають участь в обміні білків, жирів, вуглеводів і вітамінів.

### **Природні сполуки та одержання фосфору**

Вміст Фосфору в земній корі складає 0,04%. На відміну від Нітрогену Фосфор зустрічається у природі лише у вигляді сполук. Найважливіші мінерали фосфору: фосфорит  $Ca_3(PO_4)_2$  і апатит  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$  ( $X - F, Cl, OH$ ).

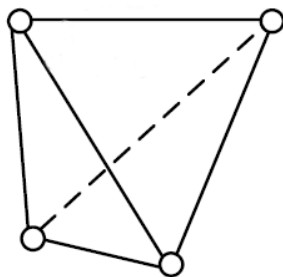
У зв'язку з тим, що фосфор у природних сполуках знаходиться в найвищому ступені окиснення (+5), для одержання у вільному стані його необхідно відновити. У ролі відновника використовують вуглець. В електропіч подають суміш подрібненого фосфориту з піском та вугіллям, її нагрівають електричною дугою:



Пару фосфору конденсують під водою, при цьому утворюється білий фосфор.

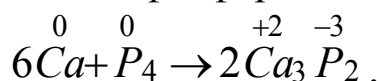
### **Фізичні та хімічні властивості фосфору**

Фосфор утворює декілька алотропних модифікацій, найважливіші з них білий, червоний і чорний фосфор. Білий фосфор – м'яка, безбарвна, воскоподібна, легкоплавка ( $t_{пл} = 44,1^\circ C$ ;  $t_{кип} = 275^\circ C$ ) і летка речовина. Він розчиняється в  $CS_2$  і деяких органічних розчинниках, але малорозчинний у воді, тому зберігають його під шаром води. Пара фосфору має формулу  $P_4$ :

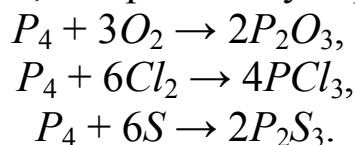


У компактному стані білий фосфор має молекулярну кристалічну ґратку, яка складається з тетраедричних молекул  $P_4$ . У цій молекулі зв'язки  $P-P$  досить легко руйнуються, що обумовлює досить високу реакційну здатність білого фосфору. На повітрі при незначному нагріванні він спалахує. Горіння супроводжується розбризкуванням. Бризки фосфору утворюють опіки шкіри, які довго не гояться. Повільне окис-

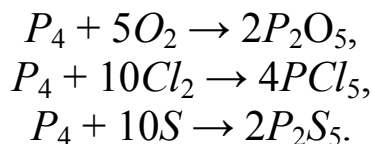
нення фосфору на повітрі супроводжується хемілюмінесценцією (світінням). У перекладі з грецької мови слово фосфор означає «світлоносець». При взаємодії з металами фосфор виявляє окисні властивості:



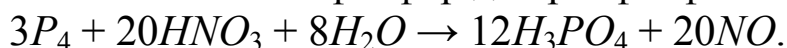
У реакціях з активними неметалами – киснем, галогенами, сіркою – фосфор виступає як відновник. За умов недостатньої кількості окисника утворюються оксиди, хлориди і сульфід фосфору у нижчому ступені окиснення:



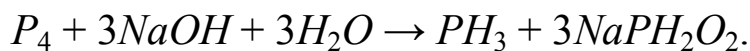
У надлишку кисню, хлору та сірки утворюються сполуки Фосфору у вищому ступені окиснення:



Нітратна кислота окиснює фосфор до ортофосфатної кислоти:

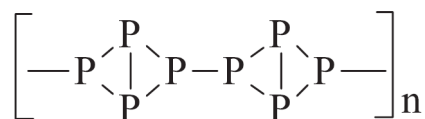


Подібно до багатьох неметалів, таких як галогени, сірка, кремній, фосфор у проміжному ступені окиснення диспропорціонує у водних розчинах лугів:



*натрій гіпофосфіт*

При тривалому нагріванні до 300°C без доступу повітря білий фосфор перетворюється у червоний. Червоний фосфор – це полімерна речовина:

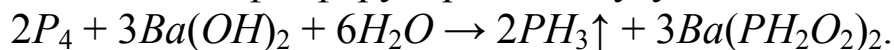


Полімерна будова червоного фосфору обумовлює його хімічну інертність. Наприклад, температура його згоряння на повітрі (300°C) значно вища, ніж білого фосфору. Однак сильні окисники, такі як калій хлорат (бертолетова сіль), взаємодіють з червоним фосфором за умов тертя або удару. Цю властивість червоного фосфору використовують при виготовленні сірників.

Чорний фосфор одержують нагріванням білого фосфору при температурі 220°C і тиску 1200 МПа. За зовнішнім виглядом він нагадує графіт. У хімічному відношенні чорний фосфор найменш реакційноздатний, спалахує лише при нагріванні до 400°C.

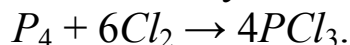
## Сполуки фосфору

На відміну від азоту фосфор не реагує з воднем, хоча сполуки з ним утворює. Гідрид фосфору  $PH_3$  (фосфін) одержують гідролізом кальцій фосфіду:  $Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow$  або нагріванням білого фосфору в розчині лугу:

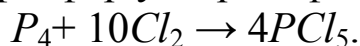


Фосфін – газ із неприємним запахом тухлої риби. Його повільне окиснення супроводжується хемілюмінесценцією як і білого фосфору. Фосфін малорозчинний у воді і, на відміну від аміаку, не взаємодіє з нею, що пояснюється відсутністю міжмолекулярних водневих зв'язків.

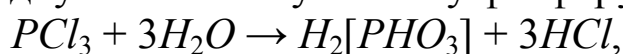
При незначному нагріванні фосфору з хлором утворюється фосфор(III) хлорид, який за звичайних умов є легкокорухливою рідиною з  $t_{\text{кип}} = 74,8 \text{ }^\circ\text{C}$ :



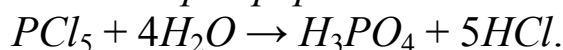
З надлишком хлору фосфор утворює фосфор(V) хлорид:



Фосфор(V) хлорид  $PCl_5$  – тверда речовина, яка легко сублімується. Водною галогеніди фосфору гідролізуються, утворюючи галогеноводневу та відповідну кисневмісну кислоту фосфору:

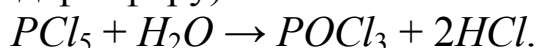


*фосфориста кислота*



*ортофосфатна кислота*

При частковому гідролізі  $PCl_5$  утворюється фосфор(V) оксидтрихлорид (хлороксид фосфору):



## Оксигеновмісні сполуки Фосфору

Фосфор утворює оксиди та ряд оксигеновмісних кислот:

$P_2O_3$  – фосфору(III) оксид;

$P_2O_5$  – фосфор(V) оксид;

$HPO_3$  – метафосфатна кислота;

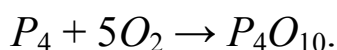
$H_4P_2O_7$  – дифосфатна кислота;

$H_3PO_4$  – ортофосфатна кислота;

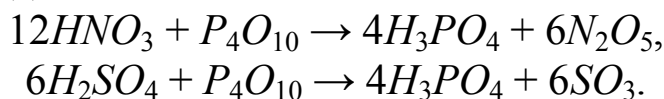
$H_2[PHO_3]$  – фосфориста кислота;

$H[PH_2O_2]$  – фосфорнуватиста кислота.

Фосфор(V) оксид зберігає свою тривіальну назву, але дійсна молекулярна формула цієї речовини  $P_4O_{10}$ . Його одержують спалюванням фосфору в надлишку кисню:

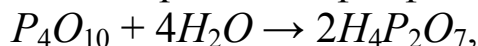


$P_4O_{10}$  – біла кристалічна дуже гігроскопічна речовина. Це одна з найактивніших водовіднімаючих речовин. Так, вона перетворює концентровану нітратну кислоту на нітроген(V) оксид, а сульфатну – на сульфур(VI) оксид:



З водою фосфор(V) оксид утворює суміш фосфатних кислот, склад яких визначається співвідношенням оксиду і води та іншими умовами. При розчиненні  $P_4O_{10}$  у холодній воді одержують тетраметафосфатну кислоту.  $P_4O_{10} + 2H_2O \rightarrow (HPO_3)_4$ .

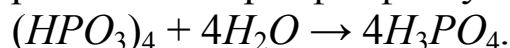
За інших умов можна одержати дифосфатну (пірофосфатну) кислоту.



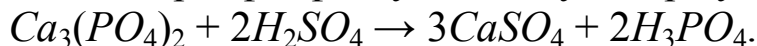
Кип'ятінням  $P_4O_{10}$  з надлишком води одержують ортофосфатну кислоту.



При кип'ятінні розведеного водного розчину тетраметафосфатної кислоти вона перетворюється на ортофосфатну:



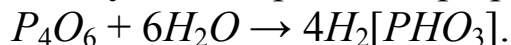
В промисловості ортофосфатну кислоту одержують із кальцій фосфату:



У зневодненому стані  $H_3PO_4$  – безбарвні, дуже гігроскопічні кристали з  $t_{пл} = 42^\circ C$ . У твердій речовині та в концентрованих розчинах діють міжмолекулярні водневі зв'язки. Саме тому кислота, яка поступає у продаж з масовою часткою 90%, є безбарвною сиропоподібною рідиною. У водному розчині  $H_3PO_4$  – триосновна кислота середньої сили.

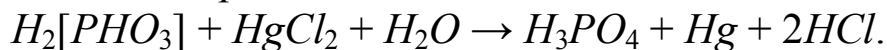
$H_3PO_4$  утворює три типи солей: фосфати  $Na_3PO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ; гідрогенфосфати  $Na_2HPO_4$ ,  $CaHPO_4$  та дигідрогенфосфати  $NaH_2PO_4$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2$ . Серед середніх солей розчинні у воді лише фосфати лужних металів та амонію, серед кислих – ще й гідроген- та дигідрогенфосфати лужноземельних металів. Розчинні солі фосфатої кислоти використовують як добриво у сільському господарстві.

Фосфор(III) оксид утворюється при взаємодії фосфору з недостаткою кисню. Існує у вигляді декількох алотропних модифікацій. Основна модифікація має молекулярну кристалічну ґратку, у вузлах якої знаходяться димерні молекули  $P_4O_6$ . У хімічних реакціях фосфор(III) оксид виявляє кислотну природу. При розчиненні у воді утворює фосфітну кислоту – безбарвні, добре розчинні у воді кристали з  $t_{пл} = 74^\circ C$ :

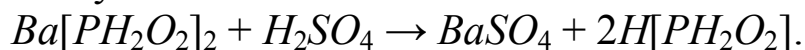


У молекулі  $H_2[PHO_3]$  один атом Гідрогену зв'язаний із Фосфором безпосередньо і нездатний до заміщення, тому фосфітна кислота – двоосновна кислота середньої сили.  $H_2[PHO_3]$  утворює солі – фосфіти.

Сполуки фосфору(III) – сильні відновники. Вони відновлюють малоактивні метали із розчинів їх солей:



Також відомі оксигенвмісні сполуки, в яких фосфор має найнижчий позитивний ступінь окиснення +1, наприклад, гіпофосфітна кислота  $H[PH_2O_2]$ , яку одержують у вільному стані витісненням із солей гіпофосфітів, що утворюються внаслідок диспропорціонування фосфору в розчинах лугів:



Гіпофосфітна кислота – безбарвні кристали, добре розчинні у воді. Вона є сильною одноосновною кислотою. Гіпофосфітна кислота та її солі – гіпофосфіти є сильними відновниками.

### **Питання для самоконтролю**

1. Які елементи входять до VA групи періодичної системи? Вплив будови атомів на їх властивості.
2. Властивості Нітрогену, знаходження у природі і одержання азоту.
3. Біологічна роль і використання сполук Нітрогену.
4. Фізичні і хімічні властивості азоту.
5. Які водневі сполуки Нітрогену Ви знаєте? Гідразин, його властивості.
6. Аміак, солі амонію, їх фізичні і хімічні властивості.
7. Які оксиди утворює Нітроген? Їх властивості.
8. Фізичні і хімічні властивості нітритної кислоти.
9. Нітратна кислота, її властивості. Що таке «царська горілка»?
10. Одержання і хімічні властивості нітратів.
11. Особливості будови атома Фосфору. Знаходження його у природі та одержання.
12. Біологічна роль Фосфору і його сполук.
13. Модифікації фосфору. Хімічні властивості.
14. Фізичні і хімічні властивості фосфіну, галогенідів Фосфору.
15. Кисневмісні сполуки Фосфору. Оксиди Фосфору, їх властивості.
16. Які кислоти Фосфору Ви знаєте? Їх властивості.



## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №16

### Властивості сполук Нітрогену і Фосфору

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії сполук Нітрогену і дослідити їх основні властивості.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками, фільтрувальний папір, фарфорова чашка, скляна паличка, 2 сухі пробірки, пробка з газовідвідною трубкою, штатив, спиртівка, сірники, чисті пробки, склянка, колба, кристалізатор, ступка; кристалічна сіль амонію, кальцій гідроксид, висушений амоній дихромат, розчини  $CuSO_4$ , солі феруму(II), калій або амоній роданіду, 30%-вий розчин лугу, реактив Несслера, концентрована і розведена ( $\rho = 1,2 \text{ г/мл}$ ) нітратна кислота, концентрований розчин аміаку; дистильована вода, спиртовий розчин фенолфталеїну, цинковий пил, мідні стружки, два залізних цвяха; лакмусовий папірець.

#### Дослід 1. Отримання аміаку

Зберіть прилад, як вказано на рис. 25. У фарфорову чашку насипте по одній ложечці солі амонію та кальцій гідроксиду. Перемішайте суміш скляною паличкою, за необхідності попередньо подрібніть у ступці. Суміш перенесіть у суху пробірку, яку закрийте пробкою з газовідвідною трубкою. Закріпіть пробірку в лапці штатива, а на газовідвідну трубку (вертикально) надіньте суху пробірку. Пробірку з сумішшю обережно нагрівайте. Через кілька хвилин, коли пробірка на газовідвідній трубці заповниться аміаком (про це можна дізнатися за за-

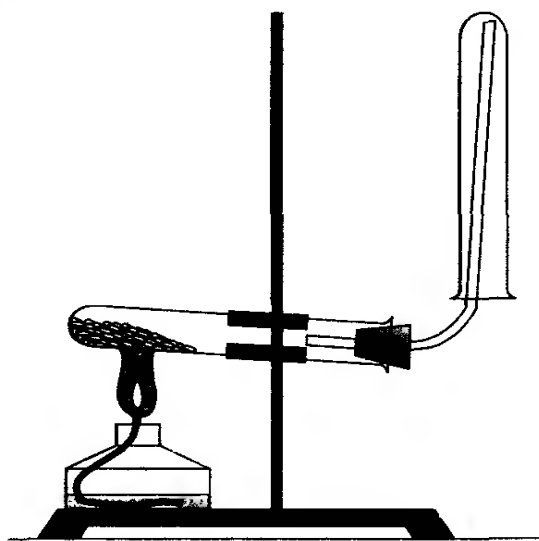


Рис. 25. Прилад для отримання аміаку.

пахом), зніміть пробірку, закрийте пробкою та вдягніть другу пробірку. Після заповнення другої пробірки припиніть нагрівання. Складіть рівняння реакції.

Обережно зніміть пробірку з газовідвідною трубки і не перевертаючи її, занурте в склянку з водою. Спостерігайте за поступовим заповненням пробірки водою. Чому це відбувається? Складіть рівняння реакції.

Пробірку з розчином аміаку закрийте під водою пальцем, вийміть з води і поставте в шта-

тив. Прилийте в неї 1-2 краплі спиртового розчину фенолфталеїну. Що спостерігається?

### **Дослід 2. Розклад солей амонію**

Попередньо висушений амоній дихромат скласти у чашку у формі конуса та підпалити сірником. Що спостерігається? Напишіть рівняння реакції. Отриманий хром(VI) оксид зберегти для наступного досліджу.

### **Дослід 3. Відновні властивості аміаку**

У пробірку з аміаком, отриманим з досліду 1, обережно насипте ложечку  $CrO_3$ , отриманого з досліду 2. Що спостерігається? Складіть рівняння реакції відновлення  $CrO_3$  до  $Cr_2O_3$  аміаком.

### **Дослід 4. Якісні реакції на іон амонію**

Внесіть у пробірку 1 мл розчину солі амонію і подійте на неї розчином лугу. Якщо концентрація солі велика, відчувається запах аміаку. Переконатися в його виділенні можна, потримавши вологий рожевий лакмусовий папірець над отвором пробірки. Якщо лакмус не посиніє, пробірку слід підігріти. Але при малих концентраціях іонів амонію і ця методика може виявитися недостатньо чутливою. Чутливу реакцію на іон амонію дає лужний розчин калій тетраіодомеркурау (реактив Несслера). На кілька крапель дуже розбавленого розчину солі амонію подійте краплею реактиву Несслера. Що утворюється?

### **Дослід 5. Окисні властивості концентрованої нітратної кислоти**

*а.* У пробірку помістіть невелику кількість мідних стружок. Долийте трохи концентрованої нітратної кислоти, обережно збовтайте вміст колби, щоб змочити всю мідь. Спостерігайте колір газу, що виділяється. Через 10 хв долийте в колбу 20-25 мл води, перемішайте вміст колби і дайте осісти міді, яка не прореагувала. Зазначте, який колір має прозорий розчин. Перелийте в пробірку 3-4 мл розчину і додайте туди надлишок концентрованого розчину аміаку. Що утворюється? Складіть рівняння реакцій.

*б.* Ретельно очистіть два залізних цвяха від іржі, промийте їх водою і витріть насухо фільтрувальним папером. Обережно занурте один цвях у пробірку з концентрованою нітратною кислотою. У дві пробірки налейте розчин купрум сульфату. Через 3-4 хв обережно вийміть цвях з нітратної кислоти і занурте його в розчин  $CuSO_4$ . Одноразом в другу пробірку занурте другий цвях, що не був оброблений нітратною кислотою. Спостерігайте, в якій з пробірок протікає реакція відновлення Купруму.

При взаємодії концентрованої нітратної кислоти з залізом на поверхні його утворюється плівка з  $Fe_3O_4$  (напишіть рівняння реакції), яка захищає його від подальшого окиснення, тобто пасивує його.

### **Дослід 6. Окисні властивості розведеної нітратної кислоти (під тягою)**

а. Зберіть прилад, що складається з колби, закритою пробкою з газовідвідною трубкою, яка підведена під заповнену водою і перекинуту в чашку з водою пробірку. У колбу помістіть трохи мідної тирси або стружок і прилийте 10-15 мл розведеної нітратної кислоти. Коли почнеться бурхливе виділення газу, закрийте колбу пробкою з газовідвідною трубкою і кінець трубки підведіть під наповнену водою пробірку. Який колір у газу? Чому на початку реакції в колбі газ забарвлений в бурий колір? Складіть рівняння реакції.

б. Помістіть в колбу невелику кількість цинкового пилу і прилийте 4-3 мл розведеної нітратної кислоти. Коли почнеться виділення бульбашок газу (якого?), додавайте невеликими порціями воду до тих пір, поки не припиниться виділення газу, і залиште в такому стані на 15 хв. Після цього злийте частину прозорого розчину з залишку цинкового пилу в пробірку і доливайте в неї 30%-вий розчин лугу до випадання осаду і його повного розчинення. Розчин нагрійте до кипіння і визначте за запахом, який газ виділяється. Складіть рівняння реакції.

в. У дві пробірки налейте по 2-3 мл свіжоприготованого розчину солі феруму(II). В одну з них додайте такий же об'єм розведеної нітратної кислоти, прокип'ятіть розчин протягом 2-3 хв і потім охолодіть. В обидві пробірки додайте по 2-3 краплі розчину калій або амоній роданіду. Чому розчин забарвлюється в червоний колір тільки в одній пробірці? Складіть рівняння реакцій.

### **Дослід 7. Солі фосфатної кислоти**

Більшість фосфатів нерозчинні у воді. Для отримання розчинних добрив, що засвоюються рослинами, фосфати розчиняють у кислотах.

У дві пробірки помістіть по декілька кристаликів кальцій фосфату. Розчиніть їх у хлоридній та фосфатній кислотах, складіть рівняння реакцій утворення гідрогенфосфатів і дигідрогенфосфатів.

### **Дослід 8. Фосфатна кислота**

До 1-2 мл дистильованої води додайте небагато  $P_2O_5$ . Визначте реакцію розчину та зверніть увагу на її тепловий ефект. Напишіть рівняння реакцій.

### *Арсен, Стибій, Бісмут*

У незбудженому стані атоми цих елементів мають електронну конфігурацію As  $4s^2 4p^3$ , Sb  $5s^2 5p^3$ , Bi  $6s^2 6p^3$ . Отже, Арсен, Стибій і Бісмут – повні електронні аналоги. Уряді *As–Sb–Bi* зростають радіуси атомів, зменшується енергія іонізації, спорідненість до електрона та електронегативність. Це призводить до зменшення неметалічності та підсилення металічних властивостей. Починається VA група типовим неметалом Нітрогеном, а закінчується металом Бісмутом. Згідно з електронною будовою, характерними ступенями окиснення елементів підгрупи Арсену є  $-3$ ,  $+3$  та  $+5$ .

У VA групі, як і в інших головних підгрупах періодичної системи, із збільшенням заряду ядра стабілізується нижчий позитивний ступінь окиснення ( $+3$ ). Так, ступінь окиснення  $+5$  для Бісмуту менш стійкий, ніж для Стибію. Це пояснюється тим, що для утворення хімічного зв'язку атомом Ві залучаються лише *p*-електрони, а *6s*-електрони проникають під екран  $5d^{10}$ - і  $4f^{14}$ -орбіталей ( $6s^2 5d^{10} 4f^{14} 6p^3$ ). Для Арсену, Стибію і Бісмуту стабільність сполук у мінімальному ступені окиснення ( $-3$ ) зменшується.

Сполуки Арсену застосовують для боротьби із шкідниками сільськогосподарських культур. Стибій входить до складу багатьох сплавів. Із сплаву свинцю з сурмою та миш'яком виготовляють ґратки пластин свинцевих акумуляторів. Сполуки Арсену та Бісмуту використовують у медичній галузі.

Масова частка Арсену в організмі людини складає  $1 \cdot 10^{-6}$  %. Він накопичується у мозку, м'язах, волоссі, кістках, залишаючись у них на довгі роки.

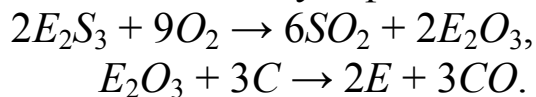
Концентруючись в еритроцитах, Арсен приймає участь у синтезі гемоглобіну. Окрім того він активно впливає на окисно-відновні процеси, а також на процеси нуклеїнового обміну. У великих дозах усі сполуки Арсену отруйні, хоча у невеликих дозах деякі його сполуки використовують як лікарські препарати. Наприклад,  $As_2O_3$  некротизує пульпу зуба, завдяки чому його застосовують у стоматології;  $Na_2HAsO_4$  у лікарських дозах стимулює утворення еритроцитів крові, тому використовується як загальнозміцнюючий та тонізуючий засіб.

#### *Природні сполуки і одержання*

Вміст у земній корі Арсену, Стибію і Бісмуту порівняно невеликий і, відповідно, складає  $1,7 \cdot 10^{-4}\%$ ,  $5 \cdot 10^{-5}\%$  та  $2 \cdot 10^{-5}\%$ . Усі елементи в незначній кількості зустрічаються у вільному стані. Однак основна їх маса у природі знаходиться у вигляді сульфідних мінералів:  $As_2S_3$  –

ауріпігмент,  $As_4S_4$  – реальгар,  $Sb_2S_3$  – сурм'яний блиск (антимоніт),  $Bi_2S_3$  – вісмутовий блиск (вісмутін).

Миш'як, сурму і вісмут у вільному стані одержують шляхом окисного випалювання відповідних сульфідів з наступним відновленням вуглецем:



### **Прості речовини. Фізичні та хімічні властивості**

У вільному стані миш'як, сурма та вісмут – тверді кристалічні речовини з металічним блиском сріблястого кольору ( $As$ ), з блакитнувватим ( $Sb$ ) або рожевим відтінком на зломі ( $Bi$ ). Штучно отриманий вісмут зображений на рис. 26. Райдужний блиск кристалів  $Bi$  обумовлений оксидною плівкою, що утворюється на його поверхні.

При нагріванні на повітрі всі три речовини згоряють з утворенням оксидів  $E_2O_3$ . В атмосфері кисню миш'як утворює вищий оксид:

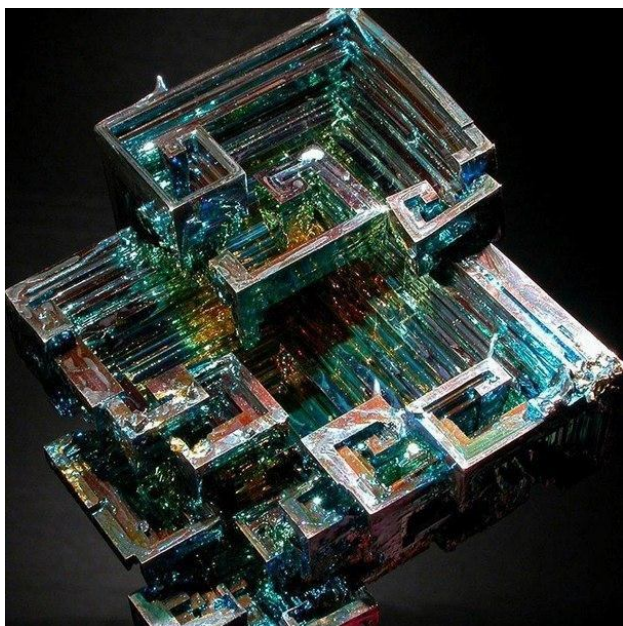
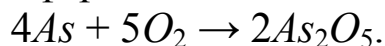
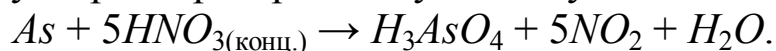


Рис. 26. Металічний вісмут (синтезований)

$Sb_2O_5$  і  $Bi_2O_5$  можна одержати окисненням сурми та  $Bi_2O_3$  в атмосфері кисню, насиченого озоном.

В електрохімічному ряді напруг Арсен, Стибій і Бісмут розміщені праворуч від Гідрогену, перед Купрумом, отже, з кислотами-неокисниками  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ (розв.) не взаємодіють. Посилення металічних властивостей у підгрупі Арсену зумовлює утворення різних продуктів їх взаємодії з нітратною кислотою. Як відомо, неметали окиснюються нітратною кислотою до кисне-

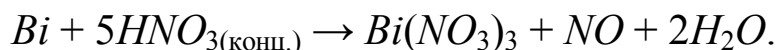
вмісних кислот, а метали – до солей. При взаємодії з концентрованою  $HNO_3$  миш'як утворює ортоарсенатну кислоту:



Сурма в аналогічних умовах утворює метастибієву кислоту  $HSbO_3$  ( $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ ):

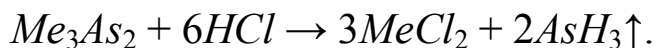


Вісмут, на відміну від миш'яку та сурми, при взаємодії з нітратною кислотою завжди перетворюється на бісмут(III) нітрат, тобто поводить себе як типовий метал:

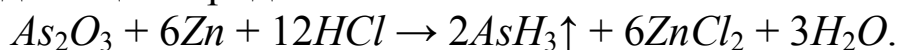


### Сполуки Арсену, Стибію і Бісмуту

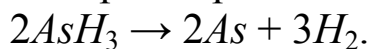
З воднем миш'як, сурма і вісмут не взаємодіють. Гідриди елементів загальної формули  $EH_3$  одержують дією кислот-неокисників на сполуки  $As$ ,  $Sb$  і  $Bi$  з металами:



За звичайних умов арсин  $AsH_3$ , стибін  $SbH_3$ , бісмутин  $BiH_3$  – нестійкі газоподібні речовини. Бісмутин розкладається вже під час утворення. Арсин можна одержати відновленням сполук Арсену цинком у середовищі хлоридної кислоти:



Арсин – це отруйний газ із запахом часнику. При контакті з папером, змоченим  $HgCl_2$ , він утворює забарвлені продукти, головним компонентом яких є  $As_2Hg_3$  жовто-бурого кольору. Також арсин можна виявити за реакцією Марша. Вона базується на його термічній нестійкості – він розкладається при нагріванні:



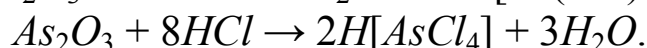
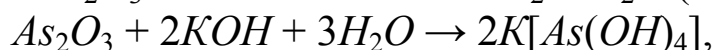
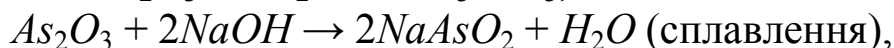
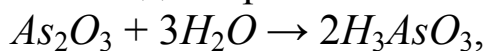
При цьому миш'як осідає у вигляді чорного нальоту – «миш'якового дзеркала».

Арсин і стибін малорозчинні у воді і, на відміну від  $NH_3$  та  $PH_3$ , не утворюють з кислотами солей.

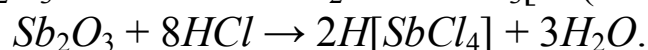
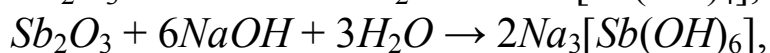
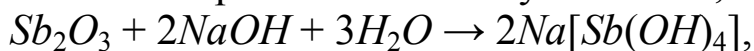
При взаємодії з киснем  $As$ ,  $Sb$  і  $Bi$  утворюють оксиди  $E_2O_3$ . Пара  $As_2O_3$  і  $Sb_2O_3$  складається з димерних молекул  $As_4O_6$  і  $Sb_4O_6$ .

Арсен(III) оксид – біла кристалічна речовина, розчинна у воді, відповідні оксиди стибію(III) і бісмуту(III) – нерозчинні. Тому гідроксиди  $Sb(OH)_3$  і  $Bi(OH)_3$  одержують дією лугів на розчини їх солей.

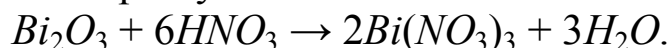
$As_2O_3$  – амфотерний оксид з перевагою кислотних властивостей:



$Sb_2O_3$  однаково легко розчиняється як у кислотах, так і в лугах:



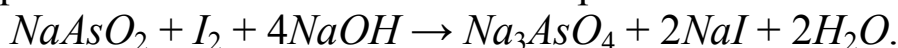
$Bi_2O_3$  легко взаємодіє з кислотами, утворюючи солі бісмуту(III), а з лугами практично не реагує:



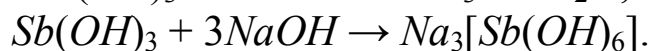
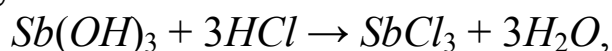
Хімічні властивості гідроксидів у ряді  $As(OH)_3 - Sb(OH)_3 - Bi(OH)_3$  змінюються закономірно. Усі вони амфотерні, однак у  $As(OH)_3$  переважає кислотний характер, а у  $Bi(OH)_3$  – основний.

Слабка арсенатна кислота  $H_3AsO_3$  у вільному стані не виділена, вона існує лише у водному розчині.

Метаарсенітна кислота та її солі метаарсеніти – сильні відновники:



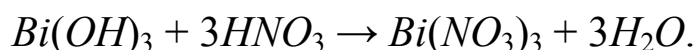
Стибій(III) гідроксид має амфотерні властивості, він розчиняється у кислотах та лугах:



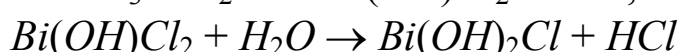
При сплавленні  $Sb(OH)_3$  з лугами утворюються метастибіти:



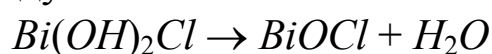
$Bi(OH)_3$  має основні властивості:



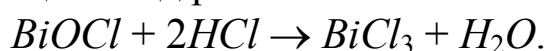
У зв'язку з тим, що  $Sb(OH)_3$  і  $Bi(OH)_3$  слабкі основи, їх солі легко гідролізують. Слід зазначити, що солі  $Sb(III)$  і  $Bi(III)$ , на відміну від інших солей, утворених слабкими багатокислотними основами, гідролізують не лише за першим, але і за другим ступенем:



Дигідроксосоли Бісмуту ( $Bi(OH)_2Cl$ ) не існують, оскільки внаслідок відщеплення молекули води випадає осад малорозчинної оксосоли – бісмут оксиду-хлориду  $BiOCl$ :

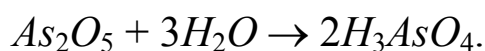


При підкисленні цей осад розчиняється:

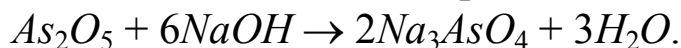


Стибій(III) хлорид, як сіль більш слабкої основи, гідролізується ще у більшому ступені з утворенням  $SbOCl$  –стибій(III) оксиду-хлориду.

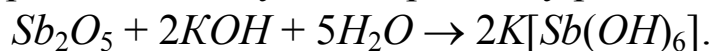
Вищі оксиди елементів підгрупи Арсену за звичайних умов – тверді речовини загальної формули  $E_2O_5$ . Їх стійкість зменшується при переході від  $As$  до  $Bi$ . Як відомо, кислотні властивості оксидів підсилюються із зростанням ступеня окиснення елементів. Тому оксиди  $As_2O_5$  і  $Sb_2O_5$  характеризуються виключно кислотним характером.  $As_2O_5$  добре розчиняється у воді, утворюючи ортоарсенатну кислоту:



$H_3AsO_4$  – триосновна кислота середньої сили. З лугами  $As_2O_5$  взаємодіє з утворенням відповідних солей – арсенатів:



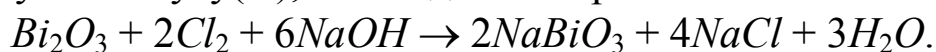
$Sb_2O_5$  мало розчиняється у воді, краще – у розчині  $KOH$ :



*калій гексагідроксостибат(V)*

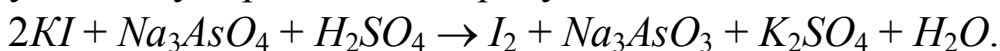
При спробі одержати кислоти Стибію шляхом підкислення сильною кислотою стибатів випадає осад змінного складу  $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ .

Ступінь окиснення +5 мало характерний для Бісмуту, щоб одержати сполуки бісмуту(V), необхідно використати сильні окисники:



*натрій бісмутат*

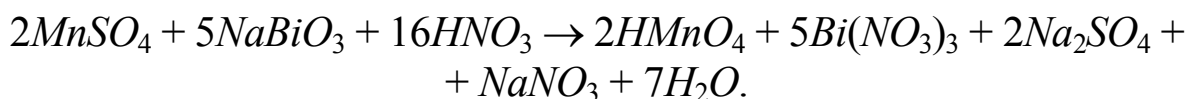
Сполуки Арсену, Стибію і Бісмуту у вищому ступені окиснення +5 характеризуються окисними властивостями, які посилюються від  $As$  до  $Bi$ . Арсенатна кислота та арсенати виявляють окисні властивості лише у кислому середовищі в присутності сильних відновників:



$Sb_2O_5$  у кислому середовищі виявляє сильні окисні властивості:



Сполуки бісмуту(V) більш сильні окисники, ніж сполуки стануму(V). Так, калій бісмутат у кислому середовищі окиснює катіон  $Mn^{2+}$  до  $MnO_4^-$  незважаючи на те, що перманганат-іон є одним із найбільш сильних окисників:



### **Питання для самоконтролю**

1. Вплив будови атомів Арсену, Стибію і Бісмуту на їх властивості. Біологічна роль і використання сполук Арсену, Стибію і Бісмуту.
2. Знаходження у природі Арсену, Стибію і Бісмуту і їх одержання.
3. Фізичні і хімічні властивості миш'яку, сурми і вісмуту.
4. Які сполуки Арсену, Стибію і Бісмуту Ви знаєте? Водневі сполуки  $As$ ,  $Sb$  і  $Bi$ , їх властивості.
5. Кисневмісні сполуки Арсену, Стибію і Бісмуту, їх фізичні і хімічні властивості.



## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №17

### Властивості сполук Стибію і Бісмуту

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії сполук Стибію та Бісмуту, дослідити їх основні властивості.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками; розчини  $\text{NaOH}$  ( $\text{KOH}$ ),  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , концентрованої і розведеної ( $\rho = 1,2 \text{ г/мл}$ )  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{SbCl}_3$ , солі мангану(II); свіжоприготована хлорна вода, дистильована вода; індикаторний папір.

#### Дослід 1. Відновлення $\text{Bi}(\text{III})$

Помістіть в пробірку дві краплі розчину  $\text{SnCl}_2$  і додавайте по краплях розчин  $\text{NaOH}$  або  $\text{KOH}$  до тих пір, поки осад  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , що випав, не розчиниться повністю. Складіть рівняння реакцій, знаючи, що утворюється комплексний іон  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

Додайте до отриманого розчину краплю розчину солі  $\text{Bi}(\text{III})$  і спостерігайте появу чорного осаду елементарного бісмуту. Напишіть рівняння реакції.

#### Дослід 2. Властивості стибій і бісмут гідроксидів

У пробірку налийте 1 мл розчину стибій(III) хлориду і до нього по краплях додайте розчин лугу до випадання білого осаду (уникати надлишку лугу). Дайте осаду осісти, а потім злийте з нього рідину. Осад розподіліть у дві пробірки. В одну з них налийте розчин кислоти, а в другу – розчин лугу. В обох випадках добийтеся повного розчинення осадів. Складіть рівняння реакцій.

У пробірку налийте 1 мл розчину бісмут нітрату і по краплях розчин натрій гідроксиду. Спостерігайте випадіння осаду білого кольору. Дайте осаду осісти, а потім злийте з нього рідину. Осад розподіліть у дві пробірки. В одну з них налийте розведеної нітратної кислоти, а в іншу – розчин лугу. В якому реактиві осад розчиняється? Складіть рівняння реакції.

#### Дослід 3. Отримання комплексного калій тетраїodobісмутату(III)

Помістіть у пробірку декілька крапель концентрованого розчину бісмут нітрату, підкисліть його декількома краплями  $\text{HNO}_3$  для запобігання гідролізу і додайте краплю розчину  $\text{KI}$ . Чорний осад  $\text{BiI}_3$ , що утворився, розчиніть, додаючи до нього по краплях розчин  $\text{KI}$ . Напишіть рівняння реакції.

При розведенні водою (перевірте) рівновага зміщується вліво внаслідок дисоціації малостійкого комплексу  $[\text{BiI}_4]^-$ .

#### Дослід 4. Гідроліз солей Стийю і Бісмуту

Кілька кристалів стий(III) хлориду розчиніть у невеликому об'ємі води (воду доливають по краплях, щоразу струшуючи пробірку). Визначте реакцію розчину за допомогою індикаторного паперу. Складіть іонне рівняння гідролізу. Потім у пробірку невеликими порціями додавайте воду до тих пір, поки не випаде в осад основна сіль  $SbOCl$ . Складіть рівняння реакції.

Налийте в пробірку 2-3 мл розчину бісмут нітрату. Визначте реакцію розчину за допомогою індикаторного паперу. Складіть іонне рівняння гідролізу. Потім у пробірку додайте 1-2 краплі розчину натрій хлориду і долийте воду невеликими порціями до тих пір, поки не випаде в осад погано розчинна основна сіль  $BiOCl$ . Складіть рівняння реакції.

#### Дослід 8. Отримання натрій бісмутата та дослідження його окисних властивостей

Помістіть у пробірку 5-7 крапель розчину  $Bi(NO_3)_3$  і подійте на нього декількома краплями концентрованого розчину  $NaOH$ . До утвореного осаду  $Bi(OH)_3$  додайте ще трохи лугу і потім, струснучи осад, подійте на нього свіжоприготованою хлорною водою. Утворюється нерозчинний в лугах  $NaBiO_3$ . Перевірте його високу окисну здатність. Помістіть в пробірку дві краплі розчину солі мангану(II), додайте кілька крапель концентрованої  $HNO_3$ , кілька крапель води і трохи порошку  $NaBiO_3$ , перемішайте розчин і зауважте колір розчину. Надлишок іонів мангану(II), здатних відновлювати іони манганату, заважає реакції, тому потрібно брати дуже небагато розчину солі  $Mn(II)$ .

## ЕЛЕМЕНТИ VIA ГРУПИ. ОКСИГЕН, СУЛЬФУР

Елементи VIA групи – це Оксиген *O*, Сульфур *S*, Селен *Se*, Телур *Te* та радіоактивний метат Полоній *Po*. Усі вони, крім Полонію, об'єднані загальною назвою халькогени, що означає «рудонароджуючі». Як видно з наведених даних, атоми елементів VIA групи на зовнішньому енергетичному рівні містять по 6 електронів. Атом Оксигену, на відміну від інших елементів підгрупи, не має *d*-підрівня, тому не може розпаровувати електрони у збудженому стані. Як наслідок цього – максимальна валентність кисню дорівнює 2. І лише за рахунок неподіленої пари електронів на *p*-підрівні він може утворювати додатковий третій зв'язок за донорно-акцепторним механізмом, виявляючи валентність, що дорівнює 3.

В атомах інших елементів є вакантні *d*-орбіталі на зовнішньому енергетичному рівні. Тому в збудженому стані вони здатні виявляти позитивні ступені окиснення +2, +4 та +6.

У ряді *O–S–Se–Te–Po* закономірно зростають атомні радіуси, слабшають неметалічні та посилюються металічні властивості. Починаючи з Телуру, радіус атома настільки зростає, що, незважаючи на велику кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні, прості речовини Телуру та Полонію виявляють явно виражені металічні властивості (кристалічна структура, металічний блиск, відчутна електро- та теплопровідність).

До стійкої восьмиелектронної оболонки атомам халькогенів не вистачає двох електронів. За рахунок високої енергії спорідненості до електрона атоми можуть приєднувати два електрони, виявляючи мінімальний ступінь окиснення –2. Прикладом таких сполук є гідриди загальної формули  $H_2E$ . В молекулах гідридів елементів VIA групи спостерігається зростання енергії зв'язку у порівнянні з гідридами елементів VA групи. В межах кожного періоду причиною цього є більша електронегативність елементів VIA групи у порівнянні з елементами VA групи.

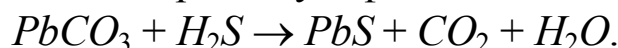
### Оксиген

Перший типовий елемент VI групи – Оксиген – найбільш поширений. Маса кисню складає 23,1 % від загальної маси повітря (20,9 % за об'ємом). Однак вміст Оксигену в атмосфері складає всього лише 0,03 % від маси його в земній корі. Незважаючи на це, Оксиген в атмосфері відіграє дуже важливу роль: без нього неможливе життя на Землі.

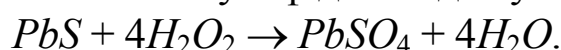
Оксиген – обов’язкова складова частина тваринних та рослинних організмів. Так, масова частка Оксигену в організмі людини складає більше 63%. Організм дорослої людини у стані спокою споживає  $265 \text{ см}^3$  кисню за хвилину. Кисень має виключно важливе біологічне значення: за його участю перебігають життєво важливі процеси в організмі, в тому числі дихання. Оксиген – будівельний матеріал для білків, жирів, вуглеводів, вітамінів, гормонів та ферментів.

Кисень використовують для інтенсифікації технологічних процесів у металургії та в хімічній промисловості (доменний процес, виробництво нітратної та сульфатної кислот). Рідкий кисень використовують як окиснювач ракетного палива. Кисень використовують у медицині при лікуванні захворювань, які супроводжуються кисневою недостатністю (гіпоксія), при захворюванні дихальних шляхів (набряк легень, пневмонія), при отруєнні гідроген сульфідом, чадним газом, синильною кислотою.

Гідроген пероксид застосовують реставратори для відновлення старовинних картин. Художники тих часів використовувати свинцеві білила як білу фарбу. З часом ці білила потемніли, бо під дією сульфідної кислоти, яка завжди є в повітрі промислових міст, плюмбум карбонат перетворюється на чорний сульфід:



Після обробки картин гідроген пероксидом білі кольори відновлюються внаслідок окиснення сульфід-іона до сульфат-іона:



Розчин гідроген пероксиду з масовою часткою 3% використовують при запальних захворюваннях слизових оболонок (стоматит, ангіна), як кровозупиняючий та знезаражуючий засіб при кровотечах. Під дією ферменту каталази, який міститься в крові, гідроген пероксид розкладається:



Бульбашки кисню, що виділяються при цьому, вбивають хвороботворні бактерії та виносять на поверхню рани забруднення.

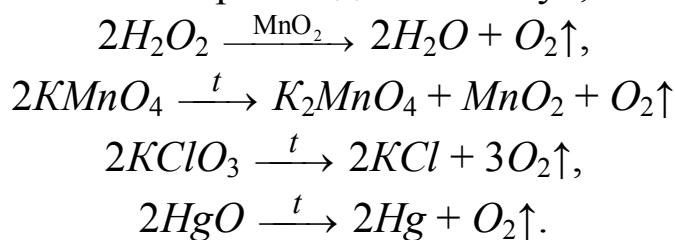
За величиною електронегативності Оксиген займає друге місце після Фтору, завдяки чому утворює сполуки майже з усіма елементами періодичної системи.

### **Оксиген у природі. Одержання кисню**

Оксиген зустрічається як у вільному стані, так і у вигляді різноманітних сполук, він складає 89% від маси води та входить до складу більш ніж 1400 мінералів. Найважливіші з них – карбонати та силікати Кальцію, Заліза, Алюмінію, а також оксиди Заліза, Алюмінію,

Олова та Марганцю. Крім кисню повітря у верхніх шарах атмосфери знаходиться також алотропна видозміна Оксигену – озон. Оксиген входить до складу найважливіших природних органічних сполук: білків, жирів та вуглеводів.

У промисловості кисень одержують фракційною перегонкою рідкого повітря та електролізом води (електроліт – розчин  $KOH$  з масовою часткою 30%). У лабораторії кисень одержують за рахунок термічного або каталітичного розкладання сполук, багатих на кисень:

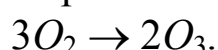


### **Фізичні та хімічні властивості кисню**

Кисень – безбарвний газ, без запаху та смаку, трохи важчий за повітря, температура плавлення дорівнює  $-218,8^\circ C$ , температура кипіння  $-182,9^\circ C$ . Рідкий кисень блакитного кольору, а твердий – утворює кристали синього. В усіх агрегатних станах кисень парамагнітний. Кисень мало розчинний у воді: в 100 об'ємах води при  $20^\circ C$  розчиняється 3 об'єми кисню. Однак навіть така мала його кількість забезпечує життєдіяльність водних організмів.

Оксиген виявляє широкий діапазон ступенів окиснення в сполуках. У зв'язку з тим, що атому Оксигену не вистачає двох електронів до завершення зовнішнього енергетичного рівня, він легко може приймати їх від менш електронегативних елементів, виявляючи мінімальний ступінь окиснення  $-2$  ( $H_2O$ ,  $KOH$ ,  $H_2SO_4$ ). У пероксидах Оксиген має ступінь окиснення  $-1$  ( $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ ), внадпероксидах  $-1/2$  ( $KO_2$ ), а в озонідах  $-1/3$  ( $KO_3$ ). Крім негативних, Оксиген утворює сполуки з Фтором із позитивними ступенями окиснення:  $+1$  ( $O_2F_2$ ),  $+2$  ( $OF_2$ ),  $+4$  ( $OF_4$ ).

Існує не лише молекулярний кисень  $O_2$ , а ще й озон  $O_3$ , його друга алотропна форма. Озон одержують в приладах – озонаторах, які перетворюють  $O_2$  на  $O_3$  під дією електричного розряду. За допомогою озонатора лише 10% кисню перетворюється на озон:



У природі озон утворюється з кисню повітря під час грози, а також у розрядженій атмосфері на висоті 20-30 кілометрів під дією ультрафіолетових променів. Озоновий шар має неоціненне значення для розвитку життя на Землі: поглинаючи ультрафіолетові промені, він

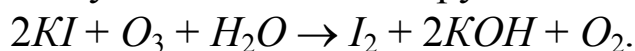
захищає все живе від згубної дії зовнішнього гамма-випромінювання, а також поглинає інфрачервоні промені, що йдуть від Землі, таким чином перешкоджаючи її охолодженню.

При повільному окисненні смоли хвойних дерев також утворюється озон. Тому в хвойних лісах відчувається такий самий запах, як у повітрі під час грози, коли теж утворюється деяка кількість озону.

Озон – важкий газ синього кольору (температура плавлення – 193°C, температура кипіння –110°C), з різким запахом, отруйний.  $O_3$  – один з дуже сильних окисників, окиснює золото та платину. При дії на метали утворює пероксидні сполуки. Навіть така стійка до окиснення речовина, як срібло, під дією озону перетворюється на аргентум пероксид:

$$2Ag + 2O_3 \rightarrow Ag_2O_2 + 2O_2.$$

Якісною реакцією на озон є реакція з калій йодидом, в результаті якої виділяється молекулярний йод. При дії озону на вологий йодкромальний папір той набуває синього кольору:



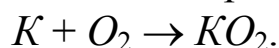
Озон використовують для знезараження питної води. На відміну від обробленої хлором води, яка містить шкідливі неорганічні та органічні сполуки, озонована вода абсолютно нешкідлива для використання в народному господарстві та побуті.

За хімічною активністю кисень поступається лише галогенам. Він утворює сполуки з усіма елементами за винятком інертних газів *He*, *Ne*, *Ar*. За звичайних умов кисень не є сильним окисником. Лише при підвищеній температурі зв'язок у молекулі  $O_2$  руйнується і тоді кисень починає реагувати з усіма простими речовинами, за виключенням галогенів, інертних газів та благородних металів *Ag*, *Au*, *Pt*, *Rh*.

### **Оксиди, пероксиди, надпероксиди, озоніди**

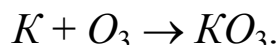
У залежності від умов перебігу реакції кисень утворює чотири типи сполук: оксиди, до складу яких кисень входить у ступені окиснення –2 (але іони  $O^{2-}$  не існують навіть у сполуках  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ); пероксиди, які містять пероксидну групу – $O-O$ –; надпероксиди, в структурі яких міститься надпероксид-іон  $O_2^-$ , та озоніди, що містять озонід-іон  $O_3^-$ .

Приєднання молекулою кисню одного електрона дає радикал  $O_2^-$ ; речовини, до складу яких входить такий радикал, називаються надпероксидами. Відомі надпероксиди найбільш активних лужних металів (*K*, *Pb*, *Cs*). Одержують їх взаємодією простих речовин:



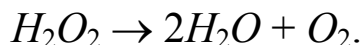
Надпероксиди дуже сильні окисники, активно окиснюють воду з виділенням кисню:  $4KO_2 + 2H_2O \rightarrow 4KOH + 3O_2\uparrow$ .

При взаємодії лужних металів з озоном утворюються озоніди:



Озоніди – сполуки, до складу молекул яких входять катіони металів та озонід-іони  $O_3^-$ . Наявність в озонід-іоні неспареного електрона надає йому властивості радикала та обумовлює забарвлення і парамагнітні властивості.

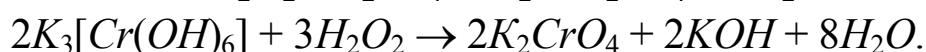
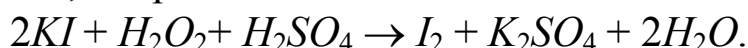
Приєднуючи два електрони, молекула кисню перетворюється на пероксид-іон  $O_2^{2-}$ , в якому атоми Оксигену зв'язані одним двоелектронним зв'язком. Похідні  $O_2^{2-}$  називають пероксидами. Найбільше значення з пероксидів має гідроген пероксид  $H_2O_2$ . Між молекулами  $H_2O_2$  існує міцний міжмолекулярний водневий зв'язок. У зв'язку з цим гідроген пероксид за нормальних умов – сироподібна в'язка рідина ( $\rho = 1,44 \text{ г/см}^3$ ), з високою температурою кипіння  $150,2^\circ\text{C}$ . З водою змішується у будь-яких співвідношеннях завдяки утворенню нових водневих зв'язків. У лабораторній практиці та в медицині використовують розчини  $H_2O_2$  з масовою часткою 30% (пергідроль) або 3%. Гідроген пероксид – нестійка сполука, повільно розкладається під дією світла:



Реакцію розкладу каталізують  $MnO_2$  та катіони важких металів ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ).

Водний розчин гідроген пероксиду – слабка кислота. Кислотні властивості  $H_2O_2$  можна виявити, додаючи до натрій гексагідроксоалюмінату(III) гідроген пероксид. При цьому в розчині зростає концентрація катіонів Гідрогену, внаслідок чого гексагідроксокомплекс руйнується і випадає осад  $Al(OH)_3$ . У разі використання замість  $H_2O_2$  більш сильної кислоти, осад  $Al(OH)_3$  не утворюється.

Гідроген пероксид – сильний окисник як у кислому, так і в лужному середовищі. У кислому середовищі він відновлюється до  $H_2O$ , а в лужному – до  $OH^-$ , наприклад:



Під дією досить сильних окисників  $H_2O_2$  виявляє відновні властивості, а продуктом його окиснення є вільний кисень:



Наведену реакцію використовують у хімічному аналізі для кількісного визначення  $H_2O_2$ .

### Сульфур

Більше половини добутої сірки застосовують у виробництві сірчаної кислоти. Сірку та сульфур(IV) оксид використовують у сільському господарстві для боротьби з хворобами рослин, а у виноробній промисловості – для обкурювання бочок та винних погребів, у виробництві сірників та чорного пороху, при вулканізації каучуку. Сульфур(IV) оксид та сульфіти використовують у текстильній, паперово- та цукровиробничій промисловості як відбілювачі.

Сульфатна кислота – один із найважливіших продуктів хімічної промисловості. Її застосовують для одержання фосфатної кислоти та фосфорних добрив, барвників, вибухових речовин та лікарських препаратів.

Масова частка Сульфур у організмі людини складає 0,16 %. Додаткова потреба дорослого організму – 4,5 г. Сульфур входить до складу білків та амінокислот (цистеїн, метіонін), які приймають участь у процесах тканинного дихання, до складу гормону інсулін, вітаміну В.

В елементному стані Сульфур не токсичний, але деякі його сполуки дуже токсичні. Наприклад, вдихання сірководню, концентрація якого в повітрі становить  $5 \cdot 10^{-4}\%$ , приводить до непритомності й навіть до смерті. Цей газ токсичніший за гідроген ціанід.  $H_2S$  – дуже підступний: через декілька хвилин після його вдихання настає притуплення нюху, людина перестає відчувати неприємний запах сірководню і продовжує отруюватися.

За дві тисячі років до н.е. у Давньому Єгипті застосовували сірку для виготовлення косметичних засобів для лікування захворювань шкіри. У сучасній медицині також використовуються сірка та сполуки Сульфур. Сірка у складі мазей використовується для лікування таких захворювань шкіри як себорея, псоріаз та інші, сірка високої чистоти застосовується як протиглистний засіб.

Натрій тіосульфат у вигляді 30%-вого розчину використовують для внутрішньовенних ін'єкцій при тяжких алергічних захворюваннях, отруєннях хлором, сполуками миш'яку, ртуті, свинцю, синильною кислотою та ціанідами.

Загальновідомо, що Селен збільшує еластичність тканин та надходження кисню до серцевого м'яза. Але надлишок Селену приводить до підвищеної втоми, випадіння волосся та розхитування зубів.



Цей елемент організм людини одержує з м'ясом, рибою, хлібом грубого помолу, молочними продуктами.

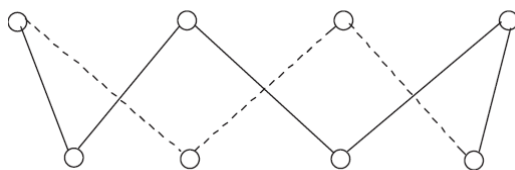
### **Поширення в природі та одержання сірки**

Вміст Сульфуру в земній корі складає 0,05%. Вона може знаходитися як у самородному стані, так і у вигляді сполук: сульфідів ( $FeS_2$  – пірит,  $PbS$  – галеніт тощо), сульфатів ( $CaSO_4$  – ангідрит;  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  – мірабіліт).

З підземних родовищ самородну сірку вилучають гарячою водою. При підвищеному тиску перегріту воду закачують у сірконосний шар, і розплавлена сірка ( $t_{пл} = 119,8^\circ C$ ) під тиском гарячого повітря піднімається на поверхню. В країнах, які не мають самородної сірки, її одержують із  $H_2S$  і  $SO_2$ . Сірку високого ступеня чистоти одержують із сірковуглецю  $CS_2$ .

### **Фізичні та хімічні властивості**

Чиста сірка – крихка кристалічна речовина жовтого кольору, добре розчинна в бензолі та сірковуглеці, погано розчинна у воді. Сірка утворює кілька алотропних модифікацій: ромбічна, моноклінна та пластична. За нормальних умов сірка утворює восьмиатомну молекулу, атоми зв'язані між собою зигзагоподібно ковалентними зв'язками:



При кімнатній температурі стійка ромбічна сірка. Поступове нагрівання до  $94,5^\circ C$  перетворює її на моноклінну. Кристали ромбічної та моноклінної сірки відрізняються взаємною орієнтацією в просторі кільцевих молекул  $S_8$ . Одже, у випадку з сіркою було б вірніше говорити не про алотропію, а про поліморфізм. В інтервалі температур від  $+94,5^\circ C$  до плавлення  $+119,3^\circ C$  стійка моноклінна сірка. Подальше нагрівання перетворює сірку на жовту легкокорухливу рідину. При  $t > 160^\circ C$  кільцеві молекули  $S_8$  починають розмикатись і виникають відкриті ланцюги з вільними зв'язками на кінцях – так звані довголанцюгові радикали. При подальшому нагріванні ці радикали взаємодіють між собою, утворюючи подовжені ланцюги. При цьому рідина стає більш темнішою та більш в'язкою. При нагріванні до  $+250^\circ C$  в'язкість знову зменшується, оскільки гомогенна структура молекул руйнується. Нагріту до  $+250^\circ C$  можна повільно охолодити, при цьому знову утворюється моноклінна модифікація, яка повільно перетворюється на ромбічну. Якщо розплавлену сірку вилити в холодну воду, утворюється-

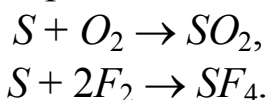
ся чорна липка та тягуча маса – пластична сірка. Через деякий час шматки гомоланцюгів знову перетворюються на восьмиатомні молекули. Пластична сірка світлішає і перетворюється на ромбічну.

Конфігурація зовнішнього електронного рівня атома Сульфуру в незбудженому стані  $3s^23p^4$ . Приєднуючи два електрони, сірка утворює сполуки зі ступенем окиснення  $-2$  ( $H_2S$ ,  $Na_2S$ ,  $CS_2$ ). Завдяки наявності  $d$ -орбіталей, електрони в атомі Сульфуру можуть переходити у збуджений стан. При цьому утворюються сполуки з позитивними ступенями окиснення:  $+4$  ( $SO_2$ ,  $H_2SO_3$ ,  $SF_4$ ,  $SOCl_2$ );  $+6$  ( $SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $SF_6$ ,  $SO_2Cl_2$ ).

У проміжному ступені окиснення Сульфур виявляє окисно-відновну подвійність. Тому сірка інтенсивно окиснює метали та водень, утворюючи сульфіді:

$$2Na + S \rightarrow Na_2S.$$

З сильними окисниками сірка є відновником, наприклад:

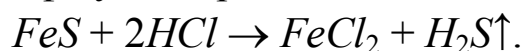


### Сульфіді

Однією з найважливіших сполук Сульфуру є гідроген сульфід  $H_2S$  (сірководень). Він утворюється при взаємодії сірки з воднем при високій температурі:

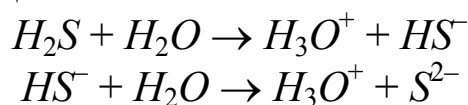
$$H_2 + S \rightarrow H_2S.$$

Ця реакція оборотна, тому незручна для практичного використання. У лабораторії для одержання гідроген сульфіді застосовують реакцію ферум(II) сульфіді з хлоридною кислотою:



Гідроген сульфід – це безбарвний газ, трохи важчий за повітря, з неприємним запахом тухлих яєць. Він дуже токсичний. У зв'язку з тим, що величина відносної електронегативності Сульфуру в 1,4 рази менша, ніж Оксигену, між молекулами  $H_2S$  виникають слабкі міжмолекулярні водневі зв'язки. Тому гідроген сульфід легко скраплюється у безбарвну рідину.

У воді  $H_2S$  добре розчинний: при  $20^\circ C$  в одному об'ємі води розчиняється 2,58 об'ємів  $H_2S$ , при цьому утворюється  $\sim 0,1$  М розчин, який називають сірководневою водою. Гідроген сульфід в розчині поводить як слабка двоосновна кислота:



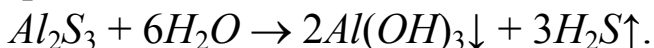
Оскільки друга константа дисоціації сульфідної кислоти мала, в розчинах іонних сульфідів присутні, в основному,  $HS^-$ -іони;  $S^{2-}$ -іони існують лише в дуже лужних розчинах ( $8M NaOH$ ).

Водний розчин сульфідної кислоти утворює два ряди солей: середні – сульфіди та кислі – гідрогенсульфіди. У воді розчинні лише сульфіди лужних та лужноземельних металів і амонію.

У розчині сульфіди гідролізують як солі, утворені сильною основою та слабкою двоосновною кислотою з утворенням лужного середовища. Сульфіди неметалічних елементів гідролізують незворотно, утворюючи відповідні кислоти:



Деякі сульфіди ( $Al_2S_3$ ,  $Cr_2S_3$ ,  $Fe_2S_3$ ) також гідролізують незворотно з утворенням слабкої нерозчинної у воді основи та слабкої, нестійкої у водному розчині кислоти:

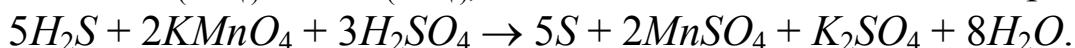


Такі сульфіди можна одержати лише «сухим» шляхом при сплавленні металічних ошурок із сіркою, утворення їх у водному розчині неможливе.

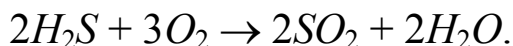
Більшість сульфідів металів – малорозчинні сполуки. Низьку розчинність та характерне індивідуальне забарвлення, а також різну розчинність у кислотах використовують у хімічному аналізі.

Сульфіди, як похідні найнижчого ступеня окиснення сірки, виявляють лише відновні властивості. Продуктами їх окиснення, в залежності від умов, можуть бути  $S$ ,  $SO_2$ ,  $H_2SO_4$ . Для визначення продуктів окиснення сульфідів слід пам'ятати такі *закономірності*:

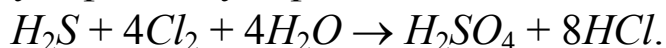
Дією на  $H_2S$  водних розчинів більшості окисників ( $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_{4(конц.)}$ ,  $HNO_{3(конц.)}$ ) він окиснюється до вільної сірки:



При спалюванні гідроген сульфід у надлишку кисню утворюється  $SO_2$ :

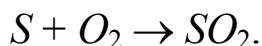


Дуже сильні окисники ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $PbO_2$ ,  $NaClO$ ,  $HNO_{3(розв.)}$ ) окиснюють гідроген сульфід до сульфатної кислоти:



### **Оксигеновмісні сполуки сульфуру(IV)**

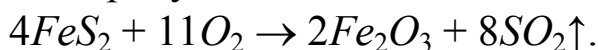
Сульфур(IV) оксид  $SO_2$  утворюється при спалюванні сірки у повітрі:



У лабораторії  $SO_2$  одержують дією концентрованої сульфатної кислоти на мідь:  $Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 \uparrow + 2H_2O$  або дією хлоридної кислоти на сульфіти:

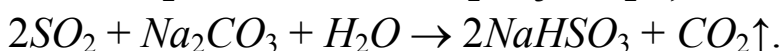
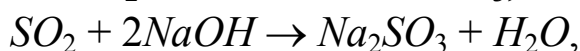
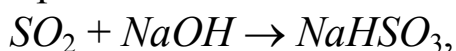


У процесі промислового виробництва сірчаної кислоти  $SO_2$  одержують випалюванням піриту:



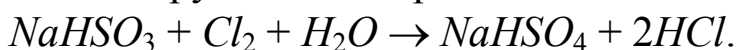
$SO_2$  – безбарвний газ у 2,2 раза важчий за повітря з запахом палених кісток, легко скраплюється.

Сульфур(IV) оксид добре розчиняється у воді: при  $0^\circ C$  в одному об'ємі води міститься 80 об'ємів  $SO_2$ , а при кімнатній температурі – 40 об'ємів  $SO_2$ . При цьому утворюється сульфїтна кислота  $H_2SO_3$  середньої сили, яка існує лише в розчині. Солі сульфїтної кислоти – сульфїти та гідросульфїти – одержують взаємодією  $SO_2$  з розчинами лугів або розчинними карбонатами:

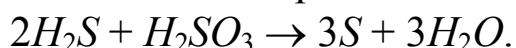


Оскільки Сульфур в  $SO_2$  та сульфїтах знаходиться у проміжному ступені окиснення (+4), ці сполуки виявляють окисно-відновну подвійність з більш вираженими відновними властивостями. Якщо пропустити  $SO_2$  через йодну воду, то вона миттєво знебарвлюється внаслідок відновлення  $I_2$  до  $I^-$ :  $SO_2 + I_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$ .

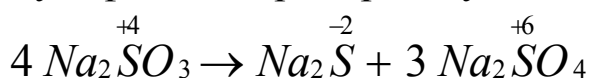
Натрій гідросульфїт під назвою «антихлор» використовують для видалення залишків хлору після використання його як відбілювача:



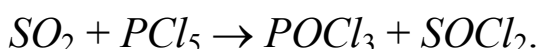
Із сильними відновниками сульфїтна кислота виступає окисником і відновлюється до елементної сірки:



При нагріванні сульфїти диспропорціонують:



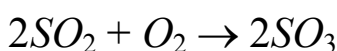
Сполука Сульфур(IV) –тіонілхлорид  $SOCl_2$  безбарвна рідина з різким запахом, подразнює слизові оболонки очей та носоглотки. Одержують її за реакцією:



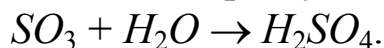
Він активно реагує з водою, утворюючи суміш хлоридної та сульфїтної кислот:  $SOCl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2SO_3$

### **Оксигеновмісні сполуки сульфур(VI)**

При підвищеній температурі в присутності каталізатора  $V_2O_5$  Сульфур(IV) оксид окиснюється киснем до Сульфур(VI) оксиду:



Сульфур(VI) оксид у вигляді молекули перебуває лише в газоподібному стані. Твердий Сульфур(VI) оксид – це білі шовковисті кристали. Сульфур(VI) оксид активно реагує з водою, утворюючи сульфатну кислоту.

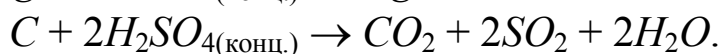
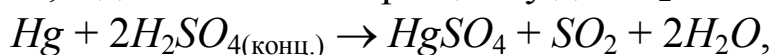


Промисловий спосіб одержання  $H_2SO_4$  ґрунтується на поглинанні  $SO_3$  концентрованою сірчаною кислотою (а не водою), при цьому утворюється суміш полісірчаних кислот, яку називають олеум. Склад олеуму можна представити формулою  $H_2SO_4 \cdot nSO_3$  ( $n = 1-6$ ). Олеум (у перекладі з латинської «масло») – це в'язка важка рідина. При розведенні олеуму розчином сульфатної кислоти одержують концентровану (96%)  $H_2SO_4$ . Інколи використовують також сульфатну кислоту з масовою часткою 100%, яка має назву моногідрат ( $SO_3 \cdot H_2O$ ). Моногідрат практично не проводить електричний струм, оскільки молекули  $H_2SO_4$  не можуть дисоціювати у відсутності розчинника ( $H_2O$  знаходиться у складі молекули).

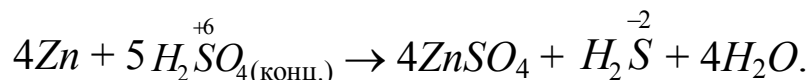
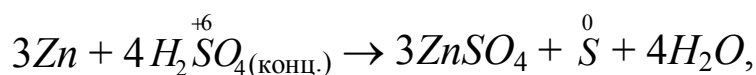
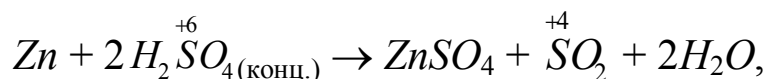
Концентрована сульфатна кислота – в'язка, важка, нелетка рідина ( $\rho = 1,86 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{пл} = 10^\circ\text{C}$ ,  $t_{кип} = 340^\circ\text{C}$ ). Для приготування розчину  $H_2SO_4$  її слід **обережно лити тонким струменем у воду** (не навпаки!) при інтенсивному перемішуванні розчину, який розігрівається і закипає, тому розведення необхідно здійснювати лише в термостійкому посуді і одночасно охолоджувати колбу з розчином.

$H_2SO_4$  – сильна двохосновна кислота, для якої характерні дегідратуючі властивості. Спорідненість  $H_2SO_4$  з водою настільки велика, що концентрована кислота не тільки зв'язує вільну воду, але й відбирає її у різних сполук, внаслідок чого вони обвуглюються. Наприклад, цукор під дією концентрованої  $H_2SO_4$  чорніє, при цьому відчувається запах паленого цукру. Причиною цього є його часткова карамелізація.

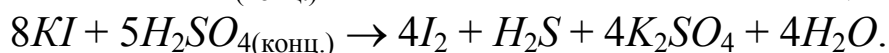
Концентрована сульфатна кислота – сильний окисник. За нормальних умов вона не взаємодіє лише з платиновими металами та золотом, а також із залізом, алюмінієм, хромом та деякими іншими металами (пасивує їх). Концентрована кислота окиснює метали, що стоять правіше водню в електрохімічному ряді напруг (мідь, срібло, ртуть), а також багато неметалів, відновлюючись при цьому до  $SO_2$ :



Взаємодією з активними металами Сульфур (+6) відновлюється до  $SO_2$ ,  $S$  або  $H_2S$ . Наприклад, в залежності від кількісних співвідношень,  $H_2SO_4$  відновлюється цинком до різноманітних продуктів:



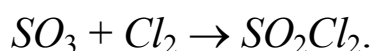
З галогенід-іонами концентрована  $H_2SO_4$  реагує по-різному. Хлорид-іон нею не окиснюється, а бромід- та йодид-іони окиснюються до вільних  $Br_2$  та  $I_2$ , при цьому  $H_2SO_4$  відновлюється відповідно до  $SO_2$  та  $H_2S$ :  $2KBr + 2H_2SO_{4(\text{конц.})} \rightarrow Br_2 + SO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$ ,



Розведена сульфатна кислота виявляє характерні властивості сильних кислот. Вона реагує з основними та амфотерними оксидами, гідроксидами, основами, деякими солями, розчиняє метати, розміщені в електрохімічному ряді напруг лівіше водню, утворюючи сульфати металів та водень:  $Zn + 2H_2SO_{4(\text{розв.})} \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$ .

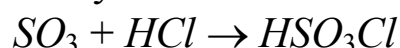
Сульфатна кислота утворює два ряди солей: сульфати та гідросульфати, більшість з яких добре розчинні у воді. Малорозчинні лише барій, стронцій, кальцій та плумбум сульфати.

Сульфур(VI) оксид на світлі легко окиснюється хлором:

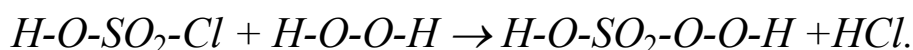


Внаслідок реакції утворюється безбарвна рідина, яка димить на повітрі – сульфурилхлорид. В гарячій воді він розкладається на дві кислоти:  $SO_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl$ .

Взаємодією сульфур(VI) оксиду з хлоридною кислотою одержують хлор-сульфонову кислоту:



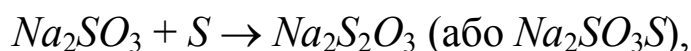
$HSO_3Cl$  – рідина, яка димить на повітрі,  $t_{\text{пл}} = -80^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 150^\circ\text{C}$  (з розкладом). Взаємодією хлорсульфонової кислоти з гідроген пероксидом одержують пероксомоносульфатну кислоту (кислоту Каро) –  $H_2SO_5$ :



Пероксодисульфатну кислоту  $H_2S_2O_8$  одержують у промисловості анодним окисненням гідросульфат-іона. Пероксодисульфатна кислота та її солі пероксосульфати у присутності каталізатора  $Ag^+$  є дуже сильними окисниками ( $E^0_{S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}} = 2,06\text{ В}$ ).

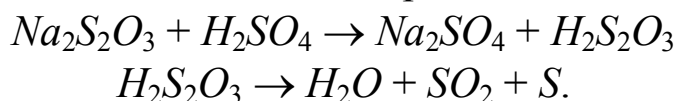
### **Тіосульфатна кислота. Тіосульфати**

При кип'ятінні розчину  $Na_2SO_3$  з подрібненою сіркою утворюється натрій тіосульфат:

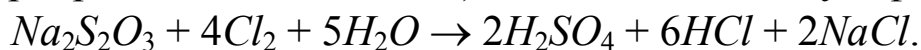


який виділяється з розчину у вигляді пентагідрату  $Na_2SO_3 \cdot 5H_2O$ .

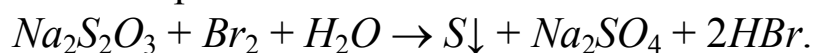
$Na_2S_2O_3$  сильна нестійка за звичайних умов кислота. При спробі одержати її витісненням із солей вона розкладається:



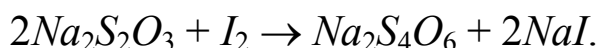
Натрій тіосульфат – сильний відновник. Надлишок сильних окисників (хлор, бром,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ) окиснює його до сульфат-іона:



При взаємодії з окисниками середньої сили  $Na_2SO_3S$  окиснюється лише до елементної сірки:



Слабкі окисники, такі як йод,  $Fe^{3+}$  та  $Cu^{2+}$ , окиснюють тіосульфат-іон до тетратіонат-іона:



При цьому розчин йоду знебарвлюється. Ця реакція лежить в основі одного з методів кількісного аналізу – йодометрії. Тетратіонат натрію – сіль тетратіонової кислоти – однієї з політіонових кислот загальної формули  $H_2S_xO_6$  ( $x = 3-6$ ). Ці кислоти утворюються як проміжні продукти при взаємодії  $H_2S$  з  $H_2SO_3$ .

### **Порівняльна характеристика сполук Сульфуру, Селену і Телуру**

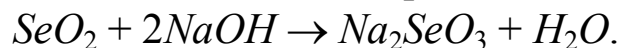
Леткі водневі сполуки Селену і Телуру  $H_2Se$  та  $H_2Te$  є гомологами сульфідної кислоти за будовою та властивостями. Це безбарвні гази з неприємним запахом. Гідроген селенід більш токсичний, ніж  $H_2S$ . У ряді  $H_2O-H_2S-H_2Se-H_2Te$  стійкість молекул і температура кипіння зменшуються. Це пояснюється послабленням міжмолекулярних водневих зв'язків, які існують практично лише між молекулами  $H_2O$ . У воді  $H_2Se$  та  $H_2Te$  краще розчиняються, ніж  $H_2S$ . При цьому утворюються розчини слабких двоосновних кислот, сила яких зростає від  $H_2S$  до  $H_2Te$ .

Відновна активність халькогеноводнів зростає у підгрупі. У водних розчинах  $H_2Se$  та  $H_2Te$  швидко окиснюються киснем повітря на відміну від  $H_2S$ :

$$2H_2E + O_2 \rightarrow 2E \downarrow + 2H_2O.$$

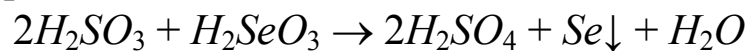
При згорянні сірки, селену та телуру на повітрі або в атмосфері кисню утворюються їх оксиди  $EO_2$  – тверді полімерні речовини. Всі оксиди халькогенів у ступені окиснення +4 характеризуються кислотними властивостями, за винятком  $TeO_2$ .  $TeO_2$  виявляє деяку амфотерність з перевагою кислотних властивостей.  $SO_2$  та  $SeO_2$  добре розчи-

няються у воді, а  $TeO_2$  – погано. Всі три оксиди добре розчиняються в лугах:



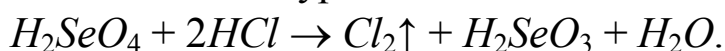
Солі селенітної та телуритної кислот – селеніти та телурити – безбарвні, схожі на сульфіти за хімічними властивостями. При дії на сульфіти, селеніти та телурити сильних кислот виділяються більш слабкі кислоти: сульфітна  $H_2SO_3$  існує лише у водних розчинах; селенітна  $H_2SeO_3$  – біла, гігроскопічна тверда речовина; телуритна  $H_2TeO_3$  – тверда малорозчинна у воді речовина, схильна до полімеризації і змінного складу. Її можна виразити формулою  $TeO_2 \cdot xH_2O$ . Кислотні властивості гідроксидів закономірно зменшуються у ряді  $H_2SO_3$ – $H_2SeO_3$ – $H_2TeO_3$ .

На відміну від сполук Сульфуру(IV), для відповідних сполук  $Se(IV)$  та  $Te(IV)$  більш виражені окисні властивості. Наприклад, легко відбувається реакція, внаслідок якої виділяється осад селену червоного кольору:

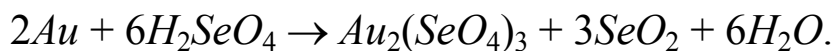


Оксиди халькогенів у вищому ступені окиснення виявляють лише кислотні властивості, їм відповідають кислоти: сульфатна  $H_2SO_4$ , селенатна  $H_2SeO_4$ , телуратна  $H_6TeO_6$ . Існування останньої у вигляді ортоформи пояснюється тим, що для Телуру, як і для інших елементів п'ятого періоду, стійким є координаційне число шість. Селенатна кислота  $H_2SeO_4$  – біла кристалічна речовина,  $t_{пл} = 62,4^\circ C$ , її водний розчин – сильна кислота. Телуратна кислота  $H_6TeO_6$  – біла кристалічна речовина, добре розчинна у гарячій воді. Це слабка кислота. При нейтралізації її розчину всі шість атомів Гідрогену можуть заміщуватись катіонами металів, наприклад:  $Ag_6TeO_6$ ,  $Hg_3TeO_6$ .

Селенатна і телуратна кислоти – сильні окисники повільної дії. Їх окисна активність значно перевищує окисну активність сульфатної кислоти. Тому селенатна та телуратна кислоти окиснюють хлоридну:



У гарячому розчині  $H_2SeO_4$  розчиняється золото, яке не взаємодіє з концентрованою  $H_2SO_4$ :



### **Питання для самоконтролю**

1. Вплив будови атомів халькогенів на їх властивості.
2. Поширення Оксигену в природі, одержання кисню. Використання сполук Оксигену, його біологічна роль.
3. Фізичні і хімічні властивості кисню. Властивості озону.
4. Які сполуки Оксигену Ви знаєте? Перелічіть їх основні властивості.



5. Поширення Сульфуру в природі, одержання і властивості сірки. Біологічна роль і використання сполук Сульфуру.
6. Сульфіді, їх отримання і властивості.
7. Оксигеновмісні сполуки Сульфуру(IV), їх фізичні і хімічні властивості.
8. Оксигеновмісні сполуки Сульфуру(VI), їх фізичні і хімічні властивості.
9. Властивості тіосульфатів.
10. Порівняльна характеристика сполук Сульфуру, Селену і Телуру.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №18

### *Властивості сполук Сульфуру*

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії Сульфуру, дослідити основні хімічні властивості сірки та сполук Сульфуру.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками, спиртівка, сірники, металеві щипці, піднос або кахельна плитка, склянки на 50 і 100-150 мл, скляна паличка, піпетка на 1 мл, дозатор або гумова грушка, металева пластинка, металева ложка; розчин ферум(III) хлориду, бромна вода, йодна вода, 3%-вий розчин гідроген пероксиду; кухонна сіль, 10 г цукрової пудри, кам'яне вугілля, ферум сульфід, кристалічна сірка, порошок цинку; концентрованої  $H_2SO_4$ , дистильована вода, метил-оранж.

#### **Дослід 1. Алотропія сірки (дослід проводиться під тягою!)**

Помістіть у пробірку кілька шматочків сірки і обережно нагрівайте її. Зауважте зміни, які відбуваються в пробірці. При  $113^\circ C$  сірка плавиться, вище  $155^\circ C$  буріє, при  $190^\circ C$  стає доволі в'язкою, не виливається з пробірки (перевірте), але потім в'язкість знову зменшується, і при  $300^\circ C$  рідина стає легкорухливою. Нарешті, при  $445^\circ C$  сірка закипає. Ці зміни пов'язані із здатністю сірки утворювати різні модифікації, що відрізняються густиною і температурами плавлення. Модифікації сірки складені з молекул  $S_8$ , розташованих у просторі і сполучених між собою різними способами. У рідкої сірки частина молекул дисоціює і одночасно з молекулами  $S_8$  існують  $S_4$  і  $S_6$ . У парах молекули дисоціюють до  $S_2$  і до атомарного стану. Збільшення в'язкості рідкої сірки після  $155^\circ C$  викликане розривом кільцевих молекул і їх

посиленою взаємодією внаслідок нової витягнутої форми. В'язкість при подальшому збільшенні температури після  $190^{\circ}\text{C}$  знову падає через розрив зв'язків вже лінійних молекул, зменшенні їх довжини і, відповідно, числа точок зіткнення між ними.

### **Дослід 2. Отримання пластичної сірки**

Кілька шматочків сірки розплавте у пробірці (під тягою) і швидко вилийте тонким струменем в склянку з холодною водою. Пробірку тримайте металевими щипцями. При виливанні сірка може спалахнути, тоді прикрийте пробірку кришкою від тигля і повторіть дослід. Пластична сірка складається з молекул різної молекулярної ваги і структури. Збережіть її до кінця заняття і переконайтеся, що пластична сірка стала крихкою, значною мірою втративши свої механічні властивості. У досліді мають місце два процеси: утворення пластичної сірки, так як при швидкому охолодженні кристали ромбічної сірки не встигли утворитися, і перетворення однієї, менш стійкою алотропної форми, в іншу, більш стійку.

### **Дослід 3. Відновні властивості сірки (дослід проводиться під тягою)**

*а.* У металеву ложку насипте небагато кристалічної сірки і підпаліть. Що спостерігається? Одразу опустіть ложку з підпаленою сіркою у склянку з дистильованою водою и накрийте склом. Коли реакція закінчиться, додайте до розчину декілька крапель метилоранжу. Якого кольору став розчин?

*б.* Невеликий шматочок сірки внести в пробірку, додати 5-6 крапель концентрованої нітратної кислоти. Закріпити пробірку в штативі і нагріти. Що спостерігається? Пробірці дати охолонути, внести кілька крапель отриманого розчину в іншу пробірку з дистильованою водою і додати 1-2 мл розчину  $\text{BaCl}_2$ . Що спостерігається? Зробіть висновки і складіть рівняння проведених реакцій.

### **Дослід 4. Окисні властивості сірки (дослід проводиться під тягою)**

Приготуйте 1-2 г суміші еквівалентних кількостей порошоків цинку (або алюмінію) і сірки. Для цього розрахуйте необхідну кількість металу і сірки і зважте на технохімічних терезах. Змішайте порошки на папері, суміш помістіть на металеву пластинку і обережно нагрійте. Як тільки реакція почнеться, нагрівання припиніть. Спостерігайте за бурхливим її протіканням. Складіть рівняння реакції. Отриманий сульфід металу помістіть у суху пробірку і здайте лаборанту.

## **Дослід 5. Отримання гідроген сульфідів і дослідження його властивостей**

Отримайте гідроген сульфід одним з нижченаведених методів і дослідіть його властивості пропусканням газоподібного  $H_2S$  крізь розчини вказаних речовин. Отриманий газ по газовідвідній трубці направити по чергові в 5 пробірок: 1) з розчином лакмусу; 2) з бромною водою; 3) з йодною водою; 4) з розчином гідроген пероксиду (3%-вий); 5) з розчином ферум(III) хлориду.

Що спостерігається? Складіть рівняння проведених реакцій.

### **Отримання гідроген сульфідів:**

а. У колбу з газовідвідною трубкою помістити дрібні шматочки ферум(II) сульфідів і додати 8-10 крапель хлоридної кислоти (1:4).

б. На електричній плиті розплавити у фарфоровій чашці 25 г парафіну і додати до нього 15 г порошку сірки. Після розплавлення зняти чашку з плити і дати суміші поступово охолонути, при цьому необхідно помішувати одержану суміш. Охолоджену суміш після застигання подрібнити. Небагато подрібненої суміші помістити у пробірку з газовідвідною трубкою і повільно нагріти.

в. Помістити у пробірку з газовідвідною трубкою алюміній сульфід і додати небагато води. За необхідності нагріти.

## **Дослід 6. Властивості сульфатної кислоти (виконує викладач!)**

а. У суху пробірку помістити кілька кристалів кухонної солі і додати 3-5 крапель концентрованої сульфатної кислоти. Обережно нагріти. Що спостерігається? Напишіть рівняння реакції.

б. У пробірку помістити шматочок кам'яного вугілля і додати 3-5 крапель концентрованої сульфатної кислоти, обережно нагріти. Запишіть свої спостереження і рівняння реакції.

в. На піднос або кахельну плитку поставити склянку на 100-150 мл, покласти в неї 10 г цукрової пудри, додати 1 мл дистильованої води до утворення густої кашки. До утвореної маси долити 5 мл концентрованої  $H_2SO_4$ . Що спостерігається? Напишіть рівняння хімічної реакції.

## ЕЛЕМЕНТИ VIIA ГРУПИ

До VIIA групи періодичної системи відносяться Фтор (Флуор)  $F$ , Хлор  $Cl$ , Бром  $Br$ , Йод  $I$  та Астат  $At$ , який не має стабільних ізотопів. Ці елементи назвали галогенами, що з грецької перекладається як «ті, що народжують солі». Таку назву вони отримали за властивість безпосередньо сполучатися з металами, утворюючи солі: фториди, хлориди, броміди та йодиди.

Галогени відносяться до  $p$ -елементів, на їх зовнішньому енергетичному рівні знаходиться сім електронів. Це відповідає номеру групи, до якої вони належать. Загальна електронна конфігурація валентного шару  $ns^2np^5$ , де  $n$  – номер періоду. Ці елементи є найбільш електронегативними у періодах, в яких вони знаходяться. До завершення зовнішньої електронної оболонки, властивої благородним газам, не вистачає одного електрона. Ось чому всі галогени – сильні окисники, їх атоми легко перетворюються на галогенід-іони ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  і т.д.) з електронною оболонкою благородного газу, який знаходиться праворуч від нього ( $ns^2np^6$ ). Радіус атома в ряді  $F-Cl-Br-I-At$  зростає, проте зменшується електронегативність галогенів, що свідчить про ослаблення неметалічних властивостей. Фтор – найбільш виражений неметал.

Усі прості речовини галогенів існують у вигляді двоатомних молекул  $E_2$  (нульовий ступінь окиснення), мають молекулярну кристалічну ґратку, за звичайних умов фтор і хлор – це гази, йод легко переходить у газоподібний стан (сублімація йоду). У нижчому ступені окиснення галогени легко утворюють солі. У хімічних сполуках усі галогени (крім фтору) виявляють весь набір непарних позитивних ступенів окиснення +1, +3, +5, +7. Це, головним чином, кисневмісні кислоти та їх солі. В оксидах галогени також виявляють парні ступені окиснення, наприклад  $ClO_2$ ,  $Cl_2O_6$ , але ці сполуки термодинамічно нестійкі та нехарактерні. У зв'язку з відсутністю  $d$ -підрівня в атомі Фтору, його хімічна поведінка суттєво відрізняється від інших галогенів. З цієї причини хімічні властивості Фтору розглядають окремо.

### Фтор

Оскільки Фтор найбільш електронегативний з усіх елементів періодичної системи (4,00), то його атом здатний лише приймати електрон, виявляючи єдиний ступінь окиснення в сполуках  $-1$ .

Масова частка фтору в організмі людини складає  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . Найбільша його кількість міститься в емалі зубів (близько 0,01%) та в кісткових тканинах. Фтор у вигляді сполук потрапляє в організм людини

як з продуктами харчування, так і з питною водою. Фтором багаті такі продукти харчування, як листя чаю, борошно, крупи, курячі яйця, фрукти та ягоди. Коливання вмісту фтору в питній воді викликає захворювання зубів. Добова потреба організму у фторі складає 1-2 мг. При недостатчі фтору у людей виникає карієс, а при надлишку – руйнування зубної емалі.

Фтор достатньо поширений у природі. Його вміст у земній корі складає  $2,8 \cdot 10^{-2}\%$ . Більш важливими мінералами Фтору є: флюорит  $CaF_2$ , кріоліт  $Na_3AlF_6$  та фторапатит  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ .

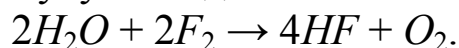
Вільний фтор одержують електролізом розплаву  $KF \cdot HF$  або  $KF \cdot 2HF$ . Лише електричний струм в жорстких умовах здатний анодно окиснити фторид-іон до вільного фтору.

Внаслідок високої хімічної активності фтор спричиняє корозію майже усіх матеріалів. Назва «фтор» з грецької перекладається як «загибель», що повністю відповідає дійсності. Виняток складає нікель та його сплави, на поверхні яких утворюється з фтором захисна плівка  $NiF_2$ . Саме тому обладнання для виробництва та зберігання фтору виготовляють із нікелю.

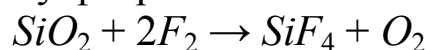
**Фтор** – газ світло-жовтого кольору з різким специфічним запахом, кипить при  $t -187,7$  °С, плавиться при  $t -220,6$  °С.

Агрегатний стан ковалентних молекул типу  $E_2$  суттєво залежить від сил міжмолекулярної взаємодії. Чим менша здатність молекул галогенів деформуватися, тим слабші сили Ван-дер-Ваальса. У молекулі  $F_2$  електронна оболонка розміщена близько біля ядра, тому вона мало деформується. Ось чому фтор, на відміну від інших галогенів, легкий газ.

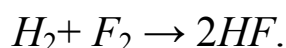
У реакціях фтор виступає дуже активним окисником, окиснюючи навіть таку інертну сполуку як вода:



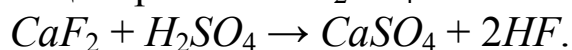
Велике значення енергії зв'язку  $Si-F$  зумовлює розчинення силіцій(IV) оксиду у вологому фторі:



З воднем фтор взаємодіє з вибухом навіть на холоді з утворенням гідроген фториду:



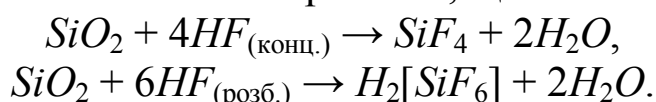
У промисловості гідроген фторид одержують за реакцією витиснення його з  $CaF_2$  концентрованою  $H_2SO_4$ :



**Гідроген фторид** при температурі вище 19,5 °С – безбарвний задушливий газ, а нижче цієї температури – безбарвна рідина.

Водний розчин гідроген фториду – фторидна (плавикова) кислота – кислота середньої сили. За рахунок водневих зв'язків фторид-іони з молекулами  $HF$  утворюють іон  $HF_2^-$  лінійної будови. Тому під час нейтралізації фторидної кислоти калій гідроксидом утворюється калій гідрогенфторид:  $2HF + KOH \rightarrow KHF_2 + H_2O$ .

Фторидна кислота єдина серед галогеноводневих кислот утворює кислі солі. Специфічна особливість фторидної кислоти – здатність взаємодіяти з речовинами та матеріалами, що містять  $SiO_2$ :

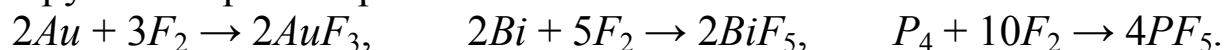


Ця реакція лежить в основі травлення скла – нанесення малюнків та надписів за допомогою  $HF$ . Саме з цієї причини кислоту не можна зберігати в скляному посуді. Її зберігають у фторопластових ємкостях.

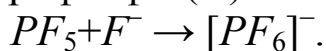
**Солі фторидної кислоти** називають фторидами. Більшість їх отримують дією розчину  $HF$  на оксиди, гідроксиди, карбонати тощо. Наприклад:  $2HF + Zn(OH)_2 \rightarrow ZnF_2 + 2H_2O$ .

Усі фториди, крім натрій, калій, рубідій, цезій та амоній фторидів малорозчинні у воді. Слід відмітити, що  $AgF$ , на відміну від інших галогенідів Аргентуму, у воді розчиняється добре.

Фториди неметалів та вищі фториди металів одержують реакцією фторування простих речовин:



Фторид-іон здатний утворювати досить стійкі фторокомплекси. Так,  $PF_5$ , одержаний згідно з останньою реакцією, приєднуючи фторид-іон, утворює гексафторофосфат(V)-іон:



Усі оксиди Фтору термодинамічно нестійкі та характеризуються сильними окиснювальними властивостями.

## Хлор

Другий типовий елемент VIIA групи – Хлор. Він має менші неметалічні властивості, ніж Фтор. Це пояснюється збільшенням його атомного радіуса, зменшенням енергії іонізації та відносної електронегативності.

Атом Хлору має електронну формулу  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0$ . Наявність  $3d$ -орбіталей у атома Хлору (на відміну від фтору) збільшує його валентні можливості. Незбуджений атом Хлору має один неспарений електрон (рис. 27). Перехід атома у збуджений стан супроводжу-

ється розпарюванням електронів  $3p$ - та  $3s$ -підрівнів та переходом їх на вільні орбіталі близького за енергією  $3d$ -підрівня (див. рис. 27). У результаті збудження кількість неспарених електронів в атомі Хлору збільшується від одного в незбудженому, до трьох, п'яти і семи – у збудженому станах. Внаслідок таких переходів Хлор утворює з більш електронегативними елементами ( $F$ ,  $N$  та  $O$ ) сполуки з широким спектром ступенів окиснення:  $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$  та  $+7$  (а також  $+4$  та  $+6$ ).

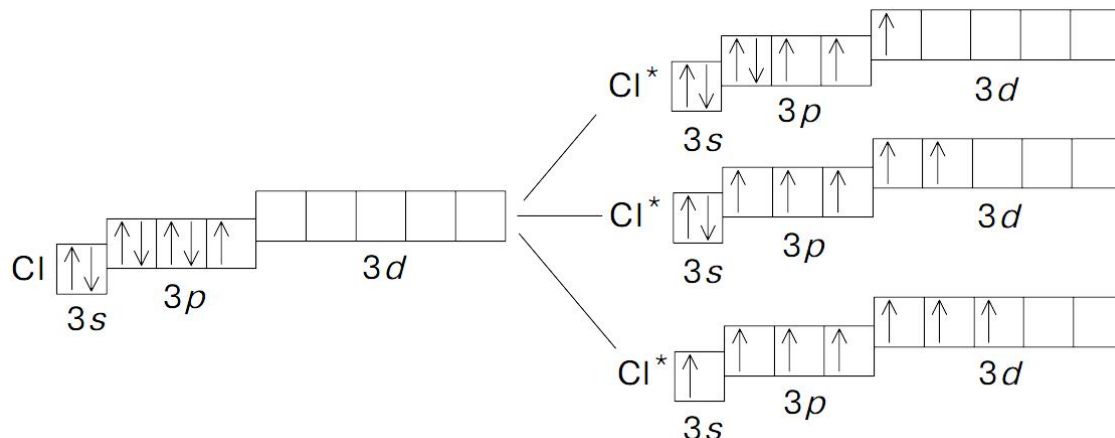


Рис. 27. Розташування електронів третього енергетичного рівня атома Хлору у незбудженому (ліворуч) і збудженому (праворуч, \*) станах.

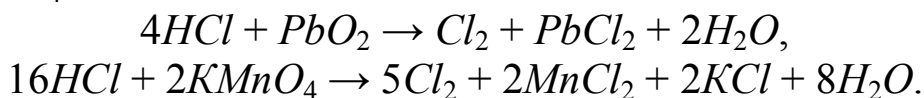
Масова частка хлору в організмі людини складає  $1 \cdot 10^{-2}\%$ . Добова потреба людини у натрій хлориді складає 5-10 г. Хлорид-іони підтримують нормальну життєдіяльність організму людини. Вони сприяють відкладенню глікогену в печінці, приймають участь в утворенні буферної системи крові, у регуляції осмотичного тиску та водно-солевого обміну. Хлорид-іони входять до складу хлоридної кислоти – єдиної неорганічної кислоти, яка міститься в організмі людини.  $HCl$  відіграє важливу роль в процесі травлення. У шлунковому соку здорової людини міститься близько 0,5% хлоридної кислоти.

Хлор дуже токсичний. Вдихання повітря, що містить навіть невеликі домішки хлору, приводить до запалення дихальних шляхів і може привести до набряку легень.

### Одержання і поширення у природі

У природі Хлору міститься вдвічі більше, ніж Фтору. Зустрічається він головним чином у вигляді хлоридів, оскільки для галогенів найбільш стійкий мінімальний ступінь окиснення. Найважливіші хлоровмісні мінерали:  $NaCl$  – кам'яна сіль,  $NaCl \cdot KCl$  – сильвініт,  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  – карналіт. Велика кількість Хлору міститься у морській воді.

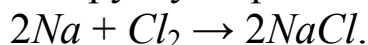
У промисловості хлор одержують електролізом водного розчину натрій хлориду, у лабораторії – дією хлоридної кислоти на окисники  $PbO_2$ ,  $KMnO_4$  та ін.:



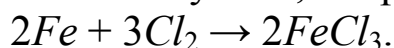
### **Фізичні та хімічні властивості хлору**

Хлор – зеленувато-жовтий отруйний газ із різким задушливим запахом, у 2,5 рази важчий за повітря, скраплюється при  $0^\circ C$  та під невеликим тиском (близько 400 кПа) у рідину жовтогарячого кольору.

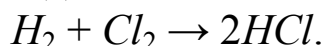
У хімічному відношенні хлор дуже активний неметал. Він безпосередньо сполучається майже з усіма металами. Наприклад, нагрітий натрій згоряє в атмосфері хлору з утворенням хлориду:



Якщо метал виявляє декілька ступенів окиснення, то він окиснюється хлором до максимального ступеня, наприклад:



Хлор взаємодіє також з багатьма неметалами. Так, водень горить у хлорі, утворюючи хлороводень:



Реакція перебігає бурхливо, але для її початку необхідно опромінювати реакційну суміш, що пов'язано з ланцюговим механізмом цієї реакції.

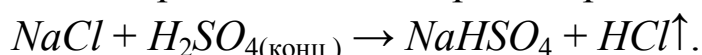
У зв'язку з тим, що у ряду галогенів із зростанням заряду ядра зменшується окиснювальна активність, Хлор здатний витіснити Бром та Йод із їх сполук з воднем та металами. Цю властивість хлору використовують для одержання бромів та йоду в промислових умовах:



З киснем, азотом та благородними газами хлор безпосередньо не взаємодіє.

### **Хлоридна кислота**

У лабораторії хлоридну кислоту одержують дією концентрованої сульфатної кислоти на кристалічний натрій хлорид:



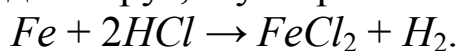
При нагріванні ця реакція перебігає з утворенням хлороводню та середньої солі:  $2NaCl + H_2SO_{4(\text{конц.})} \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl \uparrow$ .

$HCl$  – безбарвний газ із різким запахом, подразнює органи дихання, не горить, не підтримує горіння. У вологому повітрі він димить, утворюючи з водяною парою дрібні краплини хлоридної кислоти.



Оскільки різниця відносної електронегативності атомів Хлору та Гідрогену невелика, молекула  $HCl$  малополярна (на відміну від  $HF$ ), і тому нездатна утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки. З цієї ж причини розчинність  $HCl$  (450 л у 1 л  $H_2O$ ) менша за розчинність  $HF$ , який змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. При розчиненні  $HCl$  у воді утворюється сильна одноосновна хлоридна (соляна) кислота. У продаж, зазвичай, надходить концентрований розчин хлоридної кислоти густиною  $1,19 \text{ г/см}^3$ , масова частка  $HCl$  в якому складає 37%. У зв'язку з тим, що газоподібний  $HCl$  виділяється з концентрованого розчину, хлоридну кислоту називають димучою.

Хлоридна кислота розчиняє метали, що стоять лівіше Гідрогену в електрохімічному ряді напруг, з утворенням відповідних хлоридів та водню:



Хлориди металів добре розчинні у воді, за винятком  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $CuCl$ ,  $AuCl$ ,  $PbCl_2$ .

Як сильна неорганічна кислота,  $HCl$  виявляє всі властивості кислот: взаємодіє з основами, основними та амфотерними оксидами, амфотерними гідроксидами, деякими солями, витісняє слабкі кислоти з боратів, силікатів, карбонатів, фосфатів металів.

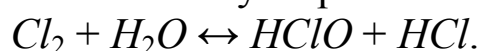
### Оксигеновмісні кислоти хлору

В оксигеновмісних сполуках хлор виявляє різні ступені окиснення: від +1 до +7. Найбільш важливими та цікавими є оксигеновмісні кислоти та їх солі:

Ступінь окиснення хлору	Формула сполуки	Назва кислоти	Назва аніона
+1	$HClO$	гіпохлоритна	гіпохлорит
+3	$HClO_2$	хлоритна	хлорит
+5	$HClO_3$	хлоратна	хлорат
+7	$HClO_4$	перхлоратна	перхлорат

Оксиди вивчені значно менше, головним чином внаслідок їх нестійкості.

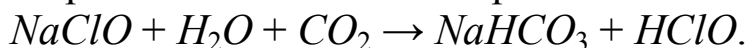
**Гіпохлоритна кислота  $HClO$**  утворюється за реакцією:



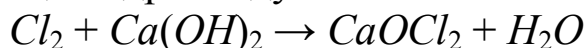
При кімнатній температура у насиченому водному розчині приблизно 70% хлору знаходиться у вигляді молекул. Гіпохлоритна кислота – слабкий електроліт, існує лише у водному розчині, характеризується сильними окиснювальними властивостями ( $E^0 = 1,63\text{В}$ ). Гіпохлоритна кислота та її солі більш сильні окисники, ніж  $Cl_2$  ( $E^0 = 1,36\text{В}$ ).

Дією хлору на холодні розчини лугів одержують суміш хлориду та гіпохлориту:  $Cl_2 + 2KOH \rightarrow KOCl + KCl + H_2O$ .

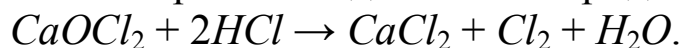
Розчини гіпохлоритів, як і гіпохлоритна кислота, виявляють окиснювальні властивості, однак у гіпохлоритів вони виражені більш слабо. Гіпохлорити використовують як відбілювачі. Ефект відбілювання полягає в окисненні бруду гіпохлоритною кислотою, яка витисняється з розчинів гіпохлоритів більш сильною карбонатною кислотою:



Кальцій хлорид-гіпохлорит (хлорне вапно)  $CaOCl_2$  використовують як дезинфікуючий засіб. Одержують цю сіль пропусканням хлору крізь розчин кальцій гідроксиду:

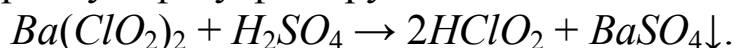


$CaOCl_2$  – змішана сіль двох кислот: хлоридної та гіпохлоритної. Вміст хлору в хлорному вапні визначають за кількістю активного хлору, який виділяється при взаємодії солі з хлоридною кислотою:



Вміст активного хлору повинен бути не меншим за 32%. Використовують хлорне вапно для санітарної обробки приміщень та вигрібних ям.

**Хлоритна кислота** –  $HClO_2$  утворюється у водному розчині взаємодією суспензії барій хлориту з сульфатною кислотою з наступним відділенням барій сульфату фільтруванням:

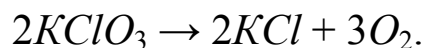


$HClO_2$  – кислота середньої сили, її солі – хлорити – більш стійкі, ніж сама кислота. За окиснювальною дією  $HClO_2$  близька до  $HClO$ , але хлорити більш слабкі окисники, ніж гіпохлорити.

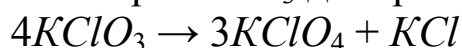
**Хлоратна кислота**  $HClO_3$  існує лише у водному розчині. Це сильна кислота, близька до  $HCl$  та  $HNO_3$ . Одержують її дією розведеної сульфатної кислоти на хлорати. За окиснювальною активністю хлоратна кислота дещо поступається  $HClO$  та  $HClO_2$ . Із солей хлоратної кислоти найбільше значення має калій хлорат  $KClO_3$  (бертолетова сіль). Його одержують пропусканням хлору крізь гарячий концентрований розчин калій гідроксиду:



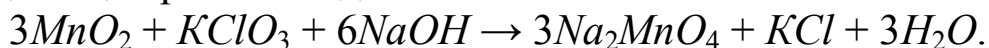
При нагріванні  $KClO_3$  у присутності каталізатора  $MnO_2$  калій хлорат розкладається з виділенням кисню:



При нагріванні без каталізатора  $KClO_3$  диспропорціонує:

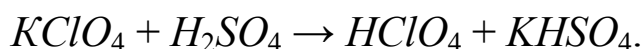


Водні розчини хлоратів мають незначну окиснювальну активність, тоді як тверді хлорати – дуже сильні окисники. Калій хлорат у лужному середовищі в розплаві здатний окиснювати такий окисник як  $MnO_2$ :



Калій хлорат використовують у виробництві сірників та в піротехніці.

**Перхлоратна кислота  $HClO_4$**  найбільш стійка з оксигеновмісних кислот хлору. Це безбарвна, димуча на повітрі рідина. Перхлоратна кислота з масовою часткою 100% малостійка, в той час як її водні розчини стабільні.  $HClO_4$ , нарівні з  $HI$ , є найсильнішою з відомих кислот. Одержують перхлоратну кислоту дією концентрованої  $H_2SO_4$  на калій перхлорат:



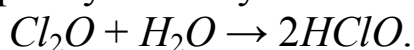
Більшість перхлоратів добре розчинні у воді і в розчинах не виявляють окиснювальні властивості.

### **Оксиди хлору**

**Хлор(I) оксид  $Cl_2O$**  – при кімнатній температурі жовто-бурий газ із запахом хлору. Одержують його взаємодією  $Cl_2$  з  $HgO$ :



Хлор(I) оксид – дуже сильний окисник. Як кислотний оксид він з водою утворює гіпохлоритну кислоту:



**Хлор(IV) оксид  $ClO_2$**  – при кімнатній температурі жовтуватий газ. У промисловості його одержують реакцією натрій хлорату з  $SO_2$  у розчині сульфатної кислоти:

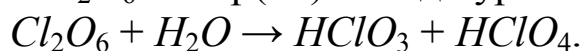


Хлор(IV) оксид у лужних розчинах диспропорціонує:

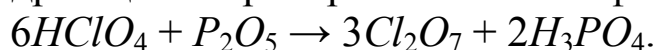


Як сильний окисник,  $ClO_2$  використовують для відбілювання паперу. У зв'язку з тим, що  $ClO_2$  є вибухонебезпечною речовиною, його не транспортують, а синтезують на місці споживання.

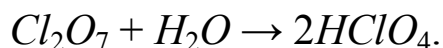
**Хлор(VI) оксид  $ClO_3$**  – парамагнітна газоподібна речовина, яка, внаслідок наявності неспареного електрона, практично повністю димеризована у рідкий  $Cl_2O_6$ . Хлор(VI) оксид бурхливо реагує з водою:



**Хлор(VII) оксид  $Cl_2O_7$**  – найбільш стійкий з усіх оксидів хлору. Це безбарвна масляниста рідина, вибухонебезпечна при нагріванні. Одержують її дегідратацією перхлоратної кислоти фосфор(V) оксидом:

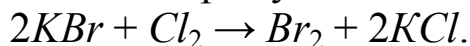


Внаслідок значної стабільності  $Cl_2O_7$  з водою реагує повільно з утворенням перхлоратної кислоти:



### **Бром. Йод**

Бром та йод у вигляді калієвих і натрієвих солей містяться у морській воді, у водах бурових свердловин нафтових родовищ, рапі соляних озер (Сакське озеро у на півострові Крим). Йод одержують з бурових вод окисненням йодидів хлором, а бром – окисненням бромідів хлором з наступною відгонкою бромоводяною парою:



Бром у чистому вигляді сильно подразнює слизові оболонки, викликає кашель, задуху. При випадковому попаданні на шкіру викликає опіки, які довго не загоюються. В організмі людини вміст бромоводню складає  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . Він міститься практично в усіх органах і тканинах. Добова потреба у бромі складає 0,82 мг. Найбільша кількість бромоводню міститься в таких харчових продуктах, як картопля, хліб та інші. Цілюща дія бромоводню полягає в підсиленні процесів гальмування у центральній нервовій системі.

Йод, як і інші галогени, відіграє важливу роль у життєдіяльності людського організму. Найбільша кількість йоду (15 мг) міститься у щитовидній і наднирковій залозах. Йод потрапляє в організм з їжею та питною водою. Багато йоду міститься у морських продуктах. У меншій кількості він є у молоці, курячих яйцях, костромському сири. Головна біологічна роль йоду полягає в тому, що він приймає участь у синтезі гормонів щитовидної залози. При недостатці йоду в організмі розвивається захворювання – ендемічний зоб. Це захворювання більш часто зустрічається у гірських районах, де у воді міститься недостатня кількість йоду. Для профілактики ендемічного зобу рекомендується вживати в їжу йодовану сіль. Розчин йоду спиртовий з масовою часткою 5% і 10% використовують як антисептичний засіб для обробки ран. Радіоактивний йод застосовують для діагностики та лікування раку щитовидної залози.

### **Фізичні та хімічні властивості**

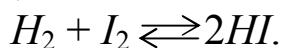
Бром – темно-червона рідина з різким подразнюючим запахом. Слово «бромос» грецькою мовою означає «сморідний». Температура кипіння бромоводню  $+58,8^\circ C$ , температура плавлення  $+7,2^\circ C$ .

Йод – це чорно-сіра тверда речовина з металічним блиском. Він легко сублимується, утворюючи фіолетову пару, яка складається з молекул  $I_2$ .

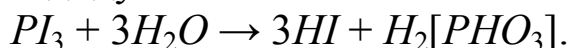
Молекули бром та йоду неполярні, в зв'язку з цим легко розчиняються в неполярних розчинниках (бензолі, хлороформі), утворюючи червоні ( $Br_2$ ) і фіолетові ( $I_2$ ) розчини.

Бром та йод – достатньо сильні окисники, проте їх активність значно нижча за активність фтору і хлору. З багатьма металами і неметалами бром взаємодіє за звичайної температури, а йод – при нагріванні. Вони безпосередньо не реагують з киснем, азотом, вуглецем та благородними газами.

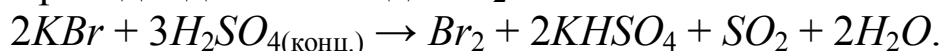
Особливо чітко зменшення хімічної активності у групі галогенів зверху вниз виявляється при взаємодії їх простих сполук з воднем. Якщо взаємодія фтору з воднем відбувається з вибухом на холоді, хлору – при кімнатній температурі при освітленні, то бром з воднем реагує при значному нагріванні, а реакція йоду з воднем навіть при нагріванні перебігає не до кінця – в системі встановлюється рівновага:



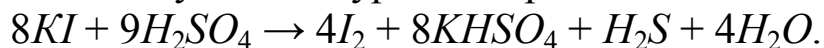
У зв'язку з цим  $HBr$  і  $HI$  як правило одержують гідролізом фосфор(III) броміду та йодиду:



**Гідроген бромід та йодид** за звичайних умов газоподібні. У водному розчині вони утворюють сильні кислоти – бромідну та йодидну. Сила галогенових кислот зростає в ряду  $HF-HCl-HBr-HI$ . Відновна активність галогенід-іонів також збільшується від  $F^-$  до  $I^-$ . Якщо фторид- і хлорид-іони з концентрованою  $H_2SO_4$  не реагують, то кристалічний калій бромід відновлює її до  $SO_2$ :



При дії  $H_2SO_4$  на  $KI$  одразу утворюється продукт, забарвлений молекулярним йодом у темно-бурий колір:



Бром і особливо йод обмежено розчинні у воді. При  $20^\circ C$  у 100 г води розчиняється 3,53 г бром та 0,03 г йоду. Розчинність йоду у воді можна збільшити додаванням  $KI$ . Йод утворює з калій йодидом добре розчинний комплекс  $KI_3$  (або  $K[I \cdot I_2]$ ) бурого кольору.

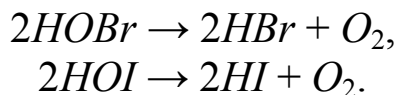
### **Оксигеновмісні сполуки**

Гіпобромітна  $HOBr$  та гіпойодитна  $HOI$  кислоти не виділені у вільному стані. Внаслідок росту радіусів атомів галогенів зменшується міцність їх зв'язку з киснем. Тому  $HOI$  більш слабка кислота, ніж

*HOBr*. Гіпойодитна кислота може дисоціювати не лише як кислота, але і як основа, виявляючи амфотерність:



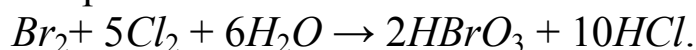
Існування катіону  $I^+$  є одним із проявів металічних властивостей йоду. Гіпобромітна *HOBr* та гіпойодитна *HOI* кислоти нестійкі і при освітленні розкладаються:



Обидві кислоти – сильні окисники. Лужні розчини  $Br_2$  і  $I_2$ , які містять гіпобромітати гіпойодити, також виявляють окиснювальні властивості, але вони слабше виражені, ніж у кислих розчинах.

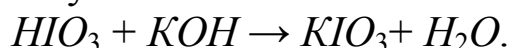
Гіпоброміти та гіпойодити у лужному середовищі мають тенденцію до диспропорціонування – при взаємодії  $I_2$  з лугами одразу утворюється  $IO_3^-$ :  $3I_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$ .

У ступені окиснення +3 кисневмісні кислоти Броду та Йоду невідомі, так як при спробі їх одержання вони миттєво диспропорціонують з утворенням галогенід- та галогенат-іонів. Бром та Йод у ступені окиснення +5 утворюють відповідно **броматну  $HBrO_3$**  та **йодатну  $HIO_3$**  кислоти. Це сильні кислоти.  $HBrO_3$  існує лише у розчинах, а  $HIO_3$  виділена у вільному стані. Одержують  $HBrO_3$  шляхом окиснення бромної води хлором:



$HIO_3$  одержують окисненням твердого йоду нітратною кислотою (96%):  $I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$ .

Солі цих кислот – бромати та йодати – утворюються внаслідок нейтралізації їх кислот лугами:

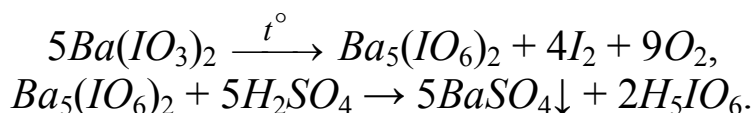


**Йод(II) оксид  $I_2O$**  – найстійкіший оксид галогенів. Його одержують нагріванням  $HIO_3$ :  $2HIO_3 \rightarrow I_2O + H_2O$ .

**Йод(V) оксид  $I_2O_5$**  виявляє окиснювальні властивості. Його застосовують при проведенні аналізу на вміст  $CO$ . При взаємодії  $I_2O_5$  з  $CO$  виділяється йод, який потім визначають кількісно за реакцією з натрій тіосульфатом:  $5CO + I_2O_5 \rightarrow I_2 + 5CO_2$ .

**Перброматна кислота  $HBrO_4$**  у вільному стані не виділена. Вона відома лише у водному розчині, за силою наближається до перхлоратної кислоти. Пербромати мають дуже сильні окиснювальні властивості. Вони утворюються при окисненні броматів фтором у лужному середовищі:  $NaBrO_3 + F_2 + 2NaOH \rightarrow NaBrO_4 + 2NaF + H_2O$ .

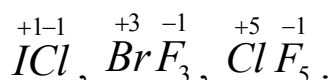
**Перйодатна кислота  $H_5IO_6$**  – п’ятиосновна кислота. Її одержують за реакціями:



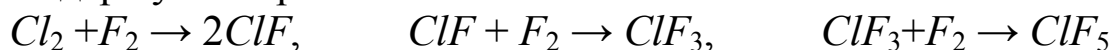
Це середня за силою кислота. Може утворювати солі в ортоформі –  $Ag_5IO_6$  і в мета-формі –  $NaIO_4$ .

### ***Міжгалогенні сполуки та інтергалогеніди***

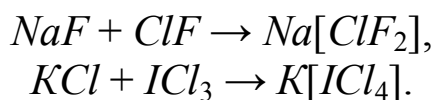
Відомий ряд сполук галогенів одного з одним. Найчастіше це парні комбінації галогенів у різних ступенях окиснення, наприклад:



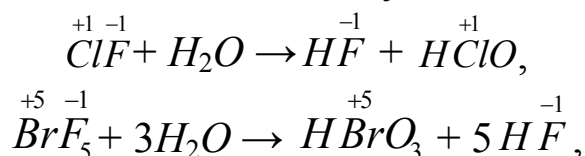
Їх одержують прямим синтезом:



**Інтергалогеніди** є продуктами взаємодії міжгалогенних сполук з галогенідами лужних металів:



Міжгалогенні сполуки гідролізують з утворенням сполук, які містять галогени у ступенях окиснення, як у міжгалогенних сполуках:



### ***Питання для самоконтролю***

1. Які елементи входять до VIIA групи? Чому їх називають «галогенами»? Вплив будови атомів галогенів на їх властивості.
2. Поширення Фтору в природі, його одержання і фізичні властивості.
3. Хімічні властивості фтору. Одержання і властивості фторидної кислоти.
4. Які сполуки Фтору Ви знаєте? Їх основні властивості.
5. Які ступені окиснення властиві для Хлору? Поясніть з погляду будови його атома.
6. Поширення Хлору в природі, одержання і властивості хлору.
7. Отримання і властивості хлоридної кислоти.
8. Оксигеновмісні кислоти Хлору, їх фізичні і хімічні властивості.
9. Отримання і властивості оксидів Хлору.
10. Поширення в природі, фізичні властивості і отримання бромиду і йодиду.

11. Гідрогеновмісні сполуки Бромю і Йоду.
12. Оксигеновмісні сполуки Бромю і Йоду, їх властивості.
13. Міжгалогенні сполуки та інтергалогеніди.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №19

### *Властивості галогенів і їх сполук*

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії галогенів, дослідити їх основні властивості і методи добування.

**Обладнання та реактиви:** піпетки на 5 і 10 мл, конічна колба, порцелянова ступка, штатив з пробірками; кристалічні калій хлорат, сірка, йод,  $KI$ ; 0,1 н розчини натрій сульфату і йоду, розчин крохмалю.

#### **Дослід 1. Властивості калій хлорату (під наглядом викладача)**

Кілька крупинок калій хлорату і трохи порошку сірки змішайте в порцеляновій ступці і розтирайте товкачем (обличчя до ступки не нахилити). Невеликі вибухи відбуваються в результаті реакції, що супроводжуються швидкою зміною об'єму і значним термічним ефектом. При великих кількостях взятої солі вибух може бути небезпечний. Напишіть рівняння реакції.

#### **Дослід 2. Галогени в комплексних сполуках**

Йод у воді погано розчиняється. Додайте при розчиненні двох-трьох кристалів йоду кілька крупинок  $KI$ . Струсіть кілька разів вміст пробірки. Запишіть спостереження і рівняння реакції.

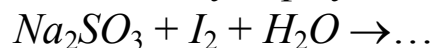
#### **Дослід 3. Йодометрія**

Щоб визначити концентрацію деяких відновників, використовують при титруванні окисну здатність елементарного йоду. Титрування ведуть в середовищі, близькому до нейтрального, оскільки в кислому середовищі утворюються іони  $I_2$ , які є сильними відновниками та можуть бути окиснені навіть киснем повітря. У лужному ж середовищі окисна здатність елементарного йоду може виявитися недостатньою. Зазвичай титрування ведеться так, що на розчин відновника діють надлишком розчину йоду відомої концентрації і потім відтитровують йод, який не прореагував розчином натрій тіосульфату. Такий спосіб титрування називається зворотним. Індикатором служить свіжоприготований розчин крохмалю.

Помістіть піпеткою в конічну колбу 5 мл 0,1 н розчину натрій сульфату і внесіть піпеткою 10 мл 0,1 н розчину йоду. Потім додавайте піпеткою на 10 мл 0,1 н розчин тіосульфату до появи в колбі світ-



ло-жовтого забарвлення і додайте 2-3 мл розчину крохмалю. Так як в колбі ще є йод, який не прореагував, розчин забарвиться в темно-синій колір. Доливайте мірною піпеткою по краплях натрій тіосульфат до зникнення забарвлення від однієї краплі тіосульфату. Запишіть об'єм тіосульфату, який був витрачений на реакцію, зробіть висновки. Складіть рівняння окиснення сульфіту йодом.



Реакція між йодом і тіосульфатом виражається рівнянням:



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА *d*-ЕЛЕМЕНТІВ

*d*-Елементами періодичної системи Д.І. Менделєєва називають елементи, в атомах яких валентними електронами є електрони зовнішнього *ns*- та передостаннього  $(n-1)d$ -підрівня. Вони складають ІВ–VIII групи. *d*-Елементи називають також перехідними, оскільки вони розташовані в періодичній системі у великих періодах між *s*- та *p*-елементами.

На фізичні та хімічні властивості *d*-елементів суттєво впливають особливості їх електронної будови. З одного боку,  $(n-1)d$ -підрівень в міру заповнення електронами сприяє екрануванню зовнішніх *ns*-електронів, що мусить послабити їх зв'язок з ядром, з іншого – зростання електронів на передостанньому рівні призводить до зменшення атомних радіусів. Це явище, яке має назву *d*-стиску, переважає, тому, хоча *d*-елементи і мають металічні властивості, вони менш виражені, ніж у *s*- та *p*-металів.

Зверху вниз у групах спостерігають зростання атомних радіусів при переході від  $3d$ - до  $4d$ -елементів і зменшення від  $4d$ - до  $5d$ -елементів. Зменшення атомних радіусів  $5d$ -елементів обумовлено лантаноїдним стиском і приводить до збільшення енергії іонізації *Au* та *Hg* порівнянні з *Ag* та *Cd* і відповідно до зменшення їх металічних властивостей.

## ЕЛЕМЕНТИ ІВ ГРУПИ

До елементів ІВ групи періодичної системи належать Купрум *Cu*, Аргентум *Ag* та Аурум *Au*. Хоча усі вони є передостанніми *d*-елементами у своєму періоді, атоми їх містять на *d*-підрівні не 9, а 10 електронів; їх загальна валентна конфігурація  $(n - 1)d^{10}ns^1$ .

Подібно до елементів ІА групи Купрум, Аргентум та Аурум мають по одному електрону на *s*-підрівні зовнішнього шару, але вони мало схожі на лужні метали. Невелика хімічна активність цих елементів пояснюється ефектом проникнення зовнішнього *ns*-електрона під екран  $(n - 1)d^{10}$ -оболонки.

Завдяки наявності одного *s*-електрона у зовнішньому шарі ці елементи мають характерний ступінь окиснення +1. У зв'язку з тим, що відносно легко відбувається збудження та перехід електронів із *d*-на *s*-підрівень, елементи підгрупи Купруму можуть утворювати сполуки у ступенях окиснення +2 та +3.

Для Аргентуму найбільш характерний ступінь окиснення +1, для Купруму +2, для Ауруму +3. Усі вони мають яскраво виражену здатність до комплексоутворення. Як і для більшості *d*-елементів, із збільшенням ступеня окиснення тенденція до утворення аніонних комплексів зростає. Залежно від ступеня окиснення елементів їх координаційні числа у комплексах змінюються від 2 до 6.

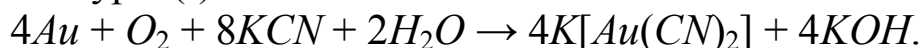
### ***Поширення в природі та одержання***

Усі елементи ІВ групи належать до малопоширених у земній корі. Вони існують як у вільному стані, так і у вигляді сполук. Купрум найчастіше знаходиться у природі у формі сульфідів (*Cu<sub>2</sub>S* – мідний блиск, *CuFeS<sub>2</sub>* – мідний колчедан) та кисневмісних сполук (*Cu<sub>2</sub>O* – куприт, *(CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* – малахіт). Крім аргентиту *Ag<sub>2</sub>S* срібло міститься у поліметалічних рудах. Золото також є у домішках поліметалічних руд, але в основному у природі воно знаходиться в самородному стані. З оксигеновмісних руд мідь безпосередньо відновлюють вугіллям (коксом), а сульфідні руди перш за все випаляють на повітрі. До утвореного при цьому рідкого шлаку, який містить *Cu<sub>2</sub>S*, додають флюс та продувають повітрям. Внаслідок цього відбувається вигоряння сірки та виділення металічної міді. «Воронівану» мідь очищають електролізом.

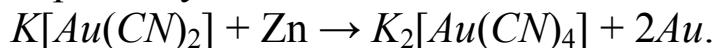
При одержанні міді гідрометалургічним способом руду спочатку обробляють сульфатною кислотою, потім виділяють мідь шляхом електролізу.

Срібло одержують при переробці поліметалічних (що містять *Ag*, *Pb*, *Zn*) сульфідних руд. Після їх випалювання срібло міститься у розплаві цинку. У розплаві срібло та цинк знаходяться над свинцем. Із суміші срібла та цинку останній відганяють при температурі більше 906°C, а свинець видаляють у вигляді оксиду. Одержане срібло очищають електролізом.

Із золотовмісних руд золото переважно одержують хімічним способом. Для цього золото від пустої породи відділяють промиванням водою, а потім його розчиняють у ртуті або у розчині калій ціаніду в присутності кисню. Внаслідок цього утворюється комплексна сіль калій диціаноаурат(I):



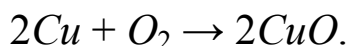
З одержаного розчину золото відновлюють цинком:



### **Фізичні та хімічні властивості простих речовин**

Мідь, срібло та золото – м'які блискучі метали. Мідь має червоний колір, срібло – сріблясто-білий, золото – жовтий. Усі ці метали дуже пластичні. Їх можна прокатати у пластинки до товщини  $10^{-4}$  мм. Срібло має найвищу серед металів теплопровідність та електропровідність. На цьому засновано його використання у приладобудуванні. Хімічна активність міді та її аналогів невелика і в ряді *Cu – Ag – Au* швидко зменшується.

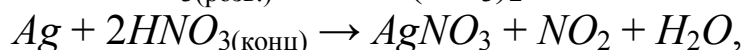
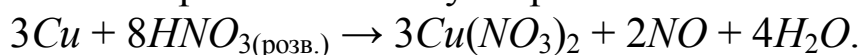
З киснем реагує лише мідь. При нагріванні її до 400-500°C у присутності кисню утворюється *CuO*:



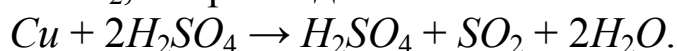
При нагріванні вище 1100°C *CuO* розкладається на *Cu\_2O* та *O\_2*. Благородні метали *Ag* та *Au* не окиснюються киснем навіть при нагріванні.

Хоча мідь малоактивна, але у вологому повітрі вона поступово вкривається зеленою плівкою купрум(II) гідроксокарбонату (*CuOH*)<sub>2</sub>*CO*<sub>3</sub>. При нагріванні *Cu* та *Ag* реагують з сіркою, утворюючи *Cu\_2S* та *Ag\_2S*. При нагріванні з хлором утворюються вищі хлориди *CuCl\_2*, *AgCl\_2*, *AuCl\_3*.

В електрохімічному ряді напруг *Cu*, *Ag* та *Au* розміщені після Гідрогену, тому не витісняють водень з розчинів кислот неокисників. Мідь та срібло легко розчиняються у нітратній кислоті:



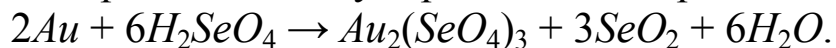
Продуктом відновлення концентрованої  $H_2SO_4$  при реакції з міддю та сріблом є  $SO_2$ , наприклад:



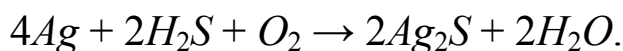
Золото в  $HNO_3$  не розчиняється, але взаємодіє з «царською водою»:



Золото легко розчиняється у гарячій концентрованій  $H_2SeO_4$ :



Аргентум має велику спорідненість до Сульфуру та, незважаючи на те, що у ряді напруг воно розміщене після Гідрогену, у присутності кисню повітря реагує з гідроген сульфідом з утворенням аргентум сульфідом (одна із причин потемніння виробів із срібла на повітрі):



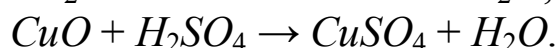
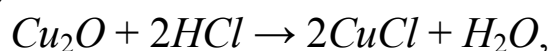
### **Сполуки Купруму**

Купрум належить до життєво необхідних мікроелементів та відіграє важливу біологічну роль в усіх процесах, що протікають в організмі людини. Як правило, у жіночому організмі Купруму більше, ніж у чоловічому. У дитячому організмі Купруму міститься у три рази більше, ніж у дорослому, що визначається більшою інтенсивністю процесу метаболізму. Найбільший вміст міді зосереджений у жовчному міхурі та печінці.

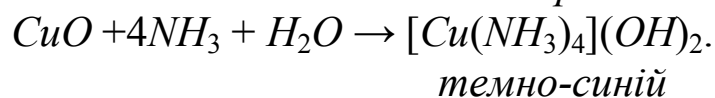
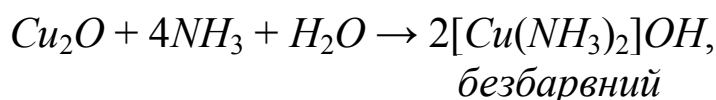
Купрум впливає на синтез гемоглобіну та утворення еритроцитів. Солі Купруму позитивно впливають на ріст та розвиток організму, приймаючи участь у білковому обміні. Додаткова потреба в ньому близько 2 мг, вона з надлишком перебивається, якщо у раціоні харчування людини є теляча печінка, хліб грубого помолу, насіння стручкових рослин. Велика кількість Купруму міститься у дріжджах.

В організмі людини Купрум утворює комплексні сполуки з біологічно активними субстратами – амінокислотами та білками, сприяючи процесам кровотворення, хребтоутворення, розумовому та фізичному розвитку. Комплекси Купруму з багатьма лікарськими препаратами підвищують їх фармакологічну активність.

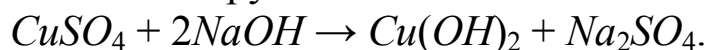
З Оксигеном Купрум утворює два нерозчинні у воді оксиди: червоний  $Cu_2O$  та чорний  $CuO$ . Вони реагують з кислотами з утворенням солей  $Cu(I)$  та  $Cu(II)$ :



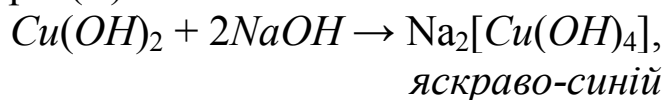
Купрум(I) та купрум(II) оксиди легко розчиняються у водному розчині  $NH_3$ :



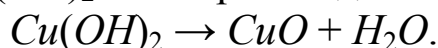
При дії лугів на розчини солей  $Cu(II)$  утворюється купрум(II) гідроксид блакитного кольору:



Купрум(II) гідроксид  $Cu(OH)_2$  – слабка основа, яка невеликою мірою виявляє амфотерні властивості – вона розчиняється у розчинах кислот та у концентрованих розчинах лугів з утворенням тетрагідроксокупрат(II)-іонів:



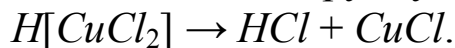
При нагріванні  $Cu(OH)_2$  легко розкладається:



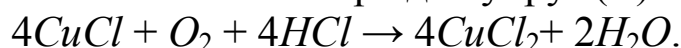
Для одержання білого малорозчинного у воді купрум(I) хлориду  $CuCl$  нагрівають суміш  $CuCl_2$ , концентрованої  $HCl$  та порошкоподібної міді (як відновник):



При розведенні водою комплекс руйнується і  $CuCl$  випадає в осад:

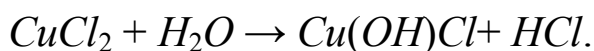


Купрум(I) хлорид малостійкий, виявляє відновні властивості, тому легко окиснюється киснем повітря до купрум(II) хлориду:

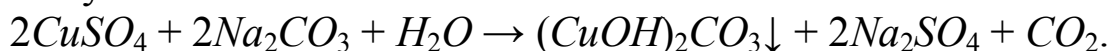


У водному розчині катіон купруму(II) утворює катіон гексааквакупруму(II) синьо-зеленого кольору  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ . Катіон купруму(II) утворює велику кількість солей. Часто застосовують кристалічну сіль синього кольору  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – купрум сульфат (мідний купорос). При нагріванні купрум сульфат втрачає кристалізаційну воду, при цьому його забарвлення змінюється з блакитного на безбарвний.

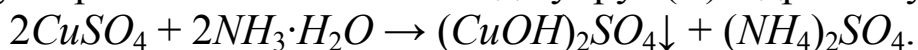
Гідроліз солей купруму(II) супроводжується утворенням малорозчинних у воді основних солей:



Дією на розчини, які містять солі купруму(II), карбонатів лужних металів утворюється зеленувато-блакитний осад основного купрум карбонату:



При взаємодії розчину купрум(II) сульфату з гідратом аміаку ( $NH_4OH$ ) утворюється блакитний осад купрум(II) гідроксосульфату:



Під дією надлишку аміаку утворюється катіон тетраамін-купрум(II) інтенсивного синього кольору:

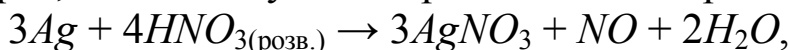


Солі купрум(II) мають окиснювальні властивості. Так, при додаванні до розчину  $CuSO_4$  калій йодиду виділяється йод та білий осад купрум(I) йодиду:

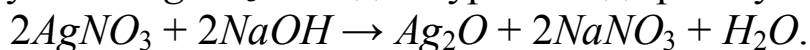


### Сполуки Аргентуму

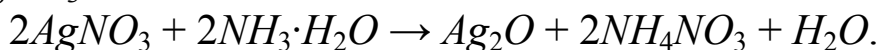
Для одержання більшості сполук Аргентуму використовують аргентум нітрат, який добувають розчиненням срібла у нітратній кислоті:



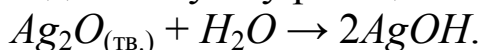
При дії лугів на  $AgNO_3$  випадає бурий осад аргентум оксиду:



Утворення аргентум оксиду, а не гідроксиду  $AgOH$  обумовлено тим, що аргентум гідроксид нестійкий і існує лише в розведеному розчині. При спробі його виділення він розкладається на  $Ag_2O$  та  $H_2O$ . Оксид срібла  $Ag_2O$  також можна одержати при додаванні аміаку до розчину  $AgNO_3$ :



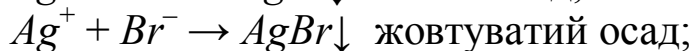
Суспензія  $Ag_2O$  у воді має лужну реакцію середовища:



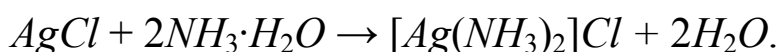
$AgOH$  є основою середньої сили, тому солі  $Ag^+$  не гідролізують.

Добре розчинними солями Аргентуму є фторид  $AgF$ , нітрат  $AgNO_3$ , хлорат  $AgClO_3$  та перхлорат  $AgClO_4$ . Менш розчинними – сульфат  $Ag_2SO_4$ , ацетат  $CH_3COOAg$  та нітрит  $AgNO_2$ . Інші солі аргентуму малорозчинні у воді.

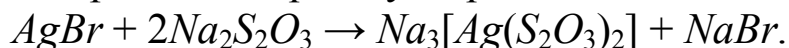
Галогеніди Аргентуму утворюються за реакцією обміну. У ряді галогенідів Аргентуму зі зменшенням їх різниці електронегативності зменшується ступінь іонності зв'язку, збільшується поляризованість галогенід-іонів, що приводить до поступового зменшення розчинності та поглиблення забарвлення відповідних сполук:



Осад  $AgCl$  легко розчиняється у розчинах аміаку внаслідок утворення міцної комплексної сполуки діамінаргентум(I) хлориду:

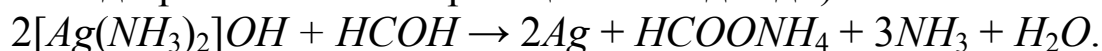


Аргентум(I) бромід  $AgBr$  чутлива до світла речовина, тому її використовують для виготовлення фотоплівок і фотопаперу. Для закріплення зображення дією розчину натрій тіосульфату з плівки вилучають невикористаний аргентум бромід:



Добре розчинний натрій дитіосульфатоаргентат(I) вилучають промиванням фотоматеріалів водою.

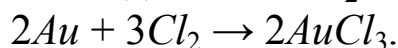
Сполуки срібла легко відновлюються. При додаванні до амонійого розчину аргентум(I) оксиду будь-якого відновника – формальдегіду або глюкози – виділяється металічне срібло (реакція «срібного дзеркала» – якісна реакція на альдегіди):



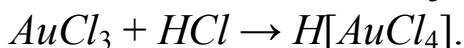
Сполуки Аргентуму використовуються у медицині – залежно від концентрації має в'язучу, припікальну, протизапальну та бактерицидну дію. Бактерицидні властивості срібла використовують для знезараження питної води.

### Сполуки Ауруму

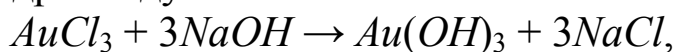
Основними вихідними речовинами для одержання інших сполук Ауруму є  $AuCl_3$  та  $H[AuCl_4]$ . Аурум(III) хлорид одержують нагріванням порошку золота з надлишком  $Cl_2$ :



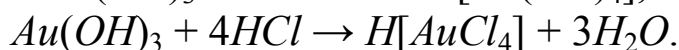
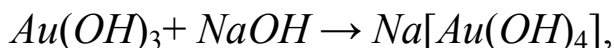
Гідроген тетрахлоораурат(III) утворюється внаслідок розчинення золота у «царській водці» або взаємодією  $AuCl_3$  з хлоридною кислотою:



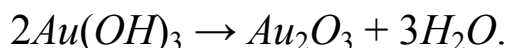
При дії лугів на розчини  $AuCl_3$  та  $H[AuCl_4]$  утворюється бурій осад аурум(III) гідроксиду:



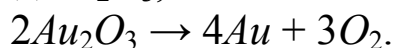
$Au(OH)_3$  – амфотерний гідроксид, розчиняється у кислотах і лугах з утворенням аніонних комплексів:



При обережному нагріванні  $Au(OH)_3$  до 140-150°C утворюється оксид  $Au_2O_3$ :

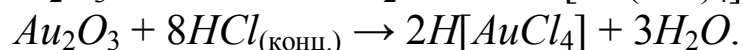
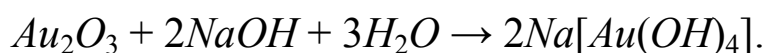


Якщо нагрівати оксид  $Au_2O_3$ , то він в свою чергу розкладається:

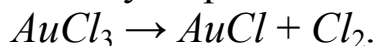




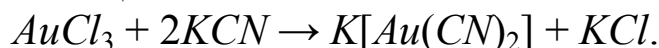
Аурум(III) оксид, як і відповідний йому гідроксид, має амфотерні властивості:



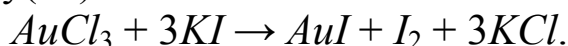
Для Ауруму малохарактерні сполуки зі ступенем окиснення +1. При нагріванні  $AuCl_3$  до  $185^\circ C$  утворюється аурум(I) хлорид  $AuCl$ :



Сполуки ауруму(I) – нестійкі. Процес комплексоутворення призводить до їх стабілізації:



Сполуки ауруму(III) – окисники:



У медицини існує розділ, який вивчає методи лікування препаратами Ауруму – *хризотерапія*. Ще у середньовіччі було відомо, що золото проявляє цілющі властивості при лікуванні прокази. Пізніше було встановлено, що аурум ціаніди зменшують ріст туберкульозних паличок та інших патогенних організмів. У зв'язку з тим, що сполуки ауруму(III) є сильними окисниками, їх не використовують у сучасній хризотерапії. Похідні  $Au(I)$  є нестійкими у водних розчинах. Для їх стабілізації використовують комплекси, які містять сульфуровмісні та фосфоровмісні ліганди.

### **Питання для самоконтролю**

1. Які елементи відносяться до *d*-елементів ІВ групи періодичної системи? Вплив будови атомів на їх властивості. Які ступені окиснення є характерними для них?

2. Поширення у природі *Cu*, *Ag* та *Au*. Основні способи їх добування.

3. Фізичні і основні хімічні властивості простих речовин Купруму, Аргентуму та Ауруму.

4. Які сполуки характерні для Купруму? Основні способи їх отримання і хімічні властивості.

5. Отримання і властивості сполук Аргентуму.

6. Отримання і властивості сполук Ауруму.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №20

### Властивості сполук Купруму і Аргентуму

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії сполук Купруму і Аргентуму.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками, спиртівка, сірники; розчини солей  $KI$ ,  $CuSO_4$ ,  $AgNO_3$ ,  $Na_2SO_3$ , натрій хлориду, натрій або калій броміду, натрій або калій йодиду, 10%-вий розчин  $Na_2CO_3$  або  $K_2CO_3$ , розчини лугу, аміаку, гідрохінону, концентрованої і розбавленої  $HNO_3$ , мідні ошурки.

#### Дослід 1. Дія кислот на мідь

Помістіть у дві пробірки трохи мідних ошурок і налейте у першу розбавлену  $HNO_3$ . Що відбувається? Напишіть рівняння реакції, знаючи, що утворюється окис азоту  $NO$  (безбарвний газ). Вгорі пробірки з'являються бурі пари  $NO_2$  через швидке окиснення киснем повітря  $NO$  в  $NO_2$ . До другої пробірки долейте трохи концентрованої  $HNO_3$ . У цьому випадку реакція протікає з утворенням  $NO_2$ . Напишіть рівняння реакцій.

#### Дослід 2. Одержання і властивості купрум гідроксиду

Налійте в пробірку 5-6 крапель розчину солі Купруму і додайте такий же об'єм розчину лугу. Напишіть рівняння реакції, зазначивши колір осаду. Нагрійте вміст пробірки. Що відбувається? Зробіть висновок про термічну стійкість купрум гідроксиду. Напишіть рівняння реакції.

#### Дослід 3. Отримання купрум гідроксид карбонату

Налійте в пробірку 5-6 крапель розведеного розчину  $CuSO_4$  і додайте 10%-вий розчин  $Na_2CO_3$  або  $K_2CO_3$ . Через гідроліз  $Na_2CO_3$  або  $K_2CO_3$  в розчині утворюється надлишок іонів  $OH^-$ . Запишіть рівняння реакції утворення  $(CuOH)_2CO_3$ .

#### Дослід 4. Окисні властивості іона $Cu^{2+}$

Налійте в пробірку 1 мл розчину  $CuSO_4$  і додайте трохи розчину  $KI$ . Спостерігайте зміну в забарвленні розчину і випадання білого осаду  $Cu_2I_2$ . Напишіть рівняння реакції.

#### Дослід 5. Отримання комплексної аміачної сполуки Купруму

До розчину  $CuSO_4$  додайте по краплях розчин аміаку до утворення осаду. Який колір має утворений осад? Додайте надлишок розчину аміаку. Що спостерігається? Напишіть рівняння реакції враховуючи, що координаційне число Купруму в цьому комплексі дорівнює 6.

### **Дослід 6. Отримання аргентум гідроксиду**

У дослідах з розчинами солей Аргентуму беруться мінімальні обсяги – 2-3 краплі (так, щоб розчин покривав дно пробірки). Осади і розчини, що містять срібло або іони Аргентуму, зливаються у спеціальний посуд.

На розчин  $AgNO_3$  подійте розчином лугу. Напишіть рівняння реакції, знаючи, що аргентум гідроксид є нестійким.

### **Дослід 7. Отримання аргентум галогенідів**

У три пробірки налейте розчин  $AgNO_3$  і додайте в одну з них розчин натрій хлориду, в іншу – натрій броміду, в третю – натрій або калій йодиду. Що спостерігається? Яке забарвлення осадів? Напишіть рівняння реакцій. Розчини з осадами зберегти.

### **Дослід 8. Отримання калій дийодоаргентату**

Налійте в пробірку 2-3 краплі розчину  $AgNO_3$  і потім краплю розчину калій йодиду. Що спостерігається? Складіть рівняння реакції. Потім введіть краплями розчин калій йодиду, струсіть пробірку, зауважте розчинення осаду. Складіть рівняння реакції.

### **Дослід 9. Відновлення іона $Ag^+$**

До отриманого у досліді 7 осаду  $AgBr$  додайте кілька крапель розчину  $Na_2SO_3$  і подійте на осад розчином гідрохінону  $C_6H_4(OH)_2$ . Що спостерігається?

## ЕЛЕМЕНТИ ІІВ ГРУПИ

Цинк *Zn*, Кадмій *Cd* і Меркурій *Hg* належать до ІІВ групи періодичної системи. Усі елементи підгрупи цинку є електронними аналогами та останніми *d*-елементами відповідних періодів. Електронна конфігурація їх валентних електронів  $ns^2(n-1)d^{10}$ . Така електронна конфігурація свідчить про те, що на зовнішньому енергетичному рівні Цинк, Кадмій та Меркурій мають по 25-електрони, як і елементи ІА групи. Однак елементи ІІВ групи мало схожі на лужноземельні метали. Це зумовлено наявністю у них на передостанньому рівні десяти *d*-електронів, які відсутні у елементів ІА групи. У *Zn*, *Cd* і *Hg* радіуси атомів менші, а енергія іонізації вища, ніж у металів ІА групи. У порівнянні з лужноземельними металами ці елементи мають значно меншу відновну активність, яка зменшується при переході від Цинку до Меркурю.

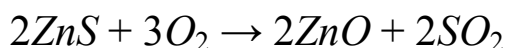
Цинк, Кадмій та Меркурій у сполуках виявляють ступінь окиснення +2, але Меркурій може утворювати сполуки із ступенем окиснення +1. Мова йде про радикал  $Hg_2^{2+}$ , в якому атоми Меркурію пов'язані між собою ковалентним зв'язком  $-Hg-Hg-$ . Як показали дослідження, одновалентної ртуті не існує.

За фізичними і хімічними властивостями ртуть дуже відрізняється від цинку та кадмію, тому її слід розглядати окремо.

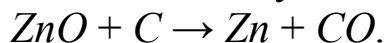
### **Поширення в природі і одержання**

Основні мінерали цих металів: *сфалерит*  $ZnS$  (цинкова обманка), *гринокіт*  $CdS$ , *кіновар*  $HgS$ . Інколи ртуть зустрічається у вільному стані.

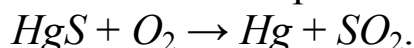
Для одержання цинку та кадмію їх сульфідні руди піддають окисному випалюванню:



Утворений оксид цинку відновлюють вуглецем:



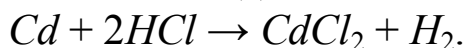
Ртуть одержують випалюванням кіноварі:



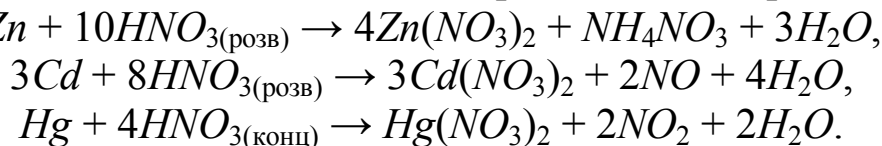
### **Фізичні і хімічні властивості**

Цинк і кадмій – сріблясто-білі м'які метали, а ртуть – єдиний рідкий за звичайних умов метал. На відміну від лужноземельних елементів, за величинами густини *Zn*, *Cd* і *Hg* є важкими. На повітрі метали ІІВ групи втрачають блиск внаслідок утворення на їх поверхні оксид-

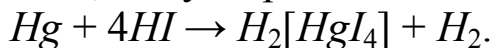
ної плівки. В електрохімічному ряді напруг цинк і кадмій розміщені до водню, тому вони витісняють водень з кислот неокисників:



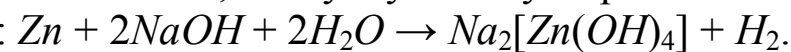
Ртуть більш електронегативна, ніж водень, тому вона розчиняється лише в кислотах-окисниках. Нітратна кислота розчиняє усі три метали:



У присутності аніонів, які утворюють міцні комплекси, ртуть також розчиняється:

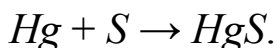


У зв'язку з тим, що цинк має амфотерні властивості, він розчиняється не лише в кислотах, а і у лугах з утворенням тетрагідроксоцинкат(II)-іону:



Для металів ІВ групи найбільш характерною ознакою є утворення інтерметалічних сполук. Меркурій з лужними, лужноземельними металами та елементами підгрупи міді утворює амальгами. Амальгами срібла, золота та олова використовують у стоматології.

У зв'язку з рідким станом металічна ртуть за звичайних умов реагує з сіркою:



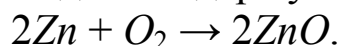
На цій реакції базується знезараження приміщень від ртуті. Її попередньо збирають амальгамованою мідною пластинкою, а рештки ртуті засипають порошком сірки.

### **Сполуки Цинку та Кадмію**

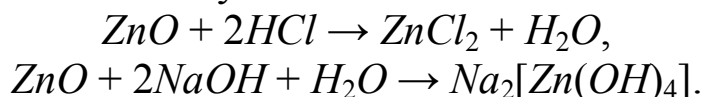
Цинк належить до незамінних мікроелементів організму людини. Його загальна масова частка складає  $10^{-3}\%$ . Добова потреба в цинку складає 10-15 мг. В організм людини сполуки цинку потрапляють як з рослинною, так і з тваринною їжею. Біологічна роль цинку пов'язана з діяльністю залоз внутрішньої секреції. Як складова частина деяких ферментів цинк впливає на процеси розмноження, жирового та вуглецевого обмінів. При недостатчі цинку в організмі виявляються досить серйозні захворювання – цироз печінки, ураження шкіри та очей.

Цинк оксид  $ZnO$  використовують у медичній практиці, а також для виготовлення фарби – цинкових білил.  $ZnS$  у кристалічному стані здатний флуоресцювати, тому його використовують для виробництва екранів, призначених для рентгенівського випромінювання та телевізорів.  $CdS$  застосовують як жовту фарбу.

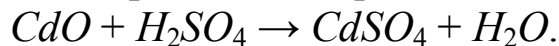
Оксиди Цинку та Кадмію одержують окисненням відповідних елементів:



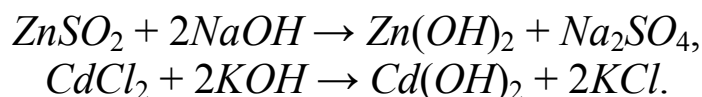
Цинк оксид  $ZnO$  – білий порошок. Це амфотерний оксид, який розчиняється у кислотах і лугах:



Кадмій оксид  $CdO$  – речовина коричневого кольору, розчинна у кислотах:



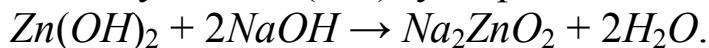
Гідроксиди цинку  $Zn(OH)_2$  і кадмію  $Cd(OH)_2$  одержують дією лугів на розчини їх солей:



$Zn(OH)_2$  – типова амфотерна сполука, яка при взаємодії з лугами у розчинах утворює гідроксоцинкати:



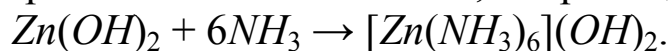
При сплавленні з лугами  $Zn(OH)_2$  утворює цинкати:



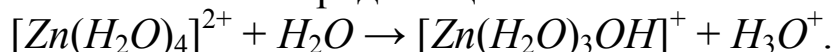
Амфотерні властивості кадмію гідроксиду  $Cd(OH)_2$  виражені досить слабо, він лише частково розчиняється у дуже концентрованих розчинах лугів при кип'ятінні:



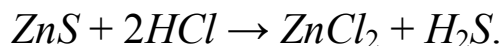
Гідроксиди цинку та кадмію також розчиняються у водному розчині аміаку з утворенням амінокомплексів, наприклад:



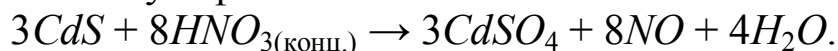
Солі сильних кислот цинку та кадмію (нітрати, сульфати) добре розчиняються у воді. Внаслідок гідролізу аквакатіон цинку(II) утворює у розчині слабкокислое середовище:



Цинк та кадмій сульфід одержують безпосередньою взаємодією елементів, а також їх осадженням із водних розчинів солей за допомогою  $H_2S$ .  $ZnS$  – єдиний сульфід, який має білий колір.  $CdS$  утворюється у вигляді яскраво-жовтого осаду. Обидва сульфідні малорозчинні у воді.  $ZnS$  розчиняється у розведених, а  $CdS$  – у концентрованих кислотах:



При їх кип'ятінні з концентрованою нітратною кислотою утворюються розчинні сульфати:

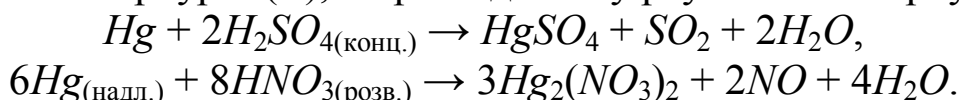


Сполуки Кадмію є токсичними та кумулюються в печінці та нирках.

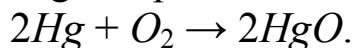
## Сполуки Меркурію

Меркурій відомий із стародавніх часів. Його препарати використовують у медичній практиці ще з XVI сторіччя. Завдяки специфічним властивостям сполуки Меркурію виявляють антисептичну, протипаразитарну, сечогінну та послаблюючу дію. Слід пам'ятати, що металічна ртуть та розчинні солі меркурію є дуже токсичними.

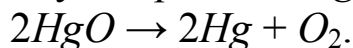
Меркурій за своїми властивостями відрізняється від Цинку та Кадмію. З кислотами-окисниками в умовах надлишку кислоти ртуть утворює солі меркурію(II), а при надлишку ртуті – солі меркурію(I):



При нагріванні ртуті на повітрі при незначній температурі одержують меркурій(II) оксид  $\text{HgO}$  червоного кольору:



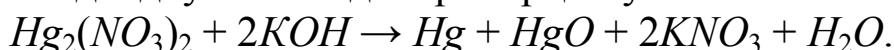
При подальшому сильному нагріванні  $\text{HgO}$  знову розкладається на ртуть і кисень:



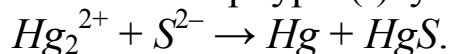
При дії лугів на розчини солей меркурію(II) виділяється дрібнодисперсний жовтий осад  $\text{HgO}$ :



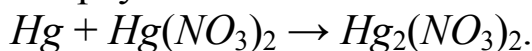
Меркурій(II) гідроксид невідомий. При спробі одержати меркурій(I) гідроксид відбувається диспропорціонування:



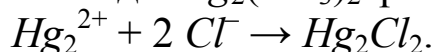
Меркурій(I) гідроксид, оксид та сульфід не відомі. При додаванні сульфід іонів у розчин солей меркурій(I) утворюються меркурій(II) сульфід і ртуть:



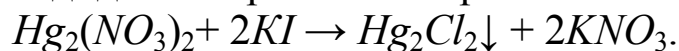
Більшість сполук меркурію(I) ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) малорозчинні у воді. Меркурій(I) нітрат  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  – сильний електроліт, добре розчиняється у воді.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  утворюється при відновленні  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  металічною ртуттю:



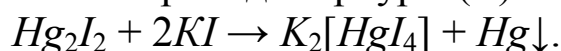
Із меркурій(I) нітрату одержують інші сполуки меркурію(I). Меркурій(I) хлорид  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (каломель) – нерозчинна біла речовина, яка утворюється при додаванні до  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  розчинів, які містять хлорид-іони:



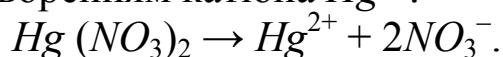
Меркурій(I) йодид є малорозчинною речовиною:



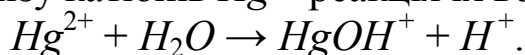
При додаванні надлишку  $\text{KI}$  осад  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  диспропорціонує, утворюючи комплекс – калій тетраїодомеркурат(II) та осад ртуті:



Меркурій(II) нітрат і сульфат – іонні сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіона  $Hg^{2+}$ :



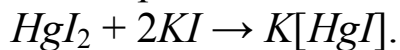
Внаслідок гідролізу катіонів  $Hg^{2+}$  реакція їх водних розчинів кисла:



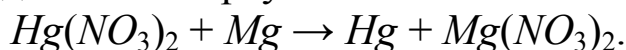
Меркурій(II) хлорид  $HgCl_2$  (сулема) добре розчиняється у воді, але дисоціює лише частково (її ступінь дисоціації у насиченому розчині складає 0,1%). У розведених розчинах  $HgCl_2$  реагує з  $NH_3$  з утворенням малорозчинної речовини білого кольору амідохлориду ртуті:



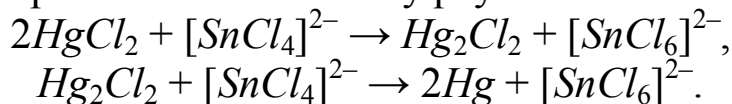
Катіон меркурію(II) є вираженим комплексоутворювачем. Наприклад, при розчиненні оранжевого меркурій(II) йодиду у розчині калій йодиду утворюється безбарвна комплексна сіль калій тетраіодо-меркурат(II):



Похідні меркурію(II) виявляють окиснювальні властивості. Активні метали легко відновлюють ртуть із її солей:



Розчин станум(II) хлориду у хлоридній кислоті відновлює солі меркурію(II) з утворенням білого осаду  $Hg_2Cl_2$ , який у надлишку відновника перетворюється на металічну ртуть:



Каломель  $Hg_2Cl_2$  використовують для виготовлення каломельних електродів, які широко застосовують в електрохімічних вимірюваннях.

### **Питання для самоконтролю**

1. Які елементи належать до ІІВ групи періодичної системи? Їх загальна характеристика.
2. Знаходження в природі цих елементів. Назвіть основні способи добування  $Zn$ ,  $Cd$  і  $Hg$ .
3. Основні фізичні і хімічні властивості цинку, кадмію і ртуті.
4. Які сполуки Цинку і Кадмію Ви знаєте? Їх хімічні властивості.
5. Сполуки Меркурію, їх властивості.



## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №21

### *Властивості сполук Цинку, Кадмію і Меркурію*

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії сполук Цинку, Кадмію і Меркурію, дослідити основні способи їх отримання і хімічні властивості.

**Обладнання та реактиви:** тигель, штатив з пробірками, спиртівка, сірники, фільтрувальний папір; розчини солей Цинку, Кадмію, Меркурію, 30%-вий розчин  $NaOH$  або  $KOH$ , концентрована і розбавлена  $H_2SO_4$ , розбавлена  $HNO_3$ , розчин амоній гідроксиду,  $KI$ , гранульований цинк і цинковий пил, мідна монета.

#### **Дослід 1. Властивості гідроксидів**

Налийте в три пробірки окремо по 5-6 крапель розчинів солей Цинку, Кадмію, Меркурію. В кожну додайте по краплях розчин  $NaOH$  або  $KOH$ . Відзначте колір осадів і напишіть рівняння реакцій, знаючи, що меркурій гідроксид розпадається на  $HgO$  і  $H_2O$ .

Цинк гідроксид розподіліть у дві пробірки і подійте на нього кислотою і лугом. Напишіть рівняння реакцій.

#### **Дослід 2. Дія лугів на цинк**

Помістіть у пробірку трохи цинкового пилу і налейте в неї 2-3 мл 30%-вого розчину  $NaOH$  або  $KOH$ . Пробірку нагрійте. Спостерігайте виділення газу (якого?). Поясніть механізм розчинення цинку в даному випадку. Напишіть рівняння реакцій.

#### **Дослід 3. Дія кислот на цинк (дослід проводиться під тягою)**

У три пробірки помістіть трохи гранульованого цинку і налейте в одну з них розведеної  $H_2SO_4$ , у другу – концентрованої  $H_2SO_4$ , в третю – розбавленої  $HNO_3$ . Пробірку з концентрованою  $H_2SO_4$  обережно нагрійте. Спостерігайте зміни, що відбуваються в пробірках, напишіть рівняння реакцій.

#### **Дослід 4. Комплексні сполуки Цинку і Кадмію**

Налийте в дві пробірки окремо по 5-6 крапель розчину солі Цинку і солі Кадмію, в кожну додайте небагато розчину амоній гідроксиду до утворення осадів, а потім до їх розчинення. Напишіть рівняння реакцій, знаючи, що утворюються аміакати цинку і кадмію та що координаційні числа цих елементів дорівнюють чотирьом.

### **Дослід 5. Цинк, Кадмій, Меркурій у ряді напруг металів**

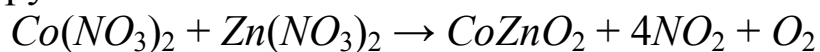
Опустіть шматочок цинку в чашечку з розчином солі Кадмію. Опустіть чисту мідну монету в розчин солі Меркурію. Спостерігайте явища, які відбуваються, і напишіть рівняння реакцій.

### **Дослід 6. Комплексні сполуки Меркурію**

Налийте в пробірку 5-6 крапель розчину солі меркурію(II) і додайте до неї по краплях розчин *KI*. Спостерігайте спочатку утворення осаду, а потім його розчинення. Напишіть рівняння реакцій, знаючи, що координаційне число меркурію дорівнює чотирьом.

### **Дослід 7. Отримання кобальт цинкату**

Змочіть шматочок фільтрувального паперу розчином  $Co(NO_3)_2$  і розчином  $Zn(NO_3)_2$ . Підсушіть папір на полум'ї пальника і спаліть у тиглі. Внаслідок утворення кобальт цинкату  $CoZnO_2$  зола в тиглі буде зеленого кольору:



Ця реакція може служити для відкриття іона  $Co^{2+}$  або іона  $Zn^{2+}$ .

## ЕЛЕМЕНТИ VIB ГРУПИ

До  $d$ -елементів VIB групи періодичної системи відносяться Хром  $Cr$ , Молібден  $Mo$  та Вольфрам  $W$ . В їх атомах добудовуються  $(n-1)d$ -підрівні. У зв'язку з тим, що електронна конфігурація  $d^5$ , яка відповідає наполовину заповненому  $d$ -підрівню, є стійкою,  $d$ -елементи відповідних періодів прагнуть досягти цього стабільного  $d^5$ -стану. У Хрому і Молібдену спостерігається перескок одного електрона з  $ns$ - на  $(n-1)d$ -підрівень. У Вольфрама під зовнішнім  $ns$ - та передзовнішнім  $(n-1)d$ -підрівнями, на яких містяться валентні електрони, знаходиться завершений  $4f$ -підрівень. Цей підрівень стабілізує стан атомів без проскоку електрона.

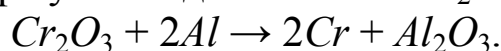
На відміну від  $p$ -елементів у  $d$ -елементів не спостерігається закономірної зміни енергії іонізації. Так, у ряді  $Cr-Mo-W$  збільшується перший потенціал іонізації, що зумовлює послаблення металічних властивостей від Хрому до Вольфраму. Атомні та іонні радіуси Молібдену і Вольфраму близькі внаслідок лантаноїдного стиску. Тому вони схожі за фізичними та хімічними властивостями, але істотно відрізняються від Хрому.

Згідно з номером групи, у багатьох своїх сполуках Хром, Молібден та Вольфрам знаходяться у ступені окиснення +6, який особливо типовий для Молібдену та Вольфраму. Крім ступеня окиснення +6, Хром має стійкі сполуки зі ступенем окиснення +2 та +3. Як і інші  $d$ -елементи, Хром, Молібден та Вольфрам утворюють комплексні сполуки з координаційним числом 6 (рідше 4).

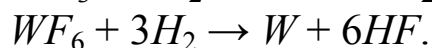
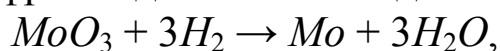
### **Поширення в природі та одержання**

У природі Хром та його аналоги зустрічаються виключно у зв'язаному стані. Хрому у літосфері міститься  $8 \cdot 10^{-3}\%$ , Молібдену –  $6 \cdot 10^{-5}\%$ , Вольфраму –  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . Із мінералів найбільше значення мають:  $Fe(CrO_2)_2$  чи  $FeO \cdot Cr_2O_3$  – хромистий залізняк (*хроміт*),  $PbCrO_4$  – крокоїт,  $MoS_2$  – молібденіт,  $CaWO_4$  – шеєліт,  $(Fe, Mn)WO_4$  – вольфраміт.

Чистий хром одержують відновленням  $Cr_2O_3$  алюмінієм:



Молібден та вольфрам відновлюють воднем з їх оксидів або фторидів:

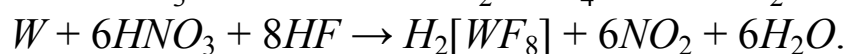
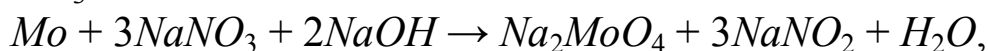


### **Фізичні і хімічні властивості простих речовин**

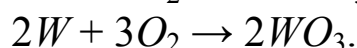
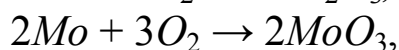
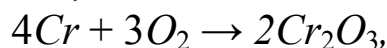
Хром, молібден та вольфрам – білі блискучі метали. Вони дуже тверді та тугоплавкі. Вольфрам – найбільш тугоплавкий з металів, його температура плавлення  $+3395^{\circ}\text{C}$ .

Хоча *Cr*, *Mo* та *W* знаходяться у ряді напруг перед Гідрогеном і їх стандартні електродні потенціали мають від'ємне значення, вони у хімічному відношенні досить інертні, за звичайних умов стійкі по відношенню до води та кисню повітря, мало піддаються корозії завдяки утворенню на поверхні тонкої, але дуже щільної оксидної плівки. Хімічна природа оксидної плівки значно впливає на взаємодію цих металів з кислотами. Хром реагує з розведеними *HCl* та *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, оскільки оксидна плівка *Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* має амфотерні властивості і під впливом кислот поступово руйнується:  $\text{Cr} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$ .

Молібден та вольфрам у кислотах неокисниках не розчиняються. Це пояснюється тим, що пасивуючі плівки на їх поверхні складаються з кислотних оксидів (*MoO<sub>3</sub>* і *WO<sub>3</sub>*). Тому кращими розчинниками для *Mo* та *W* є розплави лугів у присутності окисників, а також гаряча суміш *HNO<sub>3</sub>* та *HF*:



У концентрованих *HNO<sub>3</sub>* та *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* хром пасивується. При нагріванні порошкоподібні *Cr*, *Mo* та *W* легко згоряють у кисні:



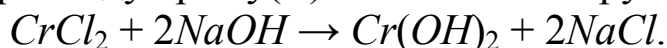
Елементи VIB групи при підвищеній температурі реагують з галогенами та халькогенами. Так, із фтором хром утворює фториди у різних ступенях окиснення від +2 до +6. Оскільки для *Mo* та *W* характерні вищі ступені окиснення, з галогенами вони утворюють вищі фториди та хлориди.

### **Сполуки Хрому, Молібдену і Вольфраму**

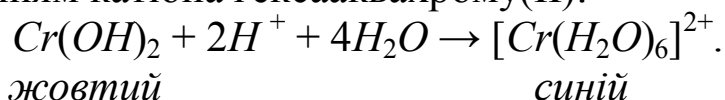
У сполуках з киснем Хром виявляє ступені окиснення +2, +3, +4, +6 і утворює відповідні оксиди *CrO*, *Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *CrO<sub>2</sub>* та *CrO<sub>3</sub>*.

Хром(IV) оксид *CrO<sub>2</sub>* нерозчинний у воді, важко розчиняється у кислотах та лугах. Гідроксид, який йому відповідає, невідомий.

Взаємодією *CrCl<sub>2</sub>* з лугами у безкисневому середовищі утворюється осад гідроксиду хрому(II) жовтого кольору:



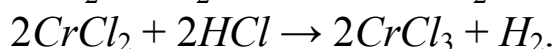
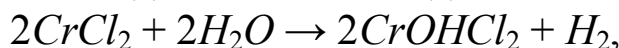
$Cr(OH)_2$  має основні властивості, тому легко розчиняється у кислотах з утворенням катіона гексааквахрому(II):



Дегідратацією  $Cr(OH)_2$  одержують  $CrO$  чорного кольору, який має пірофорні властивості.  $CrO$  – основний оксид, нестійкий, навіть при незначному нагріванні диспропорціонує:



Сполуки хрому(II) – сильні відновники. Хрому(II) гідроксид легко окиснюється киснем повітря, а  $CrCl_2$ , подібно до активних металів, здатний відновлювати водень навіть із води і кислот неокисників:



Оксид хрому(III)  $Cr_2O_3$  — амфотерний оксид, це порошок темно-зеленого кольору, нерозчинний у воді, розведених розчинах кислот та лугів. Його можна одержати:

спалюванням хрому в атмосфері кисню  $4Cr + 3O_2 \rightarrow 2Cr_2O_3$ ;

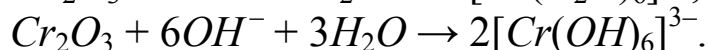
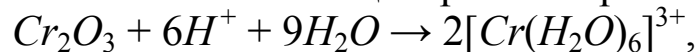
термічним розкладом  $CrO_3$   $4CrO_3 \rightarrow 2Cr_2O_3 + 3O_2$ ;

прожарюванням  $Cr(OH)_3$   $2Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2O$ ;

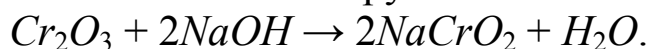
термічним розкладом амоній дихромату



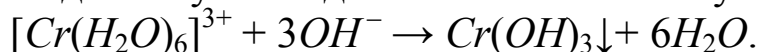
Як амфотерний оксид,  $Cr_2O_3$  у дрібнодисперсному стані розчиняється у сильних кислотах і концентрованих розчинах лугів:



При сплавленні з оксидами лужних металів та лугами  $Cr_2O_3$  утворює метакроміти зеленого кольору:



У зв'язку з тим, що  $Cr_2O_3$  не розчиняється у воді, хром(III) гідроксид, який йому відповідає, можна одержати лише непрямим шляхом. Наприклад, дією розчинів лугів чи аміаку на розчин солі  $Cr(III)$ , в якому вони знаходяться у вигляді гексааквакомплексу:



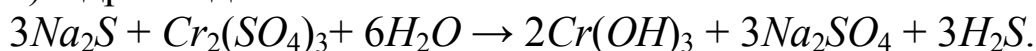
Сіро-синій хром(III) гідроксид, який осаджується із розчину, має змінний склад  $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ . При  $pH > 12$  амфотерний  $Cr(OH)_3$  розчиняється з утворенням  $[Cr(OH)_4]^-$ , а потім  $[Cr(OH)_6]^{3-}$ .

Свіжоосаджений  $Cr(OH)_3$  легко розчиняється у кислотах. При розчиненні  $Cr(OH)_3$  у хлоридній кислоті утворюється комплексний катіон  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ , що обумовлює синьо-фіолетове забарвлення роз-

чину. В залежності від температури, концентрації та рН середовища склад катіонних аквакомплексів хрому(III) змінюється, що супроводжується зміною їх забарвлення від фіолетового до зеленого (див. стор. 125).

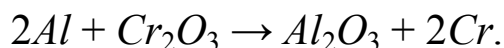
Безводні солі значно відрізняються за властивостями від кристалогідратів. Так,  $CrCl_3$  та  $Cr_2(SO_4)_3$  розчиняються у воді досить повільно, тоді як їх кристалогідрати  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  і  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  легко розчинні у воді, при цьому вони гідролізують.

При спробі одержати хром(III) сульфід  $Cr_2S_3$  та хром(III) карбонат  $Cr_2(CO_3)_3$  дією на розчини їх солей натрій сульфідом або натрій карбонатом внаслідок сумісного гідролізу (див. стор. 180) виділяється хром(III) гідроксид:



Сполуки хрому(III) завдяки близькості радіусів іонів схожі з аналогічними сполуками алюмінію. Це виявляється в амфотерності їх оксидів та гідроксидів, неможливості одержати у водному розчині сульфідів та карбонатів, а також утворенням галунів однакової будови:  $MCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  та  $MAI(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  ( $M - Na^+, K^+, NH_4^+$ ).

Знаходячись у проміжному ступені окиснення, сполуки хрому(III) мають окисно-відновну подвійність. Зокрема, з сильними відновниками  $Cr_2O_3$  виявляє окисні властивості:

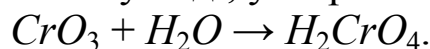


Солі хрому(III) у лужному середовищі легко окиснюються.

Найбільш типовим ступенем окиснення Молібдену і Вольфраму та одним з найважливіших для Хрому є +6. Якщо вищі оксиди молібдену  $MoO_3$  та вольфраму  $WO_3$  можна одержати окисненням металів киснем при нагріванні, то  $CrO_3$  безпосередньо з елементів отримати неможливо. Він утворюється під час приготування *хромової суміші*, яку використовують для миття хімічного посуду. 5-6 г  $K_2Cr_2O_7$  розчиняють у 200 мл  $H_2SO_{4(конц)}$ , при цьому утворюється осад  $CrO_3$  червоного кольору:  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$ .

$CrO_3$ ,  $MoO_3$  і  $WO_3$  – це типові кислотні оксиди, яким відповідають кислоти:  $H_2CrO_4$  – *хромова*,  $H_2MoO_4$  – *молібденова*,  $H_2WO_4$  – *вольфрамова*.

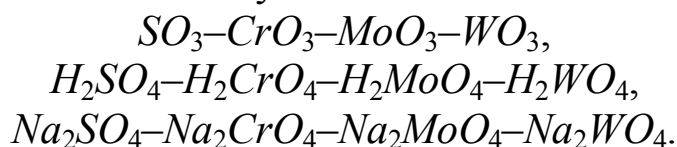
$CrO_3$  легко розчиняється у воді, утворюючи хромову кислоту:



Кислотна природа  $MoO_3$  і  $WO_3$  виявляється при розчиненні їх у лугах, наприклад:  $MoO_3 + 2KOH \rightarrow K_2MoO_4 + H_2O$ .

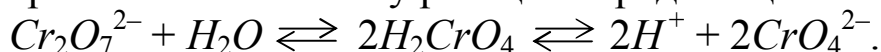
Хромовая кислота належить до сильних кислот, а молібденова та вольфрамова – до кислот середньої сили. Цим кислотам відповідають численні солі: хромати, молібдати та вольфрамати. Сполуки Хрому мають різноманітне забарвлення. Недарма свою назву Хром одержав від грецького слова «*хрома*» – забарвлення.

У вищому ступені окиснення спостерігається аналогія між елементами головної та побічної підгруп VI групи. Це виявляється у схожості форм і властивостей їх сполук:

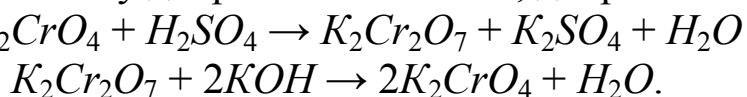


Характерною особливістю елементів VIB групи у вищому ступені окиснення є їх здатність утворювати полімерні сполуки. Зокрема, хром утворює ізополікислоти загальної формули  $nCrO_3 \cdot mH_2O$  ( $n > m$ ,  $n = 1-4$ ):  $H_2CrO_4$  – хромовая,  $H_2Cr_2O_7$  – дихромовая,  $H_2Cr_3O_{10}$  – трихромовая.

Із солей хрому(VI) найбільше значення має *калій дихромат*  $K_2Cr_2O_7$ . На відміну від жовтого хромату він забарвлений у червоно-оранжевий колір і краще розчиняється у воді. Внаслідок гідролізу розчини дихроматів мають кислу реакцію середовища:



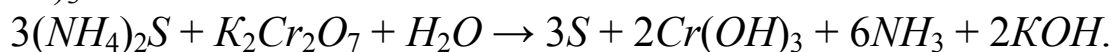
Наведена рівновага у кислому середовищі зміщена ліворуч, у лужному – праворуч. Таким чином можна здійснити взаємні перетворення хроматів підкисленням у дихромати і навпаки, дихроматів підлуженням – у хромати:



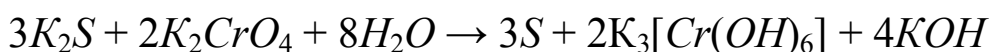
Усі хромати мають окисні властивості. Слід зазначити, що найбільш сильну окисну дію вони виявляють у кислому середовищі. При цьому  $Cr_2O_7^{2-}$  відновлюється до  $Cr^{3+}$ :



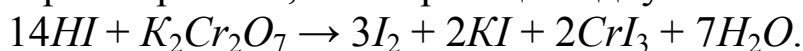
У нейтральному середовищі продуктом відновлення  $K_2Cr_2O_7$  є  $Cr(OH)_3$ :



Хромати у нейтральному та лужному середовищі мають слабкі окисні властивості. Навіть при нагріванні калій хромат не взаємодіє з натрій нітритом. При підкисленні суміші окисно-відновна реакція відбувається і хромат перетворюється у дихромат та окиснює нітрит до нітрату. У нейтральному середовищі хромат-іон може окиснити лише сильні відновники:



Калій дихромат, як сильний окисник, здатний окиснювати галогенід-іони до вільних галогенів. Менш активні хлорид- та бромід-іони окиснюються при нагріванні, а з *HI* реакція відбувається на холоді:



Хром та його аналоги широко використовують як легуючі добавки до спеціальних нержавіючих сталей (>10% хрому). При меншому вмісті хрому сталь набуває значної міцності та твердості. Добавки хрому, молібдену та вольфраму до сталей надають їм хімічної стійкості у агресивних середовищах, навіть при підвищеній температурі.

Сплав нікелю з хромом *ніхром* (80% *Ni*, 20% *Cr*) має високу температуру плавлення, його використовують у нагрівальних елементах печей, які дають можливість досягти температури +1100°C. Для створення захисних та декоративних гальванічних покриттів широко використовують хромування.

Тугоплавкість та незначна летючість вольфраму дає змогу використовувати його для виготовлення ниток ламп розжарювання.

Хром відіграє важливу біологічну роль в організмі людини. Він позитивно впливає на процеси кровотворення, а також на ферментативні системи. У складі ферменту трипсину хром приймає участь у процесі травлення. Додавання хрому до їжі хворим на діабет нормалізує вуглеводний обмін. Хром в організм людини потрапляє з такими продуктами харчування як соя, кукурудзяна та вівсяна крупа. Добова потреба організму в хромі складає 5-10 мг на добу. У більших дозах сполуки хрому досить отруйні.

Добова потреба організму в молібдені втричі менша, ніж у хромі. Молібден міститься у деяких ферментних системах організму людини. Проте надмірний вміст молібдену сприяє накопиченню в організмі сечової кислоти, яка спричиняє розвиток подагри – хвороби, що призводить до змін у суглобах, кістках та хрящах.

### **Питання для самоконтролю**

1. Загальна характеристика *d*-елементів.
2. Які елементи відносяться до *d*-елементів VIB групи періодичної системи? Опишіть особливості будови їх атомів.
3. Поширення у природі Хрому, Молібдену і Вольфраму.
4. Фізичні і основні хімічні властивості *Cr*, *Mo* та *W*.
5. Які сполуки характерні для *d*-елементів VIB групи? Їх основні хімічні властивості.



## ЕЛЕМЕНТИ VIIВ ГРУПИ

До елементів VIIВ групи періодичної системи належать Манган *Mn*, Технецій *Tc* та реній *Re*. Усі ці елементи є електронними аналогами з електронною конфігурацією  $(n-1)d^5ns^2$ .

Атомні та іонні радіуси, відносна електронегативність Технецію і Ренію близькі, тому їх властивості більш схожі між собою, ніж з Манганом. Для Мангану характерні ступені окиснення +2, +4, +7, хоча легко утворюються і похідні, в яких він виявляє ступінь окиснення 0, +3, +5 та +6. Для Технецію і Ренію найбільш стійкі сполуки у вищому ступені окиснення +7. Зміна ступеня окиснення супроводжується зміною характеру хімічних зв'язків (від ковалентних полярних у сполуках у вищому ступені окиснення до іонного зв'язку в сполуках у нижчому ступені окиснення) і характеру самої хімічної сполуки. Наприклад, Манган утворює основні оксиди *MnO* та *Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* з іонним зв'язком, амфотерний *MnO<sub>2</sub>* – із змішаним, оксиди з кислотним характером – *MnO<sub>3</sub>*, *Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* – з ковалентним полярним.

Комплексні сполуки Мангану та його аналогів мають координаційні числа 6 і 4. Із зростанням ступеня окиснення збільшується тенденція до утворення аніонних комплексів і зменшується вірогідність утворення катіонних комплексів.

### **Поширення в природі і одержання**

Манган – один з найбільш поширених елементів на Землі. Його вміст у земній корі складає  $9 \cdot 10^{-2}\%$ . Однією із важливих природних сполук Мангану є *піролюзит* *MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O*. Технецій у природі не зустрічається, його одержують штучно за допомогою ядерних перетворень з урану. Реній самостійних родовищ не утворює. Він міститься як домішка у рудах різних металів. Марганець отримують відновленням з оксидів вуглецем чи кремнієм:



У зв'язку з тим, що *Mn* головним чином використовують як додаток до різних сортів сталі, звичайно одержують не чистий *Mn*, а *ферроманган*. Реній виділяють із відходів переробки руд молібдену. Для цього одержаний калій перренат нагрівають у струмені водню:

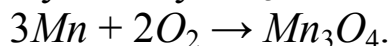


### **Фізичні і хімічні властивості простих речовин**

Марганець, технецій та реній – сріблясто-білі, тверді, стійкі на повітрі, тугоплавкі метали. За хімічними властивостями марганець помітно відрізняється від технецію та ренію. У електрохімічному ря-

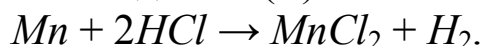
ду напруг Манган розташований набагато лівіше Гідрогену (між Магнієм та Цинком), Технецій і Реній – праворуч від Гідрогену, тому це малоактивні метали.

При нагріванні на повітрі марганець стійкий завдяки утворенню на його поверхні захисної плівки  $Mn_2O_3$ . При значному нагріванні він згоряє з утворенням оксиду складу  $Mn_3O_4$ :

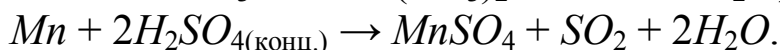
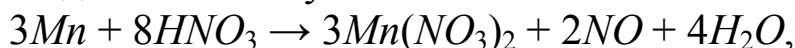


Технецій та реній згоряють з утворенням вищих оксидів складу  $E_2O_7$ .

З кислотами неокисниками марганець взаємодіє повільно. При цьому утворюються тільки похідні  $Mn(II)$ :



Марганець реагує з кислотами-окисниками ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_{4(конц.)}$ ), оскільки він не здатний пасивуватися:



Реній більш пасивний – хлоридна, розведена сульфатна і фторидна кислоти на нього не діють. Нітратна кислота окиснює його у ренієву кислоту:  $3Re + 7HNO_3 \rightarrow 3HReO_4 + 7NO + 2H_2O$ .

При нагріванні  $Mn$ ,  $Tc$  та  $Re$  енергійно взаємодіють з галогенами. Так, марганець із фтором та хлором утворює сполуки, які відповідають нижчим та проміжним ступеням окиснення +2, +3, +4, тоді як з бромом та йодом він утворює лише дигалогеніди.

*Манган(II) хлорид*  $MnCl_2$  – тугоплавка сполука з іонним типом зв'язку. Він існує як у вигляді безводної солі, так і у вигляді кристалогідрату  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  рожевого кольору.

*Манган(IV) хлорид*  $MnCl_4$  дуже нестійкий. Він легко розкладається:



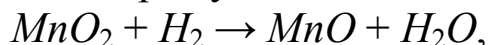
Технецій і реній утворюють галогеніди лише у вищому ступені окиснення +7.

Внаслідок стійкості наполовину заповненого  $d$ -підрівня, а отже зниження хімічної активності, елементи VIIB групи з неметалами реагують лише при нагріванні. З азотом марганець утворює стехіометричні та нестехіометричні нітриди:  $Mn_4N$ ,  $Mn_2N$ ,  $Mn_3N_2$ ; з вуглецем – карбіди:  $Mn_3C$ ,  $Mn_5C_2$ ; з сіркою – сульфіди:  $MnS$ ,  $MnS_2$ ; з кремнієм – силіциди:  $Mn_3Si$ ,  $Mn_5Si_3$ . Усі ці сполуки використовують у металургійній промисловості.

### **Оксиди і гідроксиди Мангану**

Манган утворює оксиди:  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_7$ .

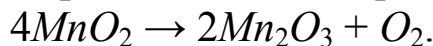
Манган(II) оксид  $MnO$  отримують відновленням  $MnO_2$ :



або термічним розкладом  $MnCO_3$  в інертній атмосфері:



При тривалому нагріванні на повітрі  $MnO_2$  утворюється манган(III) оксид:



Манган(IV) оксид  $MnO_2$  отримують окисненням марганцю киснем повітря або термічним розкладом манган(II) нітрату:



Вищий оксид марганцю  $Mn_2O_7$  можна одержати лише непрямим шляхом, взаємодією калій перманганату з концентрованою сульфатною кислотою:  $2KMnO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + 2KHSO_4 + H_2O$ .

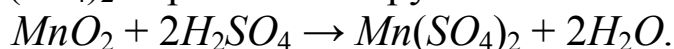
Манган(VII) оксид  $Mn_2O_7$  є зеленувато-бурою маслянистою рідиною. Цей оксид – дуже сильний окисник, він вибухає навіть при слабкому ударі:



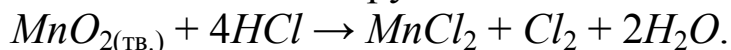
Ефір, етанол та інші органічні рідини при контакті з  $Mn_2O_7$  спалахують.

У залежності від ступеня окиснення Мангану змінюється і характер оксидів. Нижчі оксиди  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  характеризуються основними властивостями, оксид у проміжному ступені окиснення  $MnO_2$  – амфотерними, вищий оксид  $Mn_2O_7$  – кислотними.

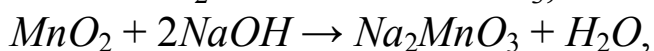
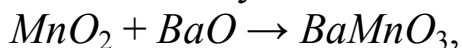
Найбільше значення серед усіх оксидів має  $MnO_2$  – тверда речовина, яка має забарвлення від темно-сірого до чорного і зустрічається у природі у вигляді мінералу піролюзиту. Його амфотерність проявляється слабо. На холоді манган(IV) оксид не реагує з більшістю кислот, але з концентрованою сульфатною кислотою утворює нестійку сіль  $Mn(SO_4)_2$  чорного кольору:



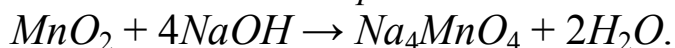
При нагріванні  $MnO_2$  з концентрованою  $HCl$  відбувається окиснення хлорид-іонів і виділення хлору:



Кислотний характер  $MnO_2$  виявляється лише при його прожарюванні з оксидами металів чи лугами:



натрій метаманганіт



натрій ортоманганіт

Манган(IV) оксид має високу каталітичну активність – він прискорює розкладання  $H_2O_2$  та  $KClO_3$ .

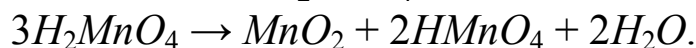
Усі оксиди Мангану, крім  $Mn_2O_7$ , з водою не взаємодіють, тому відповідні їм гідроксиди одержують побічним шляхом.

Манган(VII) оксид енергійно взаємодіє з водою:

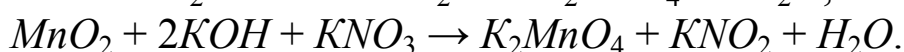
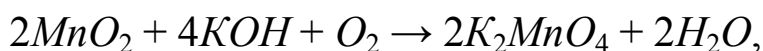


У чистому вигляді  $HMnO_4$  не виділений, а його водний розчин – це *манганатна кислота*. Технецій та реній у аналогічних умовах утворюють *технецієву*  $HTcO_4$  та *ренієву*  $HReO_4$  кислоти. Солі цих кислот називають відповідно *перманганатами*, *пертехнатами* та *перренатами*.

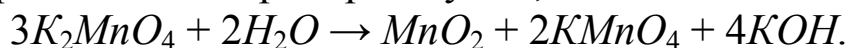
При спробі одержати кислоту  $H_2MnO_4$  дією концентрованої  $H_2SO_4$  на відповідну сіль утворюється суміш  $MnO_2$  та  $HMnO_4$ , внаслідок диспропорціювання нестійкої  $H_2MnO_4$ :



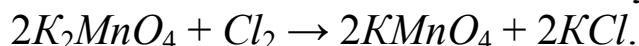
Манганат-іон  $MnO_4^{2-}$  стабільний лише у лужному середовищі, тому його солі – *манганати* одержують сплавленням з лугами у присутності кисню або інших окисників:



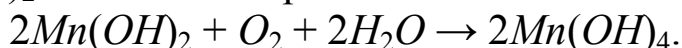
Манганати – сполуки яскраво-зеленого кольору. У нейтральному та кислому середовищі диспропорціонують, як і відповідна їм кислота:



Дією сильних окисників манганати окиснюються у перманганати:

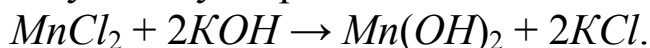


У зв'язку з тим, що  $MnO_2$  нерозчинний у воді, відповідний йому малорозчинний гідроксид  $Mn(OH)_4$  можна отримати окисненням гідроксиду  $Mn(OH)_2$  киснем повітря:

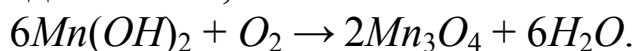


Як і відповідний йому оксид,  $Mn(OH)_4$  є амфотерним гідроксидом. Формула манган(IV) гідроксиду  $Mn(OH)_4$  є умовною, гідрат оксиду, який йому відповідає, має вигляд:  $MnO_2 \cdot nH_2O$ , а кислоти – *метаманганітна*  $H_2MnO_3$  та *ортотманганітна*  $H_4MnO_4$ , яким відповідають солі – *манганіти*.

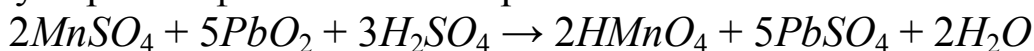
*Манган(II) гідроксид*  $Mn(OH)_2$  утворюється у вигляді білого осаду дією лугів чи розчину аміаку на розчинні солі  $Mn^{2+}$ :



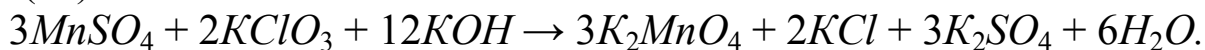
Це основа середньої сили, яка легко окиснюється киснем:



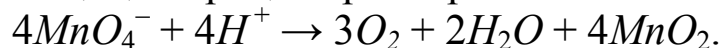
У нижчому ступені окиснення (+2) сполуки Мангану мають відновні властивості. При їх окисненні сильними окисниками, у кислому середовищі утворюються похідні  $Mn(VII)$ , що забарвлюють розчин у червоно-фіолетовий колір:



У лужному середовищі продуктами окиснення  $Mn(II)$  є сполуки  $Mn(VI)$ :

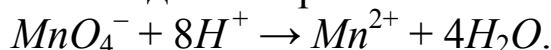


Калій перманганат  $KMnO_4$  – сполука Мангану у вищому ступені окиснення (+7). Це темно-фіолетові кристали, обмежено розчинні у воді. Його одержують електролізом концентрованого розчину  $K_2MnO_4$ . Калій перманганат – сильний окисник, в залежності від рН середовища утворюються різні продукти його відновлення. Водні розчини калій перманганату нестійкі і повільно розкладаються. У кислому середовищі цей процес прискорюється:



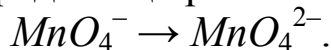
Як сіль, утворена сильною основою і сильною кислотою,  $KMnO_4$  у водному розчині не гідролізує. У нейтральних розчинах розклад відбувається досить повільно. Він прискорюється дією світла, тому розчини калій перманганату слід зберігати у склянках з темного скла. Розчин  $KMnO_4$  широко використовують в аналітичній хімії для кількісного визначення відновників титруванням (метод перманганатометрії).

У кислому розчині при надлишку відновника відновлення перманганат-іона відбувається до безбарвного  $Mn^{2+}$ :

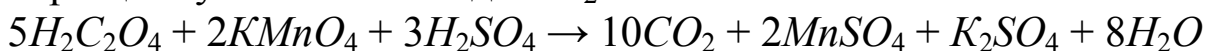


У нейтральному та слабколужному середовищі утворюється бурий осад  $MnO_2$ :  $MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ .

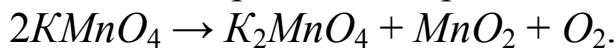
У сильнолужному середовищі розчин набуває зеленого забарвлення:



Калій перманганат, як сильний окисник, здатний окиснювати багато органічних речовин. Зокрема, суміш гліцерину з подрібненим  $KMnO_4$  самоспалахує. Щавлева кислота знебарвлює перманганат-іон, сама при цьому окиснюється до  $CO_2$ :



При нагріванні калій перманганат розкладається з утворенням кисню:



Цю реакцію використовують у лабораторії для одержання кисню.

Манган є важливим елементом для життєдіяльності усіх живих організмів. Його загальна масова частка в організмі людини складає  $10^{-5}\%$ . Добова потреба людини – 5-7 мг. Він потрапляє в організм, головним чином, з рослинними харчовими продуктами. Найбільша його кількість міститься у вівсяній, пшеничній крупі та рисі. Багато Мангану знаходиться у мигдальних горіхах, молочному шоколаді.

Манган впливає на жировий, білковий та вуглеводний обмін. Його нестача призводить до відкладення жиру в організмі, викликаючи патологічне ожиріння. Манган впливає на мінеральний обмін: його солі сприяють засвоєнню Фосфору і Кальцію, приймають участь у засвоєнні Йоду та синтезі гормонів щитовидної залози. У комбінації з солями Купруму Манган стимулює процеси кровотворення.

Невеликі добавки сполук Мангану до звичайних добрив помітно покращують врожайність деяких сільськогосподарських культур (кукурудза, цукровий буряк, картопля та інші).

Розчини  $KMnO_4$  з масовою часткою 0,01-0,1% використовують для полоскань, промивання шлунку при отруєннях. Розчини більших концентрацій (0,1-0,5%) – для промивання ран. При опіках першого ступеня рекомендують обробляти поверхню розчином  $KMnO_4$  з масовою часткою 2,5-4%.

### ***Питання для самоконтролю***

1. Які елементи відносяться до *d*-елементів VIII групи періодичної системи? Які ступені окиснення є характерними для них?
2. Поширення у природі Мангану, Технецію і Ренію. Основні способи їх добування.
3. Фізичні і основні хімічні властивості простих речовин *Mn*, *Tc* та *Re*.
4. Які сполуки характерні для *d*-елементів VIII групи? Оксиди і гідроксиди Мангану, основні способи їх отримання і хімічні властивості.
5. Які кислоти Мангану Вам відомі? Способи їх добування і основні хімічні властивості.
6. Властивості калій перманганату.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №22

### *Властивості сполук Молібдену, Вольфраму, Хрому і Мангану*

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії Молібдену, Вольфраму, Хрому і Мангану, дослідити основні властивості їх сполук.

**Обладнання та реактиви:** фарфоровий тигель, штатив з пробірками, спиртівка, сірники; плюмбум(IV) оксид, кристалічні щавлева кислота, амоній молібдат, амоній вольфрамат, амоній дихромат; концентрована  $HNO_3$ , розчини солі хрому(III), натрій гідроксиду, розведений розчин кислоти, 3%-вий розчин гідроген пероксиду, дихромату, солі мангану(II); індикаторний папір.

#### **Дослід 1. Отримання молібден(VI) оксиду**

У фарфоровий тигель помістіть декілька кристалів амоній молібдату та нагрівайте до повного видалення аміаку (слідкуйте за реакцією за допомогою вологого індикаторного папірця). Напишіть рівняння реакції.

#### **Дослід 2. Отримання вольфрам(VI) оксиду**

Повторіть дослід 4 з амоній вольфраматом. Напишіть рівняння реакції.

#### **Дослід 3. Отримання хром(III) оксиду**

Помістіть кілька кристалів (небагато) амоній дихромату в пробірку і обережно нагрівайте її (отвір пробірки повинен бути спрямований у бік від себе і сусідів) на полум'ї пальника. Реакція супроводжується спалахом. Складіть рівняння реакції, знаючи, що, крім хром(III) оксиду утворюється азот і вода.

#### **Дослід 4. Хром(III) гідроксид, його властивості**

Налийте в пробірку 5-7 крапель розчину солі хрому(III) і додайте туди по краплях розчин натрій гідроксиду до утворення сіро-зеленого осаду. Розподіліть осад у дві пробірки. В одну з них додайте розчин натрій гідроксиду, а в іншу – розведений розчин кислоти. Складіть рівняння реакцій.

#### **Дослід 5. Окиснення хроміту**

Налийте в пробірку 5-7 крапель розчину солі хрому(III) і додайте до нього розчин лугу в надлишку до розчинення осаду, що випав. Зауважте колір отриманого розчину хроміту.

До отриманого розчину хроміту прилийте 3%-вий розчин гідроген пероксиду, нагрійте пробірку і спостерігайте перехід зеленого за-

барвлення хроміту в жовтий колір хромату. Складіть рівняння реакції. Ця реакція використовується для виявлення іонів  $Cr^{3+}$ .

#### **Дослід 6. Перехід дихромата у хромат**

Налийте у пробірку розчин дихромату та додайте розчин лугу. Як змінюється забарвлення розчину? Додайте до нього розчин кислоти. Що спостерігається? Напишіть рівняння реакції.

#### **Дослід 7. Властивості манган(II) гідроксиду**

У пробірку налийте 5-7 крапель розчину солі мангану(II) і додайте стільки ж розчину лугу. Відзначте колір осаду. Розподіліть осад у дві пробірки. В одну додайте трохи розчину кислоти, а в другу – розчину лугу. В якій з пробірок осад розчиниться? Який характер манган(II) гідроксиду? Складіть рівняння реакції.

Знову отримаєте осад  $Mn(OH)_2$ . Розподіліть його у дві пробірки. Одну пробірку залиште відкритою і спостерігайте, як змінюється колір осаду. У другу пробірку додайте кілька крапель гідроген пероксиду. У лужному середовищі манган(II) гідроксид окиснюється в манган(IV) гідроксид. Складіть рівняння реакцій, маючи на увазі, що в першій пробірці окисником є кисень, а в другій – гідроген пероксид.

#### **Дослід 8. Окиснення іонів $Mn^{2+}$ в іони $MnO_4^-$**

Внесіть у пробірку трохи плюмбум(IV) оксиду так, щоб було вкрите лише дно пробірки, додайте туди ж кілька крапель концентрованої  $HNO_3$  і одну краплю розчину солі мангану(II). Нагрійте розчин і спостерігайте появу іонів  $MnO_4^-$ . Складіть рівняння реакції. Розчин солі мангану слід брати в невеликій кількості, так як надлишок іонів  $Mn^{2+}$  відновлює  $MnO_4^-$  до  $MnO(OH)_2$ .



## ЕЛЕМЕНТИ VIII ГРУПИ

VIII група періодичної системи є особливою. На відміну від інших груп вона містить по три елементи у кожному періоді. Це метали, які, по-перше, не мають типових аналогів, а по-друге, не утворюють сполук, ступінь окиснення в яких відповідав би повному числу валентних електронів – восьми.

До складу VIII групи входять дев'ять *d*-елементів. *Fe*, *Co*, *Ni* об'єднуються у тріаду (родину) Феруму, всі інші елементи – платинові метали. У свою чергу, за аналогією властивостей платинові метали об'єднуються по два: Рутеній *Ru* та Осмій *Os*, Родій *Rh* та Іридій *Ir*, Паладій *Pd* та Платина *Pt*).

### *Характеристика елементів тріади Феруму*

*Fe*, *Co* та *Ni* мають дуже близькі атомні та іонні радіуси, енергію іонізації і відносну електронегативність. Зовнішні електрони їх ізолюваних атомів мають однакову будову  $4s^2$ . При збільшенні заряду ядра атома у цих елементів добудовується *3d*-підрівень, ступінь заповнення якого майже не впливає на розміри атомів та іонів. Найбільш типовими для них є ступені окиснення +2, +3. У Ферума ступінь окиснення +3 більш стійкий, ніж +2, оскільки у даному випадку атом Феруму набуває стійку енергетично вигідну  $d^5$ -електронну конфігурацію. У Кобальту стійкими є сполуки як у ступені окиснення +2, так і +3. Для Нікелю найбільш характерним ступенем окиснення є +2. Для Феруму відома ступінь окиснення +6, яка не характерна для Кобальту та Нікелю.

Ферум і Нікель представлені у природі сумішшю великої кількості стабільних ізотопів, а Кобальт містить тільки один важкий природний ізотоп  $^{59}\text{Co}$ . Тому атомна маса Нікелю виявилась меншою за атомну масу Кобальту.

### *Розповсюдження в природі та одержання*

Ферум – другий за розповсюдженням метал, який поступається лише алюмінію, і четвертий (після *O*, *Si*, *Al*) за наявністю у земній корі елемент. Інколи у природі зустрічається у вільному стані залізо метеоритного походження. Основні залізні руди: *магнітний залізняк (магнетит)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$* , *червоний залізняк (гематит)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$*  та *бурий залізняк (лімоніт)  $\text{FeO}(\text{OH})$* .

Кобальт і Нікель – малопоширені елементи, їх важливі мінерали: *кобальтовий блиск (кобальтин)  $\text{CoAsS}$*  та *нікелін  $\text{NiAs}$* . Ці мінерали, як

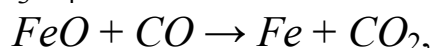
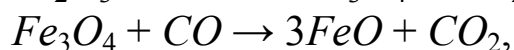
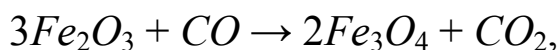
правило, зустрічаються разом із сполуками Феруму, Купруму та інших *d*-елементів у складі поліметалічних руд.

Ферум має велике біологічне значення. Загальна його масова частка в організмі людини складає  $10^{-5}\%$ , це близько 4-5 г, у тому числі він міститься у складі *гемоглобіну* (60-73%), у дихальних ферментах *цитохромах*. Добова потреба організму у Ферумі складає 15-20 мг. Основна його кількість потрапляє в організм людини з рослинною їжею та м'ясом. Головна функція Феруму полягає в тому, що воно у складі гемоглобіну приймає участь у переносі кисню від органів дихання до тканин і вуглекислого газу від тканин до дихальних органів. Гемоглобін (див. рис. 22, стор. 129) складається з білкової частини (глобіну) та залізорпорфірину – гему, в якому Ферум знаходиться у ступені окиснення +2. Процес переносу кисню не супроводжується окисненням Феруму.

Кобальт – мікроелемент, який різнобічно впливає на життєві процеси організму людини: на білковий, жировий, вуглеводний та мінеральний обміни. Кобальт у вигляді вітаміну  $B_{12}$  приймає участь у синтезі гемоглобіну, і його нестача викликає анемію. Найбільш багатий вітаміном  $B_{12}$  такий харчовий продукт, як печінка тварин. Радіоактивний Кобальт  $^{60}Co$  використовують у медицині для лікування злоякісних пухлин. При надлишку Кобальту він стає токсичним. Тому на деяких іграшках, у виробництві яких використовують кобальтовмісні фарби, позначають «для дітей не молодше 3-х років!».

Добова потреба організму у Нікелі всього 0,63 мг, але цей елемент навіть у малих дозах приймає участь у процесах кровотворення, впливає на вуглеводний обмін, каталізує розщеплення сечовини на  $NH_3$  та  $CO_2$ .

Залізо одержують з руд шляхом карботермічного відновлення оксидів заліза. Якщо залізо в рудах знаходиться у вигляді сульфідів чи арсенідів, такі руди попередньо зазнають окиснювального випалювання. Головним чином залізо одержують у доменних печах за наступними реакціями:



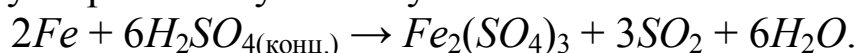
Кобальт і нікель при одержанні переводять із сульфідів та арсенідів у оксиди з наступним їх відновленням. Остаточне одержання та очищення *Co* і *Ni* здійснюється електролізом, так як у техніці використовують ці метали вищої чистоти.

### Фізичні і хімічні властивості простих речовин

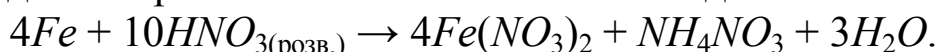
У компактному кристалічному стані залізо, кобальт і нікель – це сріблясто-білі метали, стійкі на повітрі внаслідок утворення захисної оксидної плівки. У дрібнодисперсному стані ці метали *пірофорні* – самозаймаються на повітрі. Всі три метали – *феромагнетики*, вони притягуються магнітом. На механічні та фізико-хімічні властивості *Fe*, *Co* та *Ni* значний вплив мають домішки інших елементів.

У електрохімічному ряді напруг Ферум, Кобальт та Нікель розташовані ліворуч від Гідрогену (між *Zn* і *Sn*), тому вони легко взаємодіють з розчинами кислот-неокисників з виділенням водню. Концентровані  $H_2SO_4$  та  $HNO_3$  пасивують поверхню металів, що дає змогу зберігати і перевозити ці кислоти у залізній тарі.

При нагріванні у концентрованій сульфатній кислоті залізо розчиняється і утворює сполуки зі ступенем окиснення +3:

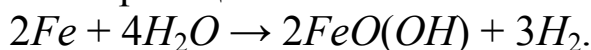


Розведена нітратна кислота окиснює залізо до  $Fe^{2+}$ :

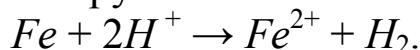


Залізо, кобальт і особливо нікель належать до небагатьох металів, стійких до розчинів і розплавів лугів. Це пов'язано з тим, що їх оксиди майже не виявляють амфотерні властивості.

Чисті метали в компактному стані при кімнатній температурі стійкі по відношенню до води, але у вологому повітрі в нейтральному середовищі відбувається реакція:

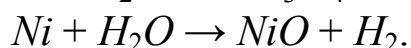
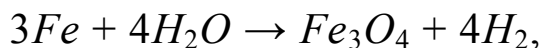


У кислих розчинах (наприклад, у присутності  $CO_2$  і води) утворюється двовалентний Ферум:



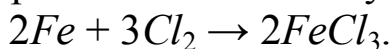
Ці реакції відбуваються на поверхні виробів, виготовлених із заліза, та обумовлюють процес корозії. Внаслідок корозії щорічно втрачається до 20% добутого заліза.

При значному нагріванні (500-600°C) метали тріади Феруму активно реагують з водою:

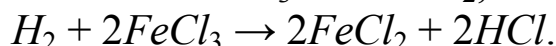
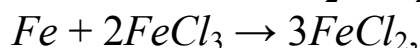
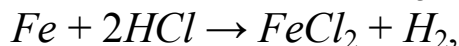


З воднем *Fe*, *Co* та *Ni* не утворюють стехіометричних сполук, але поглинають його в значній кількості. Найбільш активно поглинає водень дрібнодисперсний нікель, який використовують як каталізатор у реакціях гідрування.

При нагріванні елементи тріади Феруму досить активні по відношенню до багатьох неметалів: кисню, галогенів, азоту, сірки і багатьох інших. Особливо легко залізо взаємодіє з хлором, оскільки отриманий  $FeCl_3$  при нагріванні леткий і не утворює на поверхні металу захисної плівки:



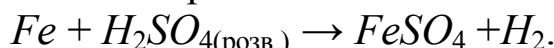
Ферум(II) хлорид  $FeCl_2$  одержують внаслідок взаємодії заліза з хлоридною кислотою або відновленням  $FeCl_3$ :



Фториди даних металів, на відміну від хлоридів, нелеткі, тому  $Fe$ ,  $Co$  і особливо  $Ni$  стійкі до дії фтору. Нікель не руйнується фтором навіть при температурі до кольору жару, тому з нього виготовляють хімічну апаратуру, яка стійка в атмосфері фтору.

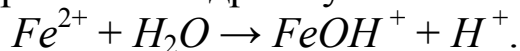
### Сполуки феруму(II)

Сполуки феруму(II) одержують дією на метал кислот неокисників або розбавлених розчинів кислот окисників, наприклад:

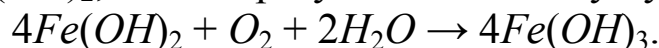


Найбільш важливими сполуками феруму(II) є його солі. При випарюванні з водних розчинів зазвичай утворюються кристалогідрати зеленого кольору, наприклад:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (залізний купорос),  $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (сіль Мора). Серед цих кристалогідратів сіль Мора є найбільш стійкою на повітрі. Вона не втрачає воду, мало окиснюється, її використовують для приготування стандартних розчинів феруму(II).

Для феруму(II) найбільш типовим є координаційне число 6, що відповідає октаедричному розташуванню зв'язків у комплексі. Солі феруму(II) у водних розчинах гідролізують:



При додаванні лугів до розчинів, які містять  $Fe^{2+}$ , випадає безбарвний осад  $Fe(OH)_2$ , який одразу окиснюється у бурій  $Fe(OH)_3$ :

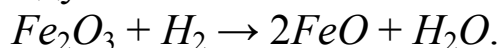


Ферум(II) гідроксид – основа середньої сили, хоча має ознаки амфотерності. Їх можна виявити кип'ятінням  $Fe(OH)_2$  з 50%-вим розчином  $NaOH$  у присутності подрібненого заліза (як відновник):

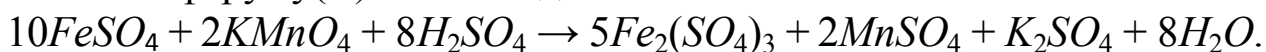


Ферум(II) гідроксиду відповідає оксид  $FeO$  чорного кольору, який має пірофорні властивості. Дегідратацією  $Fe(OH)_2$  ферум(II) оксид одержати неможливо, оскільки він є сильним відновником і в

умовах прожарювання миттєво окиснюється.  $FeO$  синтезують відновленням ферум(III) оксиду:



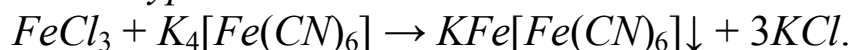
Солі феруму(II) мають відновні властивості:



Аніонні комплекси феруму(II) є малостійкими. Найбільш стійким є калій гексаціаноферат(II)  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Він утворюється за реакцією:



$K_4[Fe(CN)_6]$  (жовта кров'яна сіль) утворює з розчином  $Fe^{3+}$  синій осад берлінської лазурі:



### Сполуки феруму(III)

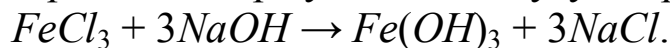
Сполуки феруму(III) одержують дією окисників на металічне залізо чи окисненням сполук двовалентного феруму.

Найбільш поширеними сполуками феруму(III) є: оксид  $Fe_2O_3$ , гідрат оксиду  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ; солі  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (залізо-амонійні галуни).

Координаційні числа  $Fe(III)$  дорівнюють 6 і 4 (рідко), що відповідає октаедричному та тетраедричному комплексу.

Солі феруму(III) гідролізують більше, ніж солі феруму(II). Це пов'язано з тим, що  $Fe(OH)_3$  є більш слабкою основою, ніж  $Fe(OH)_2$ . Крім того, катіон  $Fe^{3+}$  більше поляризує молекули води, що його оточують, ніж катіон  $Fe^{2+}$ . Внаслідок гідролізу водні розчини солей  $Fe(III)$  мають сильнокислу реакцію. Тільки у сильно кислих розчинах ( $pH < 1$ ) гідроліз солей феруму(III) пригнічується. Додаванням лугу чи тривалим кип'ятінням водних розчинів гідроліз можна довести до кінця. Внаслідок полімеризації продуктів гідролізу утворюються багатоядерні комплекси, які виділяються з розчинів у вигляді червоно-коричневої колоїдної маси, якій відповідає формула  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ .

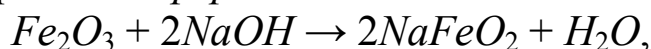
Ферум(III) гідроксид одержують дією лугу на розчини солей феруму(III):

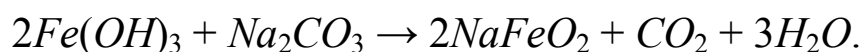


$Fe(OH)_3$  – слабка основа. Але у зв'язку з тим, що аніонні комплекси  $Fe(III)$  більш стійкі і легше утворюються, ніж аналогічні комплекси  $Fe(II)$ , свіжоприготований  $Fe(OH)_3$  розчиняється у концентрованих лугах, виявляючи тим самим амфотерні властивості:

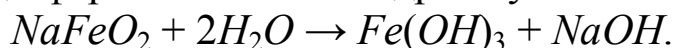


При сплавленні  $Fe_2O_3$  чи  $Fe(OH)_3$  з лугами або карбонатами лужних металів утворюються ферити:

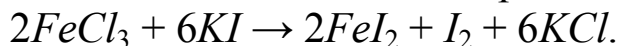




Під дією води ферити повністю гідролізують:

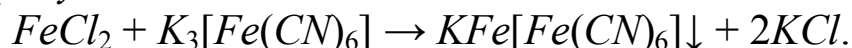


Сполуки феруму(III) під дією сильних відновників проявляють окиснювальні властивості. Внаслідок окиснювальної дії  $Fe(III)$  його йодид нестійкий. При спробі одержати  $FeI_3$  у розчині за обмінним механізмом відбувається окисно-відновний процес:



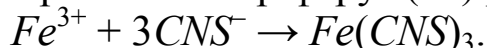
У зв'язку з тим, що аніонні комплекси феруму(III) більш міцні за аналогічні комплекси феруму(II), їх набагато більше. Серед аніонних комплексів феруму(III) особливо стійкий калій гексаціаноферат(III). (червона кров'яна сіль). Його одержують окисненням калій гексаціаноферату(II):  $2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 \rightarrow 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KCl$ .

$K_3[Fe(CN)_6]$  (червона кров'яна сіль) утворює з розчином  $Fe^{2+}$  синій осад турнбулевої сині:



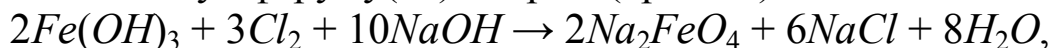
У кристалічній структурі  $KFe[Fe(CN)_6]$  обидва атоми Феруму (у ступені окиснення +2 та +3) знаходяться в октаедричному ціанідному оточенні і кожний ціанід-іон зв'язаний з обома іонами феруму одночасно. Тому, як показали дослідження, турнбулева синь та берлінська лазур повністю ідентичні.

Іони  $Fe^{3+}$  утворюють з розчинами калій або амоній роданіду забарвлений у криваво-червоний колір ферум(III) роданід:

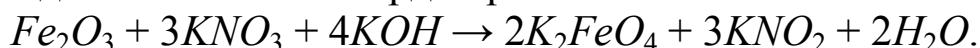


### **Хімічні властивості сполук феруму(VI)**

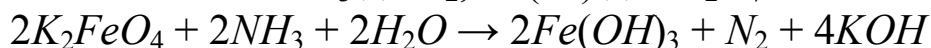
На відміну від Кобальту та Нікелю, для Феруму відомі сполуки зі ступенем окиснення +6 – ферати складу  $Me_2FeO_4$ . Існує декілька способів їх одержання. Оскільки іон  $FeO_4^{2-}$  досить стійкий тільки у лужних розчинах, а в нейтральному та кислому середовищі розкладається, одержання натрій або калій ферату відбувається у лужному середовищі окисненням сполук феруму(III) хлором (бромом):



або внаслідок сплавлення твердих реагентів:



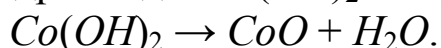
Ферати – це червоно-фіолетові кристалічні речовини. Вони мають більш сильні окисні властивості, ніж у калій перманганату. Калій ферат може окиснювати  $NH_3$  до  $N_2$ ,  $Cr(III)$  до  $Cr_2O_7^{2-}$ :



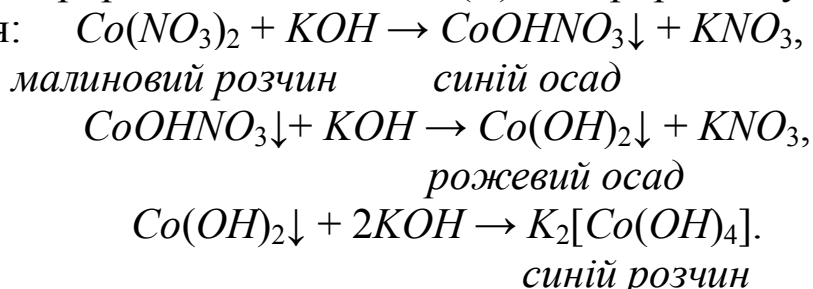
## Сполуки Кобальту і Нікелю

Для Кобальту і Нікелю найбільш характерний ступінь окиснення +2. Головними представниками цього ряду сполук є: оксиди  $CoO$  і  $NiO$ , відповідні їм гідроксиди  $Co(OH)_2$  і  $Ni(OH)_2$  та солі типу  $CoCl_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $CoSO_4$ ,  $NiCl_2$ ,  $NiSO_4$ .

Оксиди кобальту(II)  $CoO$  (сіро-зелені кристали) та нікелю(II)  $NiO$  (зелені кристали) отримують взаємодією простих речовин або термічним розкладом гідроксидів  $Co(OH)_2$  і  $Ni(OH)_2$ , наприклад:

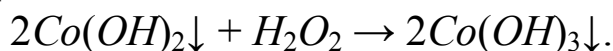


У зв'язку з тим, що кобальт(II) і нікель(II) оксиди малорозчинні у воді, відповідні їм гідроксиди утворюються дією лугів на розчини їх солей. При поступовому додаванні лугу до забарвлених у малиново-рожевий колір розчинів солей  $Co(II)$  колір розчину декілька разів змінюється:

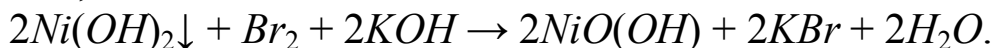


При підкисленні синього розчину калій тетрагідроксокобальтату(II) хлоридною кислотою зміна забарвлення відбувається у зворотньому напрямку, що є підтвердженням амфотерності  $Co(OH)_2$ . У лугах  $Ni(OH)_2$  розчиняється погано. Це свідчить про відсутність у нього амфотерних властивостей.

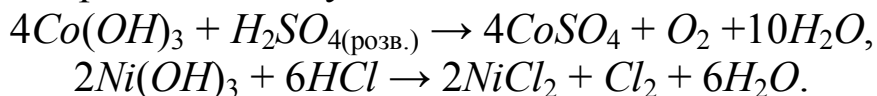
Похідні кобальту(III) та нікелю(III) одержують із сполук  $Co(II)$  і  $Ni(II)$ . Так, кобальт(III) гідроксид утворюється при окисненні  $Co(OH)_2$  гідроген пероксидом:



Нікель(II) гідроксид можна окиснити лише такими сильними окисниками, як  $Br_2$  чи  $KBrO$ :



Гідроксиди  $Co(OH)_3$  та  $Ni(OH)_3$  мають сильні окиснювальні властивості. При спробі одержати солі  $Co(III)$  та  $Ni(III)$  підкисленням відповідних гідроксидів відбувається їх відновлення:



## Питання для самоконтролю

1. Які елементи відносяться до  $d$ -елементів VIII групи періодичної системи? Їх особливості.

2. Які елементи входять до тріади Феруму? Які ступені окиснення характерні для них?

3. Поширення у природі Феруму, Нікелю і Кобальту. Основні способи їх добування.

4. Фізичні і хімічні властивості заліза, нікелю і кобальту.

5. Які сполуки феруму(II) ви знаєте? Основні способи їх отримання і хімічні властивості.

6. Сполуки феруму(II), основні способи їх отримання і хімічні властивості.

7. Властивості сполук феруму(VI).

8. Основні сполуки Кобальту і Нікелю, способи їх отримання і властивості.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №23

### *Властивості сполук Феруму, Кобальту і Нікелю*

**Мета роботи:** на практиці закріпити знання з хімії Феруму, Кобальту і Нікелю, дослідити основні властивості їх сполук.

**Обладнання та реактиви:** штатив з пробірками, спиртівка, сірники, порцелянова ступка, наждак; залізо, сталева пластинка з м'якої сталі; кристалічні  $NaOH$ ,  $FeSO_4$ ,  $NH_4CNS$  або  $KCNS$ , сіль кобальту(II), тіосульфат; розведені сульфатна, хлоридна, фосфатна і нітратна кислоти, концентрована  $HNO_3$  ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ); розчини купрум сульфату, диметилгліоксіму, аміаку, калій гексаціаноферату(II), солей  $Fe(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $BaCl_2$ ,  $NaOH$  або  $KOH$ ,  $KI$ ,  $NH_4CNS$  або  $KCNS$ ; дистильована вода, бромна вода, аміловий спирт.

#### **Дослід 1. Дія кислот на залізо**

Помістіть у 4 пробірки по кілька крупинок заліза і додайте в першу розведеної сульфатної кислоти, у другу – розведеної хлоридної кислоти, в третю – розведеної фосфатної кислоти, у четверту – розведеної нітратної кислоти. В якій із них спостерігається більш інтенсивна реакція? Виділення водню з пробірок з хлоридною і сульфатною кислотами стає більш помітним при нагріванні. Іони  $PO_4^{3-}$  уповільнюють розчинення заліза, сприяючи утворенню на ньому малорозчинної фосфатної плівки.

#### **Дослід 2. Пасивування заліза**

Добре очищену наждаком сталеву пластинку з м'якої сталі опустіть у концентровану  $HNO_3$  ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ) (під тягою). Бурхлива спо-



чатку реакція потім швидко припиняється. Чому? Пластинку вийміть, обмийте водою і помістіть у розчин купрум сульфату. Для порівняння помістіть в розчин купрум сульфату також не оброблену кислотою пластинку і спостерігайте, в якому випадку мідь швидше виділяється на поверхні металу. Поясніть дію нітратної кислоти на залізо.

### **Дослід 3. Отримання барій ферату (під тягою)**

Помістіть у фарфоровий тигель кілька маленьких шматочків подрібненого натрій гідроксиду, внесіть туди ж кілька крапель розчину  $Fe_2(SO_4)_3$  і дві краплі бромиду. Працюйте обережно. Суміш злегка нагрійте. Спостерігайте фіолетовий колір розчину  $Na_2FeO_4$ , що утворився. Перенесіть його у пробірку і осадіть іон  $FeO_4^{2-}$  у вигляді  $BaFeO_4$ .

### **Дослід 4. Отримання ферум(II), кобальт(II), нікель(II) гідроксидів**

Налийте в пробірки окремо по 5-7 крапель розчинів солей  $Fe(II)$ ,  $Co(II)$  і  $Ni(II)$  і подійте на них по краплях розчином  $NaOH$  або  $KOH$ . Потрібний для досліду розчин  $FeSO_4$  приготуйте самостійно, розчинивши кілька кристаликів солі у невеликому об'ємі води.

У пробірці з сіллю кобальту спочатку випаде синій осад основної солі кобальту. Додатково доливаючи луг і нагріваючи пробірку, зауважте зміну кольору через утворення рожевого  $Co(OH)_2$ . Пробірки збережіть для наступного досліду.

### **Дослід 5. Окиснення двогідроксидів у три гідроксиди**

Двогідроксиди, отримані в досліді 1, злегка нагрійте. Зміна спостерігається тільки в пробірці з ферум(II) гідроксидом. У пробірки з осадами гідроксидів кобальту і нікелю (**під тягою!**) додайте кілька крапель бромної води (**обережно**). В якому випадку відбувається помітна реакція? Нагрійте пробірку з нікель(II) гідроксидом і бромною водою. Відбувається окиснення  $Ni^{2+}$  до  $Ni_2O_3$ . Зробіть висновок про відносну легкість окиснення іонів  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ .

### **Дослід 6. Окисні властивості іона $Fe^{3+}$**

Налийте в пробірку 3-4 краплі розчину  $KI$  і подіте на нього розчином солі феруму(III). Переконайтеся у виділенні вільного йоду. Напишіть рівняння реакції.

### **Дослід 7. Комплексні сполуки Феруму**

*а. Отримання берлінської блакиті.* До 2-3 крапель розчину солі феруму(III) додайте краплю кислоти, кілька крапель води і краплю розчину калій гексаціаноферату(II) (жовтої кров'яної солі). Спостері-

гайте появу осаду берлінської блакиті. Складіть рівняння реакції. Ця реакція використовується для виявлення іонів  $Fe^{3+}$ .

Дослідіть відношення берлінської блакиті до дії лугу. Що спостерігається? Що краще дисоціює,  $Fe(OH)_2$  або комплексний іон  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ?

*б. Отримання ферум(III) роданіду.* До декількох крапель розчину солі феруму(III) додайте краплю розчину калій або амоній роданіду. Що спостерігається? Складіть рівняння реакції. Дослідіть відношення ферум роданіду до лугу і поясніть явище, що спостерігається. Ці реакції використовуються для виявлення іона  $Fe^{3+}$ .

### **Дослід 8. Комплексні сполуки Кобальту**

*а.* Налийте в пробірку 2-3 краплі рожевого розчину солі кобальту(II) і додайте кілька крупинок  $NH_4CNS$  або  $KCNS$ . Що спостерігається? Складіть рівняння реакції, якщо координаційне число Кобальту 4. Додайте в пробірку декілька крапель амілового спирту і струсіть її. На чому ґрунтується екстрагування? Спостерігайте появу синього кільця у верхньому шарі розчину.

*б.* Помістіть крупинку солі Кобальту і кілька крупинок тіосульфату в порцелянову ступку; розтираючи суміш, зауважте появу синьої комплексної сполуки кобальту з тіосульфатом. Складіть рівняння реакції.

### **Дослід 9. Комплексні сполуки Нікелю**

*а. Отримання нікель диметилгліоксімату.* З диметилгліоксімом іони  $Ni^{2+}$  утворюють в амонійному середовищі яскраво-червоний осад. Це найбільш чутлива реакція на іони  $Ni^{2+}$  була запропонована відомим хіміком Л.А. Чугаєвим.

На краплю розчину солі нікелю(II) подійте краплею розчину диметилгліоксіму і краплею розведеного розчину аміаку. Спостерігайте утворення осаду. Розчин диметилгліоксіму часто називають реактивом Чугаєва. Чутливість реакції Чугаєва вельми висока.

*б. Отримання аміачного комплексу Нікелю.* На кілька крапель розчину солі Нікелю подійте розчином аміаку спершу до утворення осаду, а потім до його розчинення. Складіть рівняння реакцій, знаючи, що координаційне число нікелю в його аміачному комплексі дорівнює 6.

## ЛІТЕРАТУРА

Використана і рекомендована література:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.
2. Буря О.І., Чигвінцева О.П. Біонерганічна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Пороги, 2005. – 360 с.
3. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. Загальна хімія. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.
4. Глінка М.Л. Загальна хімія. – К.: Вища школа, 1988. – 639 с.
5. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. Загальна хімія. – К.: Вища школа, 1991. – 431 с.
6. Левант Г.Е., Райцын Г.А. Практикум по общей химии. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1971. – 336 с.
7. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. Загальна та біонерганічна хімія. - Вінниця: Нова книга, 2003. – 544 с.
8. Кириченко В.І. Загальна хімія. – К.: Вища школа, 2005. – 639 с.
9. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. – Х.: Прапор, Видавництво НФАУ, 2000. – 468 с.
10. Платонов Ф.П., Дейкова З.Е. Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие для с.-х. и биол. специальностей вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1985. – 255 с.
11. Сухан В.В., Табенська Т.В., Капустян А.Й., Горлач В.Ф. Посібник для вступників до вищих навчальних закладів. – К.: Либідь, 1995. – 448 с.
12. Хомченко Г.П. Посібник з хімії для вступників до вищих навчальних закладів. К.: А.С.К., 2000. – 480 с.
13. Черкасова Н.Г. Хімія. Практикум. Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: ІМА-прес, 2014. – 187 с.
14. Яворський В.Т. Основи теоретичної хімії. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 348 с.

## ДОДАТОК

**Таблиця 1. Тиск (пружність) водяної пари при різних температурах**

Температура, °C	Тиск		Температура, °C	Тиск	
	мм. рт.ст.	Па		мм.рт.ст	Па
1	4,9	656	21	18,6	2473
2	5,2	692	22	19,8	2633
3	5,7	759	23	21,1	2806
4	6,1	811	24	22,4	2979
5	6,5	865	25	23,8	3165
6	7,0	931	26	25,2	3351
7	7,5	998	27	26,7	3551
8	8,0	1064	28	28,3	3763
9	8,6	1144	29	30,0	3990
10	9,2	1225	30	31,8	4229
11	9,8	1303	31	33,7	4482
12	10,5	1396	32	35,7	4748
13	11,2	1489	33	37,7	5017
14	12,0	1596	34	39,9	5306
15	12,8	1702	35	42,1	5599
16	13,6	1809	36	44,6	5931
17	14,5	1928	37	47,7	6251
18	15,5	2061	38	49,7	6610
19	16,5	2194	39	52,4	6969
20	17,5	2328	40	55,3	7335

**Таблиця 2. Співвідношення між деякими позасистемними одиницями та одиницями СІ**

Величина	Одиниця	Еквівалент у СІ
Довжина	Мікрон (мікрометр), мкм	$1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$
	Ангстрем	$1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
Тиск	Атмосфера фізична (атм.)	$1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$
	Мм.рт.стовпа	$133,322 \text{ Па}$
Енергія, робота, кількість теплоти	Електронвольт (eV)	$1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$
	Калорія (кал)	$4,1863 \text{ Дж}$
Дипольний момент	Дебай (Д)	$3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$

**Таблиця 3. Густина водних розчинів натрій хлориду (при 20°С)**

Концентрація, %	Густина, г/см <sup>3</sup>	Концентрація, %	Густина, г/см <sup>3</sup>
1	1,0053	14	1,1008
2	1,0123	15	1,1065
3	1,0196	16	1,1162
4	1,0268	17	1,1241
5	1,0340	18	1,1319
6	1,0413	19	1,1398
7	1,0486	20	1,1478
8	1,0559	21	1,1559
9	1,0633	22	1,1639
10	1,0707	23	1,1722
11	1,0782	24	1,1804
12	1,0857	25	1,1888
13	1,0933	26	1,1972

**Таблиця 4. Константи дисоціації слабких електролітів у водних розчинах при 25°С**

Електроліт	Константа дисоціації, $K$	$pK = -\lg K$
Амоній гідроксид $NH_4OH$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Карбонатна кислота, $H_2CO_3$ , $K_1$ $K_2$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Мурашина кислота $HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
Нітритна кислота $HNO_2$	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40
Оцтова кислота $CH_3COOH$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Силікатна кислота $H_2SiO_3$ , $K_1$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
Сульфатна кислота $H_2SO_4$ , $K_2$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сульфідна кислота $H_2S$ , $K_1$ , $K_2$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	7,22
	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,00
Сульфітна кислота $H_2SO_3$ , $K_1$ , $K_2$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,80
	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,21
Фосфатна кислота $H_3PO_4$ , $K_1$ $K_2$ $K_3$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Фторидна кислота $HF$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Ціанідна кислота $HCN$	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10

**Таблиця 5. Кріоскопічні та ебуліоскопічні сталі деяких розчинників**

Розчинник	Кріоскопічна стала, °С	Ебуліоскопічна стала, °С
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,14	2,57
Хлороформ	4,90	3,88
Оцтова кислота	3,90	3,10
Діетиловий етер	1,73	2,02
Анілін	5,87	3,22
Ацетон	2,40	1,48
Етанол	–	1,2

**Таблиця 6. Основні фізичні сталі**

Назва	Величина
Абсолютний нуль температури ( $K$ )	$-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$
Авогадро число $N_A$ (число молекул в 1 молі речовини)	$6,02278 \cdot 10^{23}\text{ моль}^{-1}$
Атмосфера нормальна (тиск за нормальних умов)	$101325\text{ Па}$
Больцмана стала $k = R/N_A$	$1,38 \cdot 10^{-23}\text{ Дж/К}$
Газова стала (універсальна) $R$	$8,3144\text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
Елементарний електричний заряд $e$	$1,602189 \cdot 10^{-19}\text{ Кл}$
Маса спокою нейтрона	$1,67474 \cdot 10^{-24}\text{ г}$
Маса спокою протона	$1,67243 \cdot 10^{-24}\text{ г}$
Маса спокою електрона	$9,1085 \cdot 10^{-28}\text{ г}$
Об'єм одного моля газу (н.у.)	$22,416\text{ л/моль}$
Планка стала $h$	$6,6252 \cdot 10^{-34}\text{ Дж} \cdot \text{с}$
Фарадея стала $F$	$96487\text{ Кл/моль}$
Швидкість світла у вакуумі $c$	$2,997245 \cdot 10^8\text{ м/с}$

**Таблиця 7. Розчинність основ, кислот і солей у воді**

КАТІОНИ АНІОНИ	$H^+$	$NH_4^+$	$Na^+$ , $K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Ba^{2+}$	$Al^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Cd^{2+}$	$Hg^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Ag^+$	$Sn^{2+}$	$Pb^{2+}$
	$OH^-$	—	—	Р	М	М	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	—	Н
$F^-$	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р	М	М	Н	Р	—	Н	Р	Р	Н
$Cl^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М
$Br^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Н	Р	М
$I^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Н	Р	Н
$S^{2-}$	Р	—	Р	Р	М	Р	—	—	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н
$SO_3^{2-}$	Р	Р	Р	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	—	Н
$SO_4^{2-}$	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Н
$NO_3^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
$PO_4^{3-}$	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
$CO_3^{2-}$	Р	Р	Р	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	—	Н
$SiO_3^{2-}$	Н	—	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	—	Н
$CH_3COO^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р - розчинна; — речовина не існує або розкладається водою; М - малорозчинна; Н - нерозчинна речовина

**Таблиця 8. Ряд напруг та стандартні електродні потенціали металів (при 25°C)**

$E^0$ , В	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Ti	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
-3,05	-2,92	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-1,63	-0,76	-0,74	-0,44	-0,40	-0,28	-0,25	-0,13	-0,13	0	+0,3	+0,8	+0,8	+0,8	+1,1	+1,6

# ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ

ПЕРІОДИ	ГРУПИ				
	I	II	III	IV	V
1	<b>H</b> <sup>1,-1</sup> Гідроген Водень 1,0079 1s <sup>1</sup>				
2	<b>Li</b> <sup>1</sup> Літій 6,941 [He]2s <sup>1</sup>	<b>Be</b> <sup>2</sup> Берилій 9,0122 [He]2s <sup>2</sup>	<b>B</b> <sup>3</sup> Бор 10,811 [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	<b>C</b> <sup>4,2,-4</sup> Карбон 12,011 Вуглець [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	<b>N</b> <sup>5,4,3,2,1,-1,-2,-3</sup> Нітроген 14,007 Азот [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
3	<b>Na</b> <sup>1</sup> Натрій 22,990 [Ne]3s <sup>1</sup>	<b>Mg</b> <sup>2</sup> Магній 24,305 [Ne]3s <sup>2</sup>	<b>Al</b> <sup>3</sup> Алюміній 26,982 [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	<b>Si</b> <sup>4,(2),-4</sup> Силіцій 28,086 Кремній [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	<b>P</b> <sup>5,(4),3,(-2),-3</sup> Фосфор 30,974 [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>
4	<b>K</b> <sup>1</sup> Калій 39,098 [Ar]4s <sup>1</sup>	<b>Ca</b> <sup>2</sup> Кальцій 40,078 [Ar]4s <sup>2</sup>	<b>21</b> <sup>3</sup> 44,956 Скандій [Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>22</b> <sup>4,3,(2)</sup> 47,88 Титан [Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>23</b> <sup>5,4,3,2</sup> 50,942 Ванадій [Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
	<b>29</b> <sup>(3),2,1</sup> 63,546 Купрум Мідь [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	<b>30</b> <sup>2</sup> 65,39 Цинк [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>Ga</b> <sup>3</sup> Галій 69,723 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	<b>31</b> Германій 72,59 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	<b>32</b> <sup>4,(2)</sup> 74,922 Арсен [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>
5	<b>Rb</b> <sup>1</sup> Рубідій 85,468 [Kr]5s <sup>1</sup>	<b>Sr</b> <sup>2</sup> Стронцій 87,62 [Kr]5s <sup>2</sup>	<b>39</b> <sup>3</sup> 88,906 Ітрій [Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>40</b> <sup>4,(3),(2)</sup> 91,224 Цирконій [Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>41</b> <sup>5,(4),(3)</sup> 92,906 Ніобій [Kr]4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>
	<b>47</b> <sup>(3),(2),1</sup> 107,87 Аргентум Срібло [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>48</b> <sup>2</sup> 112,41 Кадмій [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>In</b> <sup>3,(1)</sup> Індій 114,82 [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	<b>49</b> Станум 118,71 Олово [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	<b>50</b> <sup>4,2,(-4)</sup> 121,75 Стибій [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>
6	<b>Cs</b> <sup>1</sup> Цезій 132,91 [Xe]6s <sup>1</sup>	<b>Ba</b> <sup>2</sup> Барій 137,33 [Xe]6s <sup>2</sup>	<b>57</b> <sup>2,1</sup> 138,91 Лантан [Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>72</b> <sup>4,(3),(2)</sup> 178,49 Гафній [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>73</b> <sup>5,(4)</sup> 180,95 Тантал [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
	<b>79</b> <sup>3,(2),1</sup> 196,97 Аурум Золото [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	<b>80</b> <sup>2,1</sup> 200,5 Меркурій Ртуть [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>Tl</b> <sup>3,1</sup> Талій 204,38 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	<b>81</b> Плюмбум 207,2 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	<b>82</b> <sup>4,2,(-4)</sup> 208,98 Бісмут [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
7	<b>Fr</b> <sup>1</sup> Францій [223] [Rn]7s <sup>1</sup>	<b>Ra</b> <sup>2</sup> Радій 226,03 [Rn]7s <sup>2</sup>	<b>89</b> <sup>3,**</sup> [227] Актиній [Rn]6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>104</b> [261] Резерфордій [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>105</b> [262] Дубній [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>
	<b>111</b> [280] Рентгеній	<b>112</b> [285] Коперніцій	<b>113</b> [277] Унунтріій	<b>114</b> [289] Флеровій	<b>115</b> [288] Унунпентій
Вищі оксиди	R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Сполуки з Гідрогеном	RH	RH <sub>2</sub>	RH <sub>3</sub>	RH <sub>4</sub>	RH <sub>3</sub>

## \* ЛАНТАНОЇДИ

<b>58</b> <sup>4,3</sup> 140,12 Церій [Xe]4f <sup>2</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>59</b> <sup>(4),3</sup> 140,91 Празеодим [Xe]4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>60</b> <sup>(4),3,(2)</sup> 144,24 Неодим [Xe]4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>61</b> <sup>3</sup> [147] Прометій [Xe]4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>62</b> <sup>3,(2)</sup> 150,36 Самарій [Xe]4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>63</b> <sup>3,(2)</sup> 151,96 Європій [Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>64</b> <sup>3</sup> 157,25 Гадоліній [Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
--	--	---	--	--	--	--

## \*\* АКТИНОЇДИ

<b>90</b> <sup>4</sup> 232,04 Торій [Rn]5f <sup>0</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>91</b> <sup>5,(4)</sup> [231] Протактиній [Rn]5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>92</b> <sup>6,4,(3)</sup> 238,03 Уран [Rn]5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>93</b> <sup>(7),6,5,4,(3)</sup> [237] Нептуній [Rn]5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>94</b> <sup>6,5,4,3</sup> [244] Плутоній [Rn]5f <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>95</b> <sup>6,5,4,3</sup> [243] Америцій [Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>96</b> <sup>4,3</sup> [247] Кюрій [Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
--	---	---	--	--	--	---



# ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

ГРУПИ						ПЕРІОДИ
VI	VII	VIII				
		<b>He</b> 2 Гелій 4,0026 $1s^2$	Ступені окиснення (в оксидах і гідридах) у дужках – малопоширені Символ Назва елемента систематична Традиційна назва простої речовини			1
<b>O</b> <sup>(2),(1),-1,-2</sup> 8 Оксиген 15,999 Кисень [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	<b>F</b> <sup>-1</sup> 9 Флуор 18,998 Фтор [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	<b>Ne</b> <sup>3</sup> 10 Неон 20,179 [Ne]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	Порядковий номер 26 Атомна маса 55,847 Електронна конфігурація [Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>Fe</b> Ферум Залізо		2
<b>S</b> <sup>6,4,2,-2</sup> 16 Сульфур 32,066 Сірка [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	<b>Cl</b> <sup>7,(6),5,(4),3,1,-1</sup> 17 Хлор 35,453 [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	<b>Ar</b> <sup>3</sup> 18 Аргон 39,948 [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>				3
<b>24</b> <sup>6,(4),3,2</sup> <b>Cr</b> 51,996 Хром [Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	<b>25</b> <sup>7,6,(5),4,(3),2</sup> <b>Mn</b> 54,938 Манган [Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> Марганець	<b>26</b> <sup>6,(5),(4),3,2</sup> <b>Fe</b> 55,847 Ферум [Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> Залізо	<b>27</b> <sup>3,2</sup> <b>Co</b> 58,933 Кобальт [Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>28</b> <sup>3,2</sup> <b>Ni</b> 58,69 Нікол [Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> Нікель		4
<b>Se</b> <sup>6,4,-2</sup> 34 Селен 78,96 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	<b>Br</b> <sup>(7),5,(3),1,-1</sup> 35 Бром 79,904 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	<b>Kr</b> <sup>(4),(2)</sup> 36 Криптон 83,80 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>				
<b>42</b> <sup>6,5,4,(3),(2)</sup> <b>Mo</b> 95,94 Молібден [Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>43</b> <sup>7,(6),(5),4</sup> <b>Tc</b> [99] Технецій [Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>44</b> <sup>8,(6),4,3,(2)</sup> <b>Ru</b> 101,07 Рутеній [Kr]4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>45</b> <sup>4,(3),(2)</sup> <b>Rh</b> 102,91 Родій [Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>46</b> <sup>(4),2</sup> <b>Pd</b> 106,42 Паладій [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>		5
<b>Te</b> <sup>6,4,-2</sup> 52 Телур 127,60 [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	<b>I</b> <sup>7,5,1,-1</sup> 53 Йод 126,90 [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	<b>Xe</b> <sup>(6),(4),(2)</sup> 54 Ксенон 131,29 [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>				
<b>74</b> <sup>6,(5),(4),(3),(2)</sup> <b>W</b> 183,85 Вольфрам [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>75</b> <sup>7,6,4,(2)</sup> <b>Re</b> 186,21 Реній [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>76</b> <sup>8,6,4,3,2</sup> <b>Os</b> 190,2 Осмій [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>77</b> <sup>6,4,3,2</sup> <b>Ir</b> 192,22 Іридій [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>78</b> <sup>(6),4,2</sup> <b>Pt</b> 195,08 Платина [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>		6
<b>Po</b> <sup>6,4,2,-2</sup> 84 Полоній [209] [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	<b>At</b> <sup>7,5,3,1,-1</sup> 85 Астат [210] [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	<b>Rn</b> 86 Радон [222] [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>				
<b>106</b> <b>Sg</b> [263] Сиборгій [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>107</b> <b>Bh</b> [262] Борій [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>108</b> <b>Hs</b> [265] Гасій [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>109</b> <b>Mt</b> [266] Майтнерій [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>110</b> <b>Ds</b> [271] Дармштадтій [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup>		7
<b>116</b> <b>Lv</b> [292] Ліверморій	<b>117</b> <b>Uus</b> [291] Унунсептій	<b>118</b> <b>Uuo</b> [294] Унуноктій				
R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO <sub>3</sub>	RO <sub>4</sub>			Вищі оксиди	
H <sub>2</sub> R	HR				Сполуки з Гідрогеном	

<b>65</b> <sup>(4),3</sup> <b>Tb</b> 158,93 Тербій [Xe]4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>66</b> <sup>(4),3</sup> <b>Dy</b> 162,50 Диспрозій [Xe]4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>67</b> <sup>3</sup> <b>Ho</b> 164,93 Гольмій [Xe]4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>68</b> <sup>3</sup> <b>Er</b> 167,26 Ербій [Xe]4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>69</b> <sup>3,(2)</sup> <b>Tm</b> 168,93 Тулій [Xe]4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>70</b> <sup>3,(2)</sup> <b>Yb</b> 173,04 Ітербій [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>71</b> <sup>3</sup> <b>Lu</b> 174,97 Лютецій [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
--	--	--	--	--	--	--

<b>97</b> <sup>4,3</sup> <b>Bk</b> [247] Берклій [Rn]5f <sup>9</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>98</b> <sup>(4),3</sup> <b>Cf</b> [251] Каліфорній [Rn]5f <sup>10</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>99</b> <sup>3</sup> <b>Es</b> [252] Ейнштейній [Rn]5f <sup>11</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>100</b> <sup>3</sup> <b>Fm</b> [257] Фермій [Rn]5f <sup>12</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>101</b> <sup>3</sup> <b>Md</b> [258] Менделевій [Rn]5f <sup>13</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>102</b> <sup>3,2</sup> <b>No</b> [259] Нобелій [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>103</b> <sup>3</sup> <b>Lr</b> [260] Лоуренсій [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
--	--	--	---	---	--	--

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
ПРАВИЛА З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТАХ У ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ .....	4
Загальні положення .....	4
Вимоги безпеки перед початком роботи .....	4
Вимоги безпеки під час виконання роботи.....	5
Вимоги безпеки після закінчення роботи.....	6
Вимоги безпеки в екстремальних ситуаціях.....	6
ХІМІЧНИЙ ПОСУД І ЛАБОРАТОРНЕ ОБЛАДНАННЯ .....	8
Розділ 1. ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ.....	12
ХІМІЯ, ЇЇ ПРЕДМЕТ І ЗАДАЧІ .....	12
Питання для самоконтролю .....	13
ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ПОНЯТТЯ .....	14
Питання для самоконтролю .....	22
ОСНОВНІ СТЕХІОМЕТРИЧНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ .....	23
Питання для самоконтролю .....	30
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1 Визначення грам-еквіваленту цинку.....	31
БУДОВА АТОМА.....	34
Історія відкриття.....	34
Нуклонний склад ядра.....	37
Електронна оболонка атома.....	41
Квантові числа.....	46
Електронні конфігурації.....	50
Питання для самоконтролю .....	52
ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА Д.І. МЕНДЄЛЄЄВА...	54
Питання для самоконтролю .....	66
ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК .....	67
Історія відкриття.....	67
Ковалентний зв'язок.....	68
Іонний зв'язок.....	71
Металічний зв'язок.....	72
Водневий зв'язок.....	73
Характеристики ковалентного зв'язку.....	74
Гібридизація атомних орбіталей .....	76

Питання для самоконтролю .....	79
АГРЕГАТНІ СТАНИ РЕЧОВИНИ .....	80
Твердий стан .....	80
Рідини .....	83
Аморфний стан .....	84
Газоподібний стан .....	85
Інші стани речовини .....	87
Питання для самоконтролю .....	87
ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ .....	89
Ступінь окиснення .....	89
Окисники і відновники .....	92
Редокс-реакції .....	93
Питання для самоконтролю .....	97
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2 Окисно-відновні реакції .....	98
ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК .....	101
Бінарні кисневмісні сполуки елементів. Оксиди .....	101
Пероксиди. Надпероксиди. Озоніди .....	107
Основи .....	108
Кислоти .....	109
Амфотерні гідроксиди .....	113
Солі .....	114
Питання для самоконтролю .....	117
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3 Основні класи неорганічних сполук .....	118
КООРДИНАЦІЙНІ (КОМПЛЕКСНІ) СПОЛУКИ .....	122
Ізомерія координаційних сполук .....	124
Номенклатура координаційних сполук .....	126
Дисоціація комплексних сполук у розчині .....	127
Використання комплексних сполук .....	128
Питання для самоконтролю .....	129
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4 Властивості координаційних сполук .....	130
ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ПРО РОЗЧИНИ .....	133
Розчинність .....	133
Механізм процесу розчинення .....	135
Способи вираження кількісного складу розчинів .....	138

Питання для самоконтролю .....	140
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5 Приготування розчину натрій хлориду заданої концентрації.....	141
<b>РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ.....</b>	<b>143</b>
Закони Рауля.....	143
Дифузія, осмос.....	145
Питання для самоконтролю .....	149
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6 Визначення концентрації розчину гліцерину кріоскопічним методом.....	149
Електролітична дисоціація.....	151
Іонні рівняння.....	154
Питання для самоконтролю .....	155
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7 Електролітична дисоціація .....	155
Ізотонічний коефіцієнт. Активність, коефіцієнт активності.....	157
Дисоціація води. Водневий показник.....	159
Буферні розчини.....	160
Питання для самоконтролю .....	163
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8 Буферні розчини .....	164
<b>РЕАКЦІЇ ОСАДЖЕННЯ ТА РОЗЧИНЕННЯ ОСАДІВ .....</b>	<b>165</b>
Добуток розчинності.....	165
Добуток активності .....	166
Вплив однойменних іонів на розчинність осадів .....	168
Механізм утворення твердої фази – теорія кристалізації.....	169
Співосадження.....	171
Питання для самоконтролю .....	173
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №9 Реакції утворення осадів.....	174
<b>ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ.....</b>	<b>175</b>
Ступінь гідролізу та рН розчинів.....	177
Сумісний гідроліз солей.....	179
Питання для самоконтролю .....	179
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №10 Гідроліз солей.....	181
<b>Розділ 2. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ .....</b>	<b>182</b>
<b>ЛУЖНІ МЕТАЛИ .....</b>	<b>182</b>
Одержання.....	183
Фізичні та хімічні властивості .....	183

Сполуки лужних металів.....	184
Питання для самоконтролю .....	184
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №11 Властивості лужних металів.....	185
ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНІ МЕТАЛИ.....	186
Фізичні та хімічні властивості .....	186
Властивості Берилію і його сполук.....	187
Магній.....	188
Елементи підгрупи кальцію .....	188
<i>Сполуки елементів підгрупи Кальцію</i> .....	189
Питання для самоконтролю .....	191
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №12 Властивості лужноземельних металів.....	191
ЕЛЕМЕНТИ IIIA ГРУПИ. БОР, АЛЮМІНІЙ.....	193
Бор.....	193
Алюміній.....	196
Питання для самоконтролю .....	198
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №13 Властивості сполук Бору і Алюмінію .....	199
ЕЛЕМЕНТИ IVA ТРУПИ.....	201
Карбон.....	201
<i>Поширення у природі</i> .....	201
<i>Фізичні властивості</i> .....	202
<i>Оксигеновмісні сполуки Карбону</i> .....	203
<i>Сполуки з неметалами</i> .....	205
Силіцій.....	206
<i>Фізичні та хімічні властивості</i> .....	206
<i>Сполуки Силіцію</i> .....	207
Питання для самоконтролю .....	209
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №14 Властивості сполук Карбону і Силіцію.....	210
Германій, Станум, Плюмбум .....	212
<i>Поширення в природі та одержання</i> .....	212
<i>Фізичні та хімічні властивості</i> .....	212
<i>Оксиди і гідроксиди елементів підгрупи Германію</i> .....	213
<i>Гідриди і галогеніди елементів підгрупи Германію</i> .....	215
Питання для самоконтролю .....	215
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №15 Властивості сполук Стануму і Плюмбуму..	216

ЕЛЕМЕНТИ VA ГРУПИ .....	217
Нітроген .....	217
<i>Поширення в природі та одержання азоту</i> .....	218
<i>Фізичні та хімічні властивості</i> .....	219
<i>Водневі сполуки Нітрогену</i> .....	219
<i>Оксиди Нітрогену</i> .....	222
<i>Нітритна кислота <math>HNO_2</math></i> .....	224
<i>Нітратна кислота <math>HNO_3</math></i> .....	224
<i>Солі нітратної кислоти</i> .....	226
Фосфор .....	226
<i>Природні сполуки та одержання фосфору</i> .....	227
<i>Фізичні та хімічні властивості фосфору</i> .....	227
<i>Сполуки фосфору</i> .....	229
<i>Оксигеновмісні сполуки Фосфору</i> .....	229
Питання для самоконтролю .....	231
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №16 Властивості сполук Нітрогену і Фосфору ...	232
Арсен, Стибій, Бісмут .....	235
<i>Природні сполуки і одержання</i> .....	235
<i>Прості речовини. Фізичні та хімічні властивості</i> .....	236
<i>Сполуки Арсену, Стибію і Бісмуту</i> .....	237
Питання для самоконтролю .....	239
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №17 Властивості сполук Стибію і Бісмуту .....	240
ЕЛЕМЕНТИ VIA ГРУПИ. ОКСИГЕН, СУЛЬФУР .....	242
Оксиген .....	242
<i>Оксиген у природі. Одержання кисню</i> .....	243
<i>Фізичні та хімічні властивості кисню</i> .....	244
<i>Оксиди, пероксиди, надпероксиди, озоніди</i> .....	245
Сульфур .....	247
<i>Поширення в природі та одержання сірки</i> .....	248
<i>Фізичні та хімічні властивості</i> .....	248
<i>Сульфіди</i> .....	249
<i>Оксигеновмісні сполуки сульфуру(IV)</i> .....	250
<i>Оксигеновмісні сполуки сульфуру(VI)</i> .....	251
<i>Тіосульфатна кислота. Тіосульфати</i> .....	253

<i>Порівняльна характеристика сполук Сульфуру, Селену і Телуру</i> .....	254
Питання для самоконтролю .....	255
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №18 Властивості сполук Сульфуру .....	256
ЕЛЕМЕНТИ VIIA ГРУПИ.....	259
Фтор .....	259
Хлор .....	261
<i>Одержання і поширення у природі</i> .....	262
<i>Фізичні та хімічні властивості хлору</i> .....	263
<i>Хлоридна кислота</i> .....	263
<i>Оксигеновмісні кислоти хлору</i> .....	264
<i>Оксиди хлору</i> .....	266
Бром. Йод.....	267
<i>Фізичні та хімічні властивості</i> .....	267
<i>Оксигеновмісні сполуки</i> .....	268
Міжгалогенні сполуки та інтергалогеніди.....	270
Питання для самоконтролю .....	270
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №19 Властивості галогенів і їх сполук .....	271
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА d-ЕЛЕМЕНТІВ .....	273
ЕЛЕМЕНТИ IB ГРУПИ .....	274
Поширення в природі та одержання .....	274
Фізичні та хімічні властивості простих речовин .....	275
Сполуки Купруму.....	276
Сполуки Аргентуму.....	278
Сполуки Ауруму.....	279
Питання для самоконтролю .....	280
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №20 Властивості сполук Купруму і Аргентуму ..	281
ЕЛЕМЕНТИ IIB ГРУПИ.....	283
Поширення в природі і одержання .....	283
Фізичні і хімічні властивості.....	283
Сполуки Цинку та Кадмію .....	284
Сполуки Меркурію .....	286
Питання для самоконтролю .....	287
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №21 Властивості сполук Цинку, Кадмію і Меркурію.....	288
ЕЛЕМЕНТИ VIB ГРУПИ .....	290

Поширення в природі та одержання .....	290
Фізичні і хімічні властивості простих речовин .....	291
Сполуки Хрому, Молібдену і Вольфраму .....	291
Питання для самоконтролю .....	295
<b>ЕЛЕМЕНТИ VIIВ ГРУПИ</b> .....	296
Поширення в природі і одержання .....	296
Фізичні і хімічні властивості простих речовин .....	296
Оксиди і гідроксиди Мангану .....	297
Питання для самоконтролю .....	301
<b>ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №22 Властивості сполук Молібдену, Вольфраму, Хрому і Мангану</b> .....	302
<b>ЕЛЕМЕНТИ VIIIВ ГРУПИ</b> .....	304
Характеристика елементів тріади Феруму .....	304
Розповсюдження в природі та одержання .....	304
Фізичні і хімічні властивості простих речовин .....	306
Сполуки феруму(II) .....	307
Сполуки феруму(III).....	308
Хімічні властивості сполук феруму(VI) .....	309
Сполуки Кобальту і Нікелю .....	310
Питання для самоконтролю .....	310
<b>ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №23 Властивості сполук Феруму, Кобальту і Нікелю</b> .....	311
<b>ЛІТЕРАТУРА</b> .....	314
<b>ДОДАТОК</b> .....	315
Таблиця 1. Тиск (пружність) водяної пари при різних температурах .....	315
Таблиця 2. Співвідношення між деякими позасистемними одиницями та одиницями СІ.....	315
Таблиця 3. Густина водних розчинів натрій хлориду (при 20°C) .....	316
Таблиця 4. Константи дисоціації слабких електролітів у водних розчинах при 25°C .....	316
Таблиця 5. Кріоскопічні та ебуліоскопічні сталі деяких розчинників.....	317
Таблиця 6. Основні фізичні сталі.....	317
Таблиця 7. Розчинність основ, кислот і солей у воді .....	318
Таблиця 8. Ряд напруг та стандартні електродні потенціали металів.....	318