

ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Чигвінцева О.П., Рула І.В.

Конспект лекцій з дисципліни “Хімія”.

Частина 1. Загальна та неорганічна хімія

Навчальний посібник

Дніпро, 2023



УДК 54(075)
Ч-58

Друкується за рішенням вченої ради ДДАЕУ як навчальний посібник
(протокол № 6 від 30.03.2023 р.)

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Варгалюк В.Ф. - д.х.н., професор, декан хімічного факультету (ДНУ ім. О. Гончара)
Фролова Л.А. - д.т.н., професорка кафедри технології неорганічних речовин та екології (ВНЗ "УДХТУ")
Крамарьов С.М. - д.с.-г.н., професор, завідувач кафедри агрохімії (ДДАЕУ)

Чигвінцева О.П., Рула І.В. Конспект лекцій з дисципліни «Хімія». Частина 1.
Загальна та неорганічна хімія: навчальний посібник. Дніпро, 2023. 1032 с.

Навчальний посібник містить у собі тридцять тем, в яких розкрито основні теоретичні положення з важливих розділів загальної та неорганічної хімії. Відповідає типовій програмі з хімії і призначений для початкового систематичного вивчення дисципліни та може бути корисним для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальності 201 «Агрономія» закладів вищої освіти III–IV рівнів акредитації.

ISBN 978-617-8245-14-6

© О. П.Чигвінцева, 2023



ВСТУП

Дисципліна «Хімія» є однією з базових дисциплін, необхідних для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальності 201 «Агрономія». Тому дуже важливо на початковому етапі навчання отримати знання і сформувати навички та вміння, які сприятимуть подальшому засвоєнню спеціалізованих дисциплін.

Дистанційне навчання вносить вагомі корективи в освітній процес. Здобувачі вищої освіти повинні більше уваги приділяти самостійній роботі, користуватися усіма способами та можливостями для отримання додаткової інформації. Тому дуже важливим аспектом є отримання необхідних знань з дисципліни, які допоможуть скорегувати великий масив отриманих теоретичних даних.

Розроблений комплект кодопосібників, виконаний у вигляді презентацій, містить матеріали до 30 лекцій, в яких розкрито основні теоретичні поняття хімії: основні закони хімії, вчення про будову речовин і типи хімічних зв’язків, будову та властивості розчинів, термодинаміку та кінетику хімічних перетворень, теорію окисно-відновних реакцій, вивчення властивостей координаційних сполук тощо. Особливу актуальність мають розділи, присвячені вивченню властивостей, біологічної ролі і практичного застосування елементів-органогенів, важливих для нормальної життєдіяльності рослинних організмів. Для закріплення теоретичних знань наприкінці кожного розділу наведено приклади вирішення типових завдань, запитання для самоконтролю, тестові завдання та інтерактивні вправи. Усі розділи навчального посібника мають подібне методологічне оформлення та проілюстровані таблицями, схемами, рисунками та інтерактивними посиланнями.

Автори сподіваються, що користуючись комплектом кодопосібників здобувачі вищої освіти з легкістю оволодіють необхідними вміннями та навичками при вивченні дисципліни «Хімія».

Основні поняття і закони хімії





План лекції

1. Атомно-молекулярне вчення
2. Закон збереження маси
3. Закон збереження енергії
4. Закон сталості складу
5. Закон об’ємних відношень
6. Закон еквівалентів
7. Закон об’ємних співвідношень
8. Закон Авогадро. Наслідки з закону Авогадро
9. Основні газові закони
10. Запитання для самоконтролю
11. Приклади вирішення типових завдань
12. Тестові завдання



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: «Пороги». С. 9-16.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: НОВА КНИГА. С. 4-15.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О. , К.О. Чеботько, В.А. Копілевич. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: НОВА КНИГА. С. 6-15.

4. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С. 12-30.

5. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій.

Дніпро: «Пороги». С. 4-19.



Атомно-молекулярне вчення

Усі хімічні реакції відбуваються у відповідності до основних понять і законів хімії. Теоретичною основою сучасної хімії є ***атомно-молекулярне вчення***, головні положення якого наступні:

1. Речовини складаються з молекул, які перебувають у постійному русі, між ними існує взаємне притягання і відштовхування;

2. Молекули складаються з атомів, які мають певні розміри та масу і під час хімічних реакцій не зазнають якісних змін;

3. Молекули різних речовин відрізняються між собою складом, розмірами, фізичними та хімічними властивостями;

4. Під час хімічної реакції відбувається зміна складу молекул і перегрупування атомів, унаслідок чого утворюються молекули нових сполук.



Атомно-молекулярне вчення

Атом *– це найменша хімічно неподільна електронейтральна частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості*.

Молекула *– це найменша частинка речовини, яка здатна до самостійного існування і зберігає хімічні властивості цієї речовини*.

Хімічний елемент *– це вид атомів з однаковим зарядом ядра*. Маса ядра атома хімічного елемента може бути різною, в залежності від кількості нейтронів в ньому. Сукупність атомів елемента з однаковою масою називається ***нуклідом*** (нуклід – загальна назва атомних ядер і атомів), а атоми одного елемента з різними масами (тобто різною кількістю нейтронів в ядрі атома) називаються ***ізотопами***.

Кожний елемент має назву і символ. Хімічний символ означає, по-перше, назву елемента, по-друге, – один атом цього елемента при записах формул хімічних реакцій.



Атомно-молекулярне вчення

Різновид атома хімічного елемента (*E*), що характеризується числом протонів *Z* (*порядковий номер*) та числом протонів і нейтронів разом – *A* (*масове число*) позначається символом з індексами: ${}^{A}_{Z}E$, де *A = Z + N* – масове число; *Z, N* – відповідно, число протонів і нейтронів в ядрі. Кожний елемент має декілька ізотопів (природних чи штучних), тому в періодичній системі наводиться середня A_r з урахуванням розповсюдженості ізотопів у природі. Наприклад, Хлор має два ізотопи ${}^{35}Cl$ і ${}^{37}Cl$**,** тому відносна атомна маса елемента Хлору з урахуванням відсоткового вмісту ізотопів дорівнює: $A_r(Cl) = \frac{75{,}5\,\% \cdot 35 + 24{,}5\,\% \cdot 37}{100\,\%} = 35{,}453.$

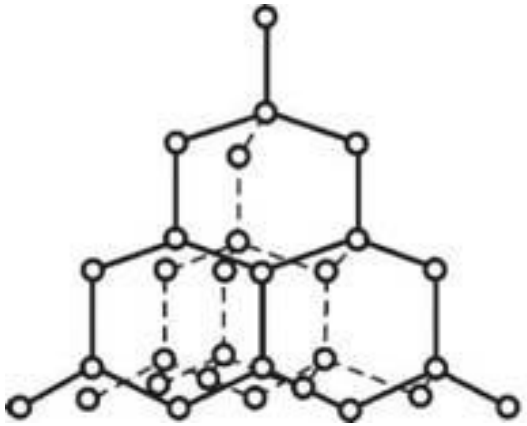
За складом усі сполуки діляться на прості та складні. Простими називаються речовини, які складаються з атомів одного елемента (H_2, Cu). Прості речовини – це форма існування хімічного елемента у вільному стані. Нині відомо 118 хімічних елементів, а простих речовин - понад 500. Така розбіжність пояснюється явищем алотропії.

Алотропія – це здатність елемента утворювати декілька простих, відмінних за властивостями речовин, які називаються ***алотропними модифікаціями***.



Алотропні модифікації Карбону

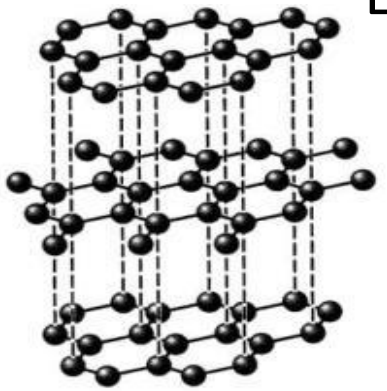
Каркасна структура алмазу







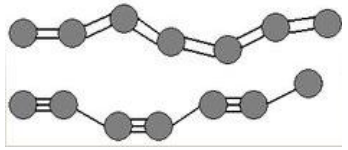
Шарувата структура графіту



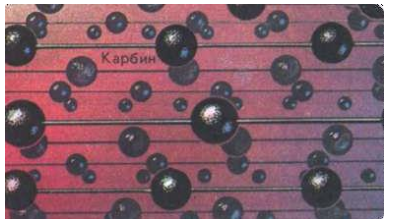




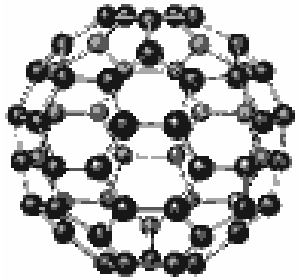
Ланцюги карбіну

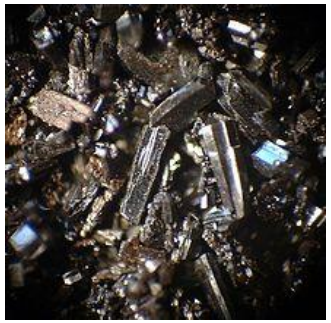




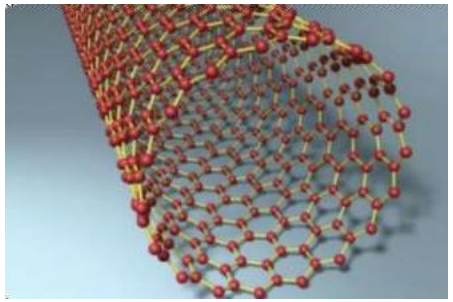


Сітчаста структура фулерену С60

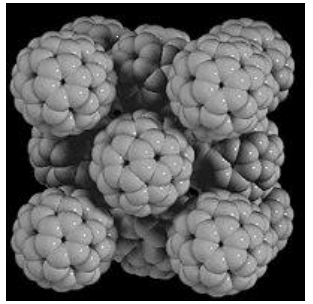




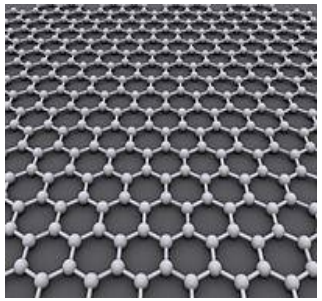
Вуглецеві нанотрубки



Фулерит



Графен





Атомно-молекулярне вчення

Складні речовини *– це речовини, молекули яких складаються з двох чи більше хімічних елементів* (H_2O, SO_2, H_2SO_4).

Атомна маса. За єдиною шкалою атомних мас маси атомів і молекул порівнюють з 1/12 маси ізотопа Карбону ^{12}C . Це зумовлено тим, що в цьому разі відносні атомні маси елементів набувають значень, найближчих до цілих чисел. Відносна атомна маса елемента (A_r, від англ. *relative* - відносний) визначається відношенням маси атома елемента (m) до 1/12 частки маси атома ізотопу Карбону-12 (m_c): $A_r = \frac{m}{\frac{1}{12} \cdot m_c}$.

Тому, атомна маса цього ізотопу за визначенням дорівнює точно 12 а.о.м.

1 а.о.м. = 1,66057 $\cdot 10^{-27}$ кг = 1 в.о.



Атомно-молекулярне вчення

Молекулярною масою **(**M_r**)** *речовини називається маса її молекули, виражена в в.о. або а.о.м.* Знаючи формулу хімічної сполуки, можна визначити її молекулярну масу як суму атомних мас елементів, які входять до складу молекули даної сполуки.

Молярна маса *– відношення маси речовини до її кількості*. Одиниці вимірювання [кг/моль] або [г/моль]. Кількість речовини виражається в молях.

Моль речовини (ν ***)*** – це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, йонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг ізотопа Карбону ^{12}C. Число структурних одиниць, що містить один моль будь-якої речовини називають числом Авогадро (на честь італійського вченого фізика і хіміка): $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ *моль*$^{-1}$.



Закон збереження маси

Закон збереження маси речовин (М.В. Ломоносов в 1748 р. сформулював спочатку теоретично, а потім у 1756 р. довів експериментально. Однак відкриття М.В. Ломоносовим цього закону довгий час залишалося невідомим. Тому він повторно був сформульований у 1789 р. французьким хіміком А.Л. Лавуазьє у 1789 р.).



Ломоносов Михайло Васильович (1711-1765 рр.)

Маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок реакції.

Однак практично всі хімічні реакції супроводжуються тепловим ефектом – внаслідок реакції теплота (енергія) поглинається або виділяється.



Антуан Лоран Лавуазьє (1743-1794 рр.)



Закон збереження енергії

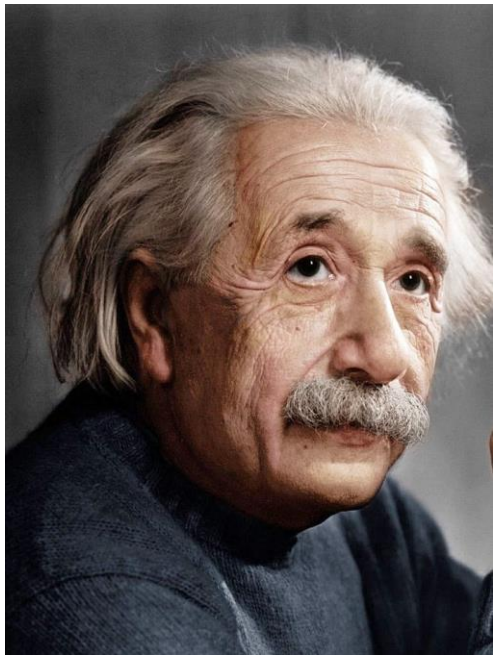
Між масою речовини m та її енергією E існує взаємозв'язок, який виражається рівнянням А. Ейнштейна:

$$E = m \cdot c^2$$

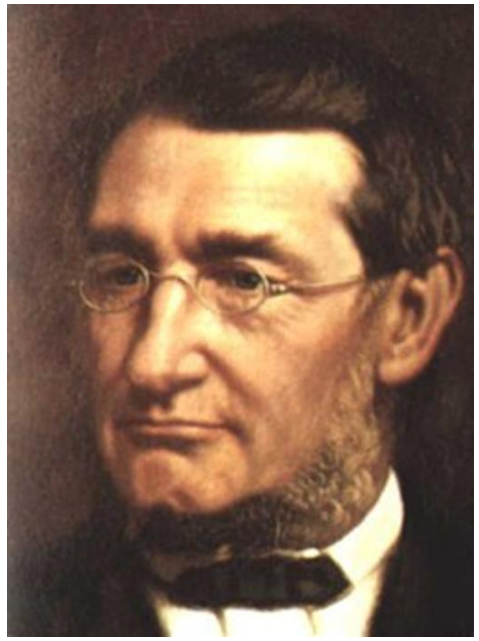
де c – швидкість світла ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Тому закон збереження речовин є загальним і практично справедливим, але його необхідно розглядати разом із законом збереження енергії.

Закон збереження енергії: *енергія не виникає із нічого і нікуди не зникає, а може лише перетворюватись з однієї форми на іншу.*



Альберт Ейнштейн
(1879-1955 рр.)



Юліус Роберт фон Маєр
(1814-1878 рр.)



Закон сталості складу

Закон сталості складу речовини (Ж. Пруст, 1807 р.): *кожна хімічно чиста речовина з молекулярною структурою має сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу її добування:*



Пруст Жозеф Луї (1754-1826 рр.)

$$S + O_2 \rightarrow SO_2;\ \ H_2SO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O;$$
$$Cu + 2H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Але цей закон не є всезагальним і має істотні обмеження: поряд із сполуками зі сталим складом – ***дальтонідами***, існують сполуки з немолекулярною структурою, зі змінним складом – ***бертоліди***: TiH_{1-2}, $TiC_{0,6-1}$ та ін. Багато таких сполук серед оксидів, сульфідів, нітридів.



Закон об’ємних відношень

Закон кратних відношень (Дж. Дальтон – 1803 р.): *якщо два елементи утворюють між собою декілька хімічних сполук, то маси одного елемента, які припадають на певну масу іншого елемента, відносяться між собою як невеликі цілі числа*.

Наприклад, Нітроген і Оксиген утворюють один з одним п’ять оксидів:

Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
Маса азоту	2 · 14 = 28	1 · 14 = 14	2 · 14 = 28	1 · 14 = 14	2 · 14 = 28
Маса кисню	1 · 16 = 16	1 · 16 = 16	3 · 16 = 48	2 · 16 = 32	5 · 16 = 80
Маса кисню, що припадає на 1 г азоту	16/28=0,57	16/14=1,14	48/28=1,71	32/14=2,28	80/28=2,85
Кількість N	1	1	1	1	1
Кількість O	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85
Співвідношення	1	2	3	4	5



Закон еквівалентів

Для характеристики масових кількостей речовин, що сполучаються одна з одною без залишку, введено поняття еквівалент. ***Хімічним еквівалентом елемента*** *називається така його масова кількість, яка сполучається з 1,008 масової частини Гідрогену чи 8 масовими частинами Оксигену або заміщує ті самі кількості Гідрогену та Оксигену в їх сполуках.*

Масу одного еквівалента елемента або речовини називають еквівалентною масою.

Еквівалент простої речовини обчислюють за формулою: $E = \frac{A_r}{w}$

Еквівалент елемента в складній сполуці та еквівалент складної сполуки A_nB_m обчислюють за формулою: $E = \frac{M_r}{n \cdot w}$

де *Mr* – відносна молекулярна маса речовини; *n* – кількість атомів певного елемента (*A*) у сполуці; *w* – валентність цього елемента.



Закон еквівалентів

Для газоподібних речовин використовують поняття ***еквівалентного об'єму,*** який позначають Ve - це об'єм, який займає один еквівалент газоподібної речовини за нормальних умов.

Оскільки, за винятком благородних газів, молекули простих газоподібних речовин двоатомні, то один моль молекул водню містить два моля атомів. Тому еквівалентний об'єм водню дорівнює: Ve = 22,4/2 = 11,2 л/моль.

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

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

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



Закон еквівалентів

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

1) еквівалент оксидів дорівнює сумі еквівалентів її складових частин, наприклад:

$$\mathrm{E}_{Na_2O} = \mathrm{E}_{Na} + \mathrm{E}_{O} = 23 + 8 = 31$$

2) еквівалент основи (гідроксиду) дорівнює його молекулярній масі, поділеній на число гідроксогруп (тобто кислотність основи), заміщених кислотними залишками в даній реакції, наприклад: $E_{Al(OH)_3} = \frac{M_{r\,Al(OH)_3}}{n} = \frac{78}{3} = 26$

3) еквівалент кислоти дорівнює її молярній масі, поділеній на число йонів Гідрогену, заміщених металом у даній реакції, наприклад: $E_{H_3PO_4} = \frac{M_{r\,H_3PO_4}}{n} = \frac{98}{3} = 32{,}67$

4) еквівалент солі дорівнює молекулярній масі солі, поділеній на добуток валентності металу на число його атомів, наприклад: $E_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{M_{r\,Al_2(SO_4)_3}}{n \cdot w} = \frac{342}{6} = 50{,}7$



Закон еквівалентів

Експериментально еквіваленти можна визначати різними методами.

1. Метод прямого визначення. Знаходять масову кількість елемента, що сполучається з 1,008 масовою частиною Гідрогену чи з 8 масовими частинами Оксигену.

2. Аналітичний метод. Еквівалент визначається за даними аналізу, коли відомий кількісний склад сполуки даного елемента з іншим елементом, еквівалент якого відомий.

3. Метод витіснення. Цей метод застосовують до металів, які розчиняються в кислотах або лугах з виділенням водню. У 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.



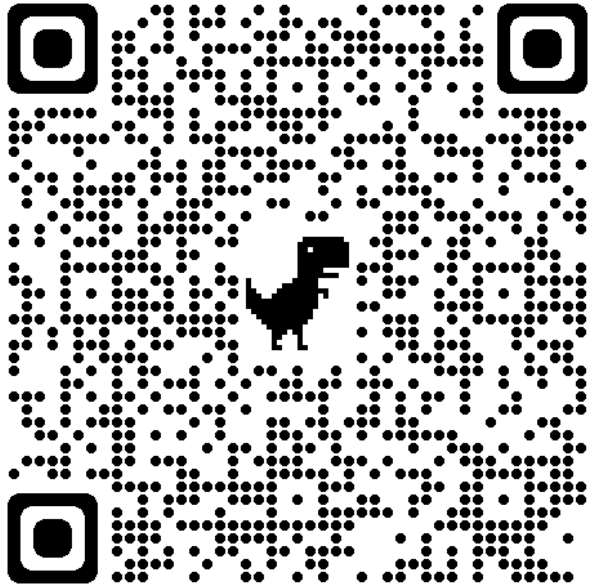
Газові закони. Закон об’ємних співвідношень

Закон простих об'ємних відношень або газовий закон Гей-Люссака (1808 р.): *за однакових умов об'єми газів, що вступають в реакцію, відносяться між собою та до об'ємів отриманих газоподібних продуктів як невеликі цілі числа.*

Наприклад:

$$2H_2S_{(г)} + 3O_{2(г)} \rightarrow 2SO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$$

$$2V \quad : \quad 3V \qquad 2V \quad : \quad 2V$$





Жозеф Луї Гей-Люссак (1778-1850 рр.)



Закон Авогадро



Амедео Авогадро
(1776-1856 рр.)

Закон Авогадро (1811 р.): *у рівних об'ємах різних газів за однакових умов (T, P) міститься однакова кількість молекул.*

Один моль будь-якої речовини (або один моль інших структурних одиниць – атомів, йонів) містить однакову кількість молекул (або цих структурних одиниць), що дорівнює $6{,}02 \cdot 10^{23}$. Це число називають сталою Авогадро і позначають N_A. $\boldsymbol{N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ моль^{-1}}$.

Кількість речовини $\boldsymbol{\nu}$ пов'язана з числом частинок $\boldsymbol{N}$ і сталою Авогадро $\boldsymbol{N_A}$ рівнянням:

$$\boldsymbol{\nu = N / N_A}.$$



Наслідки із закону Авогадро

1. *Один моль будь-якого газу за нормальних умов (н.у.) займає об'єм 22,4 л.*

Цей об'єм називається молярним об'ємом (позначається V_m і вимірюється у *л/моль* або *м*^{3}*/моль*). Нормальними умовами (н.у.) вважають температуру t = 0 ºС або T = 273,15 К і тиск P = 101325 Па = 1 атм = 760 мм.рт.ст.

2. *Відношення густини одного газу (ρ_1) до густини іншого газу (ρ_2) за однакових умов дорівнює відношенню їх молярних мас M або відносних молекулярних мас M_r.*

Ця величина називається відносною густиною одного газу за іншим і позначається буквою *D*:

$$D = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{Mr_1}{Mr_2}.$$

Відносна густина показує у скільки раз один газ важче за інший.



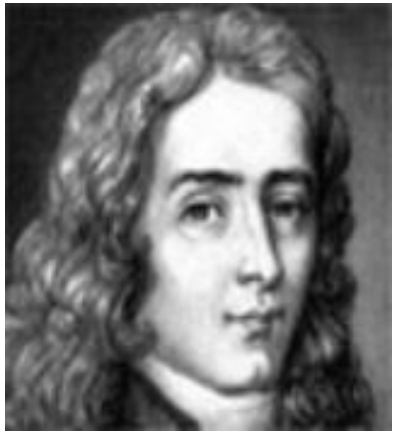
Закони Бойля – Маріотта і Гей - Люссака



Роберт Бойль
(1627-1691 рр.)

1. Закон Бойля-Маріотта: *за постійної температури об'єм даної кількості газу обернено пропорційний тиску, під яким він перебуває, тобто при* T = const:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad \text{або} \quad PV = \text{const}.$$



Едм Маріотт
(1620-1684 рр.)

2. ***Закон Гей - Люссака****: при постійному тиску зміна об'єму газу прямо пропорційна температурі*

при P = const $\quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad$ або $\quad \frac{V}{T} = \text{const}$



Закон Шарля. Об'єднаний газовий закон

3. Закон Шарля (1787) або другий закон Гей - Люссака: при постійному об’ємі зміна тиску газу прямо пропорційна температурі, тобто

при V = const $\quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ або $\frac{P}{T}$ =const.

У хімічних розрахунках при здійсненні переходу від одних умов до інших використовується вираз ***об'єднаного газового закону:***

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{ або } \frac{PV}{T} = \text{const}$$



Жак Олександр Сезар Шарль (1746-1825 рр.)



Рівняння Клапейрона-Менделєєва

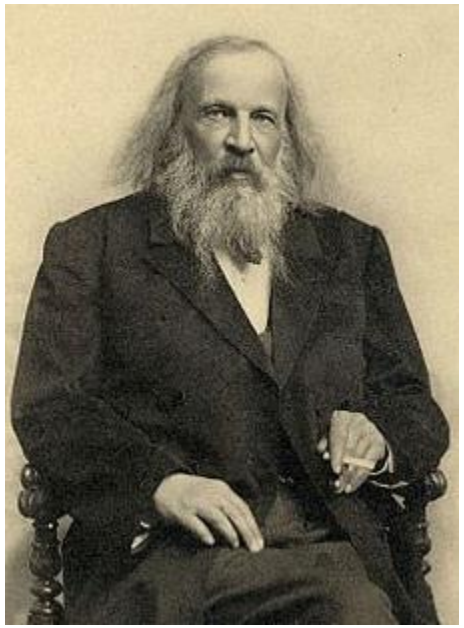


Бенуа Поль
Еміль Клапейрон
(1799-1864 рр.)

Рівняння стану ідеального газу
(рівняння Клапейрона-Менделєєва)

$$PV = \nu RT \qquad \text{або} \quad PV = \frac{m}{M}RT,$$

де P – тиск газу, Па; V – об'єм газу, м^3; ν – кількість моль газу, моль; m – маса газу, г; M – молярна маса газу, г/моль; R – універсальна газова стала (8,31 Дж/(моль · К); T – температура, К.



Менделєєв
Дмитро Іванович
(1834-1907 рр.)



Запитання для самоконтролю

1. Що таке речовина? Властивості речовини. Що таке явище? Дайте визначення явищам «фізичним» і «хімічним». У чому полягають ознаки хімічних реакцій?

2. Дайте визначення поняттю «атом». Назвіть основні положення атомно-молекулярного вчення. Дайте визначення поняттям «молекула» та «хімічний елемент». Як класифікують хімічні елементи? Наведіть кількісні характеристики елемента.

3. Що таке «хімічні символи»? Перелічіть правила хімічної номенклатури. Що таке прості і складні речовини? Дайте визначення явищу алотропії.

4. Поясніть класифікації хімічних елементів за походженням, стабільністю, поширенням у природі, хімічними властивостями, будовою електронних оболонок.

5. Дайте визначення поняттям «атомна одиниця маси» та «відносна атомна маса». Дати визначення поняттю «відносна молекулярна маса». Як її визначають? Що таке «молярна маса». Як її розраховують? Дайте визначення поняттям «хімічна формула» і «хімічне рівняння».



Запитання для самоконтролю

6. Дайте визначення поняттям «кількість речовини» та «моль». Стала Авогадро. Дайте визначення поняттю «молярний об’єм».

7. Що таке стехіометрія? Сформулюйте та поясніть закон збереження маси.

8. Що таке «хімічний еквівалент»? Як його визначають? Закон еквівалентів.

9. Сформулюйте закон сталості складу. Що таке «дальтоніди» і «бертоліди»?

10. Сформулюйте закон об’ємних співвідношень Гей-Люссака. Закон Авогадро. У чому полягають наслідки закону Авогадро?

11. Сформулюйте газові закони Бойля-Маріотта і Гей-Люссака. Наведіть рівняння Менделєєва-Клапейрона. Що таке «універсальна газова стала»?



Приклади вирішення типових задач

Приклад 1. Дано 54 г алюмінію. Розрахуйте кількість речовини алюмінію.

Дано:
m(Al) = 54 г

ν(Al) - ?

Вирішення:

$$\nu(\mathrm{Al}) = \frac{m(Al)}{M(Al)}$$

M(Al) = 27 г/моль

$$\nu(\mathrm{Al}) = \frac{54}{27} = 2 \text{ моль}$$

Відповідь: ν(Al) = 2 моль



Приклади вирішення типових задач

Приклад 2. Скільки атомів міститься у 16 г сірки ?

Дано:

m(S) = 16 г

N - ?

Вирішення:

1. Розрахуємо кількість моль, що відповідає 16 г сірки

$$\nu(S) = \frac{m(S)}{M(S)} = \frac{16}{32} = 0{,}5 \text{ моль.}$$

M(S) = 32 г/моль

2. $N = \nu \cdot N_A = 0{,}5 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 3{,}01 \cdot 10^{23}$ атомів.

Відповідь: $N = 3{,}01 \cdot 10^{23}$ атомів.



Приклади вирішення типових задач

Приклад 3. Дано: газ SO_2, об'ємом 560 мл (н.у.). Розрахувати: а) кількість речовини; б) масу газу в) число молекул; г) відносну густину газу за воднем і за повітрям; д) густину газу за нормальних умов.

Дано:

V = 560 мл = 0,56 л;

M (SO_2)= 64 г/моль

ν - ? m - ? N - ?

$D_{пов}$ - ? D_{H2} - ? ρ - ?

Вирішення:

1. Визначимо кількість речовини газу за формулою:

$$\nu = \frac{V}{V_m} = \frac{0{,}560\ л}{22{,}4\ моль/л} = 0{,}025\ моль$$

2. Визначимо масу, і число молекул газу за відомою кількістю:

m = ν · M = 0,025 моль · 64 г/моль = 1,6 г.

N = ν · N_A = 0,025 моль · 6,02 · 10^{23} = 0,15 · 10^{23} молекул.

3. Визначимо відносну густину газу за воднем і за повітрям та густину газу за н.у.

D_{H2}(газу)= M $_{газу}$: M(H_2) = 64 г/моль : 2 г/моль = 32

$D_{повітр.}$(газу)= M $_{газу}$: M(повітря) = 64 г/моль : 29 г/моль = 2,2

ρ (н.у.) = M / V_M = 64 г/моль : 22,4 л/моль = 2,86 г/л.



Приклади вирішення типових задач

Приклад 4. Дано газ SO_2, об'ємом 112 мл знаходиться при температурі 25°С під тиском 740 мм рт.ст. Розрахувати: а) об'єм газу за н.у. б) масу газу; в) кількість речовини.

Дано:

$V(SO_2)$ = 112 мл

T = 25°C;

P = 740 мм рт.ст;

$M(SO_2)$= 64 г/моль

V - ? m - ? ν - ?

Вирішення:

1. Переведемо об'єм газу, тиск і температуру в міжнародну систему одиниць СІ: V = 112 мл = $0{,}112 \cdot 10^{-3}$ м^3; T= 25°C= 25 + 273 = 298 К;

P = 740 мм рт.ст = 740/760 · 101325 = 98658,5 Па;

2. Якщо умови газу не відповідають нормальним, тоді використовуємо рівняння Клапейрона-Менделєєва: $PV = \nu \cdot R \cdot T$

3. Визначимо кількість моль газу виходячи з рівняння Клапейрона-Менделєєва: $\nu = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{98658{,}5 \cdot 0{,}112 \cdot 10^{-3}}{8{,}314 \cdot 298} = 0{,}0045$ моль,

4. Об'єм (н.у.) і масу газу, визначимо за відповідними формулами:

$V = \nu \cdot V_M$, де V_m =22,4 л/моль; V = 0,0045 моль · 22,4 л/моль = 0,1 л.

m = ν · M = 0,0045 моль · 64 г/моль = 0,288 г.



Тестові завдання

1. Найменша, хімічно неподільна частинка речовини це…

A молекула;
B атом;
C іон;
D аніон.

2. Атомна одиниця маси (а.о.м.) – це:

A 1/12 частини маси атома Карбону;
B 1/6 частини маси атома Карбону;
C 1/8 частини маси атома Оксигену;
D 1/12 частини маси атома Гідрогену.

3. Виберіть найбільш точне визначення хімії як науки:

A хімія – наука, яка вивчає екологічний стан навколишнього середовища та способи усунення забруднень;

B хімія – наука про оточуючий людину матеріальний світ;

C хімія – наука, яка вивчає склад, будову, властивості речовин та їхні перетворення;

D хімія – наука, що вивчає природні явища та використання природних ресурсів.



Тестові завдання

4. Маса одного моля даної речовини – це…

A відносна молекулярна маса; **C** відносна атомна маса;

B молярна маса; **D** молярний об’єм.

5. Рівняння розрахунку молярної маси:

A $M = m/\nu$; **C** $M = \nu/m$;

B $M = m \cdot \nu$; **D** $m = M \cdot \nu$.

6. Вираз «Загальна маса речовин, які вступили в хімічну реакцію, дорівнює загальній масі речовин, що утворилися внаслідок реакції», називається…

A закон еквівалентів; **C** закон Гей-Люссака;

B закон сталості складу; **D** закон збереження маси.

7. Скільки моль речовини міститься в 40 г NaOH ?

A 1; **C** 4;

B 0,1; **D** 0,4.



Тестові завдання

8. Атом – це…

A найменша, хімічно неподільна частинка речовини;

B найменша частинка речовини;

C найменша, хімічно подільна частинка речовини;

D найбільша частинка речовини.

9. Число $6{,}02 \cdot 10^{23}$ називається…

A сталою Фарадея;

B молярний об’єм;

C газовою сталою;

D сталою Авогадро.

10. Вираз «Кожна хімічно чиста речовина, незалежно від способу і умов її добування, має сталий якісний і кількісний склад», називається…

A закон еквівалентів;

B закон збереження маси;

C закон Гей-Люссака;

D закон сталості складу.

Основні класи неорганічних сполук





План лекції

1. Найважливіші класи неорганічних сполук
2. Оксиди
3. Основи (гідроксиди)
4. Кислоти
5. Солі
6. Графічні формули
7. Запитання для самоконтролю
8. Приклади вирішення типових завдань
9. Тестові завдання
10. Інтерактивні завдання



Список літературних джерел

1. Чигвінцева О.П. (2015). Збірник задач та вправ з хімії. Частина І. Загальна і неорганічна хімія: навчальний посібник. Дніпропетровськ, «ФОП Середняк Т.К.». С. 14-31.

2. Карнаухов О.І. , Мельничук Д.О. , Чеботько К.О. , Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: НОВА КНИГА. С. 76-96.

3. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С. 101-117.



Найважливіші класи неорганічних сполук

- Неорганічні речовини
  - Прості
    - Метали
    - Неметали
  - Складні
    - Оксиди
      - Несолетворні
      - Солетворні
        - Основні
        - Кислотні
        - Амфотерні
    - Основи
      - Розчинні у воді
      - Нерозчинні у воді
    - Амфотерні гідроксиди
    - Кислоти
      - Оксигено-вмісні
      - Безокси-генові
    - Солі
      - Середні
      - Кислі
      - Основні
      - Подвійні
      - Комплексні



Оксиди. Класифікація оксидів

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

Класифікація оксидів. Усі оксиди поділяють на солетворні (здатні утворювати солі) і несолетворні (індиферентні) (схема 1).

Несолетворні (індиферентні) оксиди, це оксиди неметалів із ступенем окиснення +1 та +2, вони не утворюють солей у реакціях з кислотами і основами. Таких оксидів 4: CO – Карбон (II) оксид, SiO – Силіцій (II) оксид, N_2O – Нітроген (I) оксид, NO – Нітроген (II) оксид.

Солетворні оксиди у реакціях з кислотами або основами утворюють солі:

$$CaO + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O; \qquad CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$



Хімічні властивості оксидів. Основні оксиди

Серед солетворних виділяють ***основні, кислотні*** **та** ***амфотерні*** оксиди.

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

$MgO + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2O$ $CaO + N_2O_5 \rightarrow Ca(NO_3)_2$ $CaO + ZnO \rightarrow CaZnO_2$.

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

$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$ $BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$

Основним оксидам відповідають основи. Наприклад:

K_2O – KOH

CaO – $Ca(OH)_2$

FeO – $Fe(OH)_2$



Хімічні властивості оксидів. Кислотні оксиди

3. ***Кислотні оксиди*** взаємодіють з основами та основними оксидами, з амфотерними оксидами та гідроксидами з утворенням відповідних солей і не взаємодіють із кислотами чи кислотними оксидами :

$$SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

$$SO_3 + BaO \rightarrow BaSO_4$$

$$3SO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3$$

$$3SO_3 + 2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

4. Багато кислотних оксидів безпосередньо взаємодіють з водою, утворюючи кислоти:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

$SiO_2 + H_2O \not\rightarrow$ не реагує ***(вийняток !)***



Хімічні властивості оксидів. Амфотерні оксиди

5. ***Амфотерні оксиди*** одночасно проявляють властивості основних та кислотних оксидів. Амфотерні оксиди безпосередньо з водою не взаємодіють. Відносно кислот та кислотних оксидів амфотерні оксиди поводять себе подібно до основних:

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

$$Al_2O_3 + 3SO_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3$$

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

$$Al_2O_3 + 6NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6]$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$$



Номенклатура оксидів

Загальна формула і валентність елемента	Назва оксиду
E_2O; N_2O	Нітроген (I) оксид
EO;CO	Карбон (II) оксид
E_2O_3; Fe_2O_3	Ферум (III) оксид
EO_2;CO_2	Карбон (IV) оксид
E_2O_5; P_2O_5	Фосфор (V) оксид
EO_3; SO_3	Сульфур (VI) оксид
E_2O_7; $C1_2O_7$	Хлор (VII) оксид
EO_4; OsO_4	Осмій (VIII) оксид



Основи. Класифікація основ

Основи – сполуки, що складаються з катіона металу (або амонію NH_4^+) та гідроксильних груп. Інша назва основ – ***гідроксиди***.

Систематичні назви основ та амфотерних гідроксидів складають аналогічно з назвами відповідних оксидів – із назви елемента (у разі необхідності вказують його ступінь окиснення) і слова «гідроксид» (назва аніона OH^-): NaOH – натрій гідроксид, $Ca(OH)_2$ – кальцій гідроксид, $Fe(OH)_3$ – ферум (III) гідроксид.

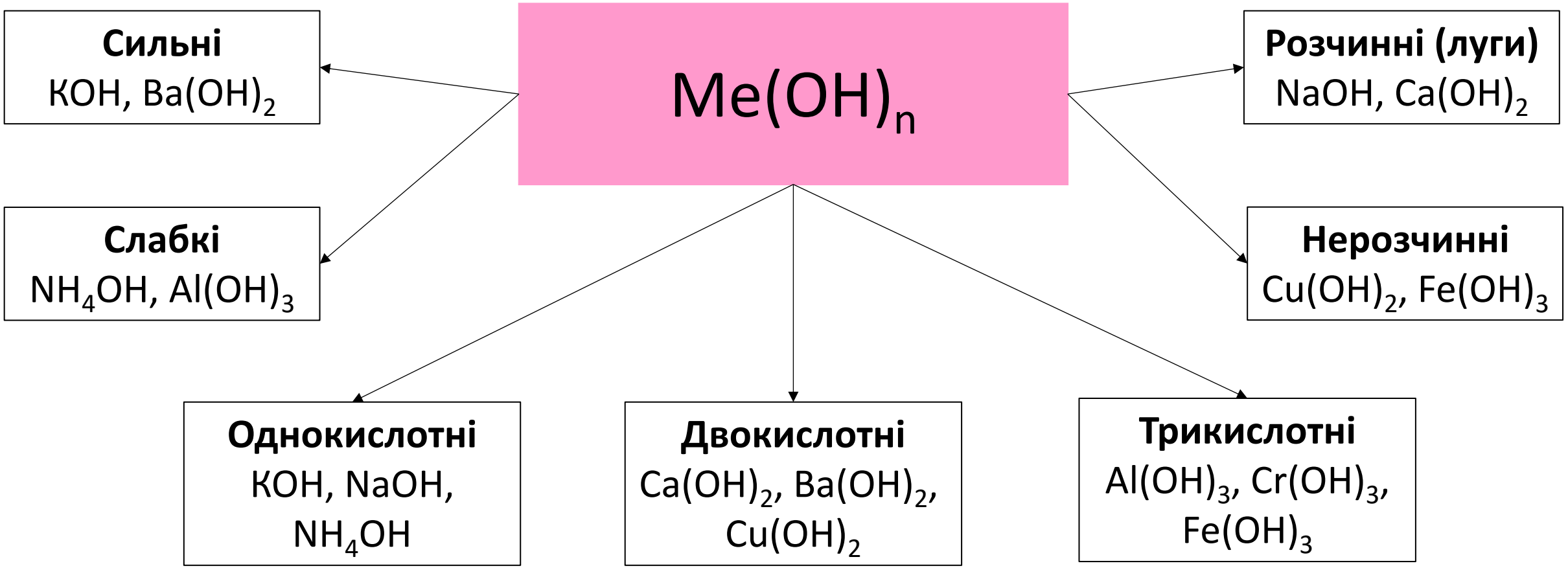
Для деяких основ збереглися тривіальні (історичні) назви: NaOH – їдкий натр, каустична сода, KOH – їдке калі, $Ca(OH)_2$ – гашене вапно.

Усі основи – тверді речовини. Розчинні у воді основи – ***луги*** (гідроксиди лужних і лужноземельних металів) – іонні сполуки. Інші основи у воді нерозчинні, зв’язок у них – ковалентно-іонний.



Класифікація основ

Основи класифікують за різними критеріями (схема 2).





Хімічні властивості основ

Властивості	Основи	
	Луги	Нерозчинні
Дія на індикатори	Змінюють колір лакмусу на **синій**, метилоранжу на жовтий	Не діють на індикатори
Дисоціація на іони у водних розчинах	$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$ $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$	Дуже слабко дисоціюють на іони
Взаємодія з:		
кислотами (реакція нейтралізації)	$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$	$Mg(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$
амфотерними гідроксидами	$NaOH + Al(OH)_3 \rightarrow NaAlO_2 + 2H_2O$ $NaOH + Al(OH)_3 \rightarrow Na[Al(OH)_4]$ – у водних розчинах	–



Хімічні властивості основ

взаємодія з:		
кислотними оксидами	$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$	–
амфотерними оксидами	$2NaOH + Cr_2O_3 \rightarrow 2NaCrO_2 + H_2O$	–
середніми солями	$CuCl_2 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NaCl$	–
кислими солями	$NaOH + NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$	–
розклад під час нагрівання	NaOH, KOH – не розкладаються $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ – розкладаються $Ba(OH)_2 \rightarrow BaO + H_2O$	$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$ $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$



Амфотерні гідроксиди

Амфотерні гідроксиди одночасно можна розглядати і як кислоти, і як основи, тобто такі сполуки, в яких Гідроген може заміщуватись на атоми металу, а гідроксильна група – на кислотний залишок. Наприклад:

$Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_2$ тощо

Амфотерні гідроксиди з кислотами реагують як основи, а з основами – як кислоти

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Амфотерні гідроксиди добувають взаємодією розчину солі металу з певною кількістю лугу

$$ZnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2NaCl$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6KOH \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4$$



Кислоти. Класифікація кислот

Кислоти – сполуки, що містять атоми Гідрогену, здатні заміщуватись на атоми металів з утворенням солей:

$2HCl + 2Na \rightarrow 2NaCl + H_2\uparrow$, $H_2SO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$.

Кислоти класифікують за різними ознаками (схема 3).

За наявністю Оксигену		За основністю				За силою			За стійкістю		За леткістю		За окисними властивостями	
Оксигеновмісні HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4	Безоксигенові HHal, HCN, H_2S	Одноосновні HHal, HCN, HNO_3	Двоосновні H_2SO_4, H_2CO_3	Триосновні H_3PO_4, H_3AsO_4	Поліосновні $H_4P_2O_7$, H_5IO_6	Сильні HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$	Середньої сили H_2SO_3, H_3PO_3	Слабкі H_2CO_3, H_2SiO_3	Стійкі HCl, H_2SO_4, H_3PO_4	Не стійкі H_2CO_3, H_2SO_3	Леткі HCl, HBr, HNO_3	Нелеткі H_2SO_4, H_3PO_4, H_2SiO_3	Сильні окисники конц. HNO_3, H_2SO_4	Слабкі окисники HHal, H_2SO_4(розб.)



Номенклатура кислот

Безоксигенові кислоти:

HF – флуоридна (плавикова) кислота;

HCl – хлоридна (соляна) кислота;

HBr – бромідна кислота;

HJ – йодидна кислота;

HCN – ціанідна (синильна) кислота;

HSCN – тіоціанова кислота;

H_2S – сульфідна (сірководнева) кислота.



Номенклатура кислот

Оксигеновмісні кислоти: $H_2S^{+6}O_4$ – сульфатна (сірчана) кислота;
$H_2S^{+4}O_3$ – сульфітна (сірчиста) кислота;
$HN^{+5}O_3$ – нітратна (азотна) кислота;
$HN^{+3}O_2$ – нітритна (азотиста) кислота;
$H_3P^{+5}O_4$ – ортофосфатна (фосфорна) кислота;
$H_3P^{+3}O_3$ – фосфітна (фосфориста) кислота;
$HCl^{+7}O_4$ – перхлоратна кислота;
$HCl^{+5}O_3$ – хлоратна кислота;
$HCl^{+3}O_2$ – хлоритна кислота;
$HCl^{+1}O$ – гіпохлоритна кислота;
H_3BO_3 – ортоборатна кислота;
H_2SiO_3 – силікатна кислота
H_2CO_3 – карбонатна кислота.



Хімічні властивості кислот

1. Більшість кислот – це рідини, їх розчини мають кислий смак, змінюють колір лакмусу на **червоний**, метилоранжу на **рожевий**.

2. Найважливішими властивостями кислот є їх здатність взаємодіяти з основами і гідроксидами (реакція нейтралізації), основними оксидами, амфотерними оксидами з утворенням солі та води:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

3. Кислоти взаємодіють з основними оксидами, амфотерними оксидами з утворенням солі та води:

$$H_2SO_4 + CaO \rightarrow CaSO_4 + H_2O$$

$$6HNO_3 + Al_2O_3 \rightarrow 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$$



Хімічні властивості кислот

4. Кислоти взаємодіють з солями якщо в результаті виділяється газ або випадає осад:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

5. З металами, згідно з рядом електрохімічних потенціалів металів, взаємодіють з утворенням відповідних солей:

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

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

$$4Zn + 5H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

$$4Zn + 10HNO_{3(розв.)} \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$Cu + H_2SO_{4(розв.)} \neq$$

$$Cu + 2H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$



Солі. Класифікація солей

Солі – складні речовини, утворені катіонами металів (Me^{n+}) або амонію NH_4^+ та аніонами кислотних залишків An^{m-}: Me_mAn_n, де n і m – відповідно заряди катіона та аніона.

Класифікація солей

Солі можна розглядати як продукти заміщення атомів Гідрогену у молекулах кислоти на катіони металу або амонію, чи гідроксогруп в основах на аніони кислотних залишків.

Якщо заміщення повне, утворюються ***нормальні (середні) солі*** Na_2SO_4, $CaCl_2$, $Cu(NO_3)_2$:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O,$$

$$Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O.$$

До простих солей також відносять пероксиди металів (Na_2O_2, BaO_2), бінарні сполуки металів з неметалами (крім оксидів), змішані оксиди

($Fe_3O_4 \rightarrow Fe(FeO_2)_2$, $Pb_3O_4 \rightarrow Pb(PbO_2)_2$ тощо).



Класифікація солей

У випадку неповного заміщення атомів Гідрогену у молекулі кислоти, утворюються ***кислі солі***:

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O.$$

Кислі солі утворюють лише багатоосновні кислоти (H_2CO_3, $H_2C_2O_4$, H_2SO_4, H_2S, H_3PO_4 тощо).

При неповному заміщенні гідроксогруп у молекулі основи, утворюються ***основні солі***:

$$Al(OH)_3 + 2HCl \rightarrow (AlOH)Cl_2 + 2H_2O.$$

Основні солі утворюють лише багатокислотні основи ($Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ тощо).



Класифікація солей

Змішані солі утворені одним катіоном металу і аніонами різних кислот:

$$Ca(OH)(OCl) + HCl \rightarrow Ca(OCl)Cl + H_2O.$$

Наприклад, $Ba(Cl)NO_3$ – барій хлорид-нітрат.

Подвійні солі утворені різними катіонами і аніоном однієї кислоти:

$$KHSO_4 + NaOH \rightarrow KNaSO_4 + H_2O.$$

Прикладом може бути кристалогідрат калій-алюміній сульфат – алюмокалієвий галун, розгорнута формула якого $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ і скорочена $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Утворення подвійних сульфатів (галунів) є характерним для низки тривалентних металів (Al, Cr, Fe, V тощо).

Будову, номенклатуру та властивості ***координаційних*** солей будуть розглянуті в окремій лекції.



Номенклатура солей

Назву солям дають у порядку запису складових частин у формулі: спочатку назва катіона, потім – аніона у називному відмінку: NaCl – натрій хлорид, CaS – кальцій сульфід.

У випадку катіонів металів зі змінною валентністю, після їх назви у родовому відмінку римською цифрою вказують у дужках валентність катіона: $FeSO_4$ – ферум (II) сульфат, $CrCl_3$ – хром (III) хлорид.

У назвах *кислих* солей використовують префікс *гідроген-*, зазначаючи при цьому кількість *атомів гідрогену*: $NaHCO_3$ – натрій *гідроген*карбонат, $Ca(H_2PO_4)_2$ – кальцій ди*гідроген*фосфат.

У назвах *основних* солей використовують префікс *гідроксо-*, зазначаючи при цьому кількість *гідроксогруп*: Ca(OH)Br – кальцій *гідроксо*бромід, $Al(OH)_2Cl$ – алюміній ди*гідроксо*хлорид.

Назви катіонів або аніонів *подвійних чи змішаних* солей перелічують у порядку запису їх у формулі: $KAl(SO_4)_2$ – калій алюміній сульфат, $NH_4Fe(SO_4)_2$ – амоній ферум (III) сульфат, Ca(OCl)Cl – кальцій гіпохлорит хлорид, BiSCl – бісмут (III) сульфід хлорид.



Добування солей

Солі безоксигенових кислот

Солі оксигеновмісних кислот

Метал + неметал

Основний оксид + кислотний оксид

Метал + кислота

Метал + сіль

Основний оксид + кислота

Кислотний оксид + луг

Основа + кислота

Сіль + кислота

Сіль + луг

Сіль + сіль



Хімічні властивості солей

1. Солі ряду кислот підлягають термічному розкладу:

$$MgSO_3 \rightarrow MgO + SO_2$$
$$2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2$$
$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$
$$Bi(OH)_2Cl \rightarrow BiOCl + H_2O$$
$$2Zn(OH)NO_3 \rightarrow Zn_2O(NO_3)_2 + H_2O$$

2. Більшість солей при розчиненні у воді підлягають гідролізу:

$$2CuSO_4 + 2H_2O \rightarrow (CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4$$
$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NaOH$$
$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

3. Солі вступають у реакції обміну з кислотами з утворенням нової солі та нової кислоти при цьому випадає осад або виділяється газ:

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$
$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$



Хімічні властивості солей

4. Взаємодія з лугами з утворенням солі і основи, якщо внаслідок реакції випадає осад або виділяється газ:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

5. Реакція взаємодії між солями з утворенням осаду важкорозчинної солі:

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI\downarrow + NaNO_3$$

6. Реакції заміщення з металами, згідно з рядом електрохімічних потенціалів металів :

$$Zn + Pb(NO_3)_2 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + Pb$$

$$Cu + ZnCl_2 \neq$$

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

$$NaH_2PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 2H_2O$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

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

$$Bi(OH)_2NO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + 2H_2O$$



Солеподібні бінарні сполуки

При взаємодії металів з неметалами утворюються сполуки, які складаються з двох елементів різної електронегативності, їх називають бінарними солеподібними сполуками. Вони виявляють деякі типові ознаки солей, тобто у водних розчинах гідролізують і мають кристалічну будову.

Назва групи сполук	Приклад сполук	Назва
Гідриди	KH	Калій гідрид
	CaH_2	Кальція гідрид
Карбіди - метаніди	Al_4C_3	Алюміній карбід
- ацетиленіди	CaC_2	Кальцій карбід
Силіциди	Mg_2Si	Магній силіцид
Нітриди	Na_3N	Натрій нітрид
	AlN	Алюміній нітрид
Фосфіди	K_3P	Калій фосфід
	Mg_3P_2	Магній фосфід



Графічні формули

При написанні графічних формул слід дотримуватись наступний правил:

1. Необхідно слідкувати, щоб всі одиниці валентності атомів, які входять в молекулу цієї сполуки були взаємнонасичені;

оксиди: Na – O – Na; Ca = O; O = Al – O – Al = O; $S(=O)(=O)$

$Na_2^{+1}O^{-2}$ $Ca^{+2}O^{-2}$ $Al_2^{+3}O_3^{-2}$ $S^{+6}O_3^{-2}$

середні безоксигенові солі: Na – Cl Cl – Ca – Cl

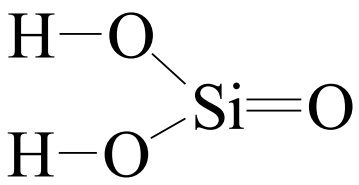
$Na^{+1}Cl^{-1}$ $Ca^{+2}Cl_2^{-1}$

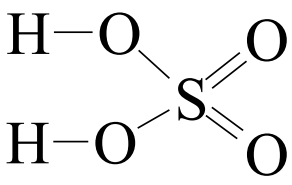
2. В графічних формулах безоксигенових кислот атоми Гідрогену зв'язані безпосередньо з атомом елемента, який утворює кислоту: H – Cl, S – H – S, H – F;

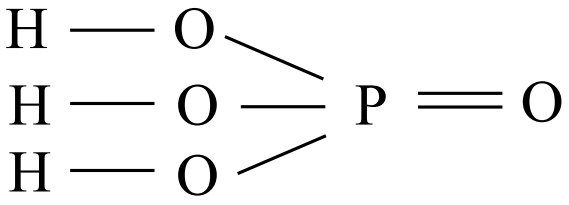


Графічні формули

В оксигеновмісних кислотах атоми Гідрогену, що визначають основність кислоти, сполучають з атомами Оксигену, які в свою чергу з'єднуються з атомом кислотоутворюючого елементу:

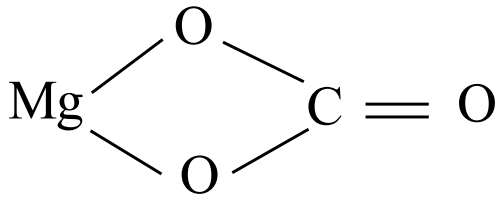




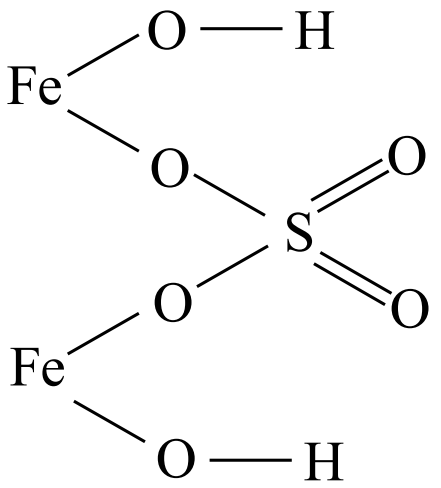


3. Графічні формули оксигеновмісних солей записують аналогічно

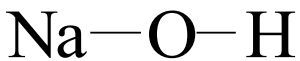
$MgCO_3$

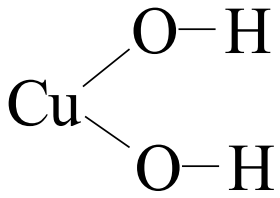


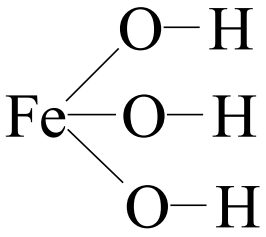
$(FeOH)_2SO_4$



4. В молекулах основ гідроксильна група OH- завжди з'єднується з атомом металу через атом Оксигену:









Запитання для самоконтролю

1. Назвіть речовини, формули яких $MgSO_4$, KNO_3, HCl, K_2SO_4. До яких класів сполук вони належать?
2. Назвіть речовини, формули яких HI, $FeSO_4$, Na_3PO_4, P_2O_5. До яких класів сполук вони належать?
3. Назвіть речовини, формули яких H_3PO_4, $Fe_2(SO_4)_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Ca(OH)_2$. До яких класів сполук вони належать?
4. Назвіть речовини, формули яких Ag_2O, $CuSO_4$, Fe_2O_3, H_2SiO_3. До яких класів сполук вони належать?
5. Назвіть речовини, формули яких CaO, H_3PO_4, $BaSO_4$, $NaOH$. До яких класів сполук вони належать?
6. Назвіть речовини, формули яких $Mg(OH)_2$, FeO, H_3PO_4, $KMnO_4$. До яких класів сполук вони належать?



Запитання для самоконтролю

7. Назвіть речовини, формули яких $Cu(OH)_2$, $BaCl_2$, BaO, $HMnO_4$. До яких класів сполук вони належать?
8. Назвіть речовини, формули яких $CaCl_2$, H_2S, CuO, $KHCO_3$. До яких класів сполук вони належать?
9. Назвіть речовини, формули яких Na_2SiO_3, KCl, $Al_2(SO_4)_3$, SO_3. До яких класів сполук вони належать?
10. Назвіть речовини, формули яких $NaOH$, K_2S. KNO_3, $Fe_2(SO_4)_3$. До яких класів сполук вони належать?
11. Назвіть речовини, формули яких Na_2CO_3, $AlCl_3$, $MgSO_4$, Mn_2O_3. До яких класів сполук вони належать?
12. Назвіть речовини, формули яких CO_2, H_2SO_4, $Fe(NO_3)_3$, $Cu(OH)_2$. До яких класів сполук вони належать?



Приклади вирішення типових завдань

Приклад 1. До яких типів належать такі основи: LiOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Ni(OH)_2$?

Вирішення:

До лужних належать розчинні основи – основи лужних, лужноземельних металів і NH_4OH: LiOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$. До амфотерних основ $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$. До нерозчинних – усі інші основи: $Cr(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Ni(OH)_2$.

Приклад 2. Які з перелічених основ будуть реагувати попарно між собою: LiOH, $Ba(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Cu(OH)_2$?

Вирішення:

Відомо, що амфотерна основа + луг $\rightarrow$ сіль + H_2O.

$2LiOH + Be(OH)_2 \rightarrow Li_2BeO_2 + 2H_2O$;

$Ba(OH)_2 + Be(OH)_2 \rightarrow BaBeO_2 + 2H_2O$.



Приклади вирішення типових завдань

Приклад 3. Які з перелічених основ будуть взаємодіяти із NaOH, HCl, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$, $Cu(OH)_2$?

Вирішення:

Із лугами будуть реагувати лише амфотерні основи:

$$NaOH + Al(OH)_3 \rightarrow NaAlO_2 + 2H_2O;$$
$$2NaOH + Be(OH)_2 \rightarrow Na_2BeO_2 + 2H_2O.$$

З кислотами реагують усі типи основ:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O;$$
$$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O;$$
$$Be(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + 2H_2O;$$
$$Cu(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + 2H_2O.$$



Приклади вирішення типових завдань

Приклад 4. З якими із перелічених речовин буде реагувати HCl:
Na_2O, ZnO, CrO_3, SO_2, $Mg(OH)_2$, Zn, Cu?

Вирішення:

$Na_2O + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O$;
$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$;
$CrO_3 + HCl \neq$
$SO_2 + HCl \neq$
$Mg(OH)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2H_2O$;
$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$;
$Cu + HCl \neq$.



Тестові завдання

1. Укажіть основний оксид:

A CO_2; **C** ZnO;
B FeO; **D** N_2O_5.

2. Зазначте пару безоксигенових кислот:

A сульфідна, хлоридна; **C** нітратна, хлоридна;
B сульфатна, бромідна; **D** сульфідна, сульфатна.

3. Який із наведених оксидів за нормальних умов є газом:

A фосфор(V) оксид; **C** карбон(IV) оксид;
B магній оксид; **D** купрум(II) оксид.

4. Укажіть формулу кислої солі:

A $(CuOH)_2CO_3$; **C** $NaHCO_3$;
B Na_2CO_3 ; **D** $(NH_4)_2CO_3$.



Тестові завдання

5. У якому рядку наведено формули лише тих речовин, які виявляють амфотерні властивості?

A Al_2O_3, $Al(OH)_3$, ZnO; **C** CO_2, $FeCl_3$, $Zn(OH)_2$;

B K_2O, Al_2O_3, $Al(OH)_3$; **D** NaOH, $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$.

6. Із якою речовиною реагує амоніак?

A Na_2SO_4; **C** H_2;

B NaOH; **D** H_2SO_4.

7. Укажіть традиційну назву речовини, формула якої CO:

A залізна окалина; **C** негашене вапно;

B чадний газ; **D** вуглекислий газ.

8. Серед наведених кислот двохосновною є:

A сульфітна; **C** ортофосфатна;

B бромідна; **D** фторидна.



Тестові завдання

9. Між якими речовинами потрібно провести реакцію, щоб добути карбон(IV) оксид?

A $CaCO_3$ і HNO_3; **C** $Ca(NO_3)_2$ і Na_2CO_3;

B $CaSO_4$ і Na_2CO_3; **D** $Ca(HCO_3)_2$ і $Ca(OH)_2$.

10. Укажіть формулу речовини X у схемі хімічної реакції $Cu + X \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$:

A H_2S; **C** H_2SO_4 (конц.);

B H_2SO_3; **D** H_2SO_4 (розб.).

11. У якому рядку в правильній послідовності розташовано формули солей, що утворюються внаслідок поступового додавання розчину натрій гідроксиду до розчину ортофосфатної кислоти?

A Na_3PO_4; NaH_2PO_4; Na_2HPO_4; **C** NaH_2PO_4; Na_3PO_4; Na_2HPO_4;

12. У якому рядку наведено формули речовин, які виявляють амфотерні властивості?

A Al_2O_3, $Al(OH)_3$, ZnO; **C** CO_2, $FeCl_3$, $Zn(OH)_2$;

B K_2O, Al_2O_3, $Al(OH)_3$; **D** NaOH, $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$.



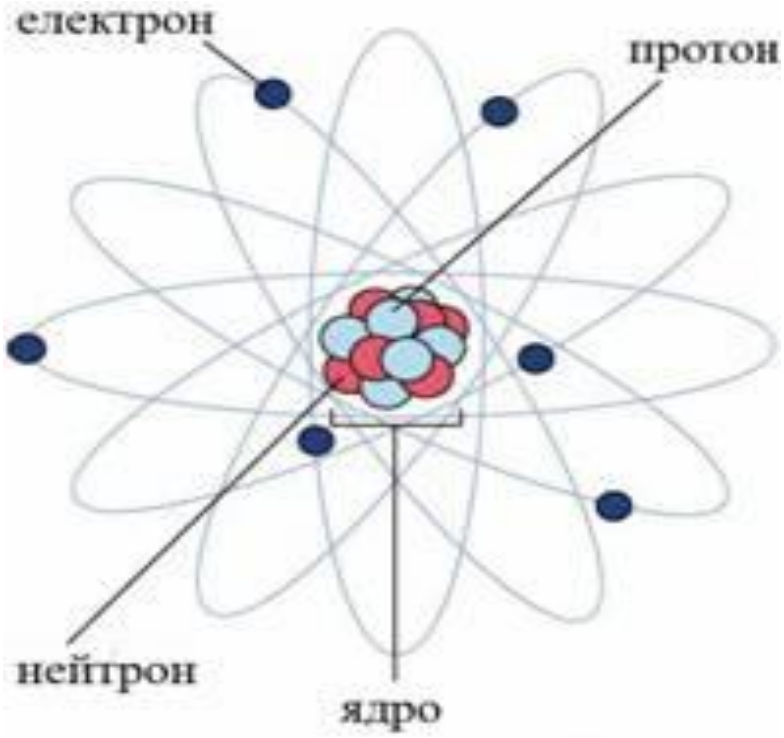
Інтерактивні завдання

Класифікація основ

Класифікація неорганічних сполук

Види оксидів

Будова атома







План лекції

1. Ядерна модель будови атома. Досліди Резерфорда
2. Склад атомних ядер. Ізотопні та ізобарні ядра атомів
3. Будова електронної оболонки атома за Бором
4. Квантові числа та рівні енергії
5. Принцип найменшої енергії. Заборона Паулі
6. Розподіл електронів в атомах. Правило Клечковського
7. Електронні формули. Правило Гунда. Збуджений стан атома
8. Електронні родини елементів
9. Енергія іонізації, спорідненість до електрона, електронегативність
10. Приклади вирішення завдань



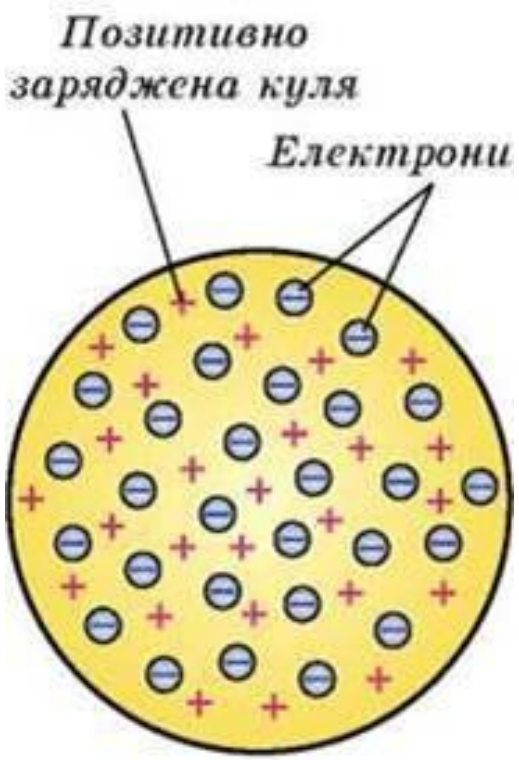
Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дніпропетровськ: “Пороги”. С. 30-55.
2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “Нова книга”. С. 15-34.
3. Карнаухов О.І. , Мельничук Д.О. , Чеботько К.О. , Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія Вінниця: “ Нова книга ”. С. 16-30.
4. Петрушина Г.О. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: “Пороги”. С. 34-53.
5. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій.
6. Навч. посіб. Дніпро: «Пороги». С. 23-42.



Ядерна модель будови атома

Перша теорія будови атома (1903 р. англійський вчений Дж. Томсон) – ***статична*** або електронно-іонна.



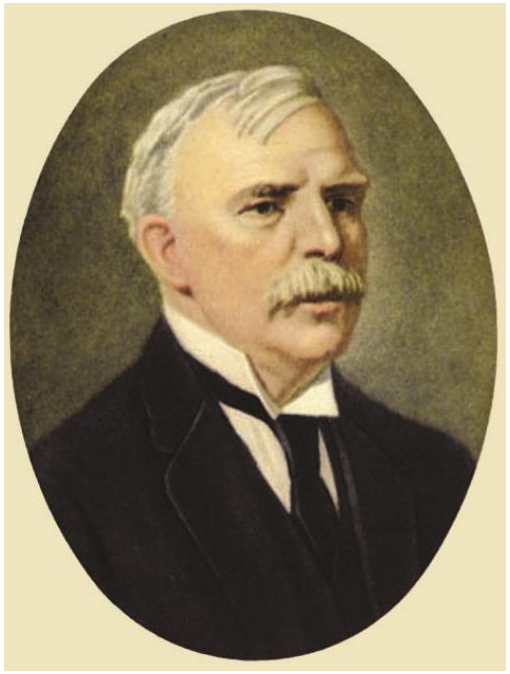
Атом складається із позитивно зарядженої сфери (заряд розташовується по всьому об'єму), в яку вкраплені негативні електрони. Електрони, здійснюючи коливальний рух, нейтралізують позитивний заряд. Електрони утримуються усередині позитивно зарядженої сфери пружними силами. Дуже часто таку модель називають *«пудинг із родзинками»*, тому що електрони в атомі за своїм розташуванням нагадують родзинки в пудингу чи в булочці.



Джозеф Джон Томсон
(1856–1940 рр.)

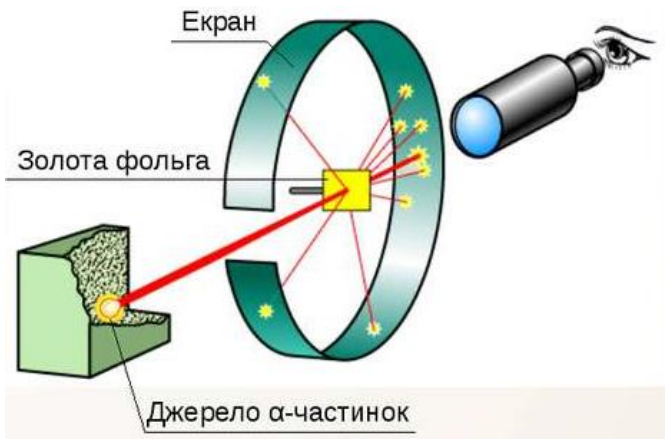


Ядерна модель будови атома



Ернест Резерфорд
(1871–1937 рр.)

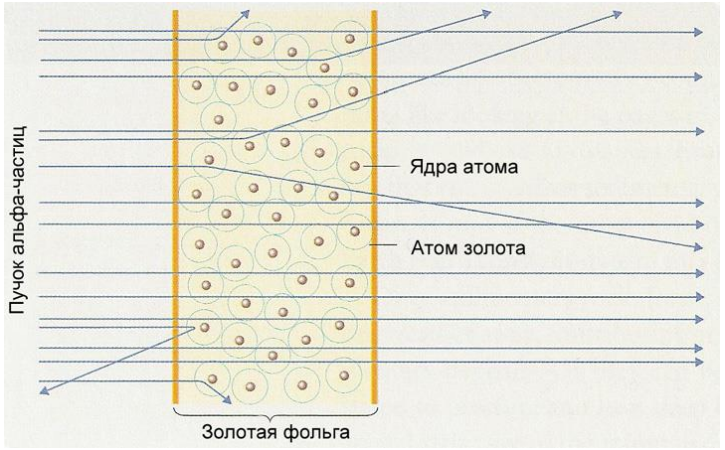
У 1911 році англійський вчений Ернест Резерфорд обґрунтував динамічну або ***ядерну*** теорію будови атома. У 1897-1898 рр. Він провів експериментальні досліди по розсіюванню α-частинок. Е. Резерфорд розмістив золоту фольгу між джерелом α-частинок (радій) і екраном і почав опромінювати золоту фольгу α–частинками. У ході експерименту науковець побачив, що більшість α-частинок пролітає крізь фольгу, не змінюючи свого напрямку. Мала кількість α-частинок відхилялась від свого початкового напрямку руху на значні кути. І зовсім пооди-нокі α-частинки відбивались від фольги і летіли в зворотному напрямку.





Ядерна модель будови атома

Е. Резерфорд, на основі експерименту встановив, що атом всередині порожній, саме тому більшість альфа-частинок вільно пролітає крізь фольгу, не зазнаючи ніякого відхилення. Альфа-частинки, які відхилились від початкового напрямку на значні кути, найбільш ймовірно, пролітали недалеко від ядра атома золота і зазнали дії електричної сили відштовхування збоку ядра золота. Отже, в центрі атома знаходиться позитивно заряджене ядро. Поодинокі альфа-частинки, які відбились від фольги, найімовірніше зазнали зіткнення з ядром атома золота. Це свідчить про те, що ядро атома має величезну масу, і можна вважати, що приблизно вся маса атома зосереджена в ядрі.



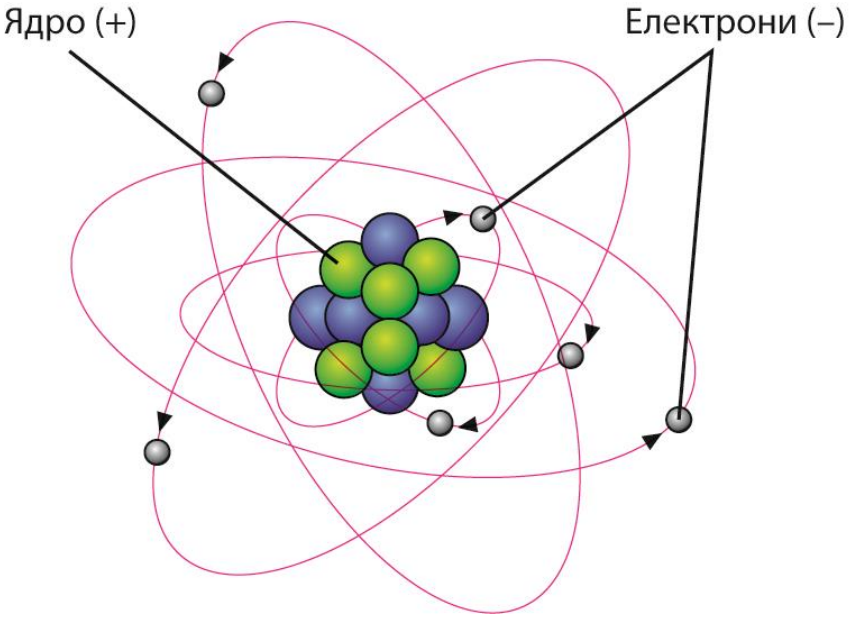
Проходження α-частинок через золоту фольгу у досліді Е. Резерфорда

Отже, єдиним правдоподібним поясненням цьому явищу могло бути те, що позитивно заряджені α-частинки зустрічали на своєму шляху інші, ще більше сильніше позитивно заряджені частинки, заряд і маса яких були настільки великими, що α-частинки відлітали у бік і навіть назад, не дивлячись на свою величезну швидкість (близько 15 000 км/с), а відповідно і енергію. Такі великі сили відштовхування не могли з'явитись у атома, позитивний заряд якого був рівномірно розподілений по всій сфері атома, як це було запропоновано Дж. Томсоном. Електрони, згідно моделі Е. Резерфорда, обертаються навколо ядра на значній відстані від нього. Ця відстань в сотні тисяч разів перевищує розміри самого ядра. На сьогоднішній день відомо, що радіус атома становить 10^{-10} -10^{-9} метра, а приблизний радіус ядра – 10^{-15} – 10^{-14} метра, отже, радіуса атома приблизно в сто тисяч раз більший за радіус ядра.



Ядерна модель будови атома

Таким чином, згідно з **ядерною моделлю будови** атома атом складається із позитивно зарядженого ядра, дуже малого за розмірами. В ядрі зосереджена уся маса атома. В ядрі сконцентрована майже все маса атома. Навколо ядра на значній відстані від нього обертаються електрони, які утворюють електронну оболонку атома. Відцентрова сила протидіє силі притягування електронів ядром. Оскільки атом у цілому нейтральний, сумарний заряд електронів повинен дорівнювати заряду ядра. Порядковий номер елемента вказує на число позитивних зарядів ядра атома, а також число електронів, які рухаються в полі ядра. У цьому ***фізичний зміст порядкового номера***.





Склад атомних ядер

Атомне ядро складається із *Z* протонів (*Z* – заряд ядра або порядковий номер елемента) і *N* нейтронів. Відомо близько 1000 різних атомних ядер, із яких приблизно 320 – належать атомам природних елементів.

Заряд ядра Z_e. Атоми з одним і тим же зарядом ядра утворюють хімічний елемент із порядковим номером у періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва.

Масове число ядра атома:

$$A = N + Z\,.$$

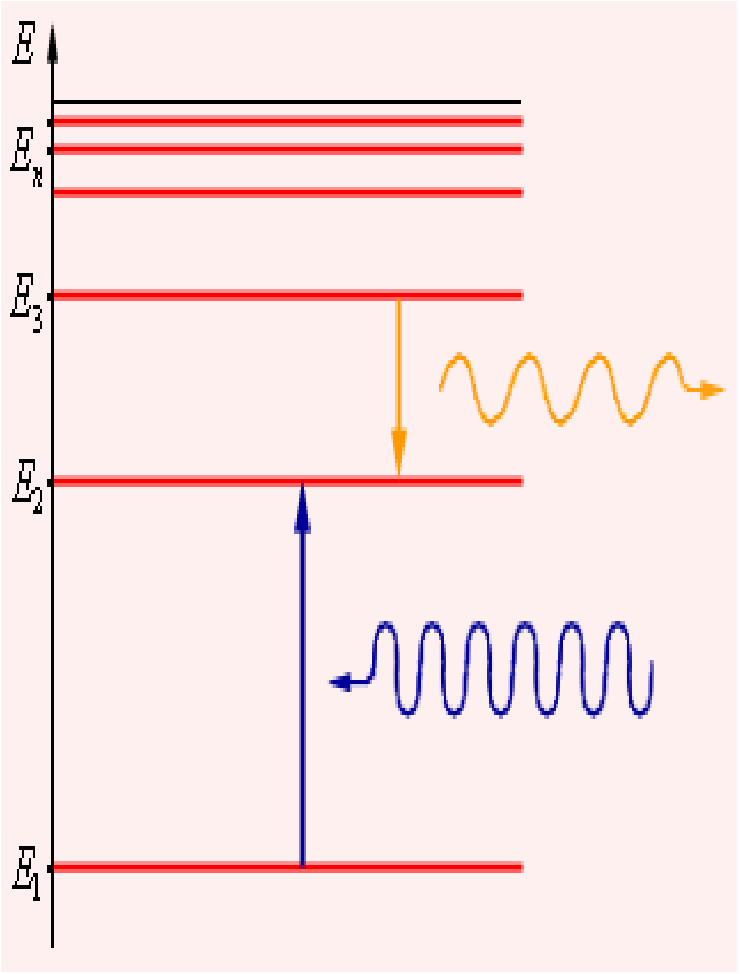
Позначення елемента *X*: ${}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{z}}\mathrm{X}$ (наприклад, ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$). Легкі ядра містять приблизно однакове число протонів і нейтронів, важкі ядра мають значний надлишок нейтронів (наприклад, ${}^{4}_{2}He$).

Ізотопні ядра: *Z* однакове, *N* різне. Наприклад: ${}^{3}_{2}\mathrm{He}$, ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$, ${}^{5}_{2}\mathrm{He}$, ${}^{6}_{2}\mathrm{He}$.

Ізобарні ядра: *A* однакове, *Z* різне. Наприклад: ${}^{40}_{19}\mathrm{K}$, ${}^{40}_{20}\mathrm{Ca}$.



Будова електронної оболонки атома за Бором



У 1913 році датський фізик Нільс Бор ґрунтуючись на положенні квантової теорії світла про дискретну, переривчасту природу випромінювання і на лінійчатому характері атомних спектрів, зробив висновок, що енергія електронів в атомі не може змінюватися безперервно, а змінюється стрибками, тобто дискретно. Він застосував свої постулати для найпростішої атомної системи - атома водню.

Дослідження Нільса Бора привели до створення чіткої теорії руху мікрочастинок – квантової механіки.



Нільс Ге́нрик Дави́д Бор (1885-1962 рр.)



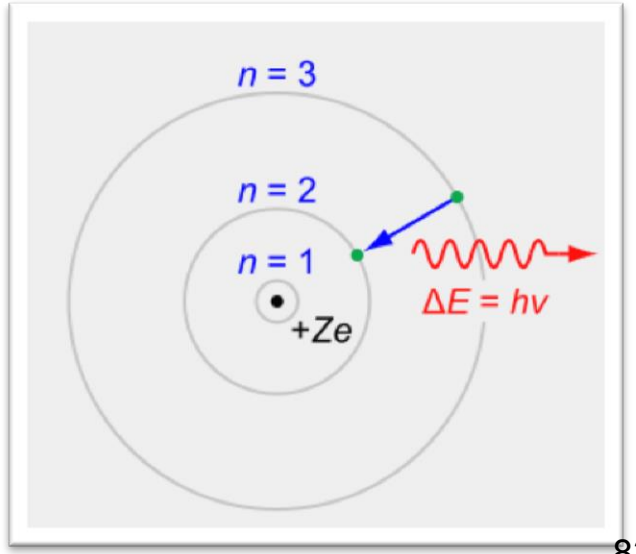
Будова електронної оболонки атома за Бором

Основні положення своєї теорії Бор сформулював у вигляді постулатів (*постулат – твердження, яке приймається без доказів*), зміст яких полягає в наступному:

1. Електрон може обертатися навколо ядра не по будь-яких, а лише по деяких визначених колових орбітах. Ці орбіти отримали назву стаціонарних.

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

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



Енергія ***E*** кванту прямо пропорційна частоті світла ν випромінювання: $E = h \cdot \nu$, де h = 6.626 · 10^{-34} Дж·с – стала Планка



Квантові числа та рівні енергії

Детальне вивчення спектрів протягом першої чверті ХХ століття призвело до висновку, що поведінка електрона в атомі може бути повністю описана сукупністю із чотирьох квантових чисел.

Існує чотири квантових числа, для яких можливі такі значення:

головне квантове число	$n = 1, 2, 3, 4, ...$
побічне квантове число	$l = 0, 1, 2, ... (n - 1)$
магнітне квантове число	$m = -l; (-l + 1)...-1, 0, +1...(l - 1), l$
спінове квантове число	$s = +{}^{1}/_{2}$ або $-{}^{1}/_{2}$.



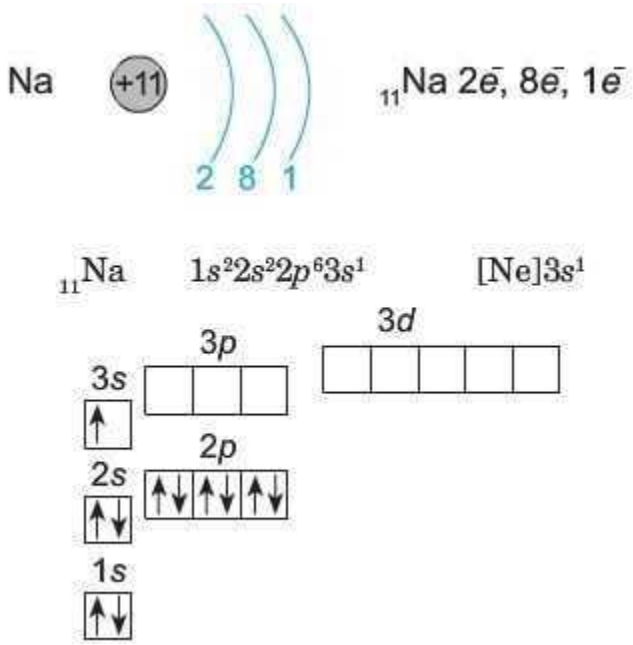
Головне квантове число

Головне квантове число n характеризує енергію і розміри електронної орбіталі і може набувати значень від 1 до ∞. У багатоелектронних атомах електрони з однаковими значеннями ***n*** рухаються по орбіталях з близькими розмірами та енергіями і утворюють енергетичні рівні (електронні шари, електронні рівні). ***Енергетичний рівень (електронний шар)*** — сукупність електронів з близькими значеннями енергії.

Ці рівні нумерують починаючи від ядра арабськими цифрами від 1 до 7, або позначають лат. літерами від K до Q відповідно. Від головного квантового числа залежить також розмір орбіталі.

n	1	2	3	4	5	6 . . .
	K	L	M	N	O	P

Кількість електронних рівнів у атома, який перебуває в основному (незбудженому) стані дорівнює номеру періоду, в якому розміщений даний елемент у Періодичній системі. Чим менше значення n, тим менша енергія даного рівня і менший розмір орбіталі.



Натрій знаходиться у 3 періоді, отже атом Натрію має три енергетичні оболонки



Побічне квантове число

Побічне, орбітальне або азимутальне квантове число l визначає енергію енергетичного підрівня, характеризує форму орбіталі. Назва "азимутальне" походить від арабського "*аз мутус*" – шлях, траєкторія руху). Приймає значення від 0 до (n-1). Має такі літерні позначення:

l	0	1	2	3	4
	s	p	d	f	g

Таким чином, енергетичні рівні (оболонки), які характеризуються головним квантовим числом n, розщепляються на енергетичні підрівні, що характеризуються орбітальним квантовим числом (мають орбіталі різної форми). Число енергетичних підрівнів дорівнює номеру рівня. Наприклад:

Рівень *n*	**Підрівень *l***	**Позначення**
1(K)	0	1s
2(L)	0; 1	2s, 2p
3(M)	0; 1; 2	3s, 3p, 3d
4(N)	0; 1; 2; 3	4s, 4p, 4d, 4f



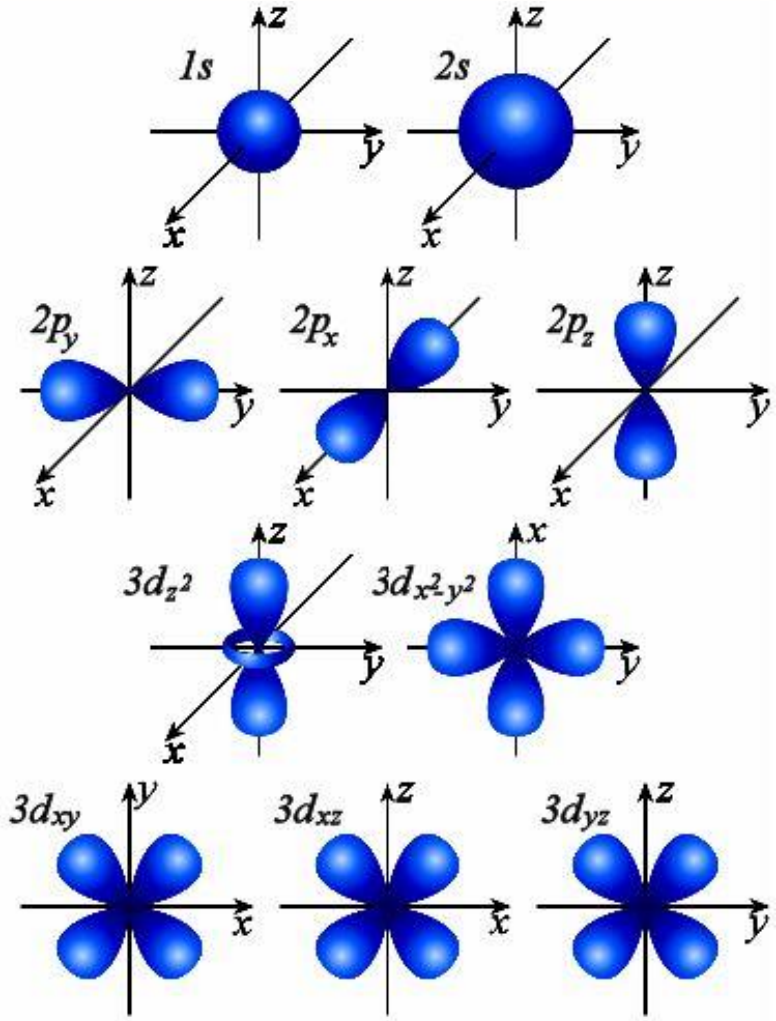
Квантові числа

При l = 0, s-орбіталь має сферичну форму (форму кулі).

При l = 1, p-орбіталь має гантелеподібну форму.

Наприклад, поверхня p_x дає правильне уявлення у тому відношенні, що p_x-електрон проводить більшу частину часу поблизу осі *x,* і відповідно p_y і p_z – поблизу осей *y* і *z*.

d-орбіталь має вигляд чотирьох об'ємних пелюстків, *f*-орбіталь – шести пелюстків. *d*-, *f*- і *g*-орбіталі відповідають значенням l = 2, l = 3 і l = 4.

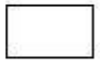
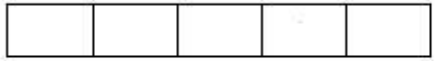
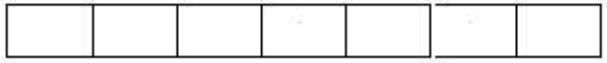


Форма і просторова орієнтація s-, p-, d- орбіталей



Магнітне квантове число

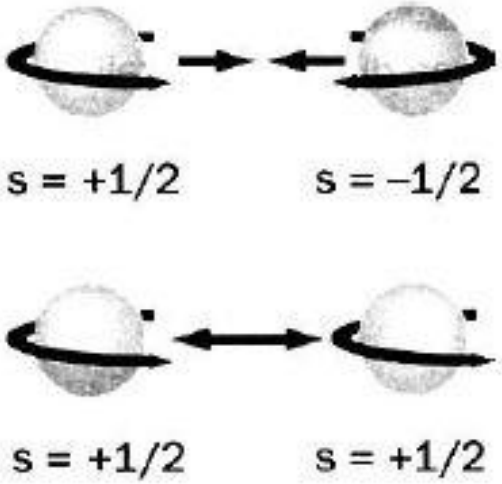
Магнітне квантове число визначається просторове розміщення орбіталі і енергією електрона у магнітному полі. Так, якщо l = 0, то m = 0 і s-орбіталь може мати лише одне просторове розміщення (форма сфери). Для l = 1, m = –1, 0, +1 і *p*-орбіталь має три можливі варіанти просторової орієнтації (p_x- p_y- p_z-орбіталі). При l = 2, m = –2, –1, 0, +1, +2, тобто *d*-орбіталей є п’ять, а *f*-орбіталей (l = 3, m = –3, –2, –1, 0, +1, +2, +3) – сім. Таким чином, в межах одного енергетичного рівня максимально можуть бути одна *s*-, три *p*-, п’ять *d*- і сім *f*-орбіталей.

Кількість орбіталей на енергетичному підрівні	Графічне позначення орбіталей
Одна орбіталь s-підрівня	
Три орбіталі p-підрівня	
П’ять орбіталей d-підрівня	
Сім орбіталей f-підрівня	



Спінове квантове число

Для повної характеристики електрона в атомі у 1925 р. ввели ***спінове квантове число s***, яке характеризує можливість обертання електрона навколо своєї осі (аналогічно з добовим обертанням Землі). Якщо електрон обертається за годинниковою стрілкою (праворуч), тоді s = +½, якщо проти (ліворуч) – тоді s = –½.



s = +1/2 s =-1/2





Принцип мінімуму енергії

Енергетичні рівні нумерують, починаючи з найближчого до ядра. Встановлено, що максимальне число електронів на енергетичному рівні дорівнює:

$$N = 2n^2,$$ де n — номер енергетичного рівню.

Отже:

на першому рівні може перебувати не більше 2 електронів: $N_1 = 2 \cdot 1^2 = 2$;

на другому — не більше 8: $N_2 = 2 \cdot 2^2 = 8$;

на третьому — не більше 18: $N_3 = 2 \cdot 2^3 = 18$;

На четвертому — не більше 32: $N_4 = 2 \cdot 2^4 = 32$.

Принцип мінімуму енергії: *В атомі електрони заповнюють вільні орбіталі з мінімальними енергіями, що відповідає їх найміцнішому зв'язку з ядром.*

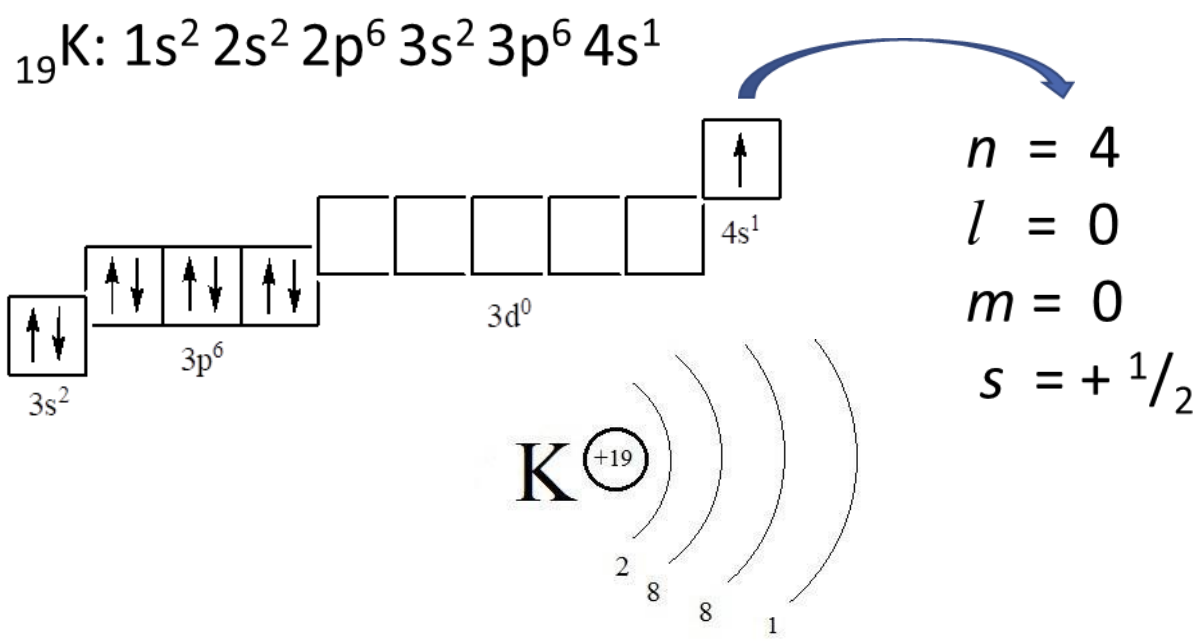
За зростанням енергії орбіталей енергетичні підрівні розміщуються в послідовності, яка називається ***шкала енергії***

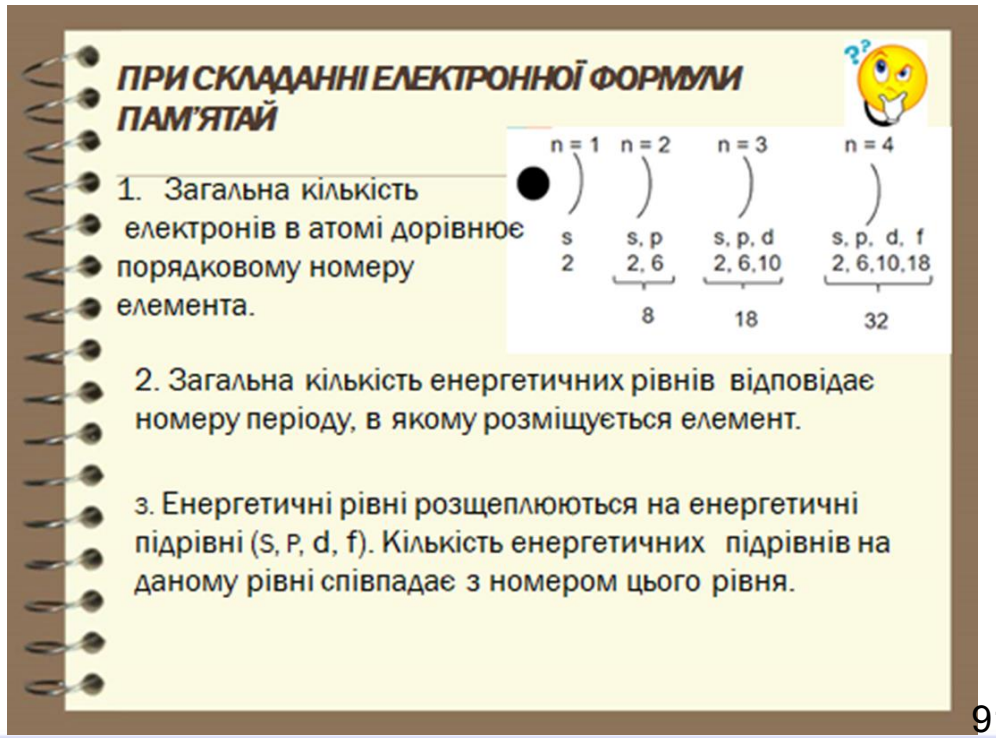
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p$$



Електронні і графічні формули

Розподіл електронів в атомі виражають ***електронно-графічними схемами*** (квантовими комірками, в яких клітинка символізує орбіталь, а стрілка – електрон), та за допомогою умовного запису, який називається ***електронні формули***. В електронних формулах цифрами вказують номер енергетичного рівня, латинськими буквами – енергетичні підрівні, а цифрами вгорі справа – кількість електронів на підрівні. Наприклад, запис $5d^4$ означає, що на d-підрівні п'ятого енергетичного рівня розміщуються чотири електрони.

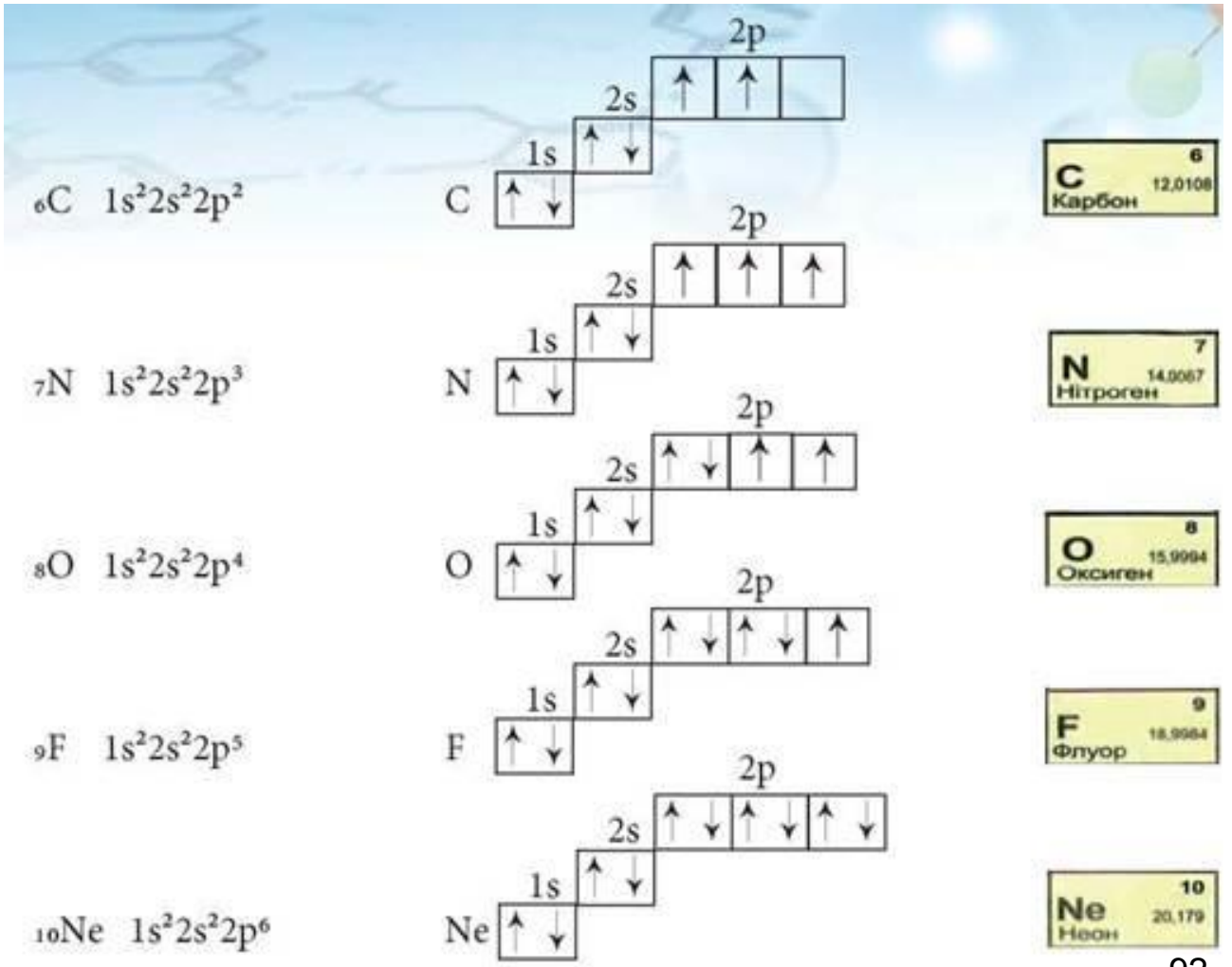






Електронні і графічні формули

Група елементів							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H +1) 1							He +2) 2
Li +3) 2 1	Be +4) 2 2	B +5) 2 3	C +6) 2 4	N +7) 2 5	O +8) 2 6	F +9) 2 7	Ne +10) 2 8
Na +11)) 2 8 1	Mg +12)) 2 8 2	Al +13)) 2 8 3	Si +14)) 2 8 4	P +15)) 2 8 5	S +16)) 2 8 6	Cl +17)) 2 8 7	Ar +18)) 2 8 8

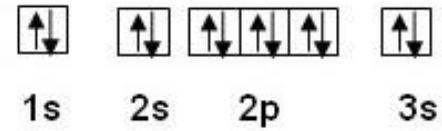




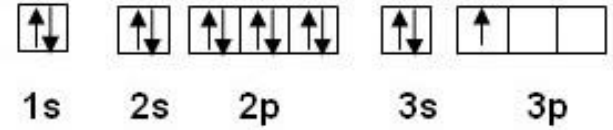
Електронні і графічні формули

Періоди	Групи							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H 1 +1 1^2							He 2 +2 2^2
2	Li 3 +3 1^2 2^1	Be 4 +4 2^2	B 5 +5 3^2	C 6 +6 4^2	N 7 +7 5^2	O 8 +8 6^2	F 9 +9 7^2	Ne 10 +10 8^2
3	Na 11 +11 $1^2 8^2 1^1$	Mg 12 +12 $2^8 8^2$	Al 13 +13 $3^8 8^2$	Si 14 +14 $4^8 8^2$	P 15 +15 $5^8 8^2$	S 16 +16 $6^8 8^2$	Cl 17 +17 $7^8 8^2$	Ar 18 +18 $8^8 8^2$

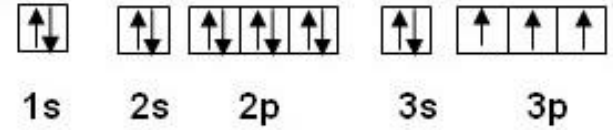
$_{12}Mg$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$



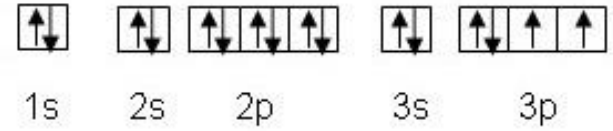
$_{13}Al$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$



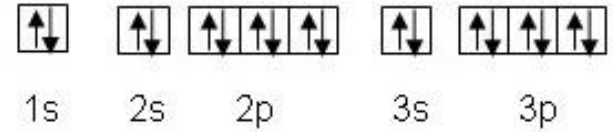
$_{15}P$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$



$_{16}S$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$



$_{18}Ar$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$



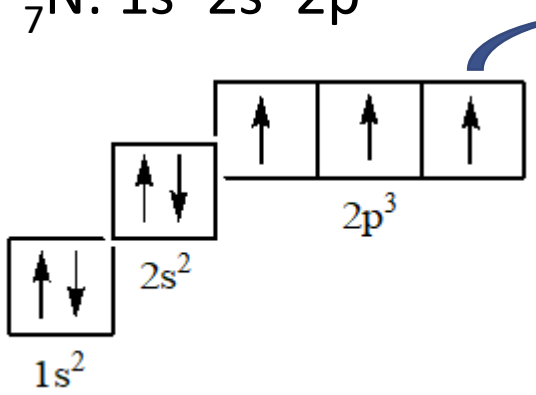


Заборона Паулі

У багатоелектронних атомах для характеристики стану електрона велике значення має принцип, сформульований Паулі у 1925 р. на основі періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва і аналізу атомних спектрів. Він називається ***принципом (забороною) Паулі:*** *в атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями усіх чотирьох квантових чисел.*

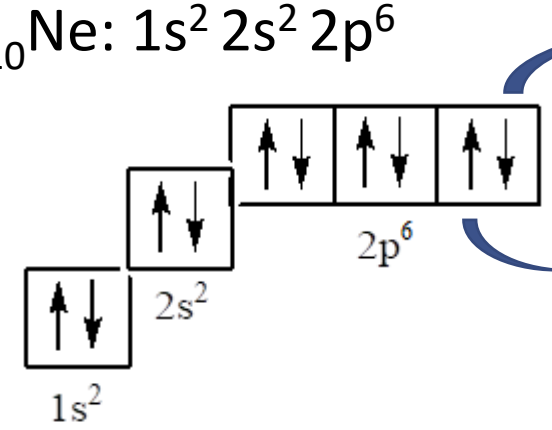
Це означає, що на енергетичному рівні (шарі) *n* може вміститися стільки електронів, скільки можливо різних сполучень із l, *m, s.*

$_{7}N$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$



$n = 2$
$l = 1$
$m = 1$
$s = +\,^1/_2$

$_{10}Ne$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$



$n = 2$
$l = 1$
$m = 1$
$s = +\,^1/_2$

$n = 2$
$l = 1$
$m = 1$
$s = -\,^1/_2$



Розподіл електронів в атомах. Правило Клечковського

В хімічних реакціях ядро атома залишається незмінним. Змінюються лише електронні оболонки атомів, будовою яких пояснюється багато властивостей елементів, у тому числі їх періодичність. Тому розташуванню електронів в атомах завжди приділяється велика увага при вивченні хімії.

Розташування електронів за рівнями обумовлене вимогою мінімуму енергії: електрон повинен мати найменшу енергію, що відповідає його найбільшому зв’язку з ядром. Найменшу енергію мають електрони першого енергетичного рівня, найбільш близького до ядра (n = 1). Порівняно з електронами першого рівня електрони подальших рівнів характеризуються більшим запасом енергії. Очевидно, електрони зовнішнього рівня, які мають найбільшу енергію, менш пов’язані з ядром. Приєднані електрони входять до складу зовнішнього рівня. При відриві електронів утворюються позитивні іони, при приєднанні – негативні.



Розподіл електронів в атомах. Правило Клечковського

Найбільш просто можна запам’ятати послідовність заповнення електронами рівнів, виходячи із ***правила В.М. Клечковського:*** *заповнення електронних рівнів атомів зі збільшенням порядкового номера елемента проходить послідовно із зростанням суми* $n + l$, *а при рівних значеннях цієї суми у першу чергу заповнюється електронами підрівень, для якого* l *приймає більше значення.*

Зокрема, орбіталь *1s* ($n + l = 1 + 0 = 1$) енергетично більш вигідна, ніж орбіталь *2s* ($n + l = 2 + 0 = 2$), а тому заповнюється електронами раніше. Так само *2s*-орбіталь енергетично більш вигідна, ніж *2p*-орбіталь ($n + l = 2 + 1 = 3$).

Керуючись правилом Клечковського, можна скласти ряд послідовного заповнення електронами орбіталей атомів елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва. Цей ряд, в якому вертикальними лінійками відокремлені періоди, позначені зверху арабськими цифрами, буде мати вигляд:

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



Правило Клечковського

Розглянемо правило Клечковського на прикладах.

Приклад 1. Пояснити яких із двох підрівнів **4s** чи **3d** у першу чергу заповниться електронами.

n + l

3d	**4s**
$n = 3$	$n = 4$
$l = 2$	$l = 0$
3 + 2 = 5	4 + 0 = 4

спочатку 4s, потім - 3d

Приклад 2. Пояснити яких із двох підрівнів 4f чи 5d у першу чергу заповниться електронами.

n + l

4f	5d
n = 4	n = 5
$l = 3$	$l = 2$
4 + 3 = 7	5 + 2 = 7

спочатку 4f, потім - 5d

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



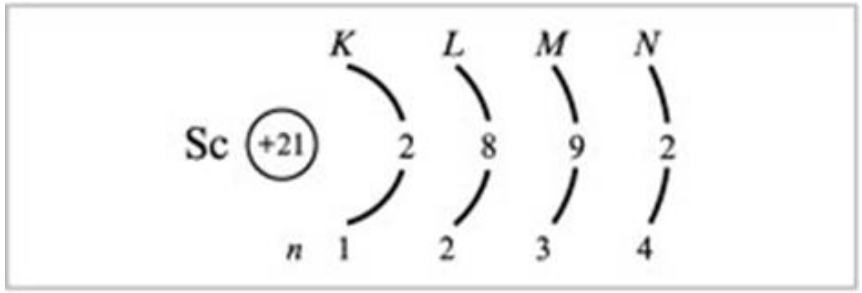
Правило Клечковського

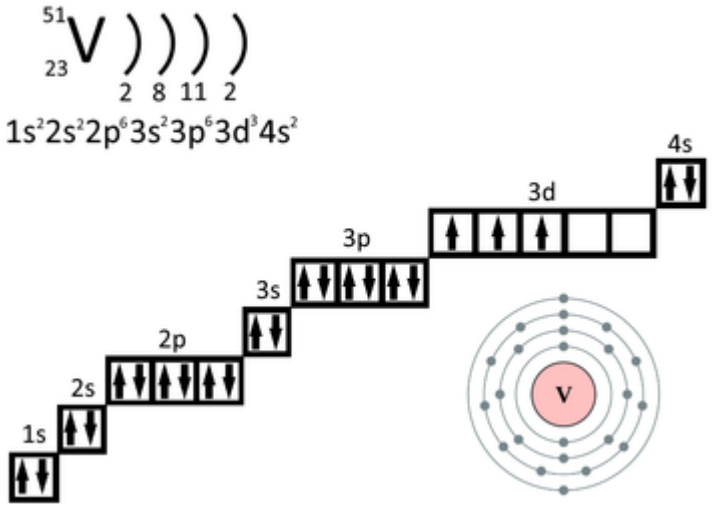
В атомах елементів четвертого періоду починає заповнюватися електронами четвертий енергетичний рівень, незважаючи на те, що третій рівень ще не заповнений. Це пов'язано з тим, що енергія *4s*-підрівня менша, ніж енергія *3d*-підрівня, хоча в цьому разі *d*-підрівень розташований на більш близькому до ядра електронному шарі.
Починаючи зі скандію, відбувається заповнення *d*-підрівня передостаннього енергетичного рівня:

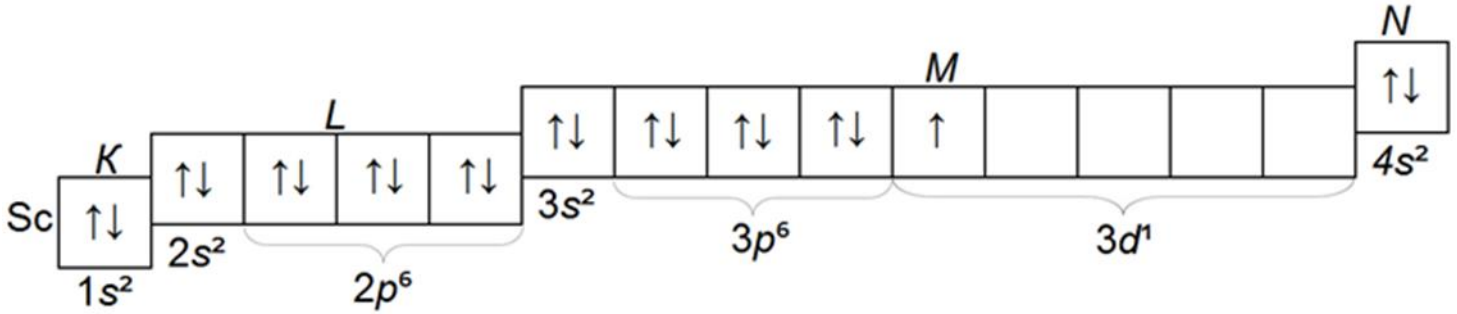
$_{21}Sc$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

$_{22}Ti$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

$_{23}V$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$







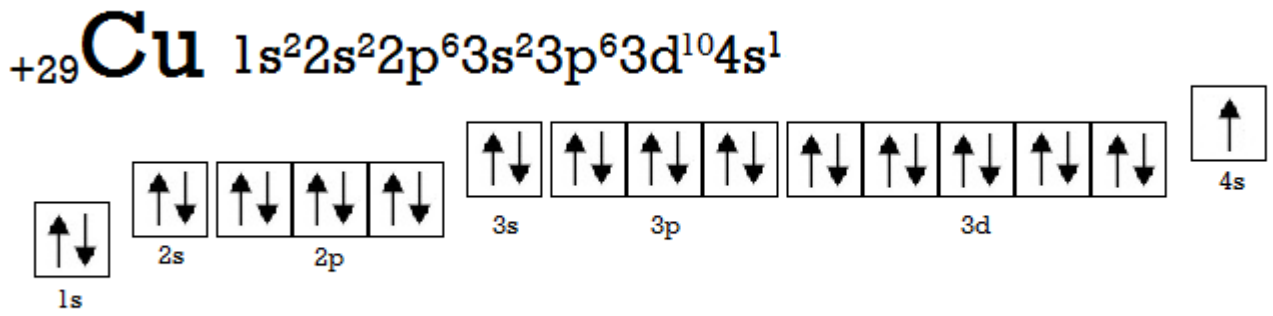
Цей підрівень продовжує заповнюватися в наступних дев'яти хімічних елементах (від Титану до Цинку), і тільки тоді, коли повністю заповнюється *3d*-підрівень, починає заповнюватися *4p*-підрівень в елементів від Галію до Криптону.



Правило Клечковського

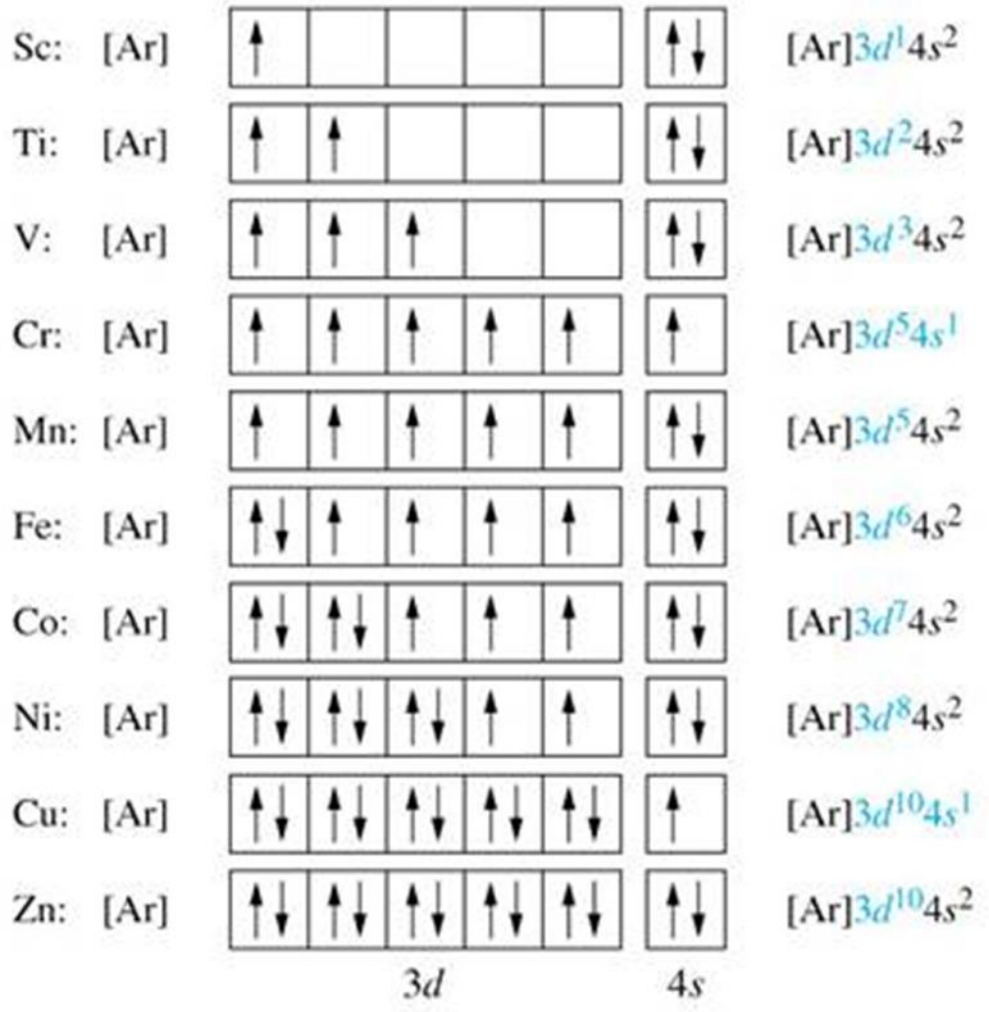
Для деяких d-елементів спостерігається явище ***«провала електрона»***— перехід електрона із зовнішнього енергетичного рівню на більш низький, що пояснюється більшой енергетичною стійкістю утворених при цьому електронних конфигурацій.

Провал електронів спостерігається у наступних 10 елементів: Cu, Ag, Au, Cr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Pt. Виключення складає палладій − у нього 2s-електрона провалились на сусідній рівень. Провал електронів енергетично більш вигідний, оскільки утворюються більш стійкі електронні конфігурації (p^0 , p^3 , p^6 ; d^0, d^5 , d^{10}).





Правило Клечковського





Збуджений стан атома

Стан атома, коли його електронні конфігурації мають мінімальну енергію називають ***основним***. При отриманні атомом енергії ззовні (нагрівання, опромінення, тощо) електрони можуть переходити на вищі, вільні енергетичні орбіталі. Атом переходить у ***збуджений стан***. Збуджений стан атома позначають зірочкою вгорі після символу хімічного елемента — C^*. Наприклад, утворення збудженого стану атома Карбону:



Атоми металічних елементів мають на зовнішньому енергетичному рівні невелику кількість електронів (зазвичай — 1-3.) Тому вони здатні віддавати їх, переходячи у збуджений стан і перетворюючись на позитивно заряджені йони — *катіони*:

$$Na^0 - 1e \rightarrow Na^{+1}.$$

Атоми неметалічних елементів на зовнішньому енергетичному рівні, як правило, мають від 4 до 7 електронів. Для завершення зовнішнього енергетичного рівня (що є енергетично вигідним для атома), йому не вистачає невеликої кількості електронів, які він і приєднує, перетворюючись на негативно заряджені йони — *аніони*: $O^0 + 2e \rightarrow O^{-2}$.



Правило Гунда

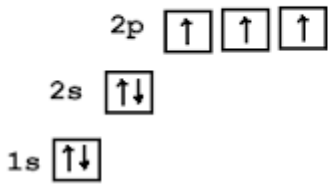
Структуру електронних оболонок зображають за допомогою квантових комірок – це, так звані, ***графічні електронні формули*** або схеми. Кожна така комірка позначається клітинкою: клітинка – орбіталь, стрілка – електрон, напрямок стрілки – напрямок спіну, вільна клітина – вільна орбіталь, яку може займати електрон при збудженні. Згідно з принципом Паулі в комірці може бути один або два електрони (якщо два, тоді вони спарені).

Орбіталі підрівня заповнюються згідно з ***правилом Гунда***, встановленим ним на основі спектральних даних: *при даному значенні l електрони в атомі розташовуються таким чином, щоб сумарне спінове число їх (Σs) було максимальне.*

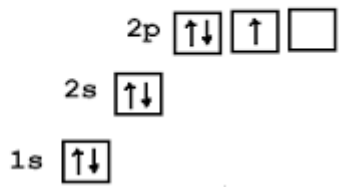
$_{7}N \quad 1s^2 2s^2 2p^3$

$\sum S = +1/2+1/2+1/2 = 3/2$ - максимальне

правильно



неправильно



$\sum S = +1/2-1/2+1/2 = 1/2$



Електронні родини елементів

Елементи, в атомах яких забудовується електронами s-орбіталі зовнішнього енергетичного рівня, називаються ***s-елементи***. Всі *s*-елементи об'єднуються в s-електронну родину, яка в періодичній системі елементів розміщується у двох перших групах, за винятком s-елемента гелію He, який традиційно приміщують у VIII групу завдяки його належності до інертних елементів. Отже, це перші два елементи кожного періоду. Елементи, в атомах яких заповнюються електронами *p*-орбіталі зовнішнього енергетичного рівня, називаються ***p-елементи***. Сукупність усіх *p*-елементів складає *p*-електронна родина (це останні шість елементів кожного періоду). *p*-Елементи розміщуються в III-VIII групах періодичної системи Д.І. Менделєєва. Для *s*- і *p*-елементів притаманна особливість: кількість зовнішніх (валентних) електронів дорівнює номеру групи. Справедливе й зворотнє твердження: за кількістю валентних електронів в атомах можно встановити, в якій групі знаходиться даний елемент. Елементи, в атомах яких заповнюються *d*-орбіталі другого ззовні енергетичного рівня, називається ***d-елементи***. Електронна родина *d*-елементів, в атомах яких проходить заповнення електронами другого ззовні *d*-підрівня, розміщуються у побічних підгрупах періодичної системи Д.І. Менделєєва. В 4 – 6 періодах у родини з 10 елементів об'єднуються d-елементи. Це родини *3d*- (Sc – Zn), *4d*- (Y – Cd) і *5d*- (La, Hf – Hg) елементів. В 6 і 7-му періодах у родини з 14 елементів об'єднуються ***f-елементи***, це родини: *4f*-елементів (Ce – Lu), які називаються ***лантаноїдами*** та родина *5f*-елементів (Th – Lr) – ***актиноїди***. Сьомий період ще не завершений. Заповнення енергетичних рівнів і підрівнів відбувається в ньому аналогічно, як і у атомів елементів 6 періоду. Період починається двома s-елементами ($_{87}$Fr, $_{88}$Ra). За ними йдуть *d*-елементи ($_{89}$Ac, $_{90}$Th), а потім тринадцять *f*-елементів ($_{91}$Pa – $_{103}$Lr). Завершують періодичну систему *d*-елементи. ***Слід пам'ятати: у атомів s- і p-елементів йде забудова зовнішнього рівня, у d-елементів – другого ззовні, а у f-елементів – аж третього ззовні енергетичного рівня.***



Енергія іонізації

Видалення електрона із незбудженого атома при перетворенні його в позитивно заряджений йон – це процес завжди ендоенергетичний (тобто такий, що проходить при поглинанні енергії), тому для його здійснення необхідно докласти певну енергію. Мінімальна енергія, що потрібна для відриву електрона від незбудженого атома, називається ***енергія іонізації I***. Енергія іонізації залежить від величини заряду ядра, відстані між ядром і зовнішнім електроном, екрануючим ефектом внутрішніх електронних шарів, електронної конфігурації атома. Взагалі можна сказати, що величина енергії іонізації залежить від положення елемента в періодичній системі і змінюється як у межах груп, так і в межах періодів. У межах підгруп періодичної системи збільшення порядкового номера елемента супроводжується збільшенням розміру атома. Збільшення заряду ядра в підгрупах менше впливає на зв'язок зовнішнього електрона з ядром, ніж збільшення розміру атома і числа екранувальних електронів. Тому *в межах підгруп s- і p-елементів* зв'язок зовнішнього електрона з ядром зменшується, що приводить до *зменшення енергії іонізації і посилення металічних властивостей*. Виняток становлять підгрупи *d*-елементів, у межах яких при переході від *3d*- до *5d*-елементів енергія іонізації збільшується.

Величина енергії іонізації може характеризувати металічні властивості елемента: вони тим вищі, чим менше значення I.



Спорідненість до електрона

Деякі нейтральні атоми можуть приєднувати електрони – така властивість називається ***спорідненістю до електрона.*** Якщо при цьому виділяється енергія, то утворюються стійкі негативно заряджені йони, а якщо енергія поглинається, то утворюються нестійкі негативно заряджені йони. Кількісною мірою спорідненості до електрона є *енергія спорідненості*. Однак на практиці характеризуючи енергію спорідненості до електрона звичайно не використовують слово «енергія», обмежуючись спрощеним терміном «спорідненість до електрона». ***Спорідненість до електрона F*** *– це енергетичний ефект процесу приєднання електрона до нейтрального атома з перетворенням його в негативно заряджений йон.* Спорідненість до електрона залежить від електронної конфігурації атома та його хімічних властивостей. Найбільшу спорідненість до електрона мають p-елементи сьомої групи (F, Cl, Br, I), а найменші і навіть від'ємні значення – атоми з конфігураціями s^2 (Be, Mg), s^2p^6 (Ne, Ar) або p^3 (N, P). Спорідненість до електрона атомів металів близька до нуля, тобто приєднання електронів до їх атомів енергетично невигідне. Спорідненість до електрона атомів неметалів має додатне значення, оскільки цей процес енергетично вигідний. Приєднання одного електрона до атомів O, S, C та деяких інших супроводжується виділенням енергії. Таким чином, для цих елементів сили притягання до ядра додаткового електрона переважають над силами відштовхування між додатковим електроном і електронною оболонкою атома. Приєднання подальших електронів (двох, трьох і більше) до атома згідно з квантово-механічними розрахунками неможливо. Тому одноатомні багатозарядні аніони (O^{2-}, S^{2-}, N^{3-}) у вільному стані існувати не можуть.



Електронегативність

Електронегативність (ЕН або χ) – це узагальнена функція, що характеризує здатність атома даного елемента відтягувати на себе електронну густину порівняно з атомами інших елементів тієї самої сполуки. Термін «електронегативність» був введений американським хіміком Л. Полінгом, який склав першу шкалу електронегативностей. Один і той самий атом залежно від умов може приєднувати електрони, виявляючи спорідненість до них, або віддавати електрони атому іншого елемента, у якого спорідненість до електрона більша.

Група / Період	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	B	B	B
1													H 2,1				
2	Li 1,0		Be 1,5		B 2,0		C 2,5		N 3,0		O 3,5		F 4,0				
3	Na 0,9		Mg 1,2		Al 1,5		Si 1,8		P 2,1		S 2,5		Cl 3,0				
4	K 0,8	Cu 1,9	Ca 1,0	Zn 1,6	Ga 1,6	Sc 1,3	Ge 1,8	Ti 1,5	As 2,0	V 1,6	Se 2,4	Cr 1,6	Br 2,8	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9
5	Rb 0,8	Ag 1,9	Sr 1,0	Cd 1,7	In 1,7	Y 1,2	Sn 1,8	Zr 1,4	Sb 1,9	Nb 1,6	Te 2,1	Mo 1,8	I 2,5	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2
6	Cs 0,7	Au 2,4	Ba 0,9	Hg 1,9	Ti 1,8	La-Lu 1,0-1,2	Pb 1,9	Hf 1,3	Bi 1,9	Ta 1,5	Po 2,0	W 1,7	At 2,2	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2
7	Fr 0,7		Ra 0,9														



Електронегативність

За шкалою Полінга найбільш електронегативним серед елементів, здатних утворювати сполуки, є Флуор, а найменш електронегативним — Францій. *ЕН* Францію дорівнює 0,7, а *ЕН* Флуору — 4. *ЕН* інших елементів змінюються в межах від 0,7 до 4. Як правило, неметалічні елементи мають *ЕН* більше двох. У металічних значення *ЕН* менше двох. Деякі елементи (B, Si, Ge, As, Te) зі значеннями електронегативності, близькими до 2, здатні виявляти проміжні властивості.

Елементи з високою і низькою електронегативністю вважаються активними. З високою — активні неметалічні елементи, з низькою — активні металічні елементи. У перших *ЕН* близька до 3— 4, у других — до 1.

Зі збільшенням порядкового номера елементів *ЕН* змінюється періодично. У періоді вона зростає зліва направо при накопиченні електронів на зовнішньому шарі. У групі вона знижується згори донизу при збільшенні числа електронних шарів і збільшенні атомних радіусів. Найбільшу *ЕН* у кожному періоді мають найменші атоми, які мають сім зовнішніх електронів — атоми галогенів (інертні гази сполук не утворюють). Найменшу *ЕН* у періоді має найбільший атом з одним зовнішнім електроном — атом лужного елемента.



Електронегативність

Встановимо, як відбувається зміщення електронів при взаємодії атомів Хлору та Сульфуру, Сульфуру та Оксигену.

Приклад: Хлор і Сульфур розташовані у третьому періоді. Електронегативність за періодом зростає зліва направо. ЕН Хлору більше ЕН Сульфуру, отже, електрони будуть зміщуватися від Сульфуру до Хлору. Заряд атома Сульфуру буде позитивним, а Хлору — негативним.

$$S^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$$

Перевіримо висновок за шкалою Полінга. Електронегативність Хлору дорівнює 3, а електронегативність Сульфуру — 2,5. Хлор є більш електронегативним елементом.

Приклад: Оксиген і Сульфур розташовані у шостий А групі. Електронегативність у групі згори донизу зменшується. ЕН Оксигену більше ЕН Сульфуру, отже, електрони будуть зсуватися від Сульфуру до Оксигену. Атом Сульфуру має позитивний заряд, а Оксигену — негативний.

$$S^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-}$$

За шкалою Полінга електронегативність Оксигену становить — 3,5, а електронегативність Сульфуру — 2,5. Більш електронегативним є Оксиген.

При порівнянні ЕН елементів часто використовують ряд електронегативності, розташувавши елементи в порядку зменшення її значення: **F O N Cl Br S C P H Si Mg Li Na**



Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Скільки нейронів і протонів містить ядро атома елемента №16 ?

Вирішення:

За періодичною системою визначаємо відносну атомну масу елемента №16: Ar(S) = 32. Користуючись формулою A = Z + N, де A – масове число; Z – кількість протонів, що визначається порядковим номером елемента, тобто Z дорівнює 16. Отже, кількість нейтронів *N* у ядрі буде: N = A – Z = 32 – 16 = 16

Z = 16; N = 16

Приклад 2. Який склад атома ізотопу $^{52}_{24}\mathrm{Cr}$?

Вирішення:

Кількість протонів у ядрі Z = 24. Оскільки атом електронейтральний, то кількість електронів дорівнює кількості протонів у ядрі, тобто $N(e^-)$ = 24. Оскільки масове число Cr 52 дорівнює сумі кількості нейронів й протонів, число нейтронів у ядрі: N = 52 - 24 = 28.



Приклади вирішення завдань

Приклад 3. Що є спільного у ізотопів Калію $^{39}_{19}\text{K}$, $^{40}_{19}\text{K}$, $^{41}_{19}\text{K}$?

Вирішення:

Ізотопи – це різновиди атомів одного й того ж хімічного елемента, до складу ядра яких входить однакова кількість протонів $^{1}_{+1}\text{p}$, а також така сама кількість електронів (ē). Відрізняються ізотопи кількістю нейтронів $^{1}_{0}n$ у ядрі:

$^{39}_{19}\text{K}$ N = 39 - 19 = 20;

$^{40}_{19}\text{K}$ N = 40 – 19 = 21;

$^{41}_{19}\text{K}$ N = 40 – 19 = 21;

$^{39}_{19}\text{K}$ ($^{1}_{+1}\text{p}$ = 19, $^{1}_{0}n$ = 20; ē = 19);

$^{40}_{19}\text{K}$ ($^{1}_{+1}\text{p}$ = 19, $^{1}_{0}n$ = 21; ē = 19);

$^{41}_{19}\text{K}$ ($^{1}_{+1}\text{p}$ = 19, $^{1}_{0}n$ = 22; ē = 19).



Приклади вирішення завдань

Приклад 4. У ядрах атомів яких ізотопів міститься 15 нейтронів? Оберіть правильні відповіді: $^{30}_{15}\mathrm{P}$; $^{27}_{13}\mathrm{Al}$; $^{40}_{20}\mathrm{Ca}$; $^{27}_{12}\mathrm{Mg}$; $^{50}_{22}\mathrm{Ti}$.

Вирішення:

Обчислимо кількість нейтронів у ядрах атомів:

$^{30}_{15}\mathrm{P}$: N = A – Z = 30 - 15 = 15

$^{27}_{13}\mathrm{Al}$: N = 27 - 13 =14

$^{40}_{20}\mathrm{Ca}$: N = 40 - 20 = 20

$^{27}_{12}\mathrm{Mg}$: N = 27 - 12 = 15

$^{50}_{22}\mathrm{Ti}$: N = 50 - 22 = 28

15 нейтронів міститься у ядрах атомів $^{30}_{15}\mathrm{P}$ і $^{27}_{12}\mathrm{Mg}$.



Приклади вирішення завдань

Приклад 5. Яка частинка: атом магнію, йон Магнію чи аніон Оксигену має більше протонів, ніж електронів ? Відповідь підтвердіть записом схем будови кожної частинки.

$Mg\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

$Mg^{+2}\ 1s^2 2s^2 2p^6$

$O^{-2}\ 1s^2 2s^2 2p^6$

Йон Mg^{+2} має більше протонів, ніж електронів.

Приклад 6. Яка частка має таку електронну будову, що й хлорид-аніон: а) сульфід-аніон; б) атом Сульфуру; в) катіон Алюмінію?

а) $S^{-2}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$;

б) $S^o\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$;

в) $Al^{+3}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

$Cl^-\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Аніон S^{-2} має однакову з аніоном Cl^- електронну будову.

Періодичний закон і періодична система Д.І. Менделєєва





План лекції

1. Історія відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєва
2. Структура періодичної системи
3. Металічність і неметалічність хімічних елементів
4. Діалектико-матеріалістична природа періодичного закону
5. Теоретичне обґрунтування періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва
6. Електронні родини елементів
7. Залежність властивостей хімічних елементів від будови їх атомів
8. Запитання для самоконтролю
9. Приклади вирішення типових задач
10. Тестові завдання



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. Біонеорганічна хімія (2005). Дн-ськ: «Пороги». С. 30-62.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: НОВА КНИГА. С. 15-60.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: НОВА КНИГА. С. 26-75.

4. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С. 34-66.

5. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Курс лекцій.

Дніпро: ВТК «Друкар». С. 45-62.



Історія систематизації елементів. Тріади Деберейнера

Приклади груп хімічних елементів - тріад

Ca	Sr	Ba
40	88	137

(40 + 137) : 2 = 88

Li	Na	K
7	23	39

(7 + 39) : 2 = 23

S	Se	Te
32	79	128

(32 + 128) : 2 = 80

Йоган Деберейнер - німецький учений, професор хімії і фармакології Єнського університету. Він намагався систематизувати хімічні елементи об'єднуючі за характерних ознаками деякі елементи в групи по три, названі тріадами.

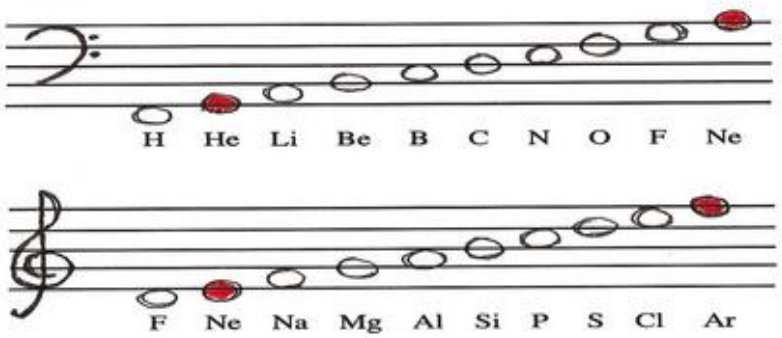


Йоганн Вольфганг Деберайнер (1780-1849 рр.)

Першою тріадою, запропонованою Деберейнером у 1817 р., були лужноземельні металічні елементи Кальцій, Стронцій і Барій. Через 12 років він встановив ще дві тріади: лужних металічних елементів (Літій, Натрій і Калій) і халькогенів (Сульфур, Селен і Телур). Учений помітив, що в межах цих тріад відносна атомна маса середнього елемента приблизно дорівнює середньому арифметичному мас першого і третього. Він відкрив каталітичну дію платини, чим заснував новий розділ хімії - гетерогенний каталіз.



Октави Ньюлендса



Англійський хімік-аналітик, експерт у галузі цукрового виробництва, автор спроби класифікації хімічних елементів і його заслуги були відзначені золотою медаллю Деві від Лондонського королівського товариства.



Джон Олександр Рейна Ньюлендс (1837-1898 рр.)

У 1864 р. Джон Ньюлендс уперше розташував усі відомі на той час хімічні елементи в ряд за збільшенням їхніх відносних атомних мас. Пронумерувавши всі елементи і зіставивши номери з властивостями елементів, він зробив висновок, що кожний восьмий елемент є подібним за властивостями до першого елемента і сформулював «закон октав»: номери подібних елементів відрізняються на сім або на число, що кратне семи. Отже, Ньюлендсом було вперше висунуто припущення про періодичність змін властивостей елементів. Однак, навіть запропонувавши введення порядкового номера елемента, Ньюлендс не зміг виявити фізичний зміст свого відкриття.



Таблиця Лотара Мейера

	4-wertig	3-wertig	2-wertig	1-wertig	1-wertig	2-wertig
	–	–	–	–	Li = 7.03	(Be = 9.3?)
Differenz =	–	–	–	–	16.02	(14.7)
	C = 12.0	N = 14.04	O = 16.00	F = 19.00	Na = 23.05	Mg = 24.0
Differenz =	16.5	16.95	16.07	16.46	16.08	15.0
	Si = 28.5	P = 31.0	S = 32.07	Cl = 35.46	K = 39.13	Ca = 40.0
Differenz =	89.1:2 = 44.55	44.0	46.7	44.51	46.3	47.6
	–	As = 75.0	Se = 78.8	Br = 79.97	Rb = 85.4	Sr = 87.6
Differenz =	44.55	45.6	49.5	46.8	47.6	49.5
	Sn = 117.6	Sb = 120.6	Te = 128.3	J = 126.8	Cs = 133	Ba = 137.1
Differenz =	89.4 = 2·44.7	87.4 = 2·43.7	–	–	(71 = 2·35.5)	–
	Pb = 207.0	Bi = 208.0	–	–	(Tl = 204?)	–

У 1864 р., свою таблицю хімічних елементів опублікував і німецький хімік Лотар Мейер. Вона складалася з 43 елементів із 63 відомих на той час. Мейер розташував елементи за збільшенням відношення молярної маси простої речовини, що утворює елемент, до її молярного об’єму. Але робота Мейера не була систематичною і не мала характеру закону. На відміну від Менделєєва, Мейер навіть не запідозрив, що для деяких елементів були неправильно визначені атомні маси, а це вносило певні погрішності у відкриття і не давало загального розуміння класифікації хімічних елементів. Однак у 1882 р. Лондонське королівське товариство присудило за це відкриття золоту медаль Деві і Мейеру, і Менделєєву. А у США Періодичну систему і досі називають ім'ям Лотара Мейера.

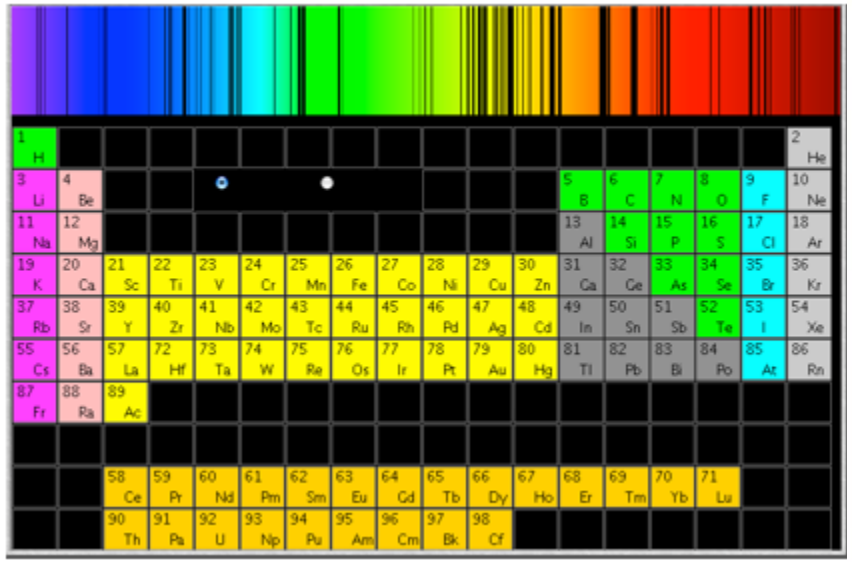


Юліус Лотар Мейер (1830-1895 рр.)

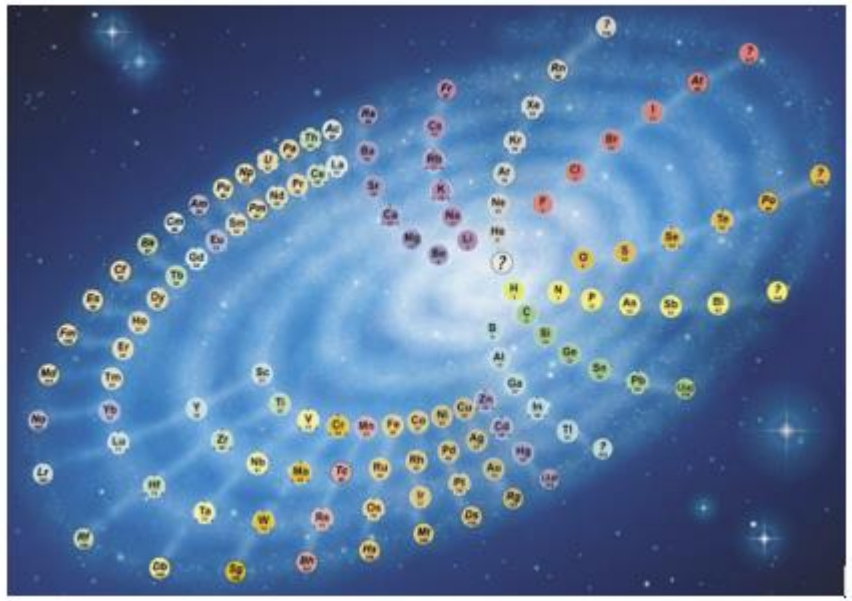


Інші альтернативні варіанти періодичної системи

Періодична система зі спектрами випромінювання атомів:



3D періодична таблиця Олександра Роя (1990)



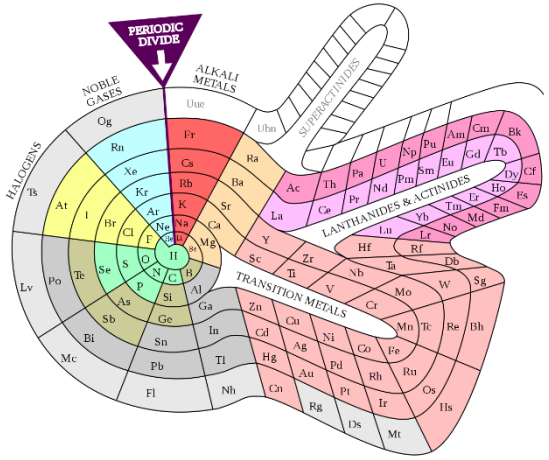
Американський фізик-теоретик Д. Гамов (1961) запропонував періодичну систему у вигляді безперервної стрічки із хімічних елементів



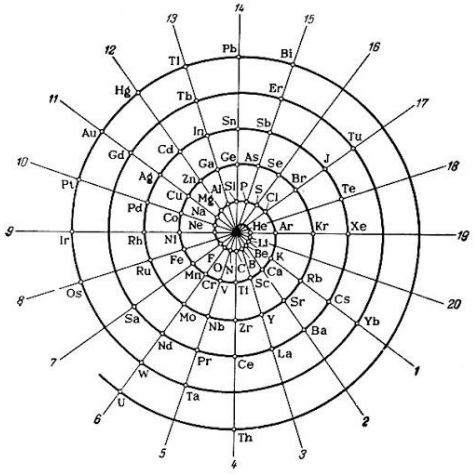


Інші альтернативні варіанти періодичної системи

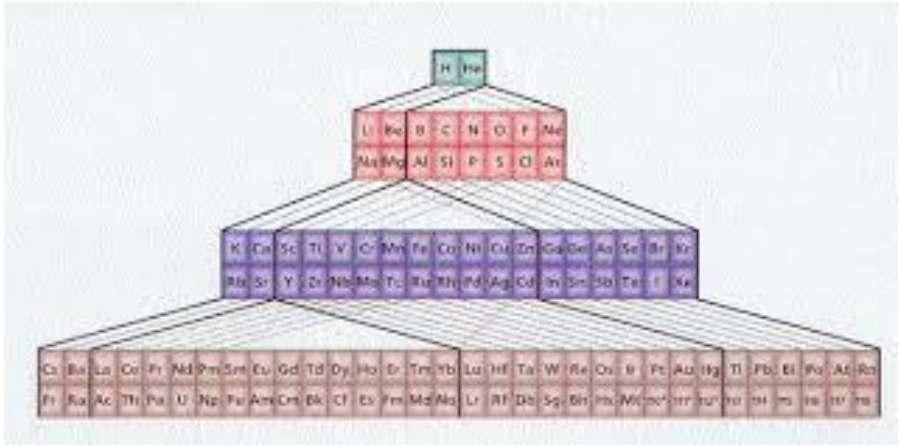
Система елементів Теодора Бенфея 1960



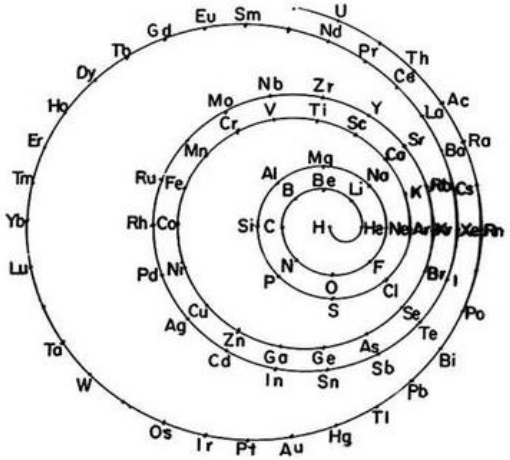
Спіральна система Баумгауера 1870



Пірамідальна система Вільяма Дженсена

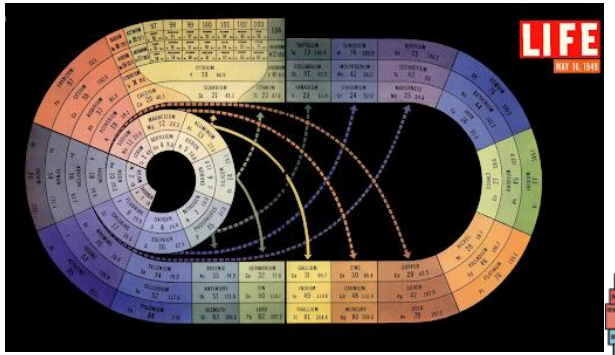


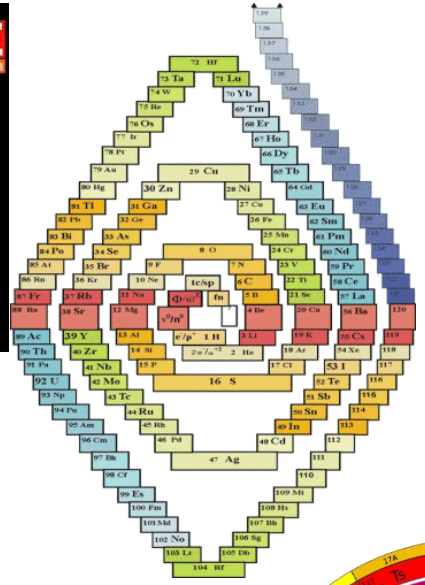
Земна модель Шанкартуа

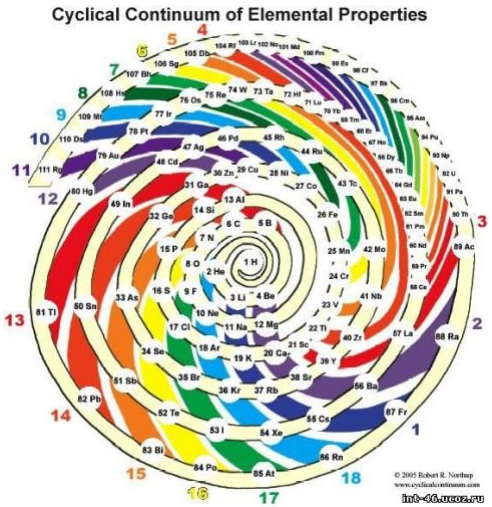


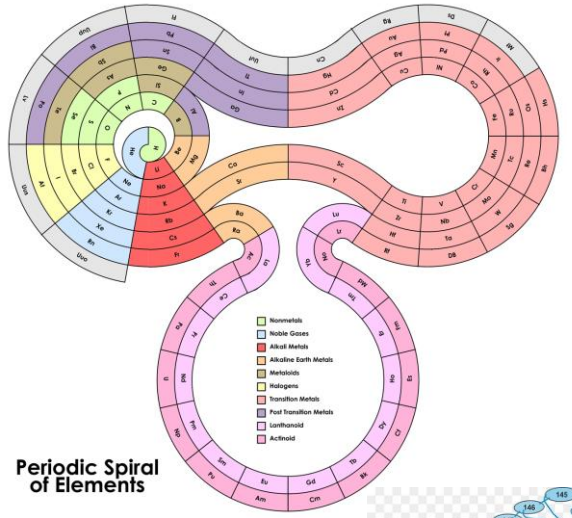


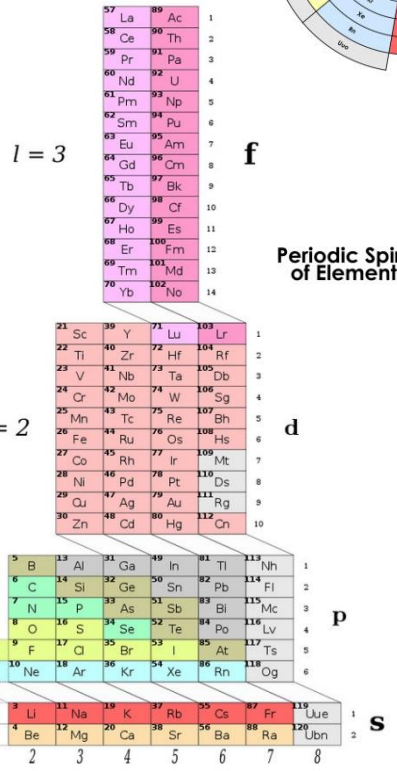
Інші альтернативні варіанти періодичної системи

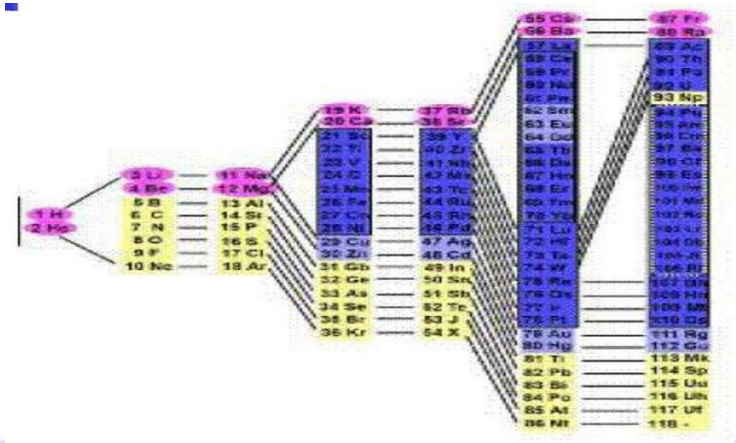


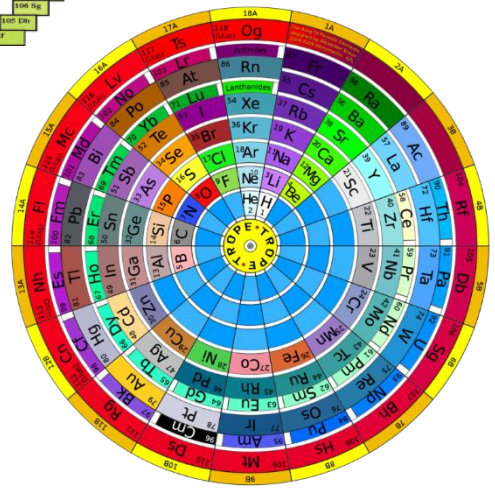


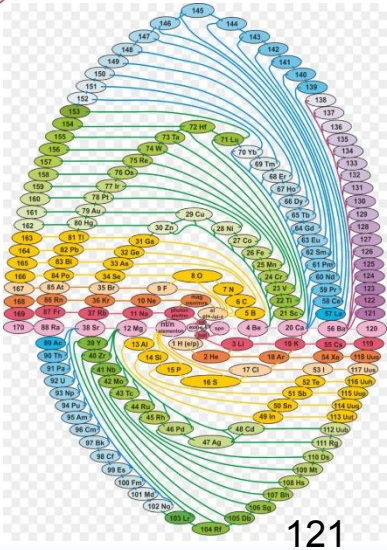






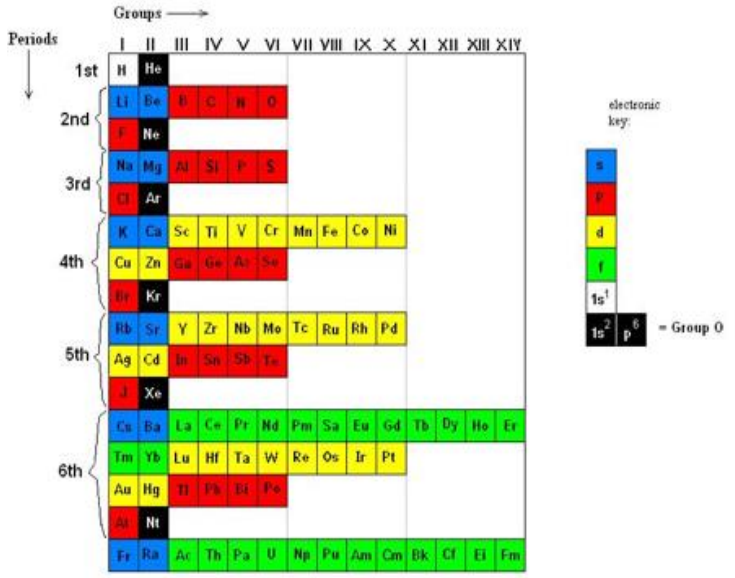


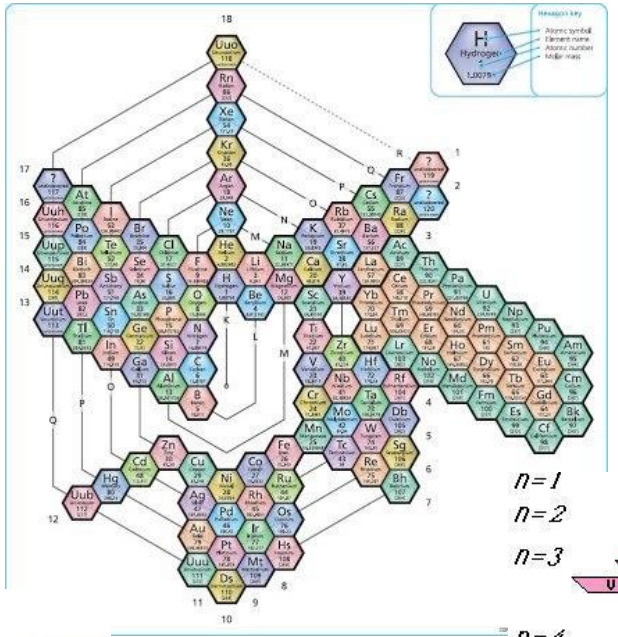


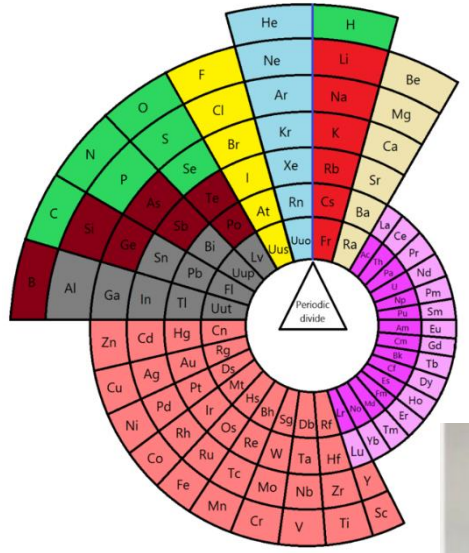


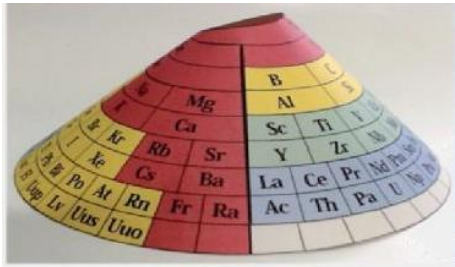


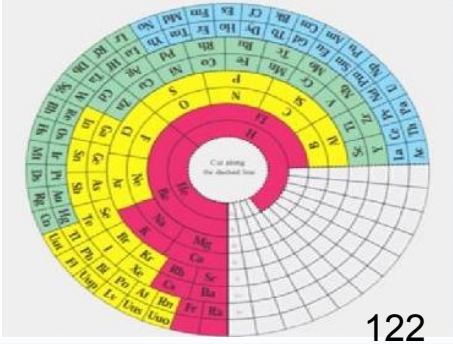
Інші альтернативні варіанти періодичної системи

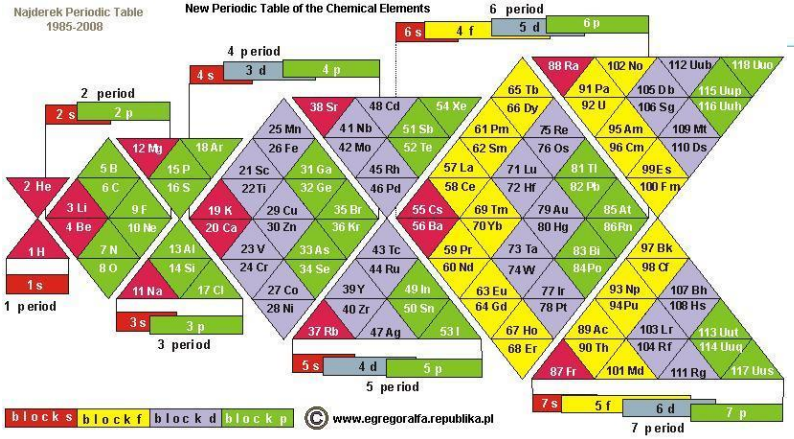


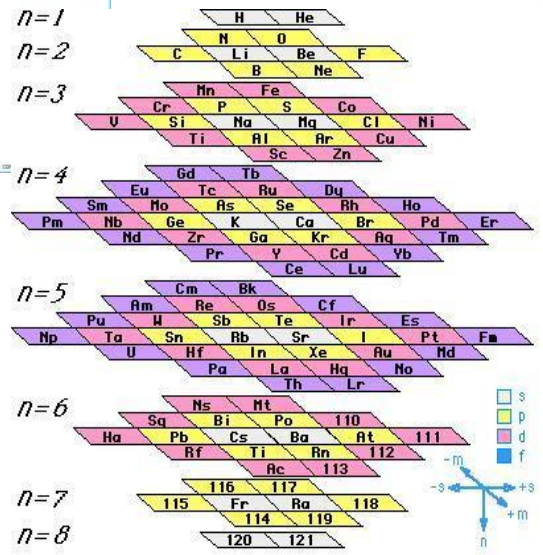






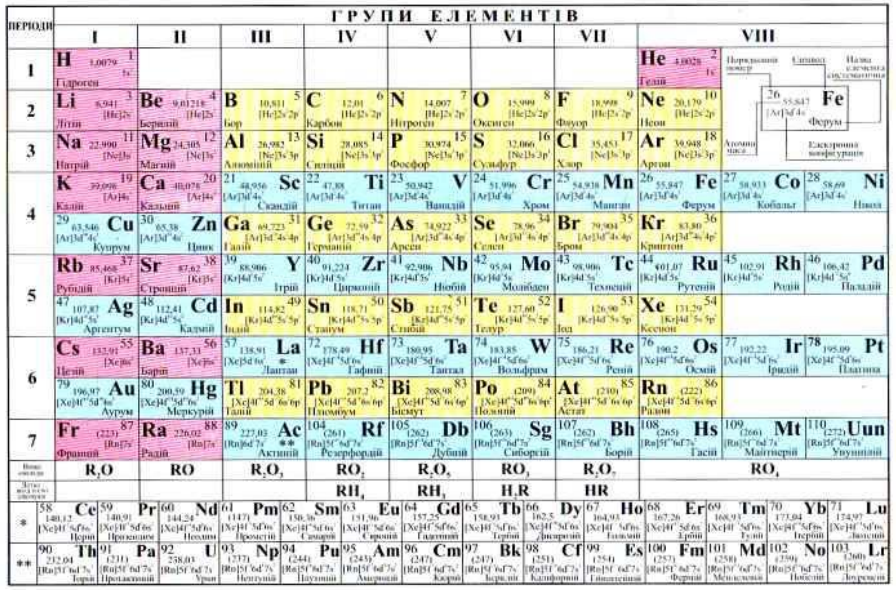


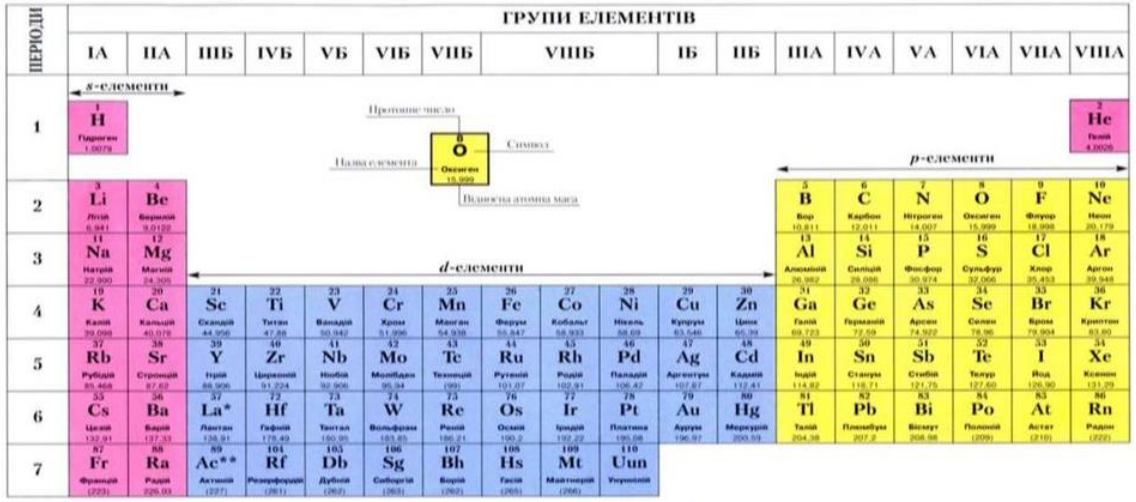




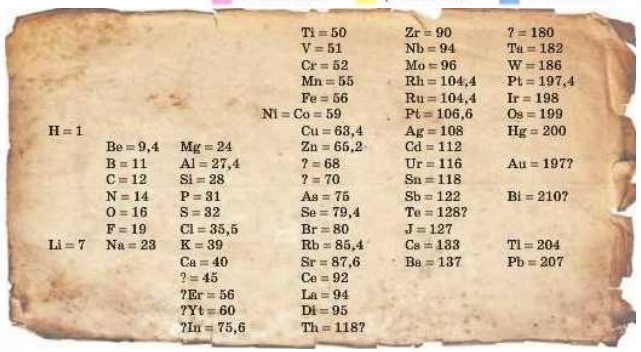


Варіанти періодичної системи: коротка, довга та наддовга









Перший варіант Періодичної системи Д.І. Менделєєва



Відкриття періодичного закону Д.І. Менделеєва

Відкриття періодичного закону й досі є одним із “наріжних каменів” усієї сучасної хімії. Д.І. Менделєєв своїм відкриттям констатував факт періодичних змін властивостей елементів, однак причина цього йому була невідома. Цю причину він шукав, знайти її він нібито заповідав своїм послідовникам і нащадкам. Сьогодні можна сказати, що сучасна квантова механіка в основному дає відповідь на поставлене запитання.

Можна сформулювати такі положення, які важливі для з’ясування причин періодичності у властивостях елементів.

1. Заряд ядра атома є основною характеристикою, яка визначає індивідуальність елемента.

2. Заряд ядра співпадає з порядковим номером елемента в системі Д.І. Менделєєва.

Важливо відзначити, що Д.І. Менделєєв не знав про заряд ядра, але, незважаючи на це, розмістив елементи за їх хімічними властивостями, не зробивши при цьому жодної помилки і з позицій сучасної атомної фізики.



Відкриття періодичного закону Д.І. Менделеєва

3. Заряд ядра є сумарним зарядом протонів, які утворюють його і чисельно дорівнює їх кількості. Зміна числа протонів в ядрі призводить до зміни хімічної природи елемента, причому і порядковий номер стає відповідно іншим.

4. Зміна числа нейтронів в ядрі змінює його масу, але не призводить до зміни хімічних властивостей елементів (однак радіоактивні властивості можуть при цьому різко змінюватися).

5. Число електронів в електронейтральному атомі дорівнює зарядовому числу елемента, тобто величині *Z*. Зміна числа електронів у атомі при даній величині *Z* не змінює хімічної природи елемента, але змінює зарядовий стан атома.

6. Наявність у структурі атома певної кількості електронів сама по собі ще не визначає сукупності хімічних і фізичних властивостей елемента. Останні головним чином залежать від структури електронної оболонки і від характеру електронних конфігурацій.



Відкриття періодичного закону Д.І. Менделеєва

7. Номер періоду, до якого належить даний елемент, визначається числом електронних шарів в оболонці атома цього елемента (за винятком паладію). Із зростанням числа шарів зв’язок зовнішніх електронів з атомом у елементів головних підгруп послаблюється, металічні властивості елемента зростають, наприклад, у елементів головної підгрупи V групи:

елемент	N	P	As	Sb	Bi
число електронних шарів в оболонці атома і номер періоду	2	3	4	5	6

→

металічний характер елемента зростає



Відкриття періодичного закону Д.І. Менделеєва

8. Номер групи, до якої належить даний елемент, як правило, визначається загальним числом валентних електронів. При цьому до числа останніх належать електрони, найменш міцно пов'язані з ядром атома. Це звичайно електрони зовнішнього шару (конфігурації *ns* і *np*, де *n* – номер періоду, до якого належить даний елемент), а також *f*- і *d*-електрони недобудованих енергетичних підрівнів.

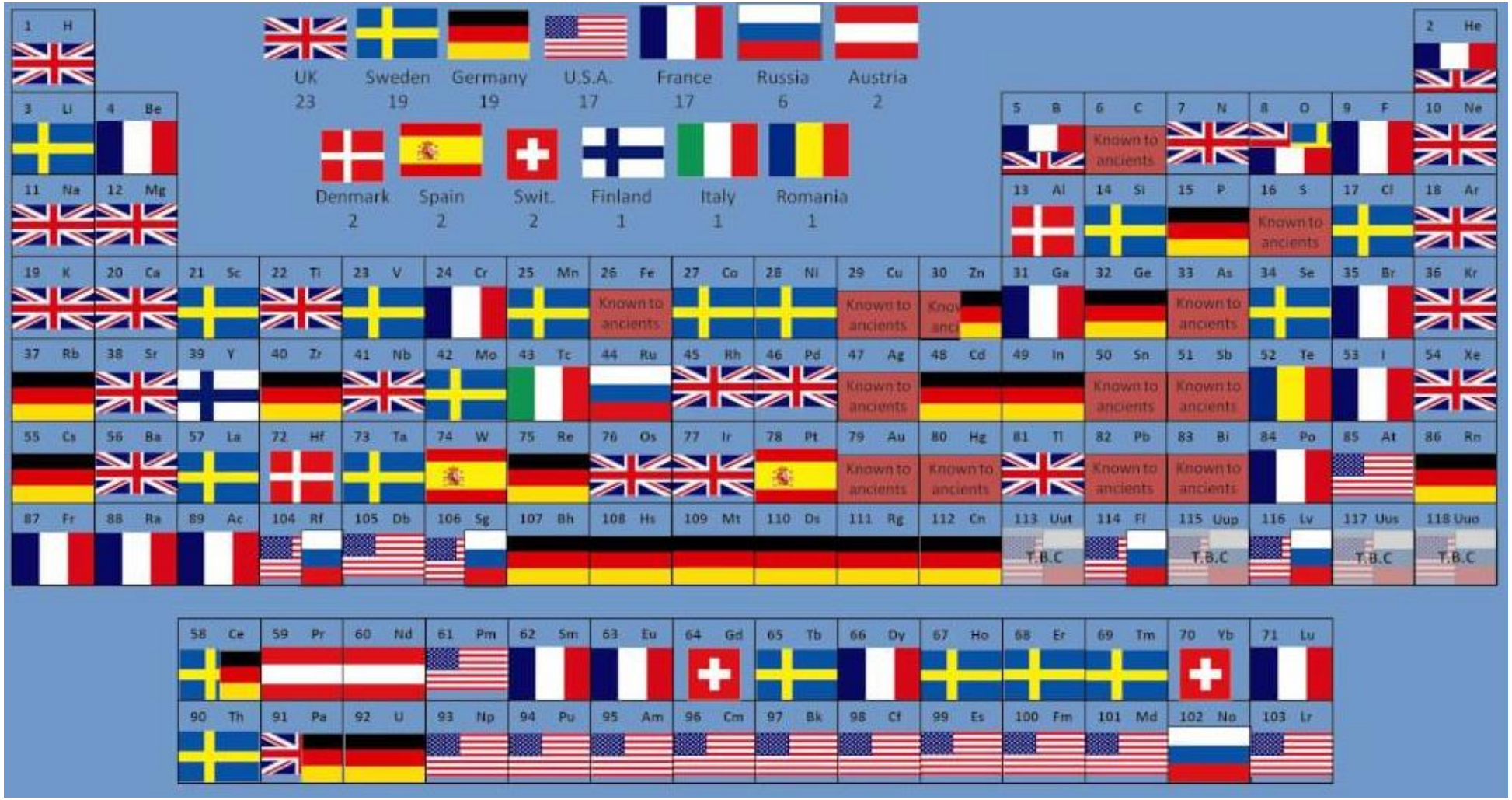
9. Електроноємність підрівня відповідає формулі $2(2l + 1)$, де l – квантове число підрівня (побічне квантове число).

10. Електроноємність енергетичного рівня відповідає виразу $2n^2$, де n – квантове число рівня (головне квантове число $n^{кв.}$).

Однією з найважливіших передумов побудови раціональної системи хімічних елементів є правильне вирішення питання про закономірності послідовної побудови енергетичних рівнів і підрівнів електронами – у міру збільшення зі зростанням величини *Z* елемента.

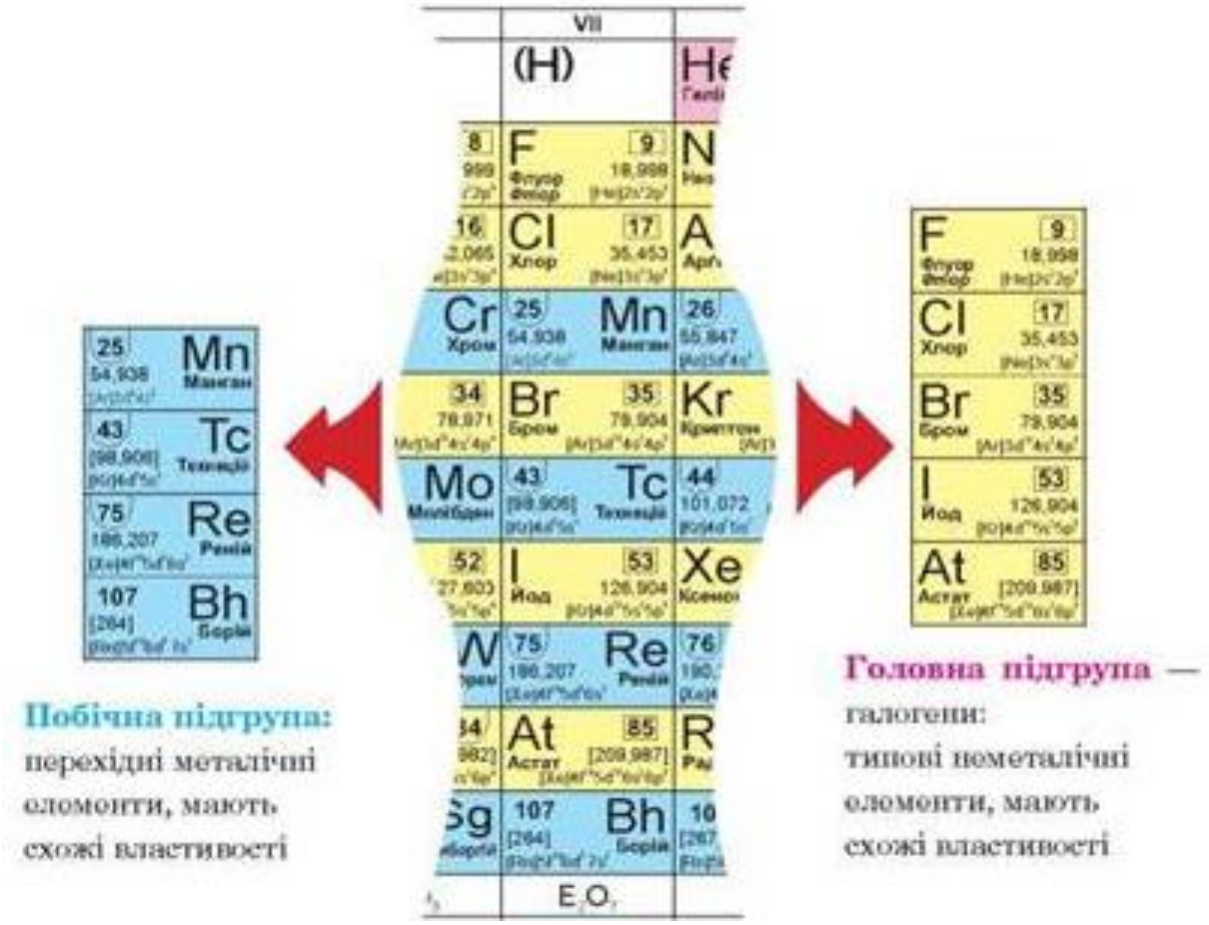


Елементи та країна відкриття





Структура періодичної системи Д.І. Менделеєва



Групи. ***Елементи головних підгруп*.** Електронна конфігурація (*ЕК*): усі “оболонки” повністю зайняті, за винятком зовнішніх (зовнішні електрони – валентні).

Елементи побічних підгруп. Перехідні елементи: *d*-стан; внутрішні перехідні елементи (лантаноїди, актиноїди): *f*-стан.



Структура періодичної системи

1	H 1 1,00795 Гідроген						(H)	He 2 4,0026 Гелій
2	Li 3 6,9412 Літій	Be 4 9,01218 Берилій	B 5 10,812 Бор	C 6 12,0108 Карбон	N 7 14,0067 Нітроген	O 8 15,9994 Оксиген	F 9 18,9984 Флуор	Ne 10 20,179 Неон
3	Na 11 22,98977 Натрій	Mg 12 24,305 Магній	Al 13 26,98154 Алюміній	Si 14 28,086 Силіцій	P 15 30,97379 Фосфор	S 16 32,06 Сульфур	Cl 17 35,453 Хлор	Ar 18 39,948 Аргон

Малі періоди містять по одному ряду хімічних елементів

Великі періоди містять по два ряди хімічних елементів

4	K 19 Калій	Ca 20 Кальцій	Sc 21 Скандій	Ti 22 Титан	V 23 Ванадій	Cr 24 Хром	Mn 25 Манган	Fe 26 Ферум	Co 27 Кобальт	Ni 28 Нікель	
	Cu 29 Купрум	Zn 30 Цинк	Ga 31 Галій	Ge 32 Германій	As 33 Арсен	Se 34 Селен	Br 35 Бром	Kr 36 Криптон			

Періоди. Інтервали між елементами, розташованими зі зростанням порядкового номера від одного до іншого найближчого елемента його групи.

Малі періоди: 8 елементів. Великі періоди: 18 елементів (за винятком перехідних елементів).



Металічність і неметалічність хімічних елементів

Металічні і неметалічні властивості елементів і утворених ними простих речовин в основному залежать від числа електронів на зовнішніх енергетичних рівнях в оболонці атомів, тобто від ступеня забудованості їх і від енергії зв'язку електронів з атомним ядром.

Основна передумова металічного стану речовини – це наявніть в оболонці її атомів максимально слабо пов'язаних електронів. Вияву цих властивостей сприяють:

1. Мала кількість периферичних електронів (звичайно 1-2, рідше – 3).

У хімічних сполуках це відповідає утворенню катіонів зі ступенями окиснення +1, +2 або +3. Перші два ступені окиснення звичайно належать чисто металічним катіонам, а третій (+3) – сполукам, які вже виявляють амфотерний характер.

2. Велика кількість електронних шарів у атомі: чим їх більше в атомному остові, тим більш чітко відчувається їх екрануюча дія на заряд ядра атома і тим сильніше відчувається одночасна відштовхуюча їх дія на зовнішні електрони.



Металічність і неметалічність хімічних елементів

Це призводить до послаблення зв’язку периферійних електронів з ядром і підсиленню металічних властивостей елемента.

3. Радіус атома: чим він більший, тим далі від ядра знаходяться периферійні електрони, тим менш вони пов’язані з атомом, тим сильніш виражені металічні властивості елемента.

Вияву неметалічних властивостей елементів сприяють:

1. Відносно велика кількість електронів (4-7), які забудовують зовнішні енергетичні рівні в оболонці атома.

2. Мала кількість екрануючих, заповнених електронами, енергетичних рівнів в атомному остові.

3. Малий (порівняно) радіус атома (чим ближче валентні електрони до ядра, тим міцніше вони утримуються атомом).



Діалектико-матеріалістична природа періодичного закону

Усі елементи таблиці Д.І. Менделєєва за своїми властивостями є діалектичною єдністю і боротьбою металічності і неметалічності. Елементи, в яких домінуюча роль належить металічним властивостям, ми вважаємо металами; там, де переважають неметалічні властивості, – неметалами. В елементах, які утворюють амфотерні сполуки, властивості металічності і неметалічності виявляються одночасно в явній формі.

У системі елементів фундаментальну роль відіграють і центральні властивості атома. Сюди належать: маса, заряд і розміри атомного ядра, маса атома в цілому і структура атомного остова, а саме кількість повністю забудованих електронами енергетичних рівнів, рахуючи від ядра. Центральні властивості атомів елементів у міру зростання їх порядкового номера змінюються неперіодично: заряд ядра і загальна кількість електронів в атомі зростають у порядку природного ряду чисел (1, 2, 3 ...110), а ускладнення складу атомного остова протікає стрибкоподібно – від періоду до періоду.

Центральні і периферійні властивості атомів різних елементів глибоко взаємодіють між собою. Закон періодичності і система елементів Менделєєва – геніальне відображення цієї взаємодії.



Теоретичне обґрунтування періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва

Порядок заповнення електронами рівнів (електронних шарів) і підрівнів (підшарів) дає теоретичне обґрунтування періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Уже із розгляду електронних формул елементів першого і другого періодів легко зробити висновок, що період починається елементом, в атомі якого на зовнішньому рівні знаходиться один *s*-електрон: у першому – це Гідроген, в інших – лужні метали. Завершується період інертним газом: перший – Гелієм ($1s^2$), інші – елементами, атоми яких на зовнішньому рівні мають електронну конфігурацію ns^2np^6. Отже, ***перший*** період містить два елементи: Гідроген ($Z = 1$) і Гелій ($Z = 2$).

1	H 1,00795 Гідроген 1						(H)	He 4,0026 Гелій 2
2	Li 6,9412 Літій 3	Be 9,01218 Берилій 4	B 10,812 Бор 5	C 12,0108 Карбон 6	N 14,0067 Нітроген 7	O 15,9994 Оксиген 8	F 18,9984 Флуор 9	Ne 20,179 Неон 10
	11	12	13	14	15	16	17	18



Теоретичне обґрунтування періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва

Другий період розпочинається елементом Літієм ($Z = 3$) і завершується Неоном ($Z = 10$). У другому періоді вісім елементів.

	Гідроген							Гелій
2	3 Li 6,9412 Літій	4 Be 9,01218 Берилій	5 B 10,812 Бор	6 C 12,0108 Карбон	7 N 14,0067 Нітроген	8 O 15,9994 Оксиген	9 F 18,9984 Флуор	10 Ne 20,179 Неон

Третій період розпочинається з Натрію ($Z = 11$), електронна конфігурація якого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. З нього почалося заповнення третього рівня. Завершується він у інертного елемента Аргону ($Z = 18$), 3*s*- і 3*p*-підрівні якого повністю заповнені. Електронна формула Аргону: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Натрій – аналог Літію, Аргон – Неону. В третьому періоді, так само як і в другому, вісім електронів.

	Літій	Берилій	Бор	Карбон	Нітроген	Оксиген	Флуор	Неон
3	11 Na 22,98977 Натрій	12 Mg 24,305 Магній	13 Al 26,98154 Алюміній	14 Si 28,086 Силіцій	15 P 30,97379 Фосфор	16 S 32,06 Сульфур	17 Cl 35,453 Хлор	18 Ar 39,948 Аргон



Теоретичне обґрунтування періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва

Четвертий період розпочинається Калієм (Z = 19); електронна будова якого виражається формулою: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Його 19-й електрон зайняв 4*s*-підрівень, енергія якого нижче енергії 3*d*-підрівня. Зовнішній 4*s*-електрон надає елементу властивості, схожі з властивостями Натрію. У Кальцію (Z = 20) 4*s*-підрівень заповнений двома електронами: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. З елемента Скандію ($Z$ = 21) розпочинається заповнення 3*d*-підрівня, тому що він енергетично більш вигідний, ніж 4*p*-підрівень. П’ять орбіталей 3*d*-підрівня можуть бути зайняті десятьма електронами, що здійснюється у атомів від Скандію до Цинку (Z = 30). Тому електронна будова Скандію відповідає формулі: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$, а Цинку: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. В атомах наступних елементів, аж до інертного газу Криптону (Z = 36) йде заповнення 4*d*-підрівня. В четвертому періоді – 18 елементів.





Теоретичне обґрунтування періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва

П'ятий період містить елементи від Рубідію ($Z = 37$) до інертного газу Ксенону ($Z = 54$). Заповнення їх енергетичних рівнів йде так само, як у елементів IV періоду: після Рубідію і Стронцію у десяти елементів, від Ітрію ($Z = 39$) до Кадмію ($Z = 48$) заповнюється 4*d*-підрівень, після чого електрони заповнюють 5*p*-підрівень. У п'ятому періоді, як і в четвертому, 18 елементів.

У атомів елементів ***шостого періоду*** Цезію ($Z = 55$) і Барію ($Z = 56$) заповнюється 6*s*-під-рівень. У Лантану ($Z = 57$) один електрон надходить на 5*d*-підрівень, після чого заповнення цього підрівня припиняється, а починає заповнюватися 4*f*-підрівень, сім орбіталей якого можуть бути зайняті 14 електронами. Це відбувається у атомів елементів лантаноїдів з $Z = 58$-71. Оскільки у цих елементів заповнюється глибинний 4*f*-підрівень третього від зовнішнього рівня, вони мають досить близькі хімічні властивості.



Теоретичне обґрунтування періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва

З гафнію (Z = 72) відновлюється заповнення d-підрівня і завершується у Меркурію (Z = 80), після чого електрони заповнюють 6p-підрівень. Заповнення рівня завершується у інертного газу радону (Z = 86). В шостому періоді 32 елементи.

Сьомий період – незавершений. Заповнення електронами електронних рівнів аналогічне шостому періоду. Після заповнення 7*s*-підрівня у Францію (*Z* = 87) і Радію (*Z* = 88) електрон Актинію надходить на 6*d*-підрівень, після якого починає заповнюватися 5*f*-підрівень 14 електронами. Це спостерігається у атомів елементів актиноїдів з *Z* = 90-103. Після 103-го елемента йде заповнення 6*d*-підрівня: у Резерфордію (*Z* = 104), Дубнію (*Z* = 105), елементів з *Z* = 106-110. Актиноїди, як і лантаноїди, мають багато схожих хімічних властивостей.



Електронні родини елементів

У залежності від того, який підрівень останнім заповнюється електронами, усі елементи ділять на чотири електронні типи (родини).

1. ***s-елементи:*** заповнюється електронами *s*-підрівень зовнішнього рівня. До них належать перші два елементи кожного періоду.

2. ***p-елементи:*** заповнюється електронами *p*-підрівень зовнішнього рівня. Це останні шість елементів кожного підрівня (крім I і VII).

3. ***d-елементи:*** заповнюється електронами *d*-підрівень другого із зовні рівня, а на зовнішньому рівні залишаються один або два електрони (у Pd – нуль). До них належать елементи вставних декад великих періодів, розташовах між *s*- і *p*-елементами (їх також називають перехідними елементами).

4. ***f*-елементи**: заповнюється електронами *f*-підрівень третього із зовні рівня, а на зовнішньому рівні залишаються два електрони. Це лантаноїди і актиноїди.

Сьогодні у періодичній системі 14*s*-елементів, 30*p*-елементів, 38*d*-елементів, 28*f*-елементів.



Теоретичне обґрунтування періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва

Теорія будови атомів пояснює періодичну зміну властивостей елементів. Збільшення позитивних зарядів атомних ядер від 1 до 110 призводить до періодичного повторення будови електронних оболонок. А оскільки від них залежать хімічні властивості елементів, то вони періодично повторюються. У цьому ***фізичний зміст*** періодичного закону.

У малих періодах зі зростанням позитивного заряду ядер атомів збільшується число електронів на зовнішньому рівні (від 1 до 2 в I періоді і від 1 до 8 в II і III періодах), що пояснює зміну властивостей елементів: починає період (крім 1-го) лужний метал, потім металічні властивості поступово послаблюються і збільшуються неметалічні.

У великих періодах із зростанням заряду ядер атомів заповнення електронів проходить складніше, що пояснює і більш складну зміну властивостей елементів порівняно з елементами малих періодів.



Теоретичне обґрунтування періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва

У світлі вчення про будову атомів стає зрозумілим поділ усіх елементів на сім періодів, яке запропонував Д.І. Менделєєв. Номер періоду відповідає числу енергетичних рівнів атомів, тобто розташування елементів у періодичній системі обумовлено будовою їх атомів.

Перший період містить два елементи, другий і третій – по два *s*- і по шість *p*-елементів; четвертий і п’ятий періоди по два *s*-, по шість *p*-елементів і десять *d*-елементів. Шостий і сьомий періоди, кожен повинен містити: два *s*-, шість *p*- і чотирнадцять *f*-елементів. У шостому періоді це дотримується, сьомий обривається на 110-му елементі, його називають незавершеним: із 32 елементів відомо поки що 24.

У варіанті короткої форми періодичної системи звичайно виділялися ряди. Але тепер це поняття мало використовується, тому що не має фізичного змісту.

Номер групи, як правило, вказує число електронів, які можуть брати участь в утворенні хімічних зв’язків. У цьому – фізичний зміст номера групи.



Теоретичне обґрунтування періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва

Будова атомів обумовлює дві закономірності:

1. Зміна властивостей елементів по горизонталі – в періоді зліва праворуч послаблюються металічні і посилюються неметалічні властивості;

2. Зміна властивостей елементів по вертикалі – в групі зі зростанням порядкового номера посилюються металічні властивості.

У чотирьох місцях періодичної системи елементи розташовані не у по-рядку зростання їх атомних мас: Ar(39,948) – K(39,98), Co(58,933) – Ni(58,70), Te(127,60) – J(126,904), Th(232,038) – Ra(231). Ці відхилення назвали “недоліками” періодичної системи.

Вчення про будову атомів дало пояснення цих відхилень. Вище ми прийшли до висновку, що властивості елемента залежать від величини позитивного заряду ядра, а не від атомної маси. Визначення зарядів ядер вказаних пар елементів за допомогою закону Мозлі підтвердило, що Менделєєв розташував їх правильно: $_{18}Ar–_{19}K$, $_{27}Co–_{58}J$, $_{90}Th–_{91}Pa$.



Теоретичне обґрунтування періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва

Як же пояснити той факт, що атомна маса Аргону більша від атомної маси Калію (теж для інших пар)? Як відомо, атомна маса елемента є середньою величиною із масових чисел його ізотопів. Ймовірно, атомна маса Аргону в основному визначається ізотопом з більшим масовим числом (він зустрічається у природі в більшій кількості), тоді ж як у Калію переважає ізотоп з меншим масовим числом. Таким чином, “недоліків” у періодичній системі не існує і, з точки зору величини зарядів атомних ядер, елементи розташовані правильно.



Залежність властивостей хімічних елементів від будови їх атомів

Періодичність зміни хімічних властивостей елементів можна пояснити на прикладі їх бінарних оксидів і гідроксидів. Посилення неметалічних властивостей у межах періоду ілюструється зміною характеру оксидів і гідроксидів, які утворюють елементи цього періоду.

Тут має місце спільна для усіх періодів закономірність, згідно з якою кислотний характер оксидів тим вищий, чим вищий ступінь окиснення елемента. Отже, можна сказати, що чим більш праворуч елемент розташований у даному періоді, тим на більш сильні кислотні властивості можна чекати від його вищого оксиду. При цьому тут спостерігається така градація:

Основний оксид *Амфотерний оксид* *Кислотний оксид*



Залежність властивостей хімічних елементів від будови їх атомів

Наприклад, для четвертого періоду:

Елемент	K	Zn	As
Електронний тип елемента	s-елемент	d-елемент	p-елемент
Формула вищого оксиду	$K_2^{+1}O$	$Zn^{+2}O$	$As_2^{+5}O_5$
Характер оксиду	Основний	Амфотерний	Кислотний
Гідрат оксиду	KOH	$Zn(OH)_2$, $[H_2ZnO_2]$	H_3AsO_4
Характер гідрату оксиду	Основа	Амфотерний гідроксид	Кислота

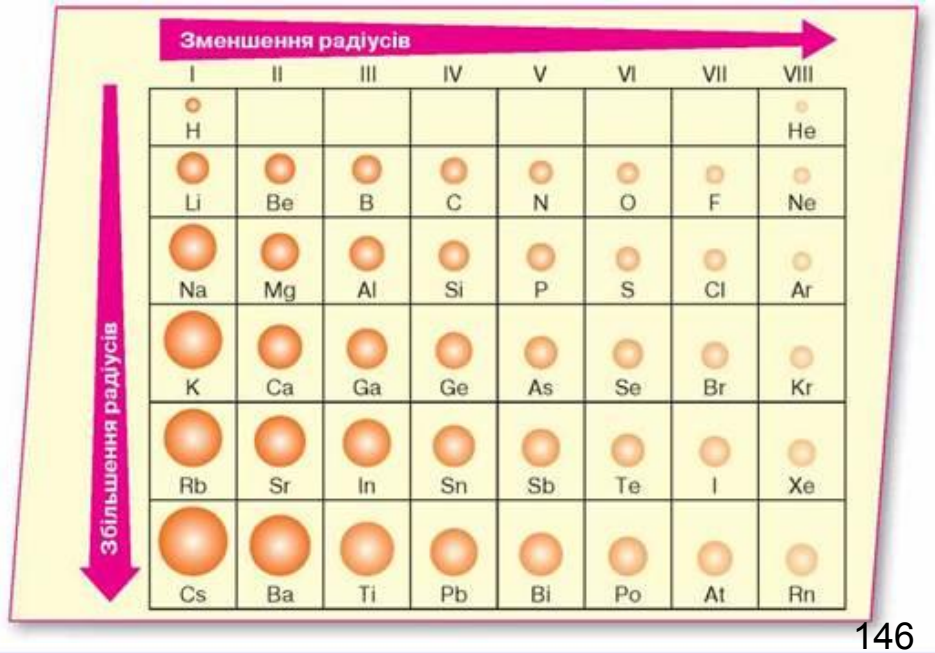
Так, перехідні елементи у вищих ступенях окиснення дають кислотні оксиди: $V_2^{+5}O_5$, $Cr^{+6}O_3$, $Mn_2^{+7}O_7$, $N_2^{+5}O_5$, $Mo^{+6}O_3$ і т.ін.



Залежність властивостей хімічних елементів від будови їх атомів

У свою чергу, *s*-елементи (початкові члени кожного періоду) здатні утворювати з Гідрогеном солетворні сполуки – гідриди металів, в яких ступінь окиснення Гідрогену дорівнює -1 (приклади: KH^{-1}, CaH_2^{-1}, RbH^{-1}). З іншого боку, елементи, атоми яких на зовнішньому енергетичному рівні містять не менше чотирьох електронів (*s* + *p*), можуть утворювати з Гідрогеном газоподібні сполуки, в яких ступінь окиснення Гідрогену +1 (приклади: CH_4, NH_3, H_2S, HCl).







Зміна властивостей хімічних елементів

Металічні елементи легко віддають електрони, неметалічні навпаки.

Група	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Будова зовнішнього електронного рівня	s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5
Кількість електронів на зовнішньому рівні	1	2	3	4	5	6	7
3-й період							
Характер хімічного елемента	Металічний	Металічний	Металічний	Напівметалічний	Неметалічний	Неметалічний	Неметалічний
Властивості простої речовини	Дуже активний метал	Активний метал	Метал	Неметал	Неметал	Неметал	Активний неметал

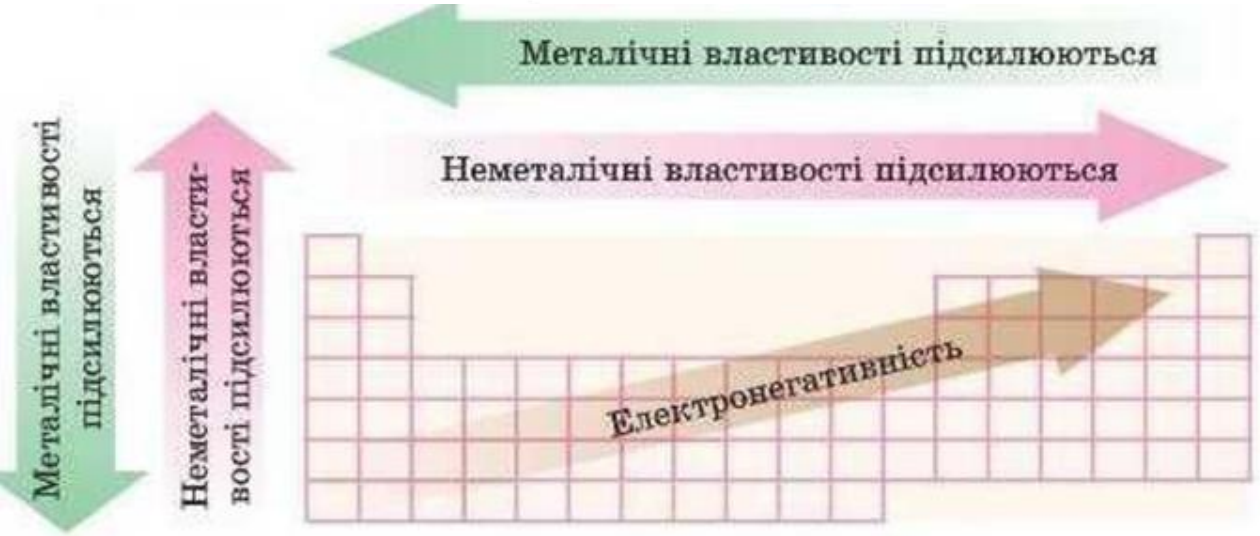
Металічні властивості послаблюються, неметалічні — посилюються

Будова зовнішнього електронного рівня	Група VA	Характер хімічного елемента	Властивості простої речовини
$2s^22p^3$		Неметалічний	Неметал
$3s^23p^3$		Неметалічний	Неметал
$4s^24p^3$		Неметалічний (напівметалічний)	Неметал
$5s^25p^3$		Неметалічний (напівметалічний)	Неметал (із металічним блиском)
$6s^26p^3$		Металічний	Метал

Неметалічні властивості послаблюються, металічні — посилюються

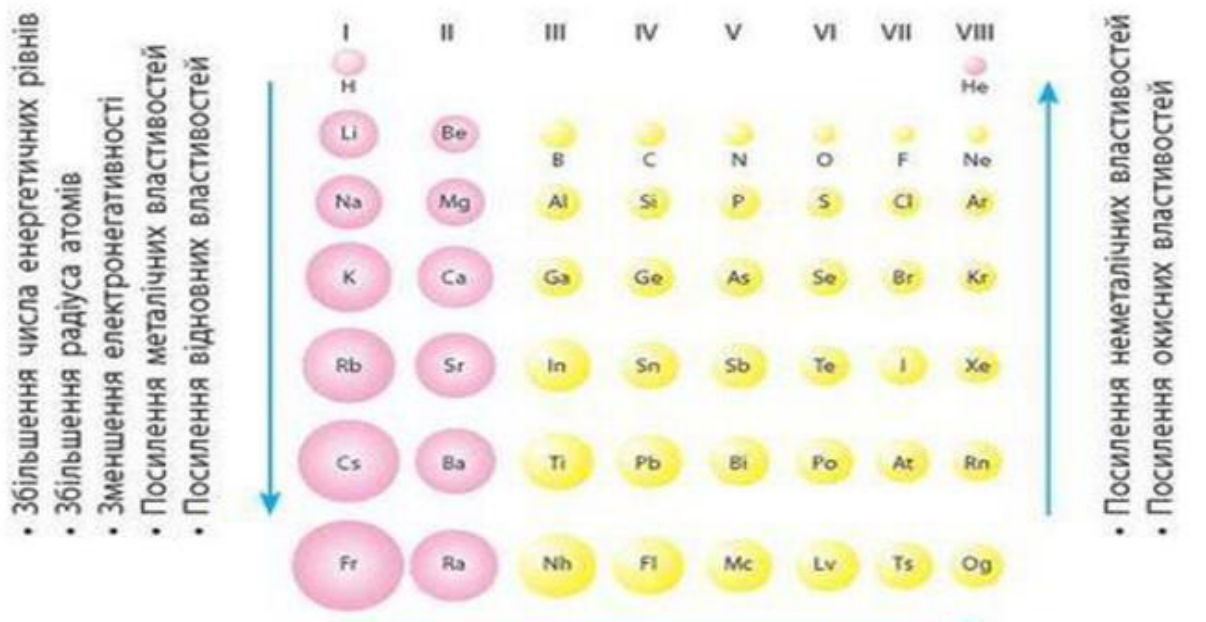


Зміна властивостей хімічних елементів



В межах групи **металічні властивості** посилюються ↓, в межах групи підсилюються ←

Неметалічні властивості в межах групи підсилюються ↑, в межах періоду →



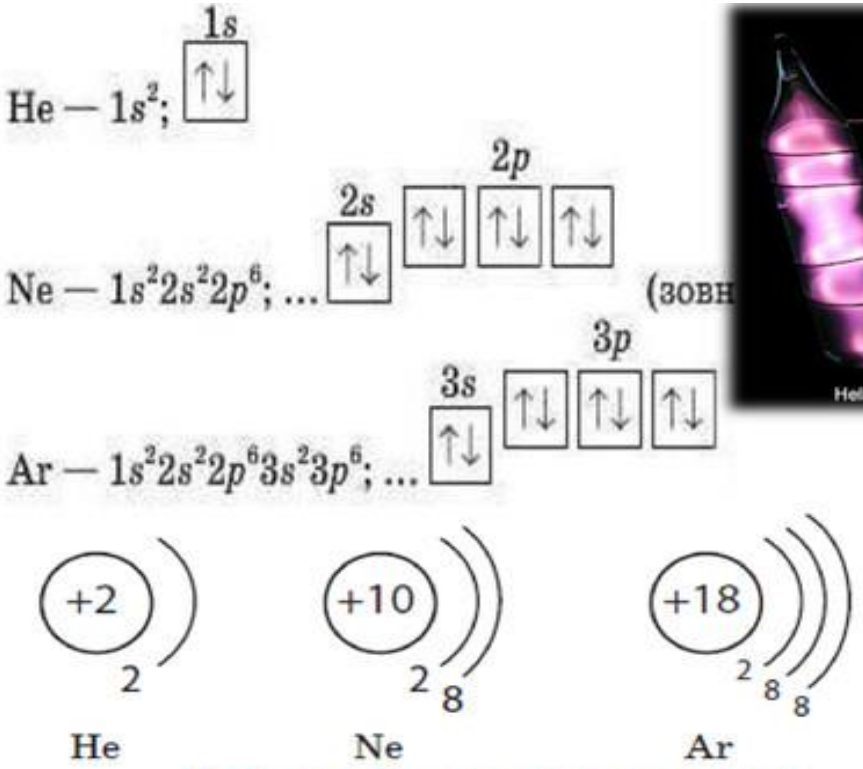


Застосування елементів періодичної системи

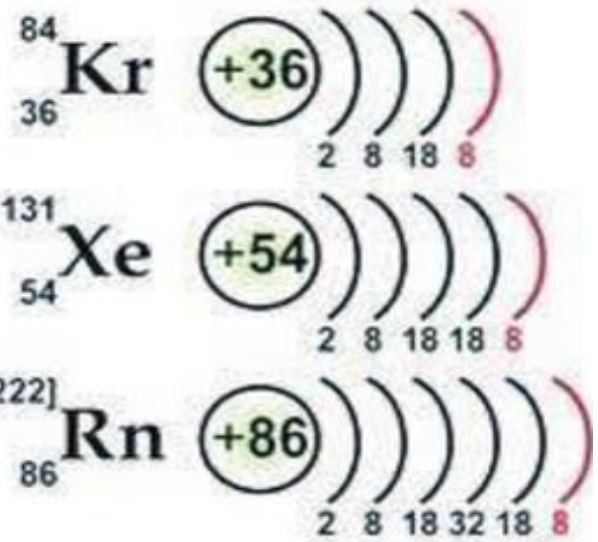




Атоми із завершеними енергетичними рівнями









Запитання для самоконтролю

1. Яку характеристику атома Д.І. Менделєєв поклав в основу свого закону?
2. У якій групі розташовані лужні метали? галогени?
3. У чому відмінність Періодичної системи Д. І. Менделєєва від інших класифікацій?
4. У чому полягає періодичність властивостей хімічних елементів?
5. Що називають періодом? групою?
6. Скільки груп і періодів у Періодичній системі?
7. Назвіть елементи II групи головної підгрупи; IV групи побічної підгрупи.
8. Назвіть елементи 2-го періоду. Це малий або великий період?
9. Назвіть відомі вам прості речовини, молекули яких у газоподібному стані є: а) одноатомними; б) двохатомними.
10. Поясніть на конкретних прикладах, як можна передбачити характер елемента та фізичні й хімічні властивості його сполук, ґрунтуючись на Періодичному законі.



Приклади вирішення типових задач

Приклад 1. Відносна молекулярна маса вищого оксиду елемента IV групи, головної підгрупи дорівнює 44. Визначити елемент.

Дано:
$Mr(RO_2) = 44$

R - ?

Вирішення:

$Mr(RO_2) = x + 16 \cdot 2 = x + 32$

$x + 32 = 44$

$x = 12$

$Ar(C) = 12$

Відповідь: *C - Карбон*



Приклади вирішення типових задач

Приклад 2. Назвати елемент, що знаходиться в I групі, головній підгрупі. Відносна молекулярна маса його гідроксиду дорівнює 102.

Дано:
$Mr(R(OH)) = 102$

R - ?

Вирішення:

$Mr(R(OH)) = x + 16 + 1 = x + 17$

$x + 17 = 102$

$x = 85$

$Ar(Rb) = 85$

Відповідь: *Rb - Рубідій*



Тестові завдання

1. Д.І. Менделєєв в основу періодичного закону — класифікації хімічних елементів поклав:

A зменшення розмірів атомних ядер елементів і хімічну схожість елементів;
B збільшення атомних мас елементів і хімічну схожість елементів;
C збільшення зарядів атомних ядер елементів і хімічну схожість елементів;
D збільшення розмірів атомних ядер елементів і хімічну схожість елементів.

2. Кількість періодів у Періодичній системі:

A 4; **C** 8;
B 5; **D** 7.

3. Кількість груп у короткоперіодному варіанті Періодичної системи:

A 10; **C** 8;
B 6; **D** 7.



Тестові завдання

4. Елементи тільки головної підгрупи:

A Be, Zn; **C** C, Si;

B Al, Sc; **D** Cl, Mn.

5. Елементи тільки побічної підгрупи:

A Na, K; **C** P, V;

B Al, In; **D** Cr, Mo.

6. Виберіть найбільш активний неметалічний елемент:

A B; **C** C;

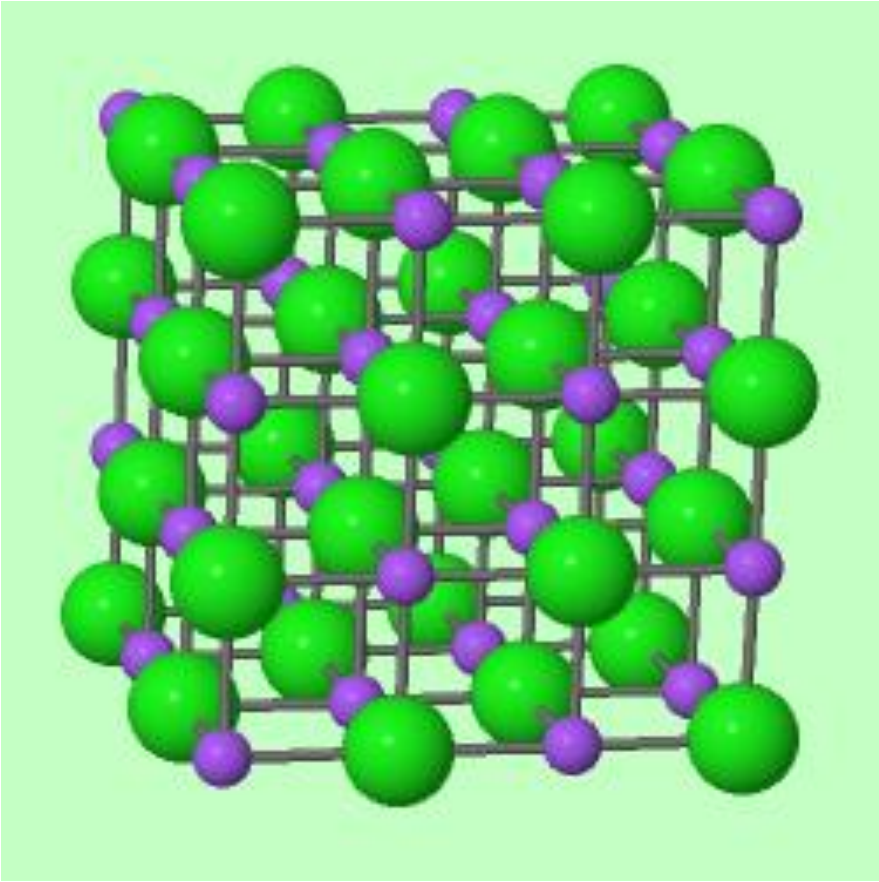
B O; **D** N.

7. Виберіть найбільш активний металічний елемент:

A Al; **C** K;

B Mg; **D** Na.

Хімічний зв’язок







План лекції

1. Метод валентних зв’язків
2. Властивості ковалентного зв’язку
3. Гібридизація атомних орбіталей і геометрична форма молекули
4. Полярні і неполярні ковалентні зв’язки
5. Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв’язку
6. σ- і π-зв’язки
7. Водневий зв’язок
8. Йонний зв’язок
9. Металічний зв'язок
10. Тестові завдання
11. Інтерактивні вправи



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дніпропетровськ: “Пороги”. С. 63-89, 136-137.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “ Нова книга”. С. 61-98.

3. Карнаухов О.І. , Мельничук Д.О. , Чеботько К.О. , Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія Вінниця: “ Нова книга ”. С. 31-66.

4. Петрушина Г.О. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: “Пороги”. С. 67-79.

5. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій.

Дніпро: «Пороги». С. 61-78.



Метод валентних зв’язків

Хімічний зв’язок утворюється валентними електронами: у s- і p-елементів – зовнішніми електронами, у *d*-елементів – зовнішніми *ns*- і передзовнішніми (*n*-1)*d*-електронами, у *f*-елементів *ns*-, *(n-1)d*- і *(n-2)f*-електронами. За сучасним уявленням хімічний зв’язок має електронну природу. Але утворюється він по-різному. Тому розрізняють три основні типи хімічних зв’язків: ***ковалентний, йонний і металічний.*** Відомо, що стійка моле-кула може утворюватися лише при умові зменшення потенціальної енергії системи атомів, що взаємодіють. Квантово-механічний опис будови молекул отримують, як і у випадку багатоелектронних атомів, тільки на основі наближених рішень рівняння Шредінгера. Вперше подібний наближений розрахунок був зроблений у 1927 р. В. Гейтлером і Ф. Лондоном для молекули Гідрогену. В результаті вони отримали рівняння, яке дає можливість знайти залежність потенціальної енергії ***E*** системи, що складається з двох атомів Гідрогену, від відстані між ядрами цих атомів.



Метод валентних зв’язків

При цьому виявилося, що результати розрахунку залежать від того, однакові чи протилежні за знаками спіни електронів, що взаємодіють. На рис. 1 показана енергія системи, що складається із двох атомів Гідрогену. При співпадінні напрямку спінів (рис. 1, крива а) зближення атомів призводить до безперервного зростання енергії системи. У цьому випадку для зближення атомів потрібна затрата енергії, тому такий процес виявляється енергетично невигідним і хімічний зв’язок між атомами не виникає. У разі протилежно напрямлених спінів (рис. 1, крива б) зближення атомів до деякої відстані r_o супроводжується зменшенням енергії системи. При $r = r_o$ система має найменшу потенціальну енергію – знаходиться в найбільш стійкому стані; подальше зближення атомів знову призводить до збільшення енергії. Але це і означає, що у випадку протилежно напрямлених спінів атомних електронів утворюється молекула H_2 – стійка система з двох атомів Гідрогену, які знаходяться на певній відстані один від другого.

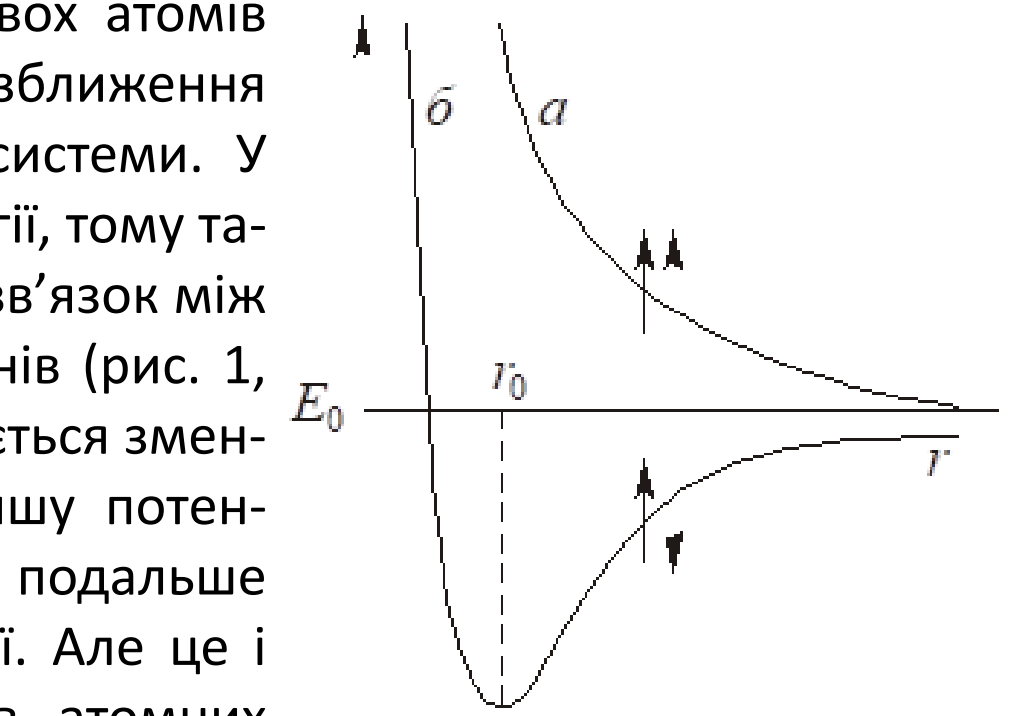


Рис. 1. Енергія системи двох атомів Гідрогену



Метод валентних зв’язків

Утворення хімічного зв’язку між атомами Гідрогену є результатом взаємопроникнення (“перекривання”) електронних хмар, яке виникає при зближенні атомів, що взаємодіють (рис. 2). У результаті такого взаємопроникнення густина негативного електронного заряду в між’ядерному просторі зростає. Позитивно заряджені ядра атомів притягуються до ділянки перекривання електронних хмар. Це притягування переважає над взаємним відштовхуванням однойменно заряджених електронів, так що в результаті утворюється стійка молекула. Дослідження В. Гейтлера і Ф. Лондона дало можливість зробити висновок, що хімічний зв’язок у молекулі Гідрогену здійснюється шляхом утворення пари електронів із протилежно напрямленими спінами, які належать двом атомам. Процес “парування” електронів при утворенні молекули Гідрогену може бути відтворений за схемою:

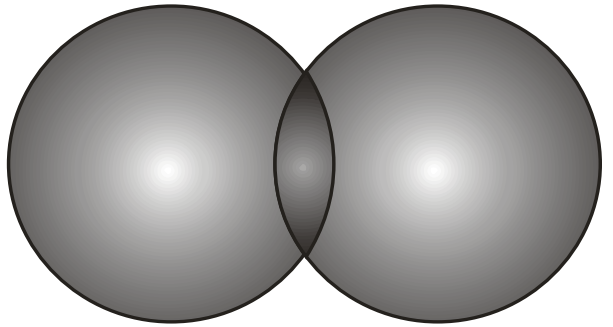
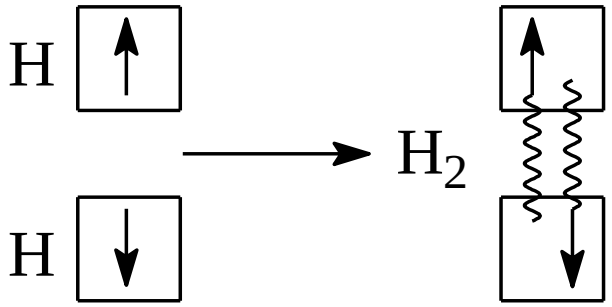


Рис. 2. Схема перекривання атомних електронних хмар у молекулі Гідрогену



Метод валентних зв’язків



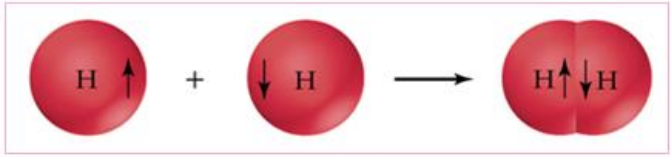
Хвилясті лінії на схемі показують, що в молекулі Гідрогену кожен електрон має місце в квантових комірках обох атомів, тобто рухається в силовому полі, утвореному двома силовими центрами ядер атомів Гідрогену. Такий двоелектронний двоцентровий зв’язок називається ***ковалентним зв’язком.*** Уявлення про механізм утворення хімічного зв’язку, розвинуте В. Гейтлером і Ф. Лондоном на прикладі молекули Гідрогену, були розповсюджені і на більш складні молекули, розроблена на тій основі теорія хімічного зв’язку отримала назву ***методу валентних зв’язків (МВЗ).*** Цей метод дав теоретичне пояснення найважливішим властивостям ковалентного зв’язку, дав можливість зрозуміти будову великої кількості молекул.



Метод валентних зв’язків

В основі методу МВЗ покладено наступні положення:

1. Умовою утворення ковалентного зв’язку є антинаправленість спінів електронів (↑↓); завдяки цьому виникає узагальнена електронна орбіталь з найбільшою електронною густиною в між’ядерному просторі, яка забезпечує притягання позитивно заряджених ядер і зменшує загальну енергію системи.



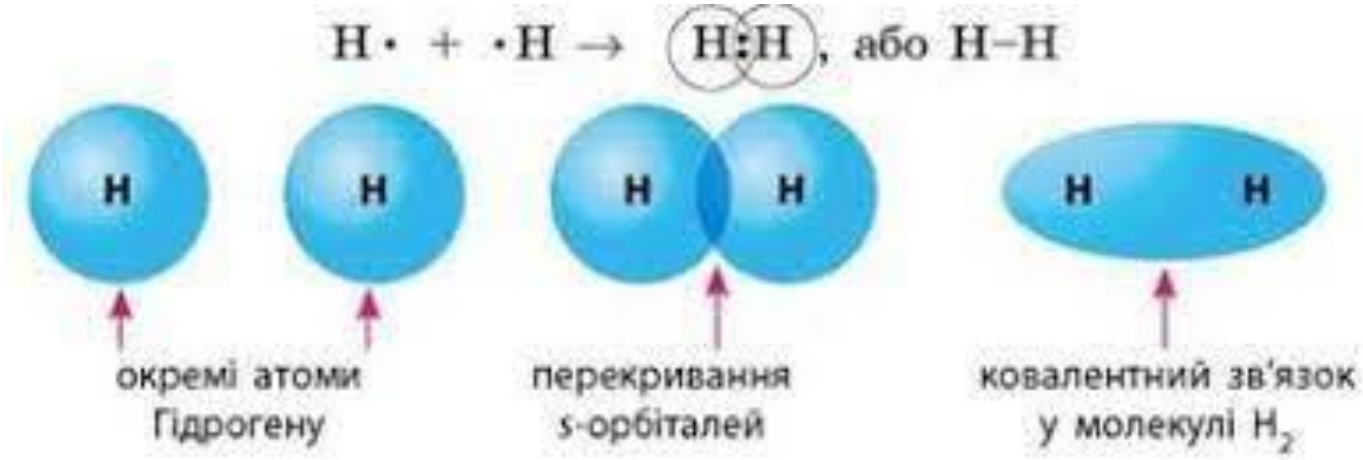
2. Ковалентний зв’язок тим міцніший, чим більшою мірою перекриваються електронні хмари, які взаємодіють.

Для наочного зображення валентних схем користуються таким чином: електрони, що знаходяться на зовнішньому енергетичному рівні позначаються крапками, які розміщуються навколо хімічного символу атома. Загальні для двох атомів електрони позначають крапками, які розміщуються між їх хімічними символами; подвійний чи потрійний зв’язок позначають відповідно двома чи трьома парами загальних крапок.



Метод валентних зв’язків

Застосовуючи ці позначення, утворення молекули Гідрогену можна зобразити таким чином:



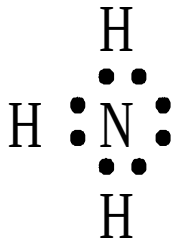
Аналогічними схемами можна представити утворення молекули Нітрогену. При з’єднанні двох атомів Нітрогену в молекулу, загальними стають три пари електронів (потрійний зв’язок), завдяки чому зовнішня оболонка кожного атома доповнюється до стійкої восьмиелектронної конфігурації атома Неону.





Метод валентних зв’язків

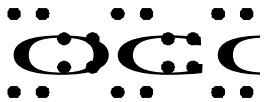
Будова молекул деяких складних речовин (амоніаку, води, карбон(IV) оксиду і метану) можливо зобразити схемами:



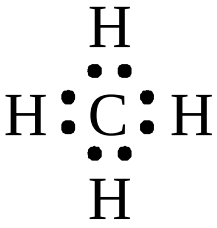
амоніак



вода



карбон (IV) оксид



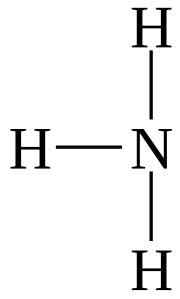
метан

У молекулі амоніаку кожний з трьох атомів Гідрогену пов’язаний з атомом Нітрогену парою загальних електронів (один електрон від атома Гідрогену, другий – від атома Нітрогену). Таким чином, Нітроген має восьмиелектронну зовнішню оболонку, а ядро кожного атома Гідрогену оточене двома електронами, утворюючи стійку “гелієву” оболонку. Такі ж оболонки мають атоми Гідрогену в молекулі води і метану.

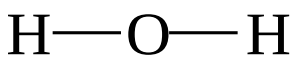


Метод валентних зв’язків

В молекулі карбон(IV) оксиду, де атом Карбону пов’язаний з кожним з атомів Оксигену двома парами електронів (подвійний зв’язок), всі три атоми мають восьмиелектронні зовнішні оболонки. З наведених схем видно, що кожна пара електронів, що пов’язує два атоми, відповідає одній рисочці, яка відображає валентний зв’язок у структурних формулах:



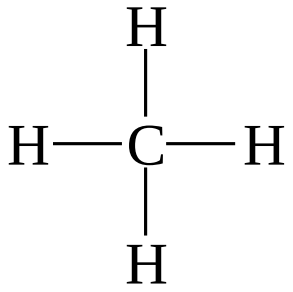
амоніак



вода



карбон (IV) оксид



метан

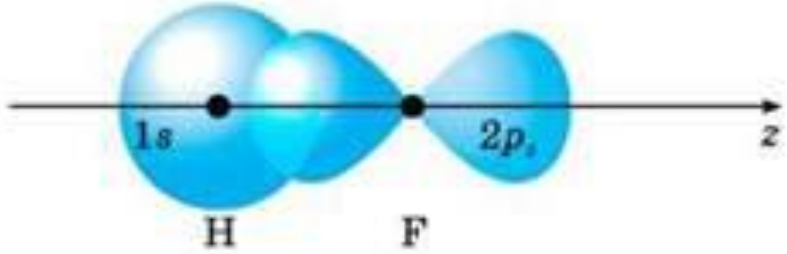
Кількість таких загальних електронних пар, що пов’язують атом даного елемента з іншими атомами, або, іншими словами, число утворених атомом ковалентних зв’язків, називається ***валентністю*** елемента у відповідній сполуці. Так, валентність Нітрогену в молекулах N_2 і NH_3 дорівнює трьом, валентність Оксигену в молекулах CH_4 і CO_2 – чотирьом.

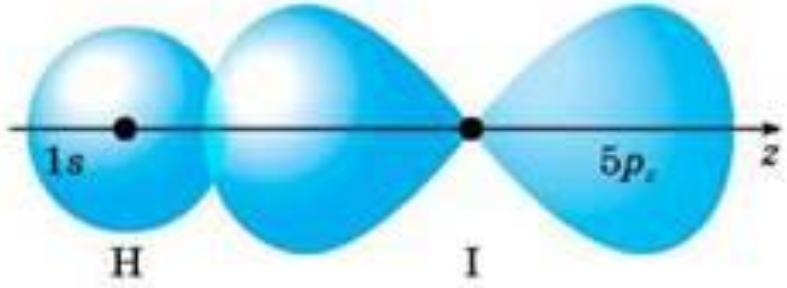


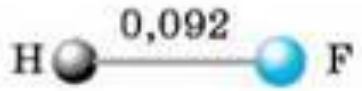
Властивості ковалентного зв’язку

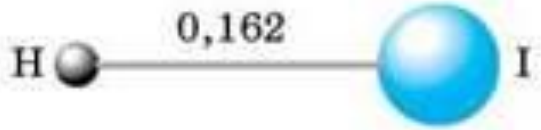
Характерні властивості ковалентного зв’язку – довжина, енергія, насиченість та напрямленість.

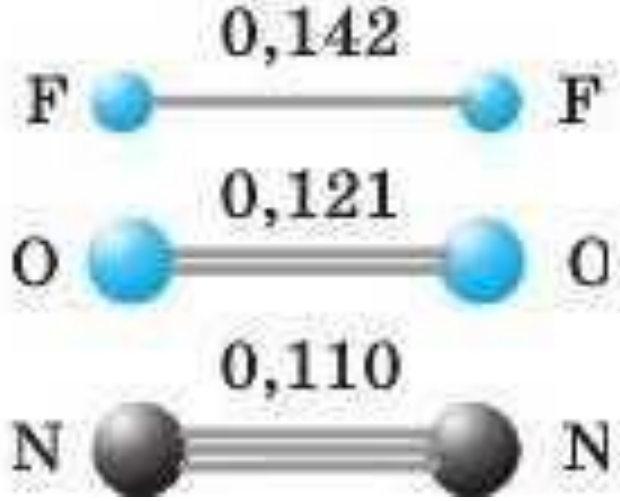
Довжина зв’язку – відстань між ядрами атомів у молекулі, яка визначається експериментально. Одиниця вимірювання – нм (10^{-9} м). Хімічний зв’язок тим більш міцний, чим менша його довжина.













Властивості ковалентного зв’язку

Енергія зв’язку визначається кількістю енергії, яка необхідна для розриву зв’язку. Звичайно, вона вимірюється в кілоджоулях, віднесених до 1 моля речовини. Так, за експериментальними даними, довжини зв’язку молекул H_2, Cl_2 і N_2 відповідно складають 0,074, 0,198 і 0,110 нм, а енергії зв’язків дорівнюють 436, 242 і 946 кДж/моль. Зі збільшенням кратності, енергія зв’язку збільшується, а довжина – зменшується.

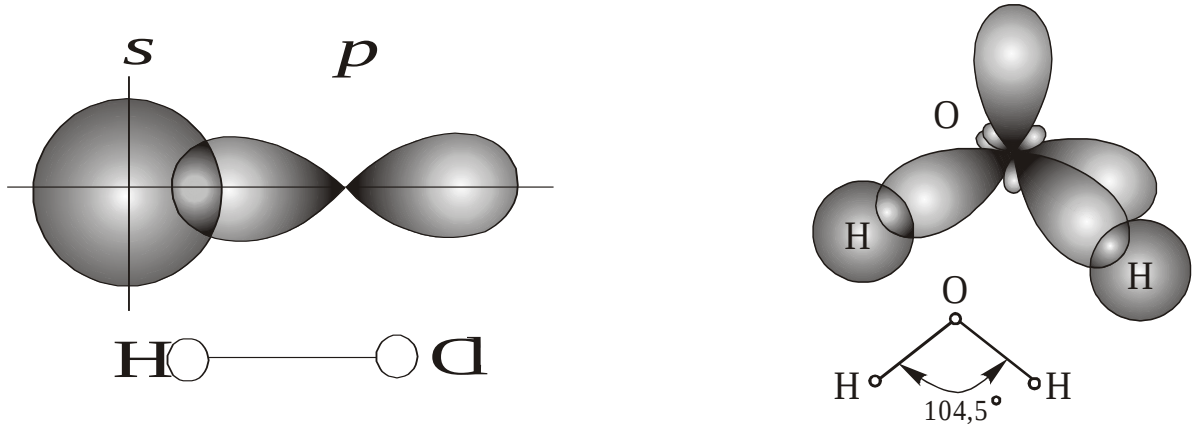
Насиченість – це здатність атомів утворювати обмежену кількість ковалентних зв’язків. Наприклад, неможливо приєднати ще атом Гідрогену до молекули H_2 або HCl, тому що спін електрона атома Гідрогену стане паралельним спіну одного з електронів у зв’язуючій електронній парі і виникає відштовхування. Завдяки насиченості зв’язків молекули мають визначений склад: H_2, а не H_3; HCl, а не H_2Cl і т. ін.

Напрямленість ковалентного зв’язку обумовлює просторову структуру молекул, їх геометрію (форму).



Властивості ковалентного зв’язку

Розглянемо цю властивість на прикладі утворення молекул HCl, H_2O і NH_3. Ковалентний зв’язок виникає у напрямку максимального перекривання електронних хмар (орбіталей) вздовж лінії атомів, які взаємодіють. У разі утворення молекули HCl відбувається перекривання *s*-орбіталі атома Гідрогену з *p*-орбіталлю атома Хлору. Молекула має лінійну форму (рис. 3а). На зовнішньому рівні атома Оксигену знаходяться 2 неспарених електрони. Орбіталі їх взаємно перпендикулярні, тобто знаходяться відносно один одного під кутом 90°. При утворенні молекули води орбіталь кожного *p*-електрона перетинається орбіталлю 1*s*-електрона атома Гідрогену по лінії осей координат у місці, позначеному більш густими крапками (рис. 3б).



а ***б***

Рис. 3. Схема утворення молекули: а – HCl; б – H_2O



Властивості ковалентного зв’язку

Хімічні зв’язки у цьому випадку повинні бути спрямовані під кутом 90°. Однак, експериментально знайдено, що кут між зв’язками в молекулі води H–O–H дорівнює 104,5°, що пояснюється гібридизацією орбіталей. Таким чином, атом Оксигену з двома валентними p-електронами утворює зігнуту (кутову) молекулу води.

В утворенні молекули NH_3 беруть участь три неспарених *p*-електрони атома Нітрогену, електронні орбіталі яких також взаємно перпендикулярні, і *1s*-електрони трьох атомів Гідрогену. Як видно з рис. 4, зв’язки розміщуються вздовж осей *p*-орбіталей. Молекула має форму правильної піраміди: в кутах трикутника знаходяться атоми Гідрогену, у вершині піраміди – атом Нітрогену. Кут між зв’язками H–N–H дорівнює 107,3°.

Ковалентні зв’язки, утворені багатовалентними атомами, завжди мають просторову напрямленість, між напрямами ковалентих зв’язків такого атома утворюється ***валентний кут***.

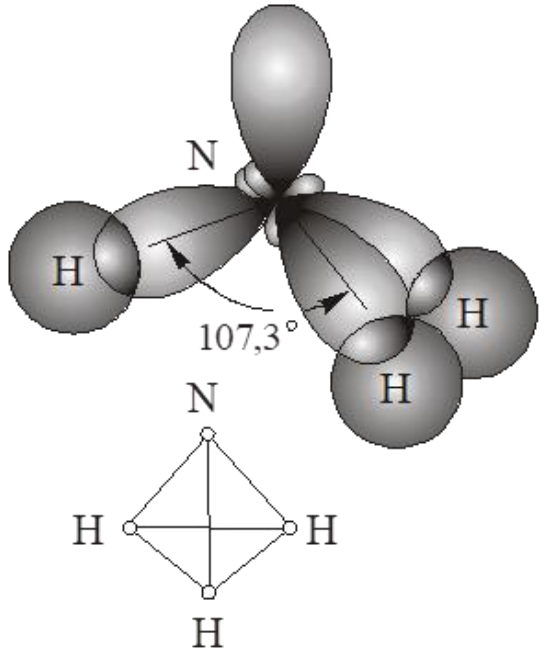


Рис. 4. Схема утворення молекули NH_3



Гібридизація атомних орбіталей

Згідно з концепцією гібридизації, взаємне перекривання електронних хмар може призвести до різкої зміни самої їх форми. Це явище називають ***гібридизацією*** (лат. *hibrida* – суміш). Тоді хімічні зв'язки, які їм відповідають, називаються ***гібридними***. Як приклад, розглянемо будову молекули метану CH_4. Атом Карбону, що входить до складу молекули, знаходиться у збудженому стані (його позначення: C*). У цьому стані він містить три неспарених *p*-електрони: $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, а також 1 неспарений *s*-електрон: $2s^1$. Вказані *p*-орбіталі атома Карбону з орбіталями атомів Гідрогену утворюють три *s*-*p*-зв'язки і один *s*-*s*-зв'язок. За формою хмари і за запасом енергії *s*-електрон відрізняється від *p*-електронів. Звичайно, можна було б очікувати, що зв'язки *s*-*p* за міцністю і енергією будуть якоюсь мірою відрізнятися від зв'язку *s*-*s*.



Гібридизація атомних орбіталей

Однак дослід показує, що всі чотири зв'язки в молекулі CH_4 зовсім рівноправні, це все σ-зв'язки (рис. 5). Відповідно до концепції гібридизації, цей факт пояснюється таким чином: з однієї *s*-хмари і *3p*-хмар утворюються чотири зовсім однакових між собою за формою і енергією гібридні орбіталі. Вони не схожі ні на *s*-, ні на *p*-орбіталі, окремо взяті. Тож якщо гібридизується *1s*-орбіталь і *1p*-орбіталь, то утворюються два гібриди, які мають форму асиметричної гантелі (грушеподібна хмара).

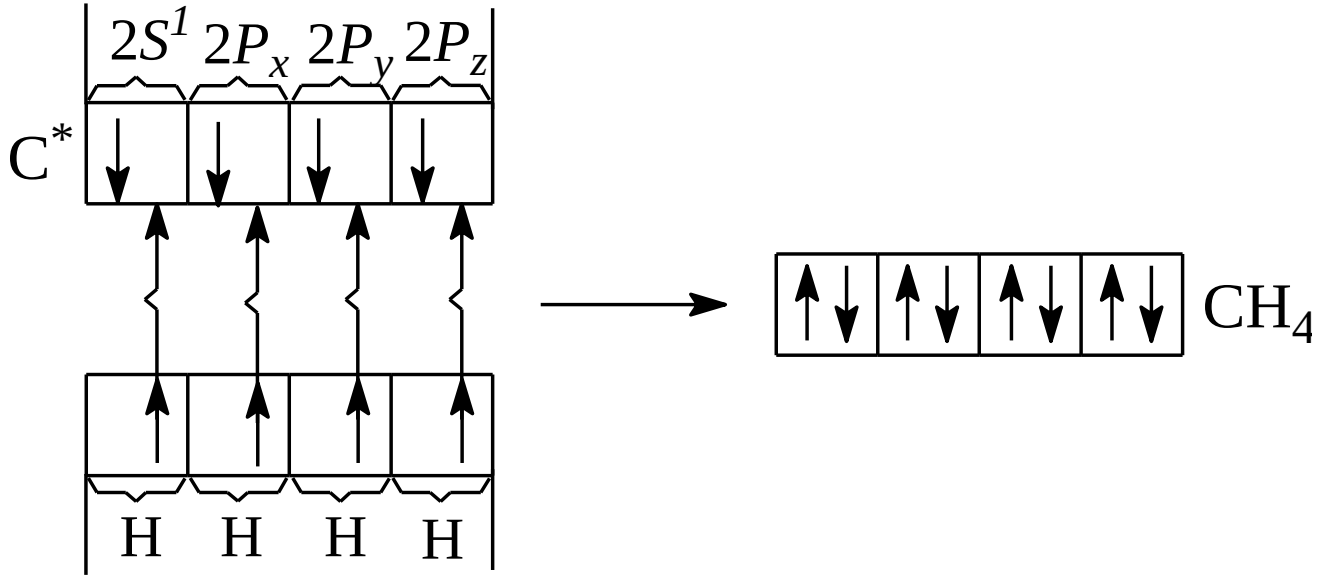


Рис. 5. Схема утворення молекули CH_4



Гібридизація атомних орбіталей

Таке своєрідне розподілення електронної густини навколо ядра сприяє більш сильнішому перекриванню з електронними хмарами атомів-партнерів, ніж звичайні s і p-хмари. Це дає енергетично більш вигідний і, як наслідок, більш міцний хімічний зв'язок. На рис. 6 схематично показано утворення чотирьох sp^3-гібридних орбіталей у молекулі CH_4. Гібридні хмари, які однойменно заряджені електростатичними силами, відштовхуються на максимальну відстань одна до одної. При наявності чотирьох орбіталей (як в молекулі CH_4) вони розміщуються під кутом 109,5° одна від одної. Це свідчить про те, що електронні орбіталі атома Карбону спрямовані до вершин тетраедра, а ядро атома Карбону знаходиться в центрі. Таким чином, молекула CH_4 за своєю конфігурацією є тетраедром з атомами Гідрогену по вершинах (рис. 7). Чотири σ-зв'язки утворюються за рахунок s- і p-хмар C і H (рівноцінні зв'язки C – H).

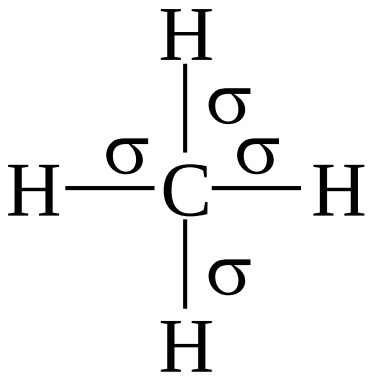


Рис. 6. s-зв'язки в молекулі CH_4



Гібридизація атомних орбіталей

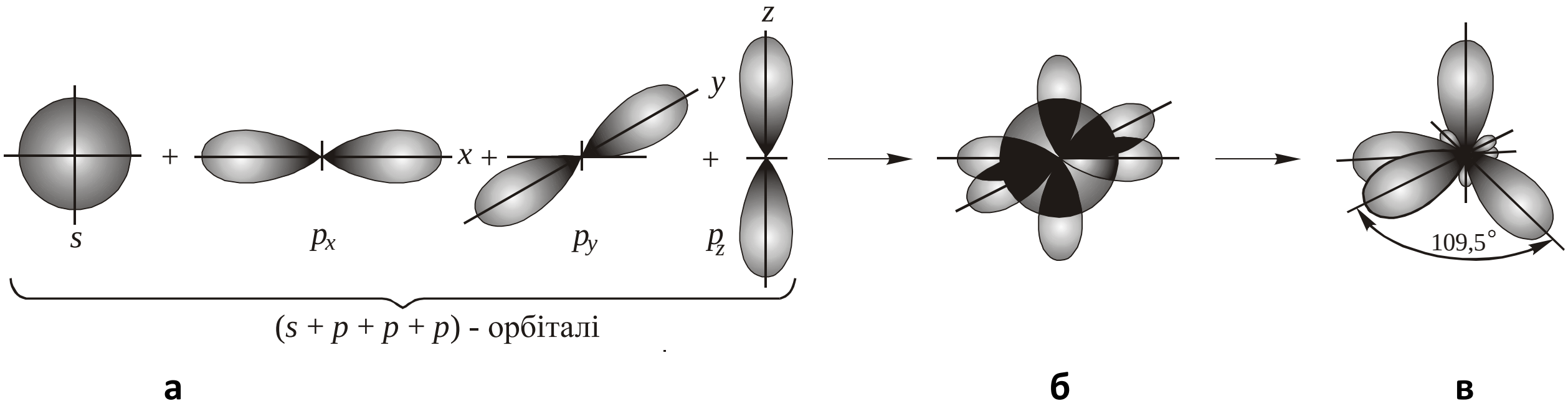
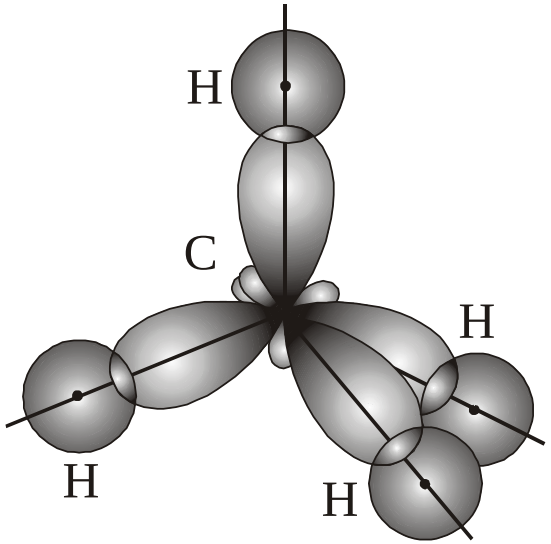


Рис. 7. sp^3 – гібридизація : а – орбіталі s і p, представлені кожна окремо; б – накладання орбіталей; в – їх взаємна гібридизація

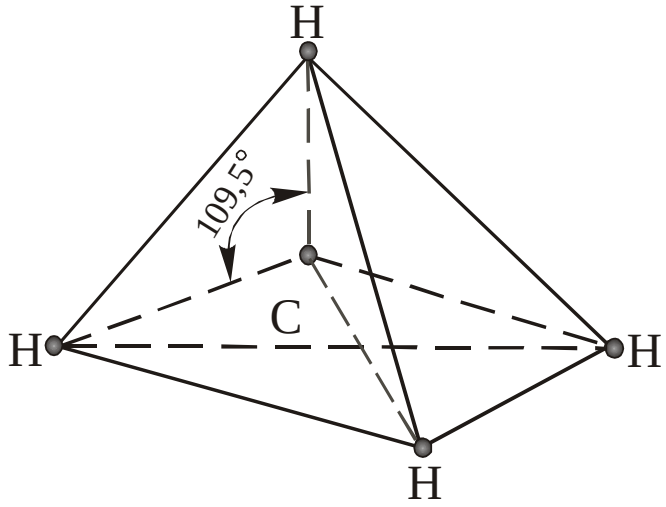


sp^3-гібридизація

В залежності від кількості, виду орбіталей, що взаємодіють, розрізняють декілька видів гібридизації. В молекулі метану “перероджувались” *3p*- і *1s*-орбіталь (рис. 8). Такий випадок називають ***sp^3-гібридизацією.*** Він характерний для молекул NH_3 і H_2O.



а



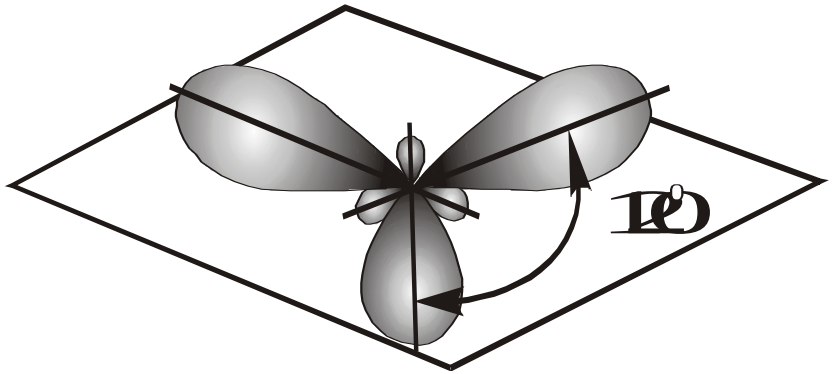
б

Рис. 8. Молекула CH_4: а – перетинання sp^3 і s-орбіталей в молекулі; б – геометрія молекули (її тетраедрична форма)

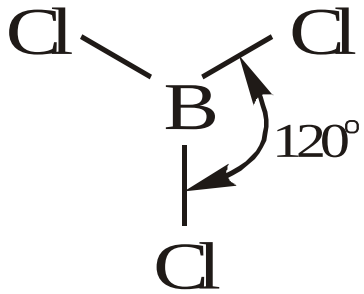


sp^2-гібридизація

sp^2-гібридизація. У цьому випадку гібридизуються *1s* і *2p*-орбіталі, які розміщуються в одній площині (рис. 9а). Гібридизація проявляється під час утворення сполук, наприклад, BCl_3. Напрямок ковалентних зв'язків у молекулі також знаходиться під кутом 120° і молекула бор(III) хлорид має форму плоского трикутника (рис. 9б). Усі три зв'язки лежать в одній площині. Хоча кожен із них (B → Cl) полярний, але дипольні моменти зв'язків взаємно компенсуються, їх векторна сума дорівнює нулю і молекула BCl_3 у цілому неполярна.



а



б

Рис. 9. Молекула BCl_3: а – гібридні sp^2-орбіталі; б – геометрія молекули ("зірочка")



sp-гібридизація

sp-гібридизація. У цьому випадку “перероджується” *1s* і *1p*-орбіталь (рис. 10). При цьому виникають дві гібридні *sp*-орбіталі, які розміщуються на одній прямій; кут між їх напрямками дорівнює 180°. Приклад: берилій(II) хлорид – $BeCl_2$. Хімічні σ-зв’язки утворюються двома гібридизованими *sp*-орбіталями Берилію і негібридизованими *p*-орбіталями атомів Хлору. Два зв’язки (Be-Cl) спрямовані взаємно протилежно. Хоча кожний з них полярний, але молекула в цілому неполярна (дипольні моменти утворюють кут 180°, їх векторна сума дорівнює нулю). Молекула $BeCl_2$ має лінійну форму Cl–Be–Cl.

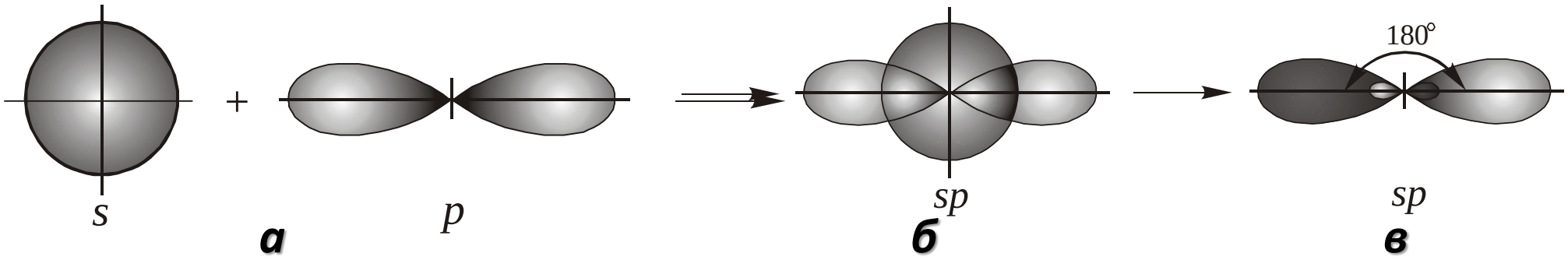


Рис. 10. sp-гібридизація: а – окремо взяті p-орбіталі; б – їх накладка; в – гібридизація орбіталей



Полярні і неполярні ковалентні зв’язки

Якщо двохатомна молекула складається з атомів одного елемента, наприклад, молекули H_2, N_2, Cl_2 і т. ін., тоді кожна електронна хмара, утворена загальною парою електронів і спроможна утворити ковалентний зв’язок, розміщується в просторі симетрично щодо ядер обох атомів. У подібному випадку ковалентний зв’язок називається ***неполярним***. Якщо ж двохатомна молекула складається з атомів різних елементів, тоді спільна електронна хмара зміщена в бік одного з атомів, так що виникає асиметрія в розміщенні заряду. В таких випадках ковалентний зв’язок називається ***полярним.*** Для оцінювання здатності атома даного елемента притягувати до себе спільну електронну пару користуються величиною – ***відносною електронегативністю*** χ.

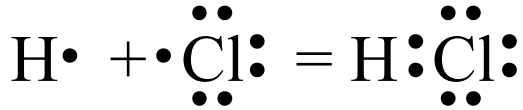
Полярність зв’язку можна встановити на основі значень відносної електронегативності взаємодіючих атомів:

якщо різниця $\Delta\chi$ = 0 – 0,4 – зв’язок неполярний;
якщо $\Delta\chi$ = 0,5-1,9 – зв’язок ковалентний полярний;
якщо $\Delta\chi > 1,9$ – зв’язок іонний.



Полярні і неполярні ковалентні зв’язки

Полярний ковалентний зв’язок утворюється між атомами різних елементів із різною відносною електронегативністю. В цьому випадку зв’язуюча електронна хмара зміщується до більш електронегативного атома. Прикладом можуть слугувати молекули легких неорганічних сполук: HCl, H_2O, H_2S, NH_3 і інших. Утворення молекули HCl можна уявити за схемою:



або $H^{\sigma+}Cl^{\sigma-}$.

Електронна пара зміщена до атома Хлору, тому що відносна електронегативність атома Хлору більша, ніж атома Гідрогену (2,83 і 2,1 відповідно). Зміщення зв’язуючої електронної хмари називається ***поляризацією***. Як результат односторонньої поляризації в молекулі HCl електронна густина навколо ядра Хлору вища, ніж навколо ядра Гідрогену.



Полярні і неполярні ковалентні зв’язки

Електричні центри тяжіння позитивних і негативних зарядів у молекулі не співпадають в одній точці. Вони знаходяться на деякій відстані l (рис. 11).

Молекула є маленьким електричним диполем з зарядом δ^- у атома Хлору і δ^+ – у атома Гідрогену. Такі зв’язки і молекули називають полярними або гетерополярними. Заряди атомів у молекулі δ називають ***ефективними зарядами*** (вони менше одиниці: в молекулі HCl δ_{Cl} = -0,18, δ_H = +0,18 заряду електрона). Кількісною мірою полярного зв’язку (як і полярності молекули) є ***електричний момент диполя p***, величина якого задається відношенням:

$$p = \delta \times l,$$

де δ – ефективний заряд, l – довжина диполя, тобто відстань між центрами тяжіння позитивних і негативних зарядів.

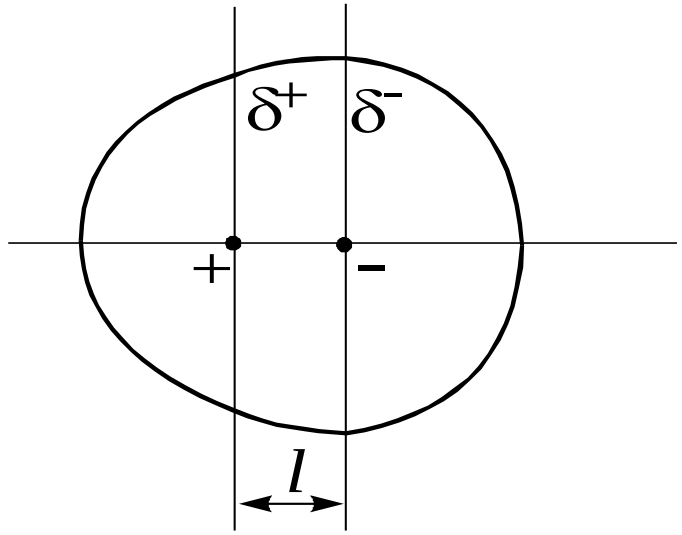
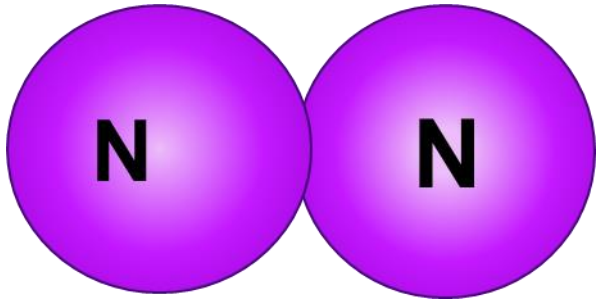


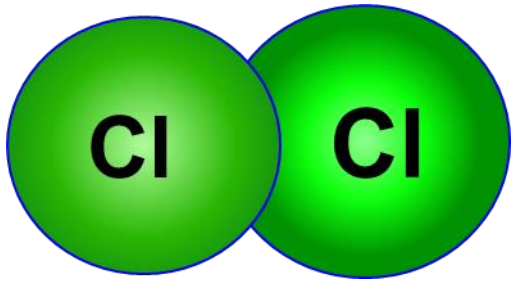
Рис. 11. Полярна молекула з постійним електричним моментом диполя

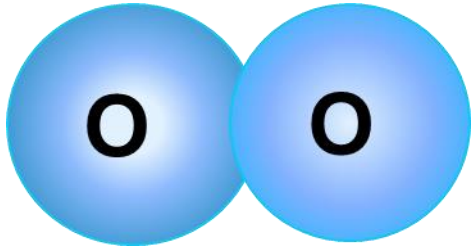


Полярні і неполярні ковалентні зв’язки

У системі СІ електричний момент диполя виражається в дебаях (*D*): $1D = 3{,}33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Молекули, які мають неполярний ковалентний зв’язок, називають ***неполярними.*** У таких молекул зв’язуюча електронна хмара розміщується симетрично між ядрами обох атомів і ядра рівною мірою діють на неї. Прикладом можуть слугувати молекули простих речовин, тобто які складаються з атомів одного і того ж елемента H_2, F_2, Cl_2, O_2 та інші. Електричний момент диполя у таких молекул дорівнює нулю. Як уже відзначалось, до неполярних належать і більшість симетрично побудованих молекул складних речовин, хоча зв’язки між атомами у них полярні. Речовин з неполярним ковалентним зв’язком порівняно небагато.



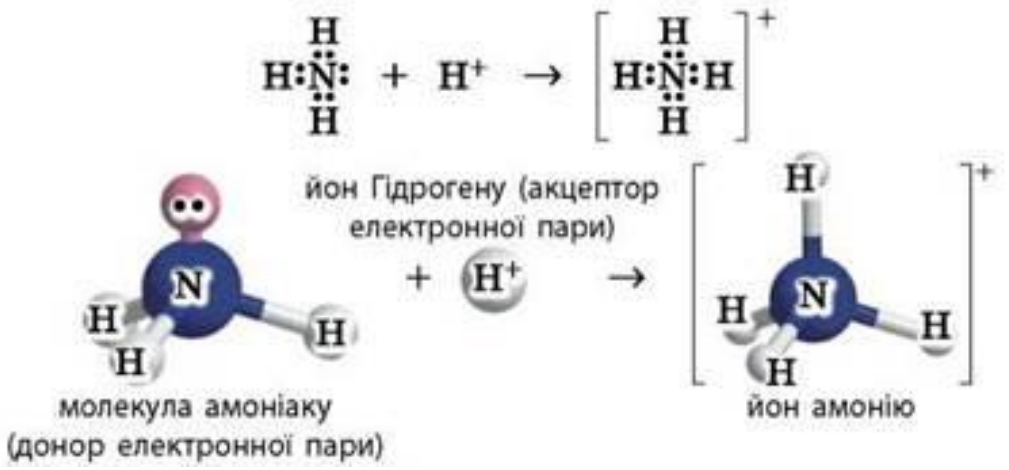






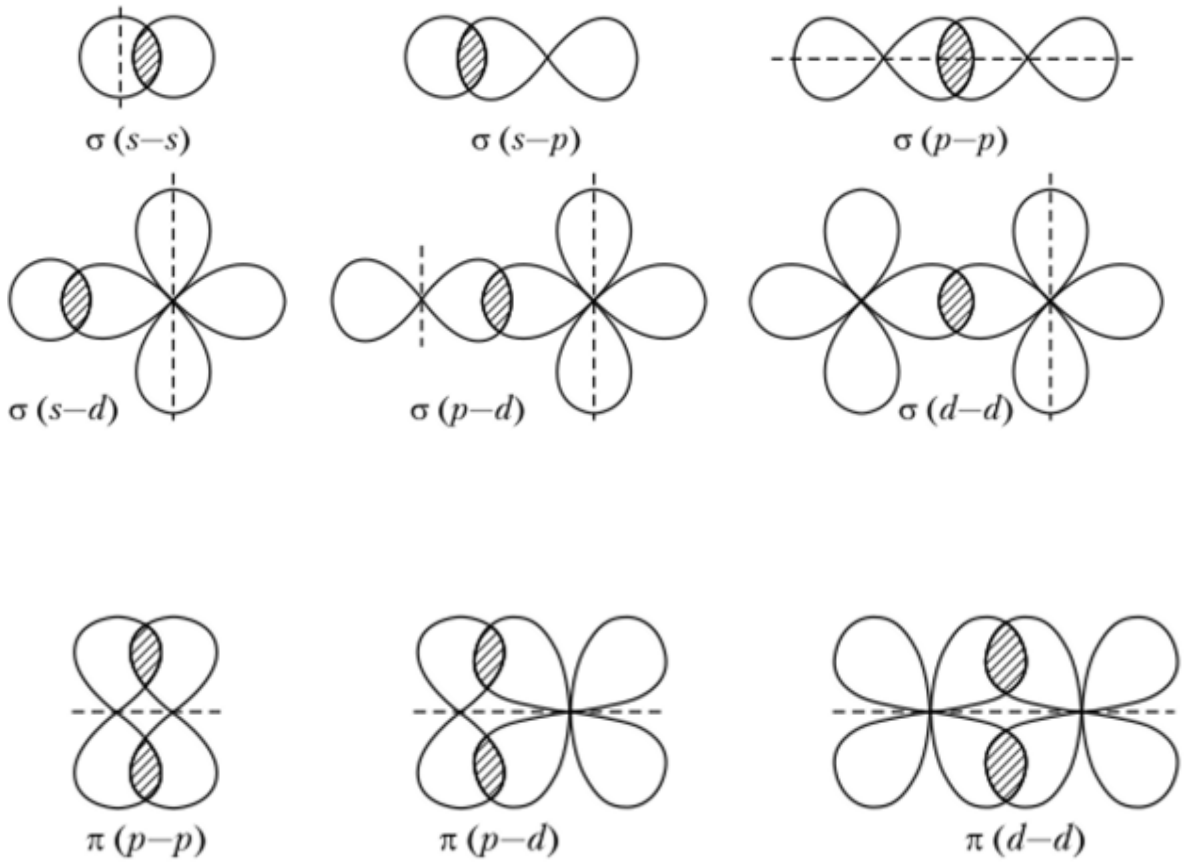
Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв’язку

Донорно-акцепторний зв’язок реалізується за рахунок неподіленої електронної пари, яку дає одна із атомно-молекулярних частинок, що взаємодіють, на вільну орбіталь іншої. Донорно-акцепторний зв’язок майже завжди є полярним. Для позначення даного типу зв’язку використовують також термін “координаційний зв’язок”. Частинку, яка віддає електронну пару, називають ***електронодонором***, яка приймає її **– *електронодонором*.** Після взаємодії електронна пара знаходиться в спільному користуванні донора і акцептора. Донорами виступають атомно-молекулярні частинки, які складають атоми N, O, F, Cl, а у вигляді акцепторів – йони перехідних елементів. Традиційним прикладом утворення донорно-акцепторного зв’язку є утворення амоній-йона з амоніаку, який має неподільну пару електронів, і протона, який має вакантну *1s*-орбіталь:





σ- і π-зв’язки



σ-зв’язок — це простий (одинарний) ковалентний зв’язок, що утворюється перекриванням електронних орбіталей по лінії, яка з’єднує атоми. Зв’язок характеризується осьовою симетрією. В утворенні σ-зв’язку можуть брати участь як звичайні, так і гібридизовані орбіталі.

π-зв’язок: якщо у атома після утворення σ-зв’язку залишились неспарені електрони, він може використати їх на утворення другого типу зв’язку, який називають π-зв’язком. У цьому випадку електронні хмарки взаємодіючих атомів перекриваються з обох боків лінії, яка з’єднує їх центри.

σ-зв’язок міцніший порівняно з π-зв’язком, оскільки осьове перекривання орбіталей і розташування електронної густини σ-зв’язку у міжядерному просторі є більш ефективним і енергетично вигідним.



Водневий зв’язок

Утворення зв’язку такого типу було вперше запропоновано в 1912 р. Муром і Уінміллом для пояснення того факту, що амоніак, метиламін, диметиламін є слабкими основами, тоді як тетраметиламоній гідроксид є такою сильною основою, як і КОН. Ці автори запропонували, що амоніак або будь-які його похідні можуть утворювати з водою зв’язок особливого типу – “водневий зв’язок” – і утворений комплекс може частково дисоціювати на катіони і гідроксил-іони:

$$R_3N + H_2O \leftrightarrow R_3N \ldots H \ldots OH \leftrightarrow R_3NH^+ + OH^-$$

З іншого боку, завдяки тому, що у іона R_4N^+ немає атомів Гідрогену, пов’язаних з Нітрогеном, він не може об’єднуватись таким шляхом з гідроксил-йонами, і тому тетраметиламоній гідроксид дисоційований у водному розчині цілком, так як КОН.

З того часу було отримано багато даних, які показували, що в інших випадках атом Гідрогену може об’єднувати два інших атоми, в більшості випадків атоми Нітрогену, Оксигену чи Флуору.



Водневий зв’язок

Чітким свідченням наявності водневого зв’язку є аномально високі температури кипіння гідридів цих елементів. Температура кипіння тим вища, чим більші сили, які діють між молекулами даної речовини. Взагалі міжмолекулярна взаємодія (при інших рівних умовах) тим сильніша, чим більша молекулярна маса. Тому слід чекати, що в ряду типу H_2O, H_2Se і H_2Te температури кипіння повинні монотонно збільшуватись. Такий хід спостерігається у гідридів елементів IVB групи, але у гідридів елементів груп VB, VIB і VIIB перший член ряду сильно відхиляється від прямої. Це пояснюється тим, що утворення водневих зв’язків призводить до виникнення більших молекул, ніж просто H_2O (рис. 12) і т. ін., між якими діють більші сили, тому їх температури кипіння вищі. Така асоціація у рідкому стані характеризує й інші аномальні властивості цих рідин, так, наприклад, той факт, що вода має дуже високу діелектричну проникність і максимум густини при 4°.

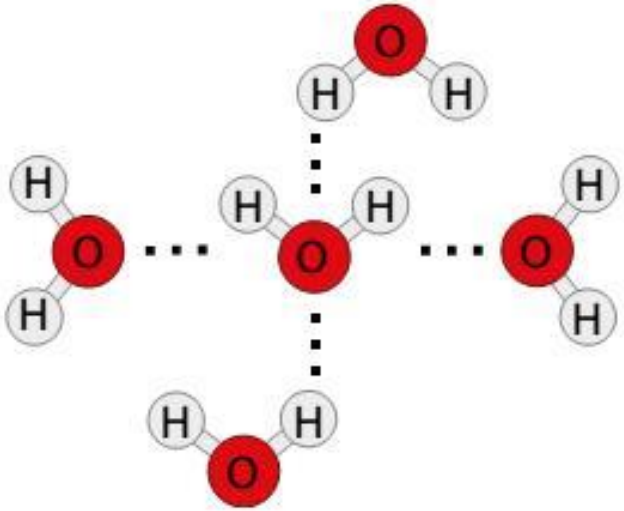
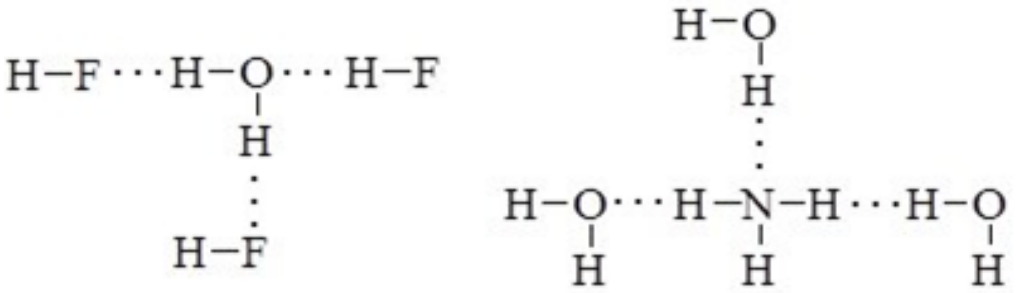


Рис. 12. Водневий зв’язок в молекулах води



Водневий зв’язок

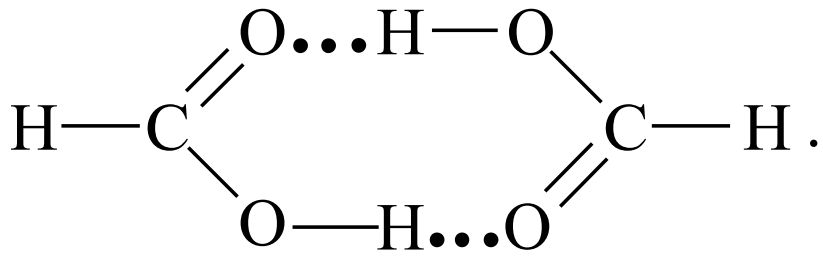
Водневий зв'язок утворюється в речовинах, молекули яких містять атом Гідрогену й атоми елементів, що проявляють значно більшу електронегативність. Іноді водневий зв'язок розглядають як різновид зв'язку, що виникає не тільки внаслідок дії електростатичних сил притягання, а й за донорно-акцепторним механізмом (наприклад, HF). У цьому разі електронегативний елемент зі значно більшою силою притягує атом Гідрогену й той втрачає свій електрон з s-орбіталі, залишається тільки ядро (протон). Вільну орбіталь заповнює неподілена електронна пара атома більш електронегативного елемента, який є донором, а ядро атома Гідрогену — акцептором.Водневий зв’язок можуть утворювати не лише молекули води, а й молекули інших речовин: неорганічних (гідроген флуориду HF, амоніаку NH_3 тощо) та органічних (етилового спирту, ацетону, оцтової кислоти тощо), що зумовлює їхню гарну розчинність у воді.





Водневий зв’язок

Вимірювання густини парів показує, що більшість карбонових кислот також асоційовані в подвійні молекули як в парах, так і в неводних розчинах. Дослідження дифракції електронів показало, що в димері форміатної кислоти дві молекули зв’язані одна з одною водневими зв’язками таким чином:



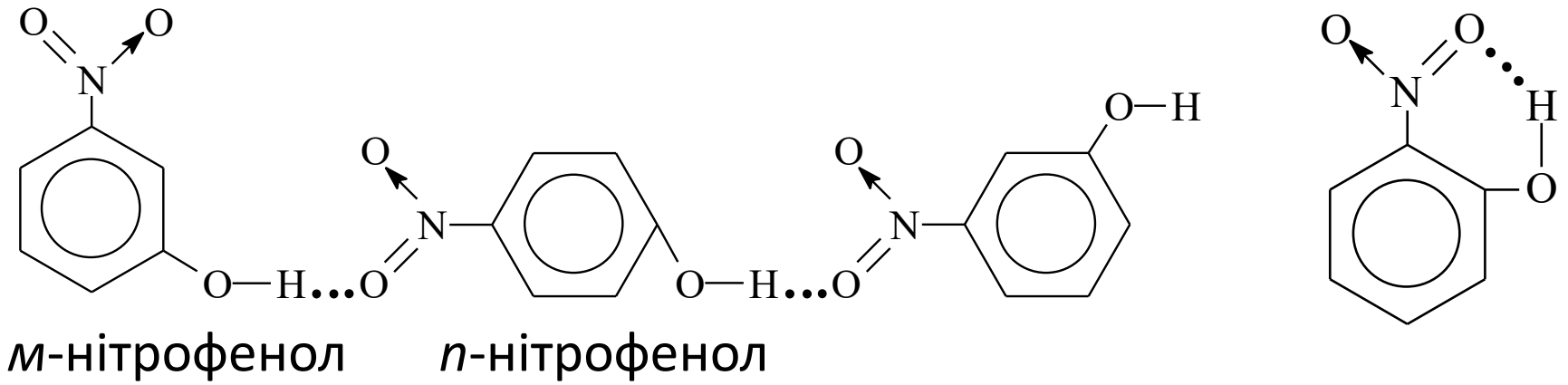
Аналогічно побудовані й інші димеризовані кислоти.

Утворення водневих зв’язків дає можливість пояснити також і відмінності у фізичних властивостях деяких ізомерів. Наприклад, *м*-нітрофенол (97°) і n-нітрофенол (114°) мають більш високі температури плавлення, ніж *о*-нітрофенол (45°).



Водневий зв’язок

Вважається, що в мета- і пара-сполуках має місце міжмолекулярний водневий зв’язок, тоді як в *о*-ізомері його утворенню запобігає внутрішньомолекулярний водневий зв’язок, якому сприяють стеричні умови (рис. 13). Тому міжмолекулярна взаємодія в *о*-сполуці сильно послаблена порівняно з іншими ізомерами, а його температура плавлення відповідно знижена. Виявити такий тип внутрішньомолекулярного водневого зв’язку можна за допомогою спектроскопічних досліджень. Водневий зв’язок є також важливим фактором у багатьох структурах кристалів, які містять атоми Гідрогену. Енергія водневого зв’язку складає близько 5 ккал/моль і лише в деяких випадках досягає 50 ккал/моль.



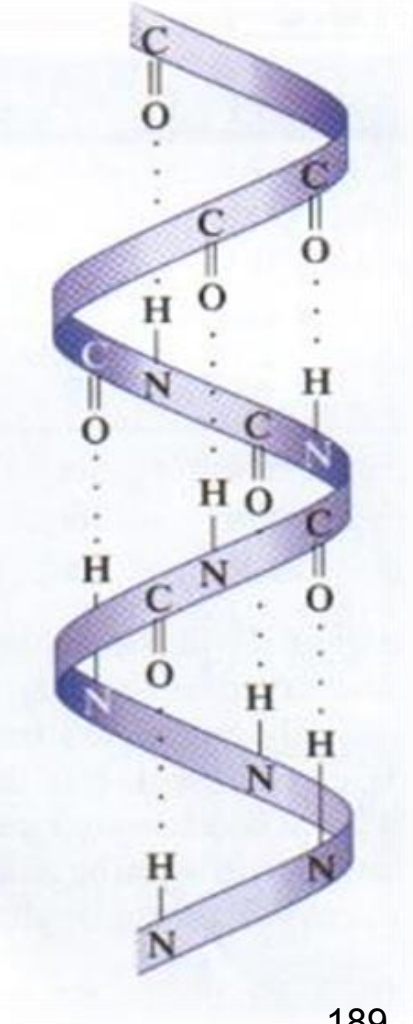
м-нітрофенол *п*-нітрофенол

Рис. 13. Водневі зв’язки в нітрофенолах



Водневий зв’язок

Утворення водневих зв’язків у високомолекулярних сполуках, які входять до складу живих організмів (білки, жироподібні речовини, ферменти і т. ін.), а також у речовинах типу целюлози, штучних волокон і пластмас призводить до значного ускладнення міжатомних зв’язків і формування триатомних структур. Наприклад, у поліпептидному ланцюгу білків іміногрупа кожного третього (уздовж ланцюга) амінокислотного залишку пов’язана з карбонільною групою водневим зв’язком, причому увесь поліпептидний ланцюг набуває форми спіралі. Внутрішньомолекулярні водневі зв’язки визначають також структуру ДНК та РНК, причому ДНК відіграє надзвичайно важливу роль в явищах спадковості та регуляції білкового обміну, а РНК – при здійсненні синтезу білкових речовин. Згідно з Уотсоном і Криком молекула ДНК – це два спіралеподібні ланцюги, що з’єднані між собою, головним чином, водневими зв’язками між нітритними основами. Аналогічну роль відіграють водневі зв’язки і в молекулі РНК (рис. 14).





Водневий зв’язок

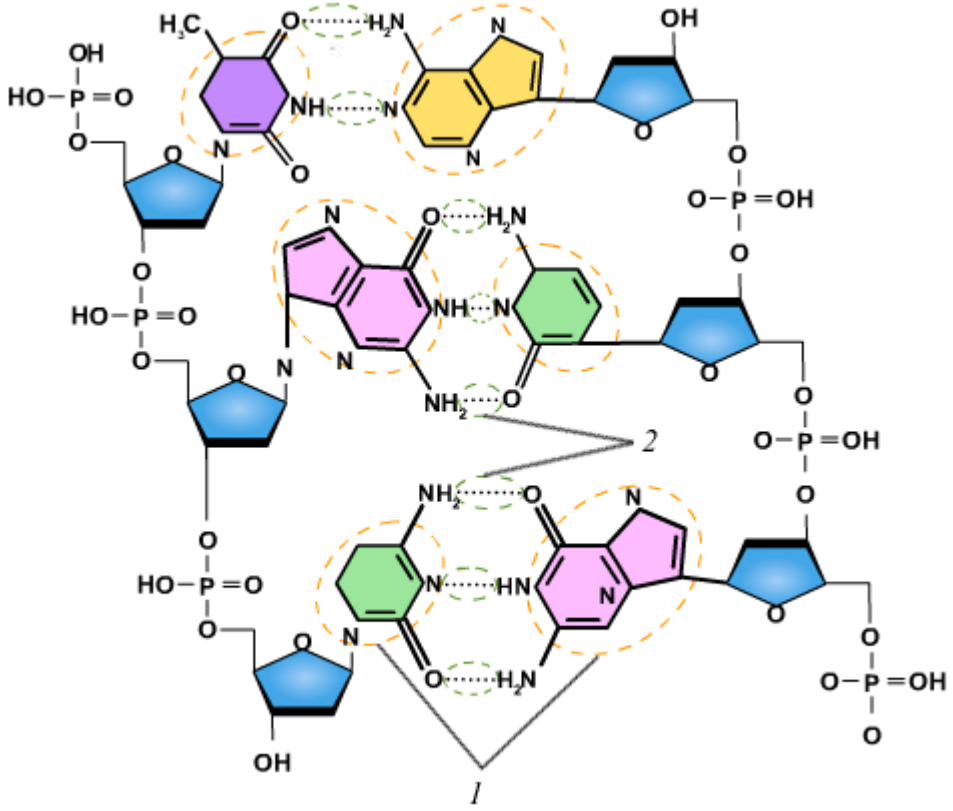


Рис. 14. Первинна структура ДНК:
1 — залишки нуклеотиду; 2 — водневі зв’язки

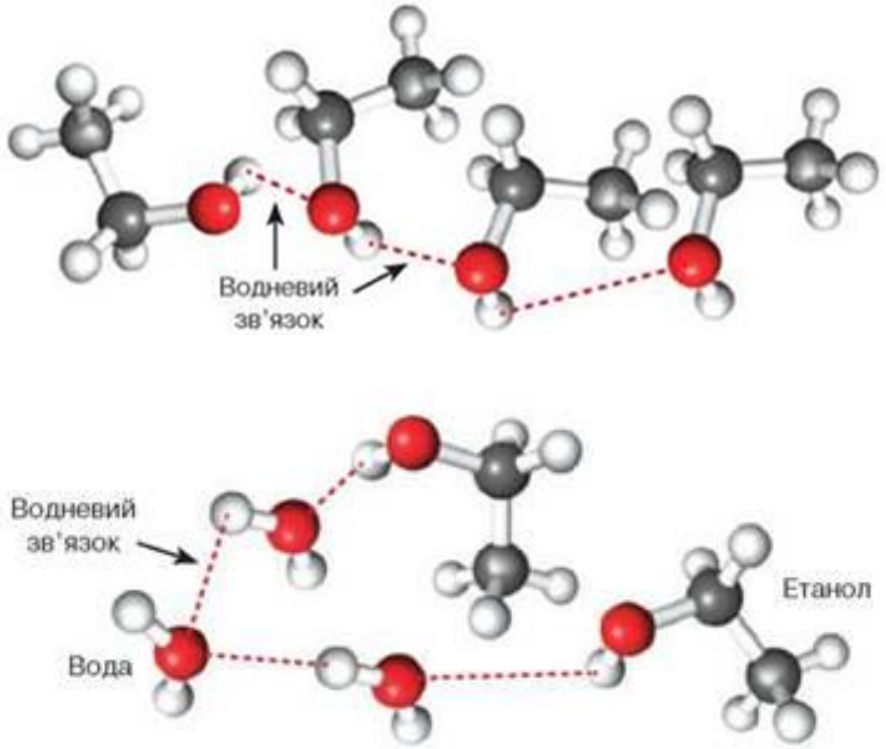


Рис. 15. Схема утворення водневого зв’язку між молекулами еталонолу (а); між молекулами етанолу і води (б)



Йонний зв’язок

Зв’язок такого типу реалізується у результаті взаємного електростатичного притягання протилежно заряджених йонів. Йони можуть бути простими, тобто складатися з одного атома (наприклад, натрій-, калій-катіони, фторид-, хлорид-аніони) або складними, тобто складатися з двох і більше атомів (наприклад, амоній-катіон NH_4^+, гідроксид-, нітрат-, сульфат-іони). Прості йони, які мають позитивний заряд, утворюються з атомів елементів із низьким потенціалом іонізації; до таких елементів належать метали головних підгруп I і II груп. Утворення простих негативно заряджених йонів, навпаки, характерне для атомів типових неметалів, які мають велику спорідненість до електрона. Тому до типових сполук з йонним типом зв’язку належать галогеніди лужних металів, наприклад, NaCl, CsF і т. ін. На відміну від ковалентного – ***йонний зв’язок не характеризується спрямованістю.*** Це пояснюється тим, що електричне поле йона характеризується сферичною симетрією, тобто зменшується з відстанню по одному і тому ж закону в будь-якому напрямку.



Йонний зв’язок

Тому взаємодія між іонами відбувається однаково, незалежно від напрямку. Система з двох зарядів, однакових за абсолютною величиною, але протилежних за знаком, утворює в навколишньому просторі електричне поле. Це означає, що два різнойменних йони, які притягуються один до одного, зберігають здатність електростатично взаємодіяти з іншими йонами. В цьому ще одна відмінність між йонними і ковалентними типами зв’язку: ***йонний зв’язок не характеризується насиченістю.*** Тому до даного йона може приєднуватись різне число йонів протилежного знаку. Це число визначається відносними розмірами йонів, що взаємодіють, а також тим, що сили притягання різнойменно заряджених йонів повинні переважати над силами взаємного відштовхування, що діють між йонами одного знаку. Відсутність у йонному зв’язку спрямованості і насиченості зумовлює схильність йонних молекул до асоціації, тобто до приєднання їх одна до одної. При високих температурах кінетична енергія руху молекул переважає над енергією їх взаємного притягання: тому в газоподібному стані йонні сполуки існують у вигляді неасоційованих молекул.



Йонний зв’язок

Але при понижених температурах, при переході в рідкий і, особливо, в твердий стан асоціація йонних сполук проявляється сильніше. Всі йонні сполуки в твердому стані мають не молекулярну, а йонну кристалічну ґратку, в якій кожний йон оточений декількома йонами протилежного знака. При цьому всі зв’язки даного йона з сусідніми рівноправні, так що весь кристал можна розглядати як єдину гігантську “молекулу”. Атоми неметалів характеризуються позитивними значеннями “спорідненості до електрона”: при приєднанні електрона до такого атома виділяється енергія. Однак приєднання іншого електрона до атома будь-якого неметалу потребує витрат енергії, так що утворення простих багатозарядних аніонів (наприклад, O^{2-}, N^{3-}) є енергетично невигідним. Тому в таких сполуках, як оксиди (BaO, Al_2O_3 і інших) або сульфіди (ZnS, CuS) не утворюється “чисто” іонний зв’язок: тут хімічний зв’язок завжди носить частково ковалентний характер. Разом з тим, багатозарядні складні аніони (SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} і т. ін.) можуть бути енергетично стійкими, тому що зайві електрони розділені між декількома атомами так що ефективний заряд кожного з атомів не перебільшує заряду електрона.



Йонний зв’язок

Але навіть у типових іонних сполуках, наприклад, у галогенідах лужних металів, не відбувається повного розділення негативних і позитивних зарядів, тобто повного переходу електрона від одного атома до іншого. Наприклад, у кристалі NaCl негативний заряд атома Хлору складає лише 0,94 заряду електрона; таким за абсолютною величиною позитивним зарядом характеризується і атом Натрію. Неповний розділ зарядів в іонних сполуках можна пояснити взаємною поляризацією йонів, тобто впливом їх один на одного, який призводить до деформації електронних оболонок йонів. Причиною поляризації завжди слугує дія електричного поля (див. рис. 16, пунктиром показана деформація електронної оболонки іона в електричному полі), що зміщує електрони і ядра атомів у протилежних напрямах. Тому іони, які взаємодіють і протилежно заряджені, поляризують один одного.

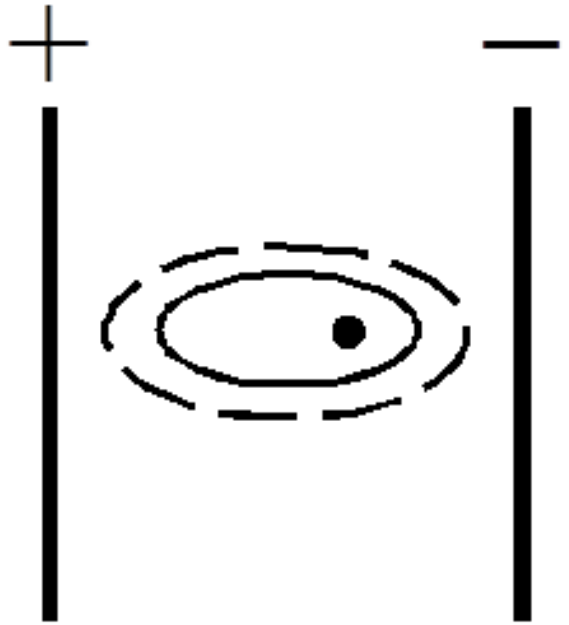


Рис. 16. Поляризація іона в електричному полі



Йонний зв’язок

Найбільше зміщення відчувають при поляризації електрони зовнішнього рівня; в першому наближенні можна вважати, що деформації піддається лише зовнішня електронна оболонка. Однак, під дією одного і того ж електричного поля різні йони деформуються різною мірою. Інакше кажучи, поляризація різних йонів неоднакова: чим слабше пов’язані зовнішні електрони з ядром, тим легше поляризується йон, тим сильніше він деформується в електричному полі. У йонів однакового заряду, які характеризуються аналогічною будовою зовнішнього електронного рівня, поляризація збільшується з ростом розміру йона, оскільки зовнішні електрони віддаляються все далі від ядра, екрануються все більшим числом електронних рівнів і в результаті слабше утримуються ядром.

Наприклад, у йонів лужних металів поляризація збільшується в ряду:

$$Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+.$$

Так само поляризація галогенід-іонів розташовується в такій послідовності:

$$F^- < Cl^- < Br^- < J^-.$$



Йонний зв’язок

Перетворення атома в позитивно заряджений іон завжди призводить до зменшення його розмірів. Зайвий позитивний заряд катіона утруднює деформацію його зовнішніх електронних хмар. Негативно заряджені йони завжди мають більші розміри, ніж нейтральні атоми, а зайвий негативний заряд призводить тут до відштовхування електронів і до ослаблення їх зв’язку з ядром. Тому поляризація аніонів, значно вища від поляризації катіонів. Поляризуюча здатність йонів залежить від заряду і розміру йона. Чим більший заряд йона, тим сильніш утворене ним електричне поле; відповідно, найбільшою поляризуючою здатністю характеризуються багатозарядні йони. При одному і тому ж заряді напруга електричного поля поблизу йона тим вища, чим менші його розміри. Тому поляризаційна здатність йонів однакового заряду і аналогічної електронної будови зменшується зі збільшенням йонного радіуса. У ряду катіонів лужних металів поляризаційна здатність вимірюється в порядку, протилежному зміні поляризації. Йонний зв’язок – межа виявлення полярності в ковалентному зв’язку. Повною мірою йонний зв’язок практично ніколи не утворюється. Він легко виникає при взаємодії типових металів з активними неметалами.



Йонний зв’язок

Як приклад розглянемо електронні перегрупування, які відбуваються при взаємодії атомів Натрію і Хлору (валентні електрони підкреслені):

Na (Z =11)
+ 11 $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1}$

Cl (Z = 17)
+ 17 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3p^5}$

Сума зарядів

(+11) + (-11) = 0

(+17) + (-17) = 0

Конфігурація $3p^5$ (у атома Хлору) близька до завершення, електронофільність атома висока. У той же час конфігурація $3s^1$ (у атома Натрію) тільки починає “забудову” *s*-підрівня і не є стійкою – електронофільність атома Натрію значно менша, ніж атома Хлору.



Йонний зв’язок

При взаємодії атомів-партнерів один електрон від атома Натрію (з конфігурацією $3s^1$) відтягується атомом Хлору, причому недобудована конфігурація $3p^5$ добудовується і переходить у стійку конфігурацію $3p^6$. Одержується стійка оболонка атома Аргону. Однак при цьому губиться електронегативність атомів-партнерів – утворюються іони таких конфігурацій:

Натрій-катіон (Na^+)

+ 11/ $1s^2 2s^2 2p^6$

Оболонка атома Неону

Хлорид-аніон (Cl^-)

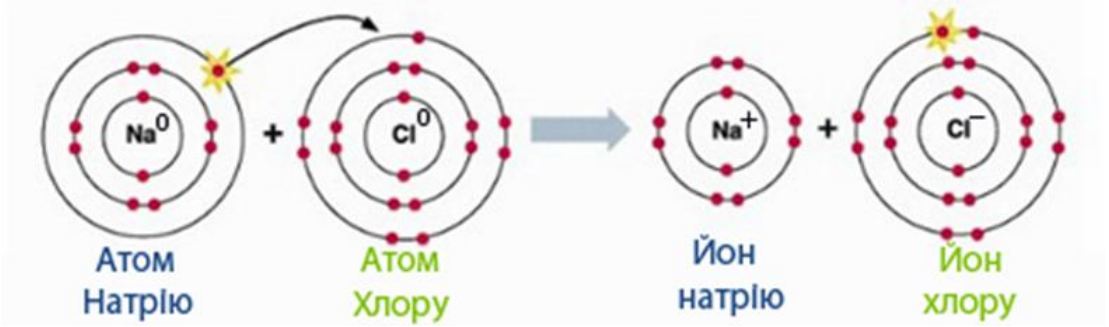
+17/ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Оболонка атома Аргону

Складання зарядів

(+11) + (-10) = +1

(+17) + (-18) = -1





Йонний зв’язок

Утворені різнойменно заряджені натрій- і хлорид-іони притягуються між собою і під дією електростатичного поля. Однак ці йони не можуть утворювати єдину молекулярну структуру: зближення між ними можливе лише до визначеної межі, тому що на близьких відстанях починають виявлятися сили відштовхування однойменно заряджених електронних оболонок як йона Натрію, так і йона Хлору. Тому йони Na^+ і Cl^- розміщуються один від одного на такій відстані, при якій сили притягання і відштовхування взаємно урівноважуються. Подібні утворення називаються йонними сполуками. При цьому позитивно заряджені іони прийнято називати ***катіонами***, а негативно заряджені йони – ***аніонами***. Відповідно до цього, сам зв’язок типу $Na^+–Cl^-$ може бути названий катіонно-аніонним.



Йонний зв’язок

При цьому:

а) чим більш ліворуч та нижче елемент розміщений у таблиці Д.І. Менделєєва, тим сильніше виражена тенденція його атомів переходити в стан катіонів;

б) чим більш праворуч і вище розміщений елемент, тим яскравіше виражена схильність його атомів переходити в стан аніонів.

При переході електронегативного атома в іонний стан розмір частинки змінюється. Атом, віддаючи свої валентні електрони, перетворюється при цьому в більш компактну частинку – катіон. Наприклад, при переході атома Натрію в катіон Na^+, який має, як вказано вище, структуру Неону, радіус частинки сильно зменшується. З іншого боку, з атома в результаті приєднання до нього додаткових електронів утворюється аніон, який має більші розміри, ніж атом.



Йонний зв’язок

Найважливіші властивості йонних сполук. Йонні сполуки характеризуються рядом особливостей порівняно з речовинами, молекули яких побудовані на основі ковалентного зв’язку. Зокрема, йонні сполуки:

– у твердому стані утворюють кристали, в яких закономірно розміщені в просторі позитивно і негативно заряджені йони (наприклад: NaCl);

– відрізняються більш високими температурами плавлення і кипіння, ніж ковалентні сполуки;

– характеризуються електропровідністю у розплавленому стані;

– здатні розчинятися в таких полярних рідинах як вода, причому виникають йонно-дипольні зв’язки.

У рідкому чи в розчиненому стані гетерополярні сполуки є сукупністю окремих йонів, різнойменно заряджених. Розчини характеризуються електропровідністю (електроліти), вони належать до числа провідників другого роду.



Йонний зв’язок

Ряд важливих особливостей у властивостях йонних сполук обумовлений тим, що перехід електронейтрального атома в йонний стан знаменує собою різкий якісний стрибок. Йонний стан повинен розглядатися як збуджений, оскільки іони відрізняються високою хімічною активністю. Реакції між йонами особливо швидко протікають у рідкому середовищі (майже миттєво). Для ілюстрації наведемо такі приклади. Калій-іон (K^+) – елемент живлення рослин, металічний калій для них шкідливий. Бром у вигляді простої речовини – сильна отрута для людини. У той же час бромід-іон (Br^-), який міститься в NaBr, виявляє лікувальну дію. Хлор (Cl_2) – отруйний газ, хлорид-іони (Cl^-) – містяться у нас у крові, у шлунковому соці, у вигляді кухонної солі (NaCl) потрапляє в наш організм, не спричиняючи йому шкоди.



Металічний зв'язок

У вузлах просторової ґратки типових металів в основному знаходяться позитивно заряджені йони (катіони), упаковані густо, а в проміжках між ними – більш або менш вільні електрони, які утворюють своєрідний ***електронний газ*** (рис. 17).

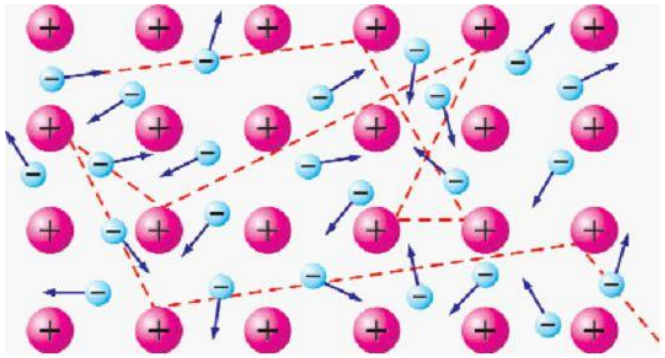


Рис. 17. "Електронний газ" в кристалі металу

Така структура є результатом здатності атомів у масі металу зворотно дисоціювати на катіон і електрони, наприклад, у Кальцію:

Ca^0	$\rightarrow$	Ca^{2+}	+	$2\bar{e}$
електронейтр. атом Кальцію		позитивно заряджений йон		валентні електрони Кальцію



Металічний зв'язок

Енергія ґратки металічного кристалу складається із: 1) кінетичної енергії електронів і 2) потенціальних видів енергії: а) взаємодії катіонів з електронами, які утворюють електронний газ; б) енергії взаємного електростатичного відштовхування однойменно заряджених катіонів і в) енергії взаємного відштовхування електронів.

Електрони електронного газу не закріплені на більш або менш тривалий час за окремими катіонами, а знаходяться у взаємодії з ними, електронний газ “омиває” усі катіони, які знаходяться в даній масі металу.

При цьому електрони відіграють роль ніби цементу, який скріплює однойменно заряджені йони металу в щільну кристалічну ґратку, надаючи їй властиву металам міцність. Але ці ж електрони, в свою чергу, самі досить міцно утримуються катіонами металу і не можуть вільно покинути ґратку. В цьому полягає характерна особливість металічного зв’язку, який може бути названий катіонно-електронним.



Металічний зв'язок

Кристалічна ґратка металів поділяється на три види (рис. 18).

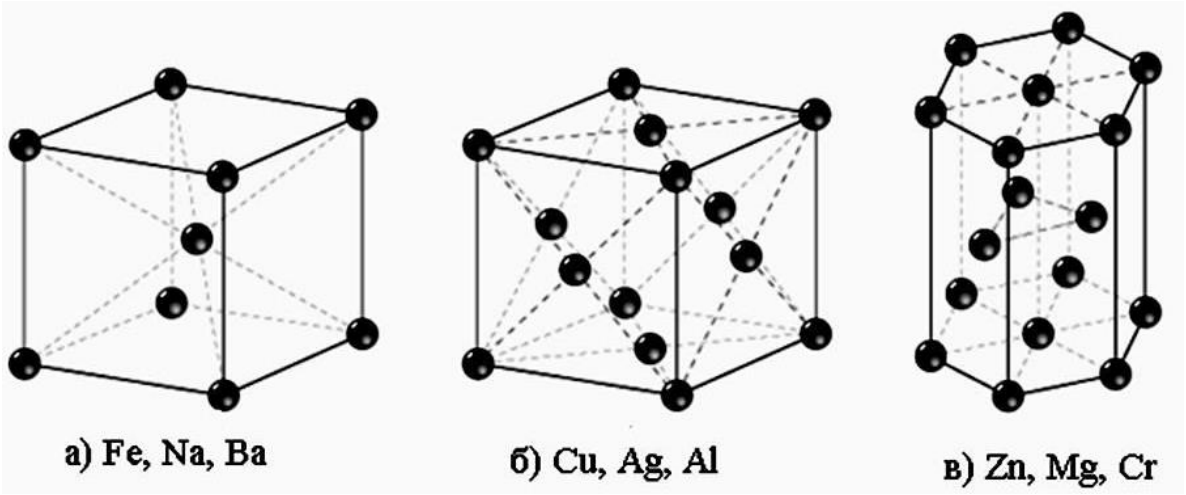


Рис. 18. Кристалічні ґратки металів: а – об'ємноцентрований куб (з координаційним числом (к.ч.) 8); б – гранецентрований куб (к.ч. 12); в – гексагональна структура (к.ч. 12)

Легка рухомість електронного газу в масі металу і його загальна приналежність одночасно усім його катіонам характерні лише для металічного стану речовини і зовсім невластиві молекулярним, атомним або іонним сполукам. Звідси витікає ряд специфічних властивостей металів, спільних для них. До таких властивостей належать: електро- і теплопровідність, своєрідний (“металічний”) блиск, здатність відбиватися і т. ін., а також характерні для металів їх хімічні властивості.



Тестові завдання

1. Укажіть тип хімічного зв’язку в речовині, формула якої NaF:

A ковалентний полярний; **C** йонний;

B ковалентний неполярний; **D** металічний.

2. Укажіть формулу молекули, між атомами якої існує ковалентний неполярний зв’язок:

A Br_2; **C** NH_3;

B H_2S; **D** NaCl.

3. Укажіть кількість електронів, що взяли участь в утворенні зв’язків у молекулі азоту:

A 2; **C** 8;

B 4; **D** 6.

4. Укажіть формулу молекули, між атомами якої існує подвійний ковалентний зв’язок:

A O_2; **C** NH_3;

B H_2; **D** H_2O.

5. Укажіть формулу молекули, між атомами якої існує подвійний ковалентний зв’язок:

A O_2; **C** NH_3;

B H_2; **D** H_2O.



Тестові завдання

6. Проаналізуйте твердження щодо донорно-акцепторного механізму утворення хімічного зв'язку та позначте правильну відповідь: I – реалізується під час утворення іону амонію II – утворюється за рахунок пари електронів одного атома (акцептора) та вільної електронної орбіталі іншого атома (донора)

A правильним є тільки II твердження;

C правильним є тільки I твердження;

B правильними є I та II твердження;

D твердження I та II неправильні.

7. Речовина, утворена елементами з електронними конфігураціями ...$2s^1$ і $3s^2 3p^4$ має хімічний зв'язок:

A ковалентний полярний;

C іонний;

B ковалентний неполярний;

D металічний.



Тестові завдання

8. Укажіть тип зв’язку у сполуці, утвореній хімічними елементами з протонними числами 1 і 35:

A ковалентний полярний; **C** йонний;

B ковалентний неполярний; **D** металічний.

9. Укажіть формулу речовини, для якої характерний міжмолекулярний водневий зв’язок:

A CH_4; **C** H_2O;

B O_2; **D** MgO.

10. Хімічний зв’язок у молекулі амоніаку утворюється за рахунок перекриття:

A s–орбіталей атомів Гідрогену і s–орбіталей атома Нітрогену;

B s–орбіталей атомів Гідрогену і трьох p-орбіталей атома Нітрогену;

C трьох s–орбіталей атома Нітрогену і p–орбіталей атома Гідрогену;

D s–орбіталей трьох атомів Гідрогену і трьох p–орбіталей атома Нітрогену.



Інтерактивні вправи

Типи хімічних зв’язків

Теорія електролітичної дисоціації. Йонні рівняння





План лекції

1. Поняття про електроліти і неелектроліти
2. Основні положення теорії електролітичної дисоціації
3. Ступінь дисоціації. Сильні і слабкі електроліти
4. Дисоціація кислот, основ (амфотерних електролітів) і солей
5. Типи йонних рівнянь
6. Запитання для самоконтролю
7. Приклади вирішення типових завдань
8. Тестові завдання
9. Інтерактивне завдання



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 184-191.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 176-184.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О. , Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 170-177.

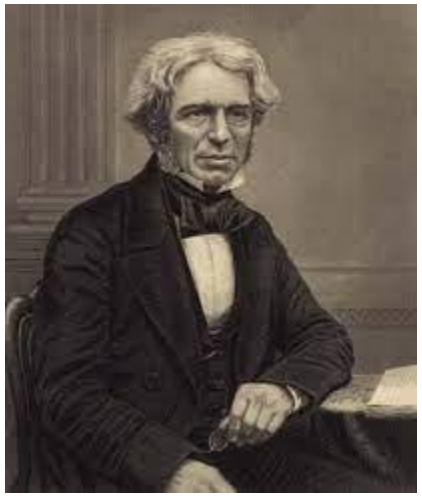
4. Петрушина Г.О. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 151-154.

5. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 152-161.



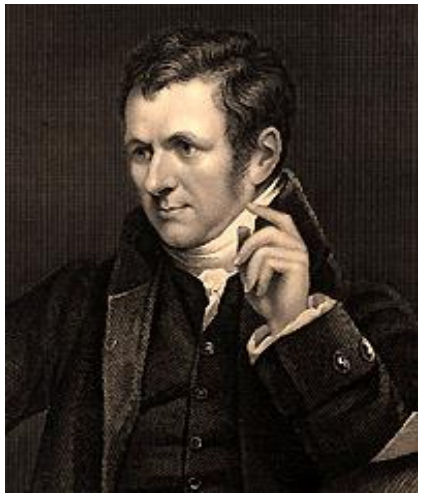
Поняття про електроліти і неелектроліти

Майкл Фарадей та Гемфрі Деві вперше досліджували електропровідність розчинів і Фарадей запропонував за здатністю проводити струм поділити речовини на дві групи: електроліти та неелектроліти.



Майкл Фарадей (1791-1867 рр.)





Гемфрі Деві (1978-1929 рр.)

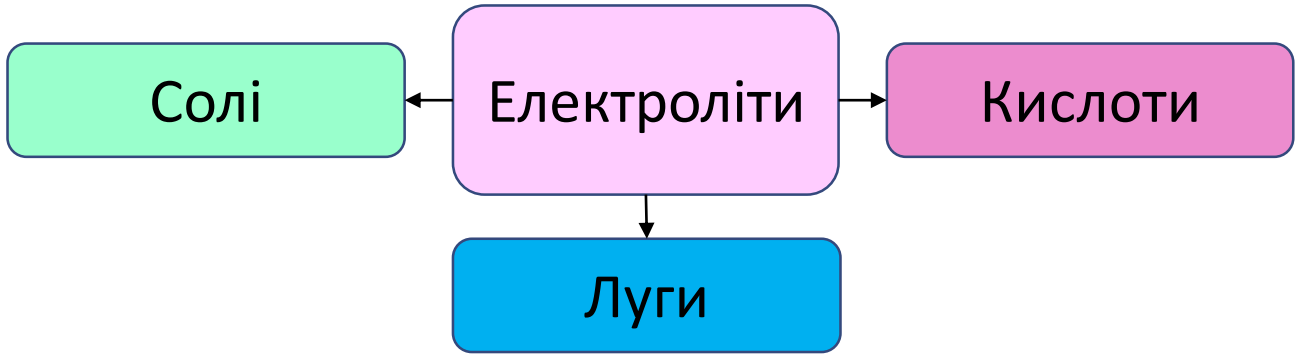


Електролітична дисоціація. Електроліти

Розпад речовини на йони під час її розчинення або плавлення називають ***електролітичною дисоціацією.***

Дисоціації у розчинах піддаються речовини з йонним та ковалентним полярним типом зв'язку.

Дисоціації у розплавах піддаються речовини тільки з йонним типом зв'язку.



Електроліти

Мають ковалентний або йонний тип зв'язку.
Розпадаються на йони в розчинах чи розплавах.
Проводять електричний струм.
Розчинні солі, сильні кислоти, сильні основи



Неелектроліти

Неелектроліти

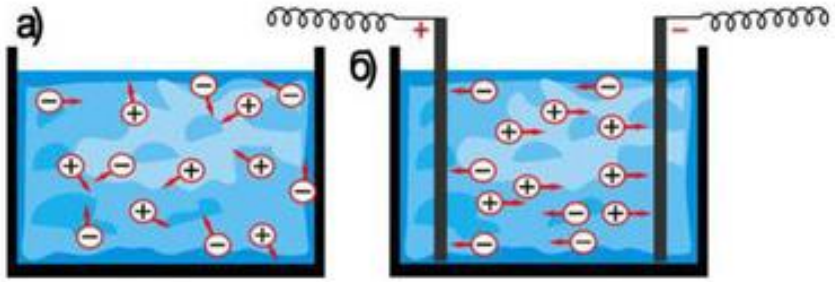
Мають неполярний або малополярний ковалентний зв’язок.
Не розпадаються на йони в розчинах і розплавах.
Не проводять електричний струм.
Гази, тверді речовини-неметали, органічні сполуки

- прості речовини;
- оксиди;
- більшість органічних речовин;
- нерозчинні основи, солі, кислоти;
- нестійкі сполуки;
- леткі сполуки.



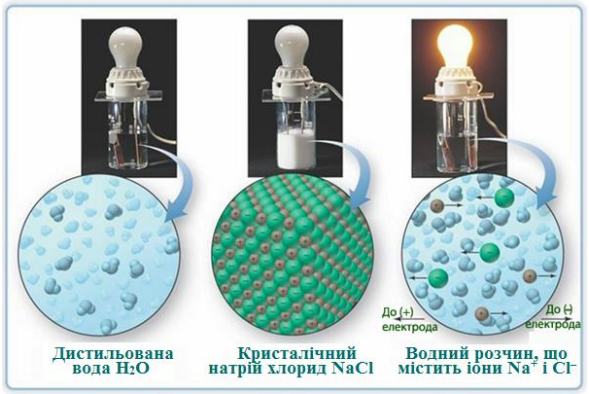
Основні положення теорії електролітичної дисоціації (1887 р.)

1. У процесі розчинення або розплавлення електроліту в полярному розчиннику утворюються катіони та аніони. Сумарний заряд катіонів дорівнює сумарному заряду аніонів, унаслідок чого розчин є електронейтральним.
2. Хімічні властивості йонів відрізняються від властивостей атомів.
3. При пропусканні електричного струму через розчин до негативного полюса переміщуються катіони, а до позитивного - аніони.



4. Електролітична дисоціація - процес оборотний.

$$K^+A^- \leftrightarrow K^+ + A^-$$





Сванте-Август Арреніус (1859-1927 рр.) За теорію електролітичної дисоціації отримав Нобелевську премію



Механізм електролітичної дисоціації речовин з іонним типом зв’язку

Вплив розчинника на процес електролітичної дисоціації можна розглянути на прикладі розчину натрій хлориду. Коли кристал солі потрапляє у воду, то розміщені на його поверхні йони притягають до себе полярні молекули води (йон-дипольна взаємодія). До йонів натрію молекули води притягаються своїми негативними полюсами, а до хлорид-йонів – позитивними (рис. 1). Якщо йони притягають до себе молекули води, то і молекули води з такою ж самою силою притягають до себе йони. Разом з тим притягнуті молекули води зазнають поштовхів з боку інших молекул, що перебувають у русі. Цих поштовхів разом з тепловими коливаннями йонів у кристалі виявляється досить для відокремлення йонів від кристала і переходу їх у розчин. За першим шаром йонів у розчин переходить наступний шар, і таким чином відбувається поступове розчинення кристала.

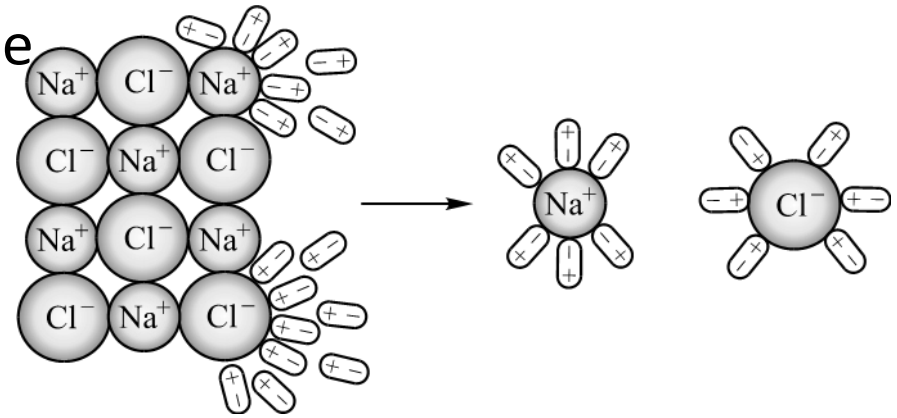
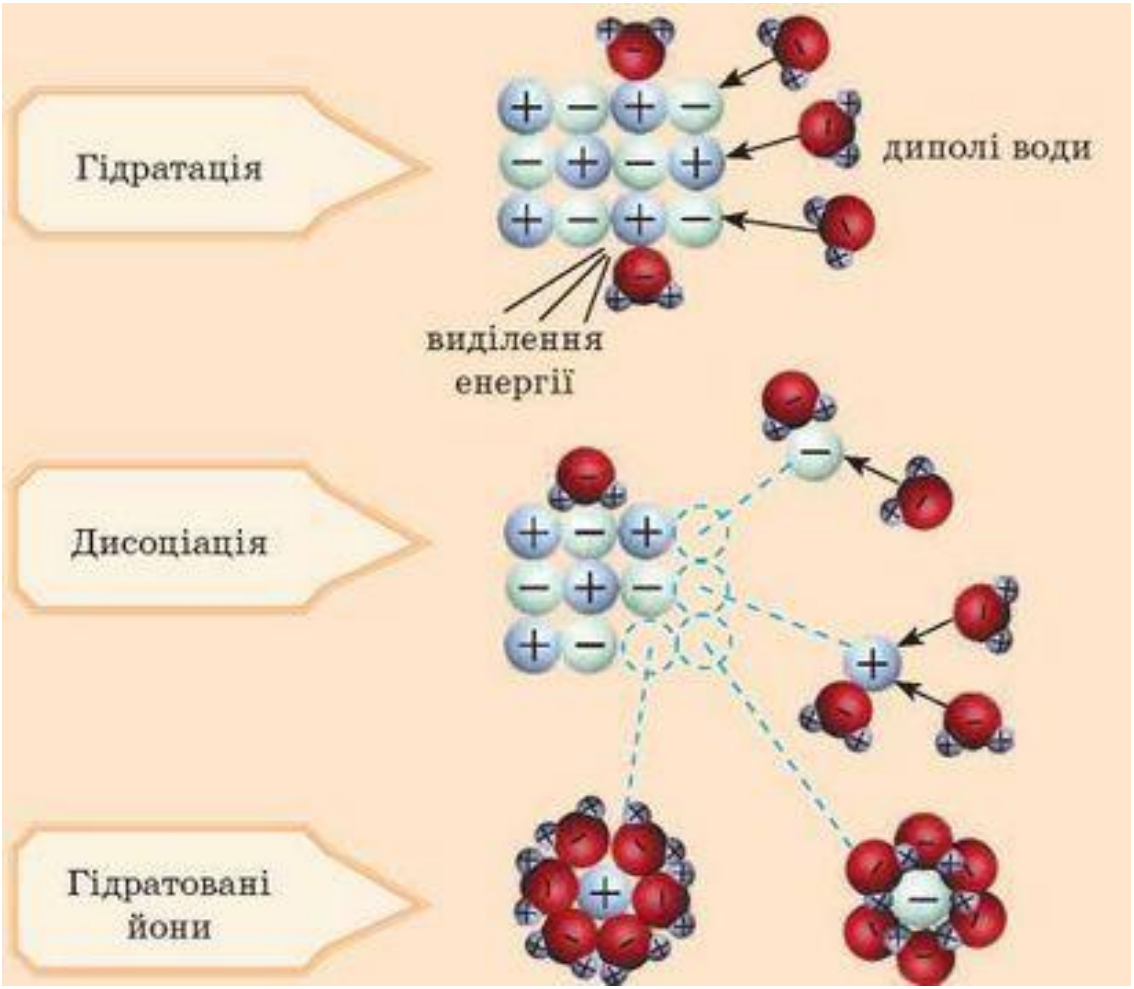
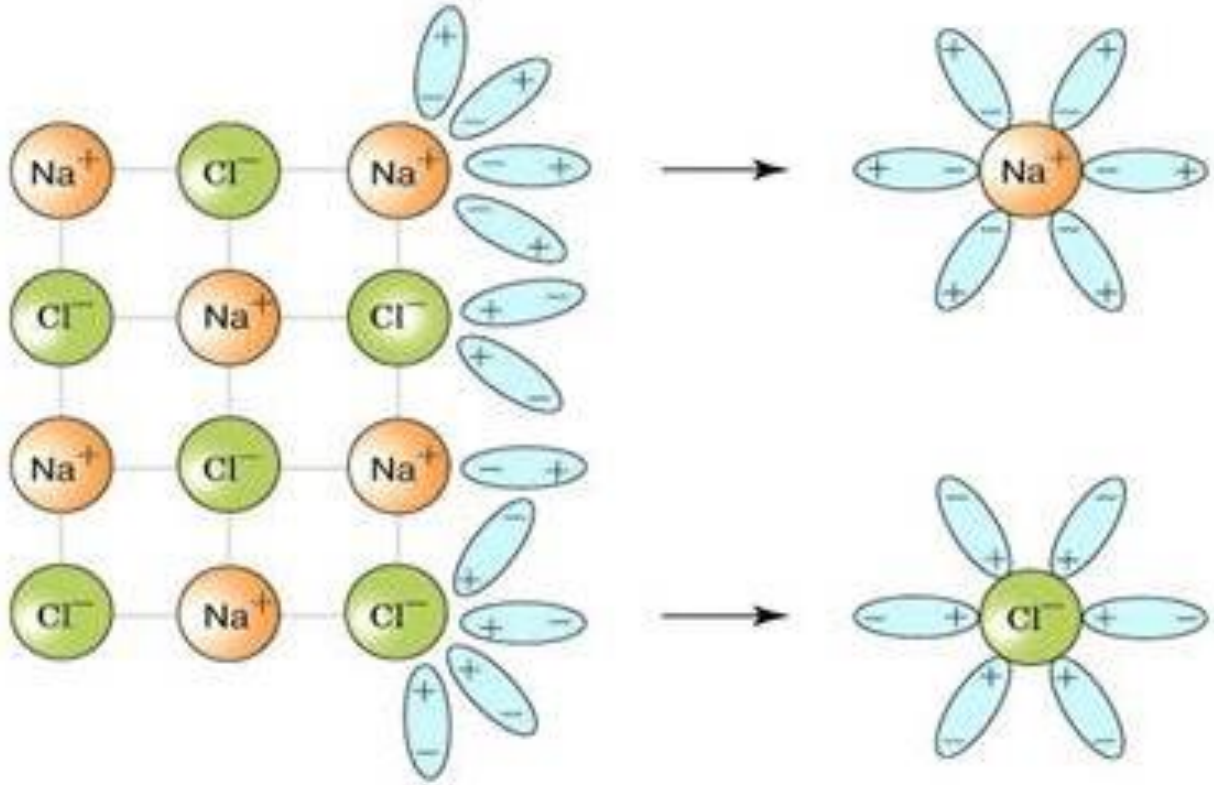


Рис. 1. Схема електролітичної дисоціації натрій хлориду у водному розчині



Механізм електролітичної дисоціації речовин з йонним типом зв’язку







Механізм електролітичної дисоціації речовин з ковалентним полярним типом зв’язку

Інакше відбувається дисоціація полярних молекул (рис. 2). Молекули води, що притяглися до кінців полярної молекули (диполь-дипольна взаємодія), спричиняють розходження її полюсів і поляризують молекулу. Така поляризація в поєднанні з коливальним тепловим рухом атомів у розглянутій молекулі, а також із безперервним тепловим рухом молекул води, що оточують її, призводить до розпадання полярної молекули на йони. Як і у разі розчинення йонного кристала, ці йони гідратуються.

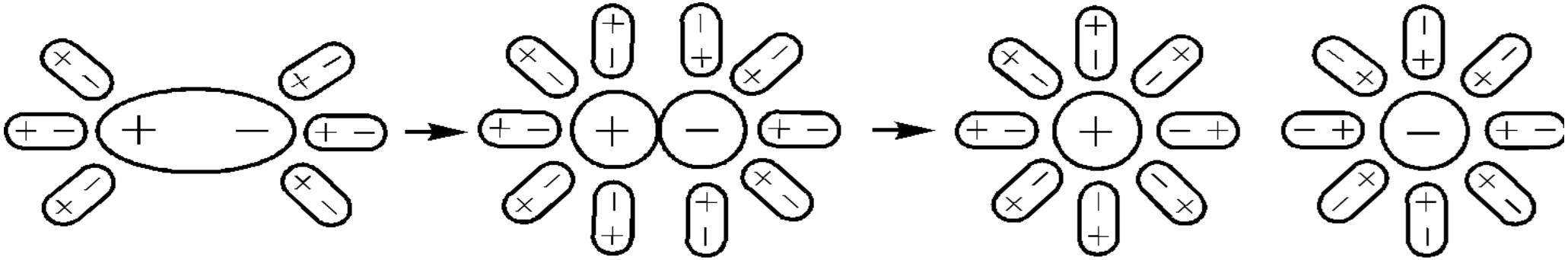


Рис. 2. Схема електролітичної дисоціації полярної молекули під впливом розчинника: а – полярна молекула на початку гідратації; б – перехід полярної структури в йонну під впливом диполів води; в – гідратований катіон; г – гідратований аніон



Механізм електролітичної дисоціації речовин з ковалентним полярним типом зв’язку

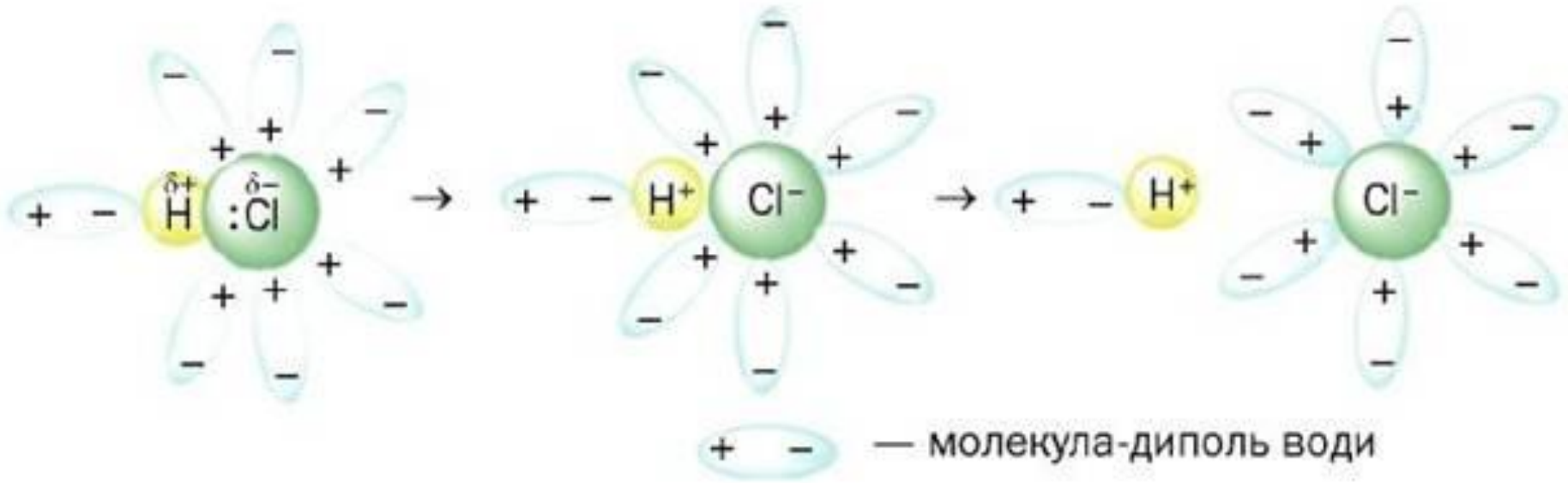


Рис. 3. Схема електролітичної дисоціації полярної молекули HCl



Ступінь дисоціації

Ступінь дисоціації (α) - це відношення числа дисоційованих молекул (тих, що розпалися на йони) $N_{дис}$ до загального числа розчинених молекул N_0:

$$\alpha = \frac{N_{дис}}{N_{заг}}$$

Ступінь дисоціації часто виражають у відсотках: $\alpha = \frac{N(дис)}{N(заг.)} \cdot 100\%$

Ступінь дисоціації показує, наскільки повно електроліт розпадається на йони. Наприклад, якщо із 1000 молекул 200 розпались на іони, тоді:

α = 200/1000 = 0,2 або у відсотках 0,2 · 100 = 20 %.

Чим більше α, тим сильнішим є електроліт.

У разі розбавлення розчину ступінь дисоціації збільшується. Ступінь дисоціації залежить від багатьох чинників: концентрації розчиненої речовини, фізичної природи розчиненої речовини та розчинника, температури тощо.

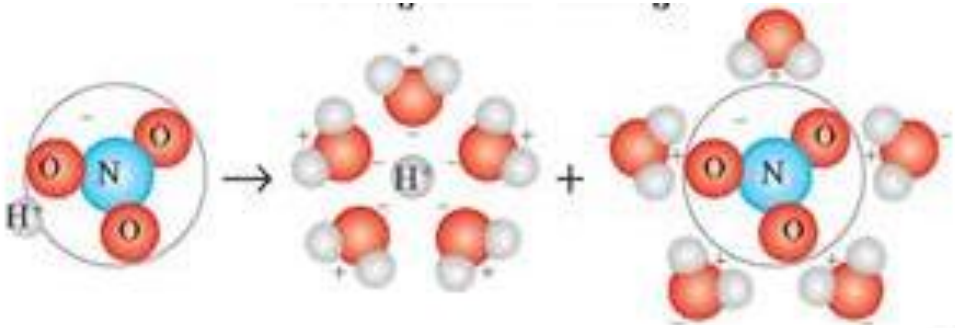


Електролітична дисоціація кислот

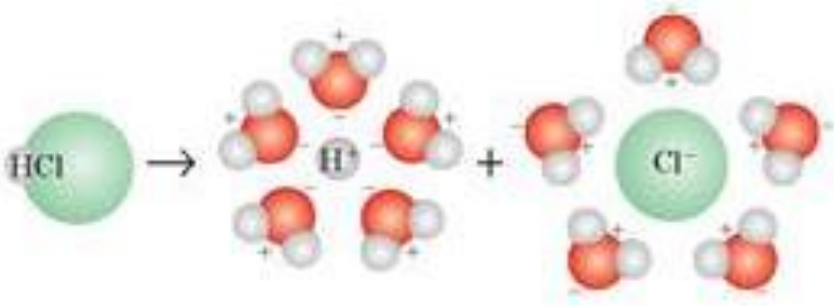
З позиції теорії електролітичної дисоціації Арреніуса ***кислоти*** — *це електроліти, під час дисоціації яких утворюються катіони Гідрогену й аніони кислотного залишку.*

Кислота → $m\mathbf{H^+}$ **+ Кислотний залишок**$^{m-}$

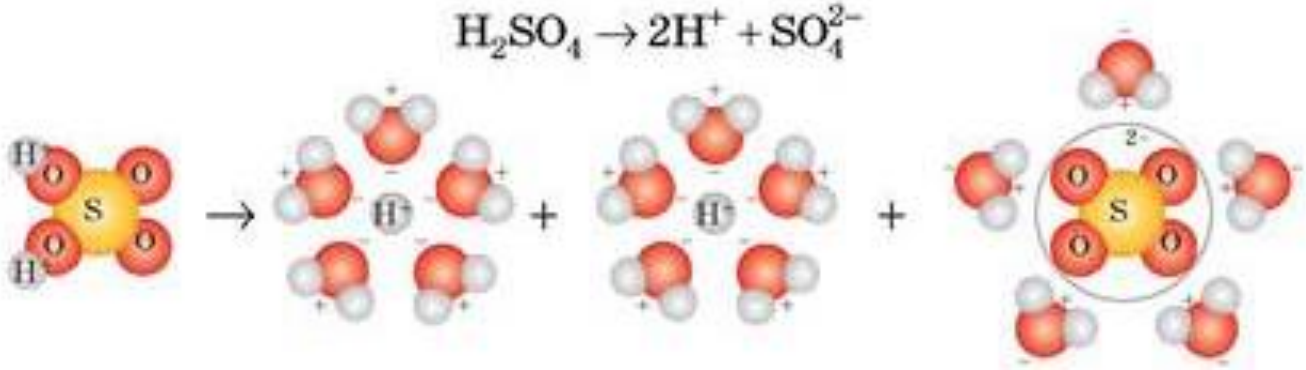
$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$



$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$



$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$





Електролітична дисоціація кислот

Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, відщеплюючи йони Гідрогену послідовно, один за одним. Наприклад, у розчині ортофосфатної кислоти відбуваються такі процеси в три стадії:

перша стадія: $H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$ (дигідрогенортофосфат-йон)

друга стадія: $H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$ (гідрогенортофосфат-йон)

третя стадія: $HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$ (ортофосфат-йон)

Сумарне рівняння дисоціації ортофосфатної кислоти має вигляд:

$$H_3PO_4 \leftrightarrow 3H^+ + PO_4^{3-}$$



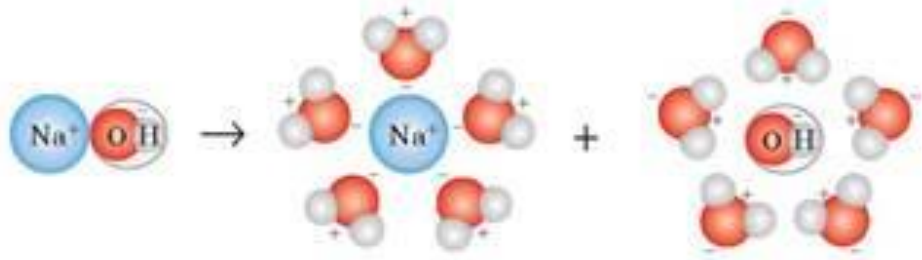
Електролітична дисоціація основ

З позиції теорії електролітичної дисоціації, ***основи*** – *це електроліти, що дисоціюють на катіони металічного елемента та гідроксид-аніони.*

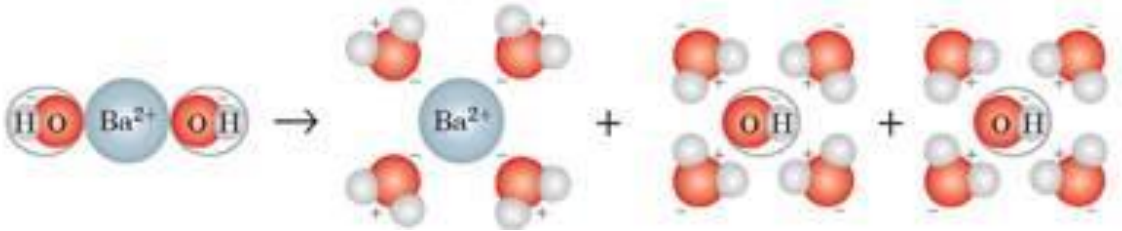
Основа → M^{n+} + *n*OH^-

Розгляньмо рівняння дисоціації основ на прикладі дисоціації натрій та барій гідроксидів:

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$



$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$





Електролітична дисоціація основ

Багатокислотні основи також дисоціюють ступінчасто, відщеплюючи гідроксид-йони послідовно, один за одним. Наприклад, у розчині алюміній гідроксиду відбуваються такі процеси в три стадії:

перша стадія: $Al(OH)_3 \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + OH^-$ (дигідроксо-йон)

друга стадія: $Al(OH)_2^+ \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + OH^-$ (гідроксо-ійон)

третя стадія: $Al(OH)^{2+} \leftrightarrow Al^{3+} + OH^-$

Сумарне рівняння дисоціації алюміній гідроксиду має вигляд:

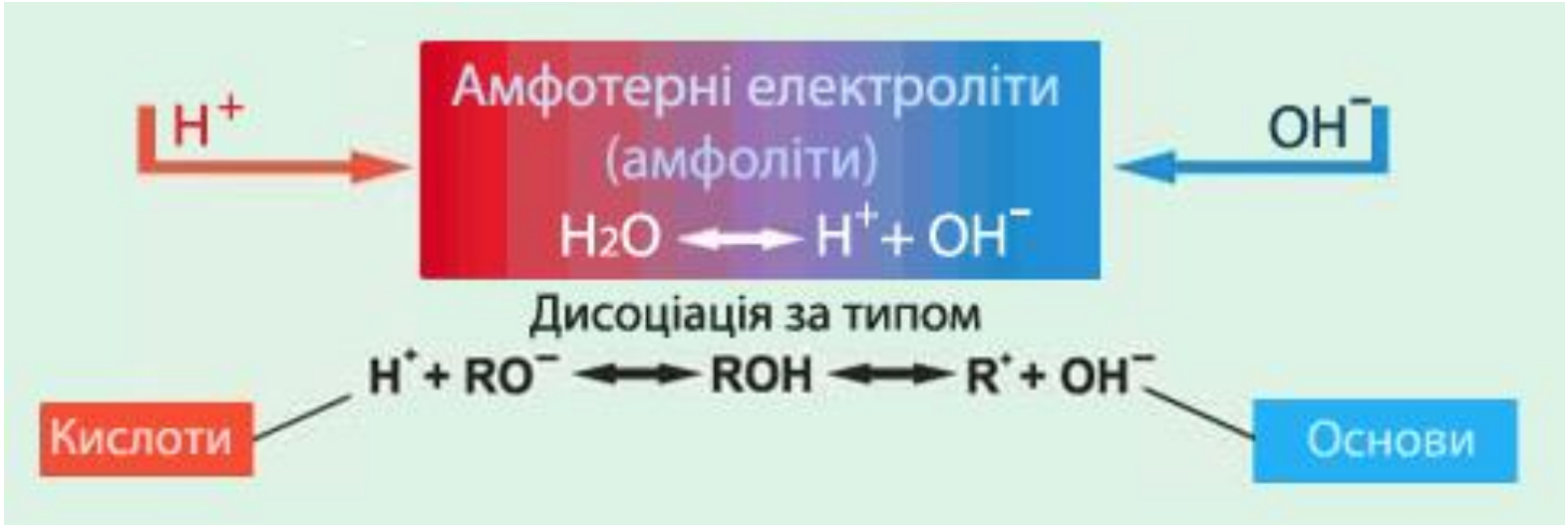
$$Al(OH)_3 \leftrightarrow Al^{3+} + 3OH^-$$



Амфотерні електроліти

Амфотерні гідроксиди (амфоліти) – це слабкі електроліти, здатні залежно від умов виявляти властивості кислот або основ, тобто дисоціювати з утворенням катіонів H^+ чи аніонів OH^-:

$$xH^+ + MeO_x^{x-} \Leftrightarrow Me(OH)_x \Leftrightarrow Me^{x+} + xOH^-.$$





Амфотерні електроліти

Наприклад, у випадку амфотерного цинк гідроксиду дисоціація у водних розчинах може відбуватися по типу кислоти з утворенням гідроксокомплексів чи по типу основи з утворенням аквакомплексів:

$$2H^+ + [Zn(OH)_4]^{2-} \leftrightarrow Zn(OH)_2 + 2H_2O \leftrightarrow [Zn(H_2O)_2]^{2+} + 2OH^-,$$

або у спрощеному вигляді:

$$2H^+ + ZnO_2^{2-} \leftrightarrow Zn(OH)_2 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2OH^-.$$

Отже, у розчині амфотерного електроліту встановлюється складна рівновага, в якій беруть участь продукти дисоціації як по типу кислоти, так і по типу основи. Як приклад амфотерних гідроксидів можна навести такі основи: $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_4$ тощо.

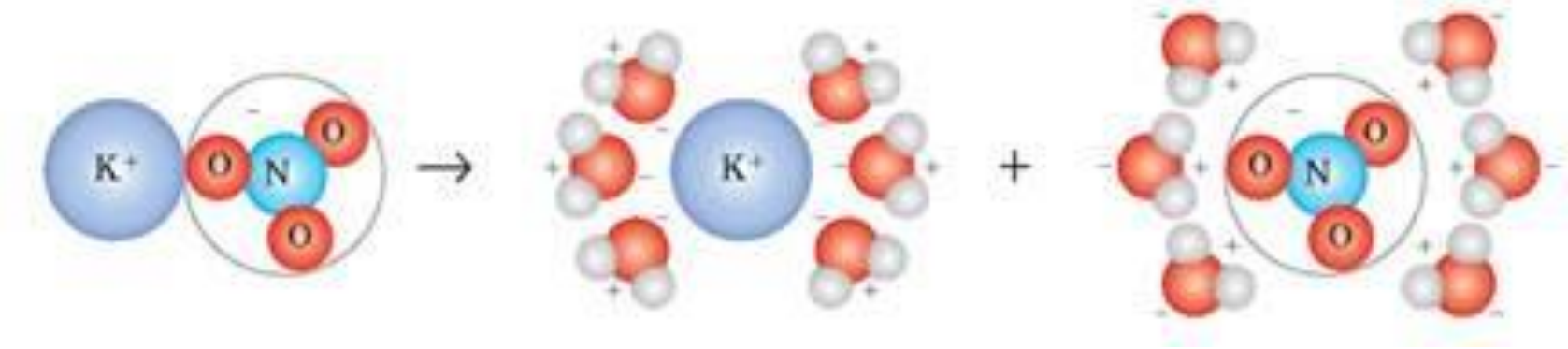


Електролітична дисоціація солей

Солі *— це електроліти, що дисоціюють на катіони металічного елемента й аніони кислотного залишку.*

Сіль → ***m*** **M^{n+} +** ***n*** **Кислотний залишок$^{m-}$**

Розгляньмо дисоціацію солей на прикладі дисоціації калій нітрату:



Аналогічно дисоціюють й інші солі, наприклад кальцій нітрат і калій ортофосфат:

$$Ca(NO_3)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2NO_3^-$$

$$K_3PO_4 \leftrightarrow 3K^+ + PO_4^{3-}$$



Електролітична дисоціація солей

У рівняннях дисоціації солей заряд катіона за абсолютною величиною дорівнює ступеню окиснення металічного елемента, а заряд аніона - сумі ступенів окиснення елементів у кислотному залишку.

$$CuSO_4 \leftrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$Fe(NO_3)_3 \leftrightarrow Fe^{3+} + 3NO_3^-$$

У розчинах ***кислі солі*** (які є *продуктами неповного заміщення йонів H^+ у багатоосновній кислоті на метал*) дисоціюють у дві стадії і утворюють при цьому, крім катіонів металу, ще йони Гідрогену:

$$KH_2PO_4 \leftrightarrow K^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$$

Кислі солі характерні тільки для багатоосновних кислот, оскільки вони дисоціюють ступінчасто. Єдиним винятком є одноосновна кислота - флуоридна. Завдяки водневому зв'язку в розчині цієї кислоти є частинки H_2F_2, і флуоридна кислота може утворювати кислу сіль складу KHF_2.



Електролітична дисоціація солей

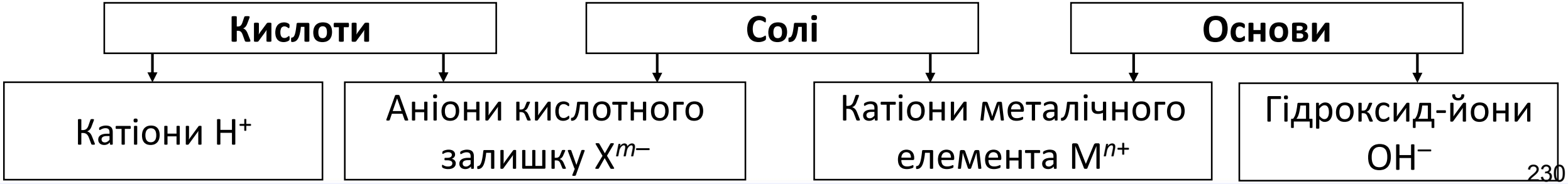
Основні солі (продукти *неповного заміщення груп* OH^- *у багатокислотній основі на кислотний залишок*) теж дисоціюють ступінчасто і утворюють не тільки аніони кислотних залишків, але й гідроксид-аніони. Наприклад, Алюміній міститься у складі катіона $AlOH^{2+}$, завдяки чому існує сіль складу $AlOHCl_2$ (алюміній гідрохлорид). Такі солі називають основними і дисоціюють вони ступінчасто.

$$AlOHCl_2 \leftrightarrow AlOH^{2+} + 2Cl^-$$
$$AlOH^{2+} \leftrightarrow Al^{3+} + OH^-$$

Комплексні солі при дисоціації дають комплексний іон (первинна дисоціація), який у свою чергу дуже незначною мірою піддається вторинній дисоціації:

первинна дисоціація: $K_3[Fe(CN)_6] \leftrightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$,

вторинна дисоціація: $[Fe(CN)_6]^{3-} \leftrightarrow Fe^{3+} + 6CN^-$.





Класифікація електролітів

Електроліти

Сильні
У розчині речовина повністю або майже повністю дисоціює на йони

Кислоти
Сульфатна H_2SO_4, нітратна HNO_3, хлоридна HCl, бромідна HBr, йодидна HI

Основи
Гідроксиди лужних і лужноземельних елементів NaOH, $Ba(OH)_2$ тощо

Солі
Більшість розчинних солей

Слабкі
У розчині речовина дисоціює частково, певна її частка існує у вигляді молекул

Кислоти
Більшість кислот: сульфідна H_2S, карбонатна H_2CO_3, ацетатна CH_3COOH тощо

Основи
Водний розчин амоніаку NH_3, нерозчинні основи

Солі
Нерозчинні солі та деякі розчинні, наприклад меркурій(II) хлорид $HgCl_2$



Класифікація електролітів за силою (у розчинах з концентрацією 0,1 моль/л)

Електроліти	Ступінь дисоціації (при 25°С)	Речовини
Сильні	$\alpha > 30\%$	Речовини, що в розчинах дисоціюють практично повністю. Це – більшість солей, сильні кислоти, розчинні основи (луги)
Середні	$3\% < \alpha < 30\%$	Органічні кислоти, мінеральні кислоти, деякі основи та солі
Слабкі	$\alpha < 3\%$	Більшість органічних кислот, малорозчинні основи, амфотерні гідроксиди, слабкі мінеральні кислоти



Класифікація електролітів за силою

Кислоти

Сильні

α → 100%

HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4

Слабкі

0 < α < 3%

H_2S, H_2SO_3, H_2CO_3(CO_2· H_2O), H_2SiO_3

$\underbrace{HNO_3 \approx HCl \approx H_2SO_4}_{\text{сильні кислоти}} > \underbrace{H_2SO_3 > H_3PO_4 > HF}_{\text{кислоти середньої сили}} > \underbrace{H_2CO_3 > H_2S > H_2SiO_3}_{\text{слабкі кислоти}}$



Класифікація електролітів за силою

Силу більшості оксигеновмісних кислот можна визначити, якщо звичайну формулу кислоти записати у вигляді $E(OH)_mO_n$, якщо в цій формулі буде $n < 2$ - кислота слабка, якщо $n \geq 2$ - сильна.

Кислота	Формула		n	Характер кислоти
	H_mEO_{n+m}	$E(OH)_mO_n$		
Сульфатна	H_2SO_4	$S(OH)_2O_2$	2	Сильна
Сульфітна	H_2SO_3	$S(OH)_2O$	1	Слабка
Нітратна	HNO_3	$N(OH)O_2$	2	Сильна
Нітритна	HNO_2	$N(OH)O$	1	Слабка
Карбонатна	H_2CO_3	$C(OH)_2O$	1	Слабка
Ортофосфатна	H_3PO_4	$P(OH)_3O$	1	Слабка



Класифікація електролітів за силою

Значення ступеня дисоціації кислот
(у розчинах з концентрацією 0,1 моль/л)

Електроліт	α, %	Електроліт	α, %
Нітратна кислота HNO_3	92	Сульфітна кислота H_2SO_3	34
Хлоридна кислота HCl	92	Ортофосфатна кислота H_3PO_4	27
Бромідна кислота HBr	92	Флуоридна кислота HF	8,5
Йодидна кислота HI	92	Ацетатна кислота CH_3COOH	1,3
Калій гідроксид KOH	89	Карбонатна кислота H_2CO_3	0,17
Натрій гідроксид NaOH	84	Сульфідна кислота H_2S	0,07
Сульфатна кислота H_2SO_4	58	Гідроген ціанід, ціанідна HCN	0,01



Типи йонних рівнянь

Численні йонообмінні реакції в розчинах електролітів, які перебігають необоротно, можна розбити на чотири типи:

1. Утворення малодисоційованої сполуки:

Молекулярне рівняння реакції:

$$Ca(CH_3COO)_2 + 2HNO_3 \rightarrow 2CH_3COOH + Ca(NO_3)_2.$$

Йонні рівняння цієї реакції мають такий вигляд.

Повне йонне рівняння реакції:

$$Ca^{2+} + 2CH_3COO^- + 2H^+ + 2NO_3^- \leftrightarrow 2CH_3COOH + Ca^{2+} + 2NO_3^-$$

Скорочене йонне рівняння реакції:

$$2CH_3COO^- + 2H^+ \rightarrow 2CH_3COOH.$$

Рівняння реакції, що відбувається при взаємодії розчинів сульфатної кислоти і калій гідроксиду, записують так:

$$H_2SO_4 + 2KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O;$$

$$2H^+ + SO_4^{2-} + 2K^+ + 2OH^- \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-} + 2H_2O;$$

$$2H^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O.$$



Типи йонних рівнянь

2. Утворення малорозчинної сполуки:

$$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl;$$

$$Fe^{3+} + 3Cl^- + 3Na^+ + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3Na^+ + 3Cl^-;$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow;$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6KOH \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3K_2SO_4;$$

$$2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-} + 6K^+ + 6OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 6K^+ + 3SO_4^{2-};$$

$$2Fe^{3+} + 6OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow.$$



Таблиця розчинності

РОЗЧИННІСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВ І СОЛЕЙ У ВОДІ (за температури 20–25 °С)

Аніони	Катіони																		
	H^+	K^+	Na^+	NH_4^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Sn^{2+}
OH^-		Р	Р	Р	Р	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	Н	Н
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	М	Р
Br^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	М	Р
I^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р	Р	Н	М	–	М	М
S^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	–	–	–	–	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	М	М	М	–	–	М	–	Н	М	Р	Н	–	–	М	–
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	М	Р
PO_4^{3-}	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	–	–	Н	Н
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	–	–	Н	–	–	Н	Н	М	–	–	Н	–
SiO_3^{2-}	Н	Р	Р	–	Н	Н	Н	–	–	Н	–	–	Н	Н	–	–	–	Н	–
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Умовні позначення: Р – *розчиняється (понад 10 г/л H_2O);*

М – *мало розчиняється (від 10 г/л до 0,01 г/л H_2O);*

Н – *практично не розчиняється (менше 0,01 г/л H_2O);*

– – *сполука розкладається водою або не існує.*



Типи іонних рівнянь

3. Утворення газоподібної сполуки:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow ;$$

$$CaCO_3 + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^- + H_2O + CO_2\uparrow;$$

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Рівняння реакції, що відбувається при взаємодії натрій сульфіду з нітратною кислотою, має вигляд:

$$Na_2S + 2HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + H_2S\uparrow;$$

$$2Na^+ + S^{2-} + 2H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 2Na^+ + 2NO_3^- + H_2S\uparrow;$$

$$2H^+ + S^{2-} \rightarrow H_2S\uparrow.$$



Типи йонних рівнянь

Якщо в продуктах реакції не утворюється хоча б одна з сполук: малодисоційована, малорозчинна або газоподібна, реакції оборотні і не відбуваються до кінця. У такому випадку в розчині існує суміш іонів, які між собою не взаємодіють. Наприклад:

$$NaCl + KNO_3 \leftrightarrow KCl + NaNO_3;$$

$$Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^- \leftrightarrow K^+ + Cl^- + Na^+ + NO_3^-.$$

Такі рівняння носять формальний характер і реакції не мають практичного змісту. Наприклад, рівняння дисоціації (без урахування гідратації іонів) має вигляд для:

натрій нітрату – $NaNO_3 \leftrightarrow Na^+ + NO_3^-$;

кальцій хлориду – $CaCl_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$;

алюміній сульфату – $Al_2(SO_4)_3 \leftrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$;

калій гідроксиду – $KOH \leftrightarrow K^+ + OH^-$;

нітратної кислоти – $HNO_3 \leftrightarrow H^+ + NO_3^-$.



Запитання для самоконтролю

1. Дайте визначення кислотам, основам і солям з позиції теорії електролітичної дисоціації.
2. У чому полягає особливість дисоціації багатоосновних кислот порівняно з одноосновними? Поясніть на прикладі сульфітної кислоти.
3. Унаслідок дисоціації молекули кислоти утворився йон, що має заряд 3-. Скільки йонів Гідрогену при цьому утворилося?
4. Складіть рівняння електролітичної дисоціації кислот: карбонатної, бромідної, нітритної. Назвіть аніони, що утворюються.
5. Які з наведених кислот будуть дисоціювати ступінчасто: HCl, H_2CO_3, HNO_3, H_2S, HCl, H_2SO_3? Відповідь підтвердьте рівняннями реакцій.
6. Складіть рівняння дисоціації солей: магній нітрату, алюміній хлориду, барій броміду, натрій карбонату, натрій ортофосфату.



Приклади вирішення типових завдань

Приклад 1. В одному літрі води розчинили гідроген флуорид кількістю 5 моль. Отриманий розчин містить 0,06 моль йонів Гідрогену. Визначте ступінь дисоціації флуоридної кислоти (у відсотках).

Дано:

$\nu_0(HF) = 5$ моль

$\nu(H^+) = 0{,}06$ моль

α - ?

Вирішення:

Запишемо рівняння дисоціації флуоридної кислоти:

$$HF \leftrightarrow H^+ + F^-$$

Під час дисоціації з однієї молекули кислоти утворюється один іон Гідрогену. Якщо в розчині наявні 0,06 моль H^+, це означає, що дисоціювало 0,06 моль молекул кислоти. Отже ступінь дисоціації дорівнює:

$$\alpha = \frac{\nu(H^+)}{\nu(HF)} \cdot 100\% = \frac{0{,}06}{5} \cdot 100\% = 1{,}2\ \%.$$

Відповідь: α = 1,2%



Тестові завдання

1. Вкажіть назву речовини, яка належить до сильних електролітів:

A ортофосфата кислота;
B цинк гідроксид;
C барій нітрат;
D сульфітна кислота.

2. Вкажіть пару формул речовин, які потрібно використати для реакції, щоб здійснити перетворення $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$:

A $FeO + H_2O$;
B $FeCl_3 + NaOH$;
C $FeSO_4 + H_2O$;
D $Fe(NO_3)_2 + Ba(OH)_2$.

3. Вкажіть схему реакції йонного обміну, яка відбувається практично до кінця:

A $CaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow$;
B $CuCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow$;
C $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow$;
D $NaCl + H_2SO_4 \rightarrow$.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

4. Вкажіть йон, в присутності якого метиловий оранжевий змінює свій колір на жовтий:

A Na^+;
C H^+;
B Cl^-;
D OH^-.

5. Вкажіть кількісну характеристику електролітичної дисоціації:

A pH розчину;
C масова частка;
B ступінь дисоціації;
D об’єм розчину.

6. Вкажіть ступінь електролітичної дисоціації електроліту, якщо з кожних 20 частинок речовини на йони дисоціює 5:

A 0,25;
C 0,55;
B 0,5;
D 0,2.

Електроліти і неелектроліти

Розчини. Способи вираження концентрації розчинів





План лекції

1. Поняття про розчини. Хімічна і фізична теорії розчинів
2. Розчинність газів і твердих речовин
3. Способи вираження концентрації розчинів
4. Приклади вирішення типових задач
5. Тестові завдання
6. Інтерактивне завдання



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 166-183.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 157-169.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., ЧеботькоК.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 149-160.

4. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 133-141.

5. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій.

Дніпро: “Пороги”. С. 125-137.



Поняття про розчини

Розчин – це гомогенна (однорідна) система, яка складається з двох або більше компонентів (розчинника, розчиненої речовини) і продуктів їх взаємодії. Компонент, який у розчині міститься у більшій кількості і не змінює агрегатний стан під час утворення розчину або вміст якого переважає вміст інших компонентів, називається ***розчинником***. Компонент, який у розчині міститься в меншій кількості, називається ***розчиненою речовиною***. Поняття розчинник і розчинена речовина умовне. Якщо обидва компоненти до розчинення знаходились у одному агрегатному стані, тоді розчинником вважається компонент, який взятий у більшій кількості, а якщо об'єми однакові, тоді не важливо, який із компонентів виконує роль розчинника, а який – розчиненої речовини. Розчини можуть бути газоподібні (рис. 1а), рідкі (рис. 1б) та тверді (рис. 1в). Прикладом рідкого розчину може бути розчин солі у воді, до газоподібного розчину належить повітря. Воно складається з азоту, кисню, карбон(IV) оксиду, водяної пари та благородних газів. До твердих розчинів належать металічні сплави (наприклад, сплав нікелю та міді).



а



б



в

Рис. 1. Типи розчинів



Розчин і його компоненти







Розчинена речовина

- тверда, рідка газоподібна (сіль, спирт, вуглекислий газ);
- може бути кілька розчинених речовин (напр. морська вода).

Розчинник

- перебуває в тому агрегатному стані, що і розчин;
-маса якого в розчині більша;
- вода завжди розчинник.

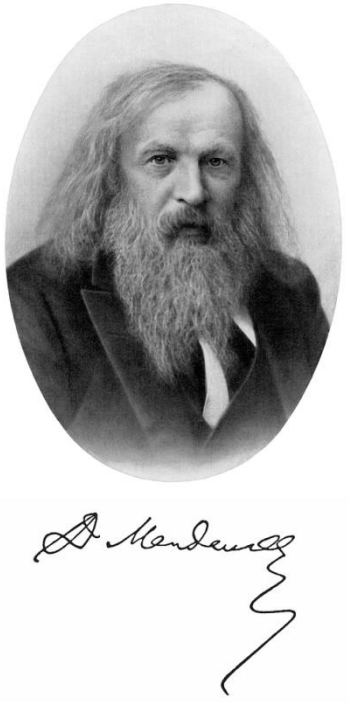
Розчин

- однорідна система, змінного складу, що складається з розчинника і розчинених речовин.



Хімічна теорія розчинів

Відповідно до ***хімічної теорії розчинів*** Д.І. Менделєєва (1887 р.), у процесі розчинення відбувається хімічна реакція між розчиненою речовиною і розчинником, у результаті якої утворюються нестійкі сполуки частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника, що знаходяться у стані часткової дисоціації. Ці сполуки називаються ***сольватами***, а для водних розчинів – ***гідратами***. Гідрати утворюються за рахунок донорно-акцепторної, диполь-дипольної взаємодії, за рахунок водневих зв'язків, а також дисперсійної взаємодії. Переважно схильні до гідратації йони. Вони приєднують полярні молекули води, в результаті чого утворюються гідратовані йони. У багатьох випадках такі сполуки нестійкі і легко розкладаються при виділенні їх у вільному стані. Однак в окремих випадках утворюються міцні сполуки, які легко виділити із розчину шляхом кристалізації. Кристалічні речовини, що містять молекули води, називаються ***кристалогідратами***, а вода, що входить до їх складу, – ***кристалізаційною***.



Д.І. Менделеєв (1834-1907 рр.)



Кристалогідрати

Велика кількість природних мінералів є кристалогідратами**.** Склад кристалогідратів прийнято зображати формулами, що показують, яку кількість кристалізційної води містить кристалогідрат. Наприклад, кристалогідрат купрум(II) сульфату (мідний купорос) виражається формулою $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; кристалогідрат натрій сульфату (глауберова сіль) – $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$.

Рис. 2. Приклади кристалогідратів





Мідний купорос
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$



Глауберова сіль
$Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$



Залізний купорос
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$



Фізична теорія розчинів

Вихідним положенням ***фізичної теорії розчинів***, розвинутою завдяки працям ***Вант-Гоффа, Рауля, Арреніуса,*** було твердження про відсутність взаємодії розчиненої речовини з розчинником. Розчинник є індиферентним середовищем, у якому молекули розчиненої речовини рівномірно розподіляються в усьому об'ємі розчину за рахунок сил дифузії. При цьому немає міжмолекулярної взаємодії як між частинками розчиненої речовини, так і молекулами розчинника.



С.А. Арреніус (1859-1927 рр.)



Я.Х. Вант-Гофф (1852-1911 рр.)

Фізична теорія розчинів розглядає процес розчинення як хаотичний розподіл частинок розчиненої речовини в середовищі розчинника внаслідок дифузії (рис. 3).

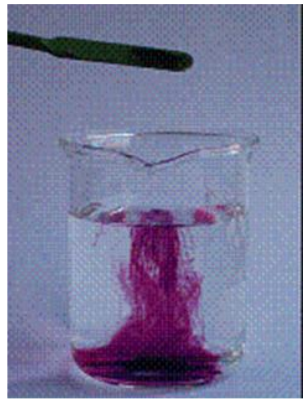


Рис. 3. Дифузія забарвлених йонів MnO_4^- у воді при розчиненні $KMnO_4$



Розчинність газів і твердих речовин

Згідно з сучасними уявленнями, процес розчинення є ***фізико-хімічним процесом***, а розчини – фізико-хімічними системами. Розчинність твердих та газоподібних речовин у рідинах залежить від того, чи є розчинена речовина і розчинник полярними чи неполярними речовинами (взаємна розчинність відносно велика), або ж одна із них є полярною, а інша – неполярною (взаємна розчинність незначна). Полярні розчинники добре розчиняють тверді і газоподібні речовини, неполярні – можуть слугувати гарними розчинниками для більшості речовин неполярного та мало полярного характеру.

Розчинність різноманітних речовин в одному і тому ж розчиннику може змінюватись у широких межах. Якщо розчинність речовини при кімнатній температурі (298 К) перевищує 10 г на 100 г розчинника, її вважають ***добре розчинною***; якщо розчинність знаходиться в межах 0,01-1 г на 100 г розчинника, тоді речовина ***важкорозчинна***; при розчинності менше 0,01 г на 100 г розчинника речовину вважають ***практично нерозчинною.***



Типи розчинів

Тверді



Рідкі



Газоподібні



Дисперсна система - система, в якій одна речовина розподілена в іншій речовині у вигляді дуже дрібних частинок

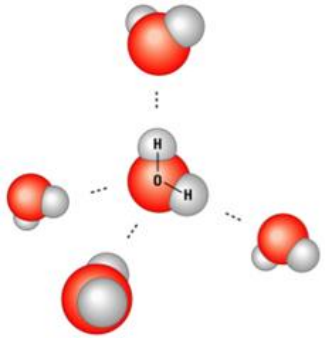
- Істинні розчини (d < 1нм)
- Колоїдні розчини (1 - 150нм)
  - Золь
  - Гель
- Грубо-дисперсні (> 100нм)
  - Суспензія (тв.частинки у воді)
  - Емульсія (рідина у рідині)
  - Аерозоль (рідина у газі)
  - Пил (тв.частинки у газі)
  - Піна (газ у рідині)
  - Туман



Розчинник - вода

Фізичні властивості:
Рідина, без запаху, без кольору
$\rho = 1$ г/см^3
$T_{кр} = 0$ °C
$T_{кип} = 100$ °C

Водневий зв'язок – електростатична взаємодія між молекулами за участю атомів Гідрогену



Аномалії:

► Водневий зв'язок обумовлює пористу структуру льоду.

► Густина води в твердому стані нижча, ніж у рідкому, коли частина водневих зв'язків руйнуються. Тому лід не тоне у воді і водойми не промерзають до кінця. Це робить можливим життя у водоймах.

► Висока теплоємність і теплопровідність (вплив на клімат тих районів, що знаходяться поблизу морів)

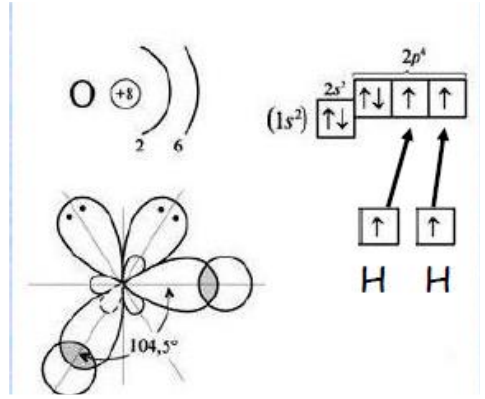
► Висока $T_{кип}$ у порівнянні з речовинами з аналогічною будовою (обумовлено водневим зв'язком)

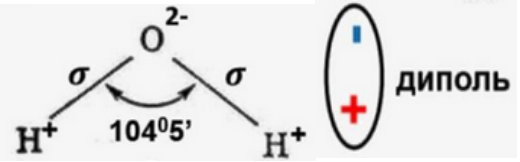
► Високий поверхневий натяг

► Є унікальним розчинником

►Температури замерзання і кипіння води покладені в основу температурної шкали Цельсія.

Будова молекули води





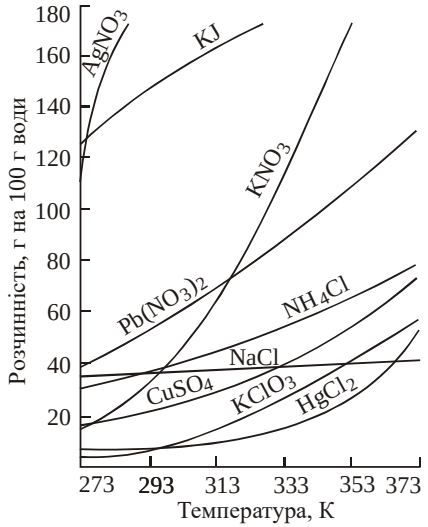


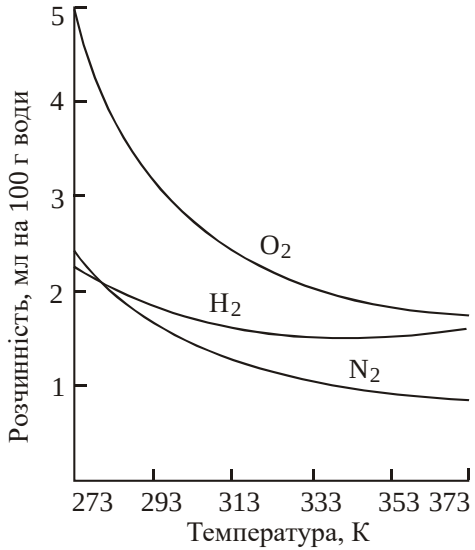


Класифікація розчинів

- Розчини
  - Концентровані
  - Розбавлені

- Розчини
  - Ненасичені
  - Насичені
  - Пересичені

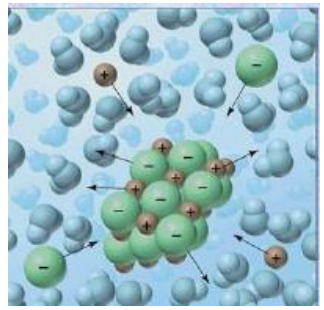




Криві розчинності

Насичений розчин знаходиться в рівновазі з твердою фазою розчиненої речовини і містить максимально можливу за даних умов кількість цієї речовини

Пересичений розчин – метастабільний; миттєво випадає в осад при незначному зовнішньому втручанні





Масова частка розчиненої речовини

Масова частка ω – це відношення маси розчиненої речовини до загальної маси розчину.

Маса розчину – це сума маси розчиненої речовини та маси розчинника



$$\omega(\text{речовини}) = \frac{m(\text{речовини})}{m(\text{розчину})}$$

$$\omega(\text{речовини}) = \frac{m(\text{речовини})}{m(\text{розчину})} \cdot 100\%$$

$$m(\text{розчину}) = m(\text{речовини}) + m(\text{води})$$





Приклади вирішення задач

Задача 1. У воді масою 100 г розчиняється сіль ферум(II) сульфат масою 26,3 г. Обчисліть масову частку ферум(II) сульфату в розчині.

Дано:
$m(\text{води}) = 100\,\text{г}$
$m(FeSO_4) = 26{,}3\,\text{г}$

$w(\text{солі})$ — ?

Розв'язування:

Знаходимо масу розчину.

$m(\text{розчину}) = 100\,\text{г} + 26{,}3\,\text{г} = 126{,}3\,\text{г}.$

Обчислюємо масову частку солі в такому розчині:

$w(\text{солі}) = 26{,}3\,\text{г} / 126{,}3\,\text{г} = 0{,}208$, або $20{,}8\%$.

Відповідь: $20{,}8\%$.

$$\omega(\text{речовини}) = \frac{m(\text{речовини})}{m(\text{розчину})}$$

$$\omega(\text{речовини}) = \frac{m(\text{речовини})}{m(\text{розчину})} \cdot 100\%$$

$$m(\text{розчину}) = m(\text{речовини}) + m(\text{води})$$





Приклади вирішення задач

Задача 2. Обчисліть масу розчину лимонної кислоти з масовою часткою 30 %, що містить 90 г кислоти.

Дано:
m(кислоти) = 90 г
w(кислоти) = 30 %, або 0,3

m(розчину) — ?

Розв'язання:
За формулою для масової частки визначаємо масу розчину:

$$m(\text{розчину}) = \frac{m(\text{речовини})}{w(\text{речовини})}$$

Підставляємо дані умови задачі:
m(розчину) = 90 г / 0,3 = 300 г.
Відповідь: 300 г розчину кислоти.

$$\omega(\text{речовини}) = \frac{m(\text{речовини})}{m(\text{розчину})}$$

$$\omega(\text{речовини}) = \frac{m(\text{речовини})}{m(\text{розчину})} \cdot 100\%$$

$$m(\text{розчину}) = m(\text{речовини}) + m(\text{води})$$





Приклади вирішення задач

Задача 3. Яку масу натрій хлориду та води потрібно взяти для приготування 460 г розчину з масовою часткою солі 15 %?

Дано:
m (р-ну) = 460 г
w (р-ну) = 15 %

Знайти:
m (NaCl)
m (H_2O)

Розв'язання

Обчислимо масу солі за формулою

$$m(\text{NaCl}) = m(\text{р-ну}) \cdot w(\text{NaCl}),$$

$$m(\text{NaCl}) = \frac{460 \cdot 15\,\%}{100\,\%} = 69\,(\text{г}).$$

Визначимо масу води:

$$m\,(H_2O) = m\,(\text{р-ну}) - m\,(\text{солі}),$$
$$m\,(H_2O) = 460 - 69 = 391\ (\text{г}).$$

Відповідь: m (NaCl) = 69 г; m (H_2O) = 391 г.

$$\omega(\text{речовини}) = \frac{m(\text{речовини})}{m(\text{розчину})}$$

$$\omega(\text{речовини}) = \frac{m(\text{речовини})}{m(\text{розчину})} \cdot 100\%$$

$$m(\text{розчину}) = m(\text{речовини}) + m(\text{води})$$





Приклади вирішення задач

Задача 4. Об’єм води 180мл води. У воді розчинили 20г солі. Обчисліть масову частку солі в розчині.

Дано:
V (H_2O) = 180 мл
m (солі) = 20г

W (солі) —?

$m = \rho V$

Розв’язання

1)Знаходимо масу води:

$\rho = \frac{m}{V}$; $\rho(H_2O) = 1$г/мл;

m (H_2O) = $\rho(H_2O) \times$ V (H_2O)

m (H_2O) = 1г/мл ×180мл = 180г

2) Знаходимо масу розчину:

m (розчину) = m (солі) + m (води)

m (розчину) = 20 + 180 = 200г

3) Обчислюємо масову частку солі:

W (солі) = $\frac{m(солі)}{m(роз)}$

W (солі) = $\frac{20}{200} = 0{,}1$, або 10%

Відповідь: масова частка солі 0,1 або 10 %.

$$\omega(\text{речовини}) = \frac{m(\text{речовини})}{m(\text{розчину})}$$

$$\omega(\text{речовини}) = \frac{m(\text{речовини})}{m(\text{розчину})} \cdot 100\%$$

$$m(\text{розчину}) = m(\text{речовини}) + m(\text{води})$$





Приклади вирішення задач

Задача 5. Розчин цукру масою 400 г. з масовою часткою 20% влили в розчин масою 600 г. з масовою часткою 10% . Визначити масову частку новоутвореного розчину.

Дано:

$m_{1(р-ну)} = 400$ г

$w_{1(р-ну)} = 20\%$

$m_{2(р-ну)} = 600$ г

$w_{2(р-ну)} = 10\%$

Знайти:

$w_{3(р-ну)}$ - ?

Розв'язування

$$w_3 = \frac{m_{3\,р\cdot р}}{m_{3\,р\text{-}ну}} \cdot 100\% \quad (1) \qquad m_{3\,р\cdot р} = m_{1\,р\cdot р} + m_{2\,р\cdot р} \quad (2)$$

$$m_{1\,р\cdot р} = \frac{m_{1\,р\text{-}ну}}{100\%} \cdot w_1 \; ; \quad і \quad m_{2\,р\cdot р} = \frac{m_{2\,р\text{-}ну}}{100\%} \cdot w_2$$

$$m_{3\,р\text{-}ну} = m_{1\,р\text{-}ну} + m_{2\,р\text{-}ну}$$

$$m_{1(р.р)} = \frac{20 \cdot 400}{100} = 80 \text{ (г)}$$

$$m_{2(р.р.)} = \frac{10 \cdot 600}{100} = 60 \text{ (г)}$$

$$m_{3(р.р.)} = 80 + 60 = 140 \text{ (г)}$$

$$m_{3(р\text{-}ну)} = 400 + 600 = 1000 \text{ (г)}$$

$$W_3(р.р.) = 140/1000 * 100\% = 14\%$$





Приклади вирішення задач

Задача 6. Якою є масова частка (%) натрій гідроксиду у випареному розчині, якщо 300 г його розчину з масовою часткою NaOH 5 % випарили 100 г води?

Дано:

m_1 (р-ну) = 300 г
w_1 (NaOH) = 5 %
m_2 (р-ну) = 200 г

Знайти:

w_2 (NaOH)

Розв'язання

Визначимо масу натрій гідроксиду в початковому розчині:

$$m_1(\text{NaOH}) = m(\text{р-ну}) \cdot w(\text{NaOH}),$$

$$m_1(\text{NaOH}) = \frac{300 \cdot 5\,\%}{100\,\%} = 15\,(\text{г}).$$

Обчислимо масову частку натрій гідроксиду у випареному розчині:

$$w_2(\text{NaOH}) = \frac{m_1(\text{NaOH})}{m_2(\text{р-ну})} \cdot 100\,\%;$$

$$w_2(\text{NaOH}) = \frac{15\,\text{г}}{200\,\text{г}} \cdot 100\,\% = 7{,}5\,\%.$$

Відповідь: w_2 (NaOH) = 7,5 %.

$$\omega(\text{речовини}) = \frac{m(\text{речовини})}{m(\text{розчину})}$$

$$\omega(\text{речовини}) = \frac{m(\text{речовини})}{m(\text{розчину})} \cdot 100\%$$

$$m(\text{розчину}) = m(\text{речовини}) + m(\text{води})$$





Взаємозв’язок між масою розчину і його густиною

Для практичного приготування розчинів використовують взаємозв’язок між концентрацією розчину та його густиною, між масою розчину ($m_{розчину}$) та об’ємом (V).

Густина розчину: $\rho = m_{розчину} / V_{розчину}$. Звідки: $m_{розчину} = \rho \cdot V_{розчину}$; $V_{розчину} = m_{розчину} / \rho$.

Задача 7. Змішали 100 мл розчину нітратної кислоти з масовою часткою речовини 20% (густина – 1,12 г/мл) и 500 мл розчину нітратної кислоти з масовою часткою речовини 9% (густина – 1,05 г/мл). Знайти масову частку речовини в отриманому розчині.

Дано:

V_1 = 100 мл

V_2 = 500 мл

ω_1 = 20 %

ω_2 = 9 %

ρ_1 = 1,12 г/мл

ω_3 – ?

Вирішення:

$m_{p1} = \rho_1 \cdot V_1 = 1{,}12 \cdot 100 = 112$ г

$m_{p2} = \rho_2 \cdot V_2 = 1{,}05 \cdot 500 = 525$ г

$\omega = \frac{m\ \text{р.р.}}{m\ \text{р}} \cdot 100\%$ звідки $m_{р.р.} = (\omega \cdot m_р)/ 100\ \%$

$m_{р.р.\ 1} = 20 \cdot 112 / 100 = 22{,}4$ г

$m_{р.р.\ 2} = 9 \cdot 525 / 100 = 47{,}25$ г

$\omega_3 = \frac{22{,}4+47{,}25}{112+525} \cdot 100\ \% = 10{,}8\ \%$



Ареометр

Знаючи густину можна використовуючи Довідник з хімії знайти масову частку розчину. Для швидкого визначення густини розчину використовують ***ареометр*** (рис. 4а). Це скляний поплавок з дробом і вузькою шийкою, у верхній частині якого вміщено шкалу з поділками, що відповідають величинам питомої маси. В залежності від питомої маси розчину ареометр занурюється на різну глибину. Для цього в сухий циліндр місткістю 300 мл наливають розчин, занурюють ареометр таким чином, щоб він не торкався стінок циліндра. Поділка шкали, до якої опустився ареометр, показує питому масу розчину. Відлік ведуть по нижньому краю меніска (рис. 4б).

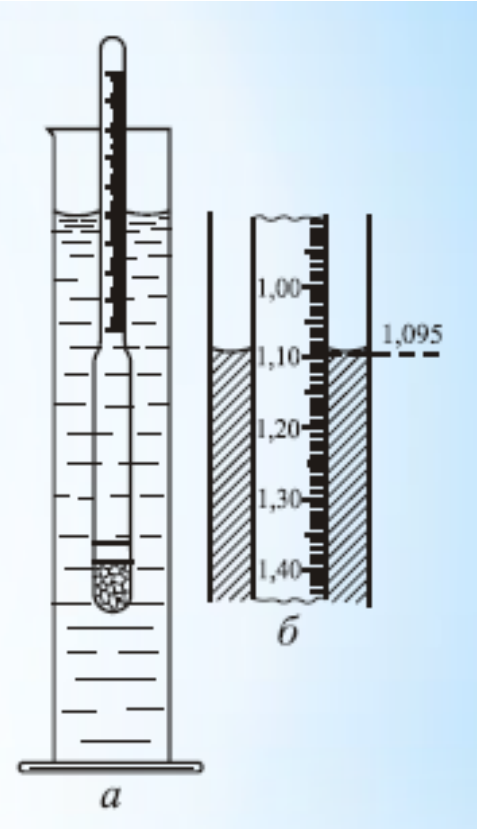
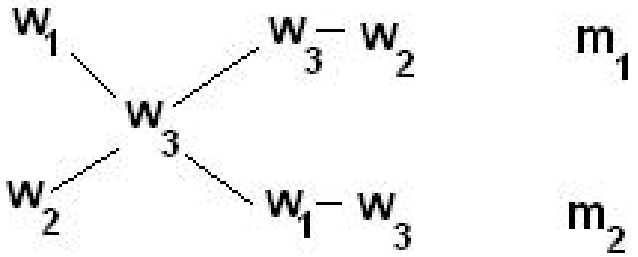


Рис. 4. Ареометр (а) і відлік за його шкалою (б)



Правило змішування

У розрахунках зручно користуватись діагональною схемою “конверта Пірсона” або так званим ***правилом змішування*** чи ***правилом хреста***. Даний спосіб запропонував англійський математик, статистик, біолог і філософ Карл Пірсон. Концентрація розчину, який потрібно одержати, записується в місці перетинання двох діагоналей ω_3, а концентрації вихідних розчинів – біля кінців цих ліній ліворуч (більша концентрація – наверху ω_1, менша – унизу ω_2). Потім по діагоналі віднімають менше число від більшого і різниця записується біля вільного кінця лінії праворуч. Одержані числа праворуч (зверху і знизу) вказують співвідношення масових часток кожного розчину, які потрібно взяти для приготування розчину з необхідною концентрацією.

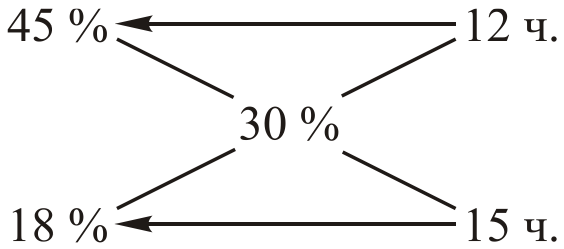




Правило змішування (правило хреста)

Задача 8. Скільки грамів розчинів глюкози з масовою часткою 45% та 18% необхідно взяти для приготування 540 г розчину з масовою часткою 30% ?

Вирішення. У відповідності з правилом хреста складаємо схему для розрахунку масових частин (ч.) кожного з розчинів, які потрібно змішати:



12 ч. + 15 ч. = 27 ч.

Отже, розчин з масовою часткою 45% потрібно змішати з розчином з масовою часткою 18% у співвідношенні відповідно 12/15 масових частин.

Далі розрахуємо яку масу складає одна масова частина, виходячи із пропорції:

540 г складає 27 частин

x г складає 1 частина

Звідси $x = 540/27 = 20$ г.

В результаті, розчину з масовою часткою 45% потрібно взяти 12 частин або 240 г, а з масовою часткою 18% – 15 частин або 300 г.



Способи вираження концентрації розчинів

назва	формула	визначення	одиниці
Молярна концентрація **См**	$\frac{\nu(\text{речовини})}{V(\text{розчину})}$	Кількість молів розчиненої речовини в 1 л розчину	моль/л
Нормальна концентрація **Сн**	$\frac{m(\text{речовини})}{\text{E}(\text{реч.}) \cdot V(\text{розчину})}$	Кількість еквівалентних мас розчиненої речовини в 1 л розчину	г-екв/л
Моляльна концентрація **Cm**	$\frac{\nu(\text{речовини})}{m(\text{розчинника})}$	Кількість молів розчиненої речовини в 1 кг розчинника	моль/кг
Титр **Т**	$\frac{m(\text{речовини})}{V(\text{розчину})}$	Кількість грамів розчиненої речовини в 1 мл розчину	г/мл



Молярна концентрація

Молярна концентрація (C_M) розчиненої речовини - це фізична величина, що визнача-ється відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину. Одиниці вимірювання: моль/л.

$$C_M = \frac{\nu}{V}, \text{ оскільки } \nu = \frac{m}{M}, \text{ тоді } C_M = \frac{m}{M \cdot V}$$

де C_M – молярна концентрація речовини; V – об'єм розчину, л; ν – кількість молів речовини, що міститься в розчині (ν = m/M, де m – маса речовини, M – молярна маса речовини).

Якщо 1 л розчину містить 1 моль розчиненої речовини, то розчин називають **одномолярним** і позначають 1M (C_M = 1 моль/л); 0,1 моль – **децимолярним** (C_M = 0,1 моль/л); 0,01 моль – **сантимолярним** (C_M= 0,01 моль/л); 0,001 моль – **мілімолярним** (C_M = 0,001 моль/л). Так, одномолярний розчин H_2SO_4 – такий розчин, в 1 л якого міститься 1 моль H_2SO_4, тобто 98 г.



Розрахункові задачі

Задача 9. Скільки грамів NaOH міститься в 0,1 М розчині об’ємом 500 мл ?

Дано:

См = 0,1 М

V = 500 мл = 0,5 л

m - ?

Вирішення:

$C_м = \frac{m}{M \cdot V}$, звідки: $m = C_м \cdot M \cdot V = 0,1 \cdot 40 \cdot 0,5 = 2$ г

M(NaOH) = 23 + 16 + 1 = 40 г/моль.





Нормальна концентрація. Титр

Важливими способами вираження концентрації розчинів є **нормальна концентрація розчину** та його **титр**.

Нормальна концентрація ($C_н$) – це кількість еквівалентних мас розчиненої речовини, яка міститься в 1 л розчину (1н розчин означає, що в 1 л міститься 1 грам-еквівалент розчиненої речовини). **Грам-еквівалент** – це кількість речовини, виражене в грамах, яке в хімічних реакціях еквівалентне (рівноцінне) одному грам-іону, або грам-атома Гідрогену (1,008г), або половині грам-атома Оксигену (8,000г).

$$Cн = \frac{m}{E \cdot V}$$

де *Сн* – нормальна концентрація речовини; *V* – об’єм розчину, л; *E* – еквівалентна маса розчиненої речовини.

Для визначення маси речовини використовують формулу:

$$m = Cн \cdot E \cdot V$$



Формули для визначення еквівалентних мас складних речовин

$$E_{(\text{кислоти})} = \frac{M_{\text{кислоти}}}{\text{основність кислоти}} = \frac{M_{\text{кислоти}}}{n_{H+}}$$

$E(H_2SO_4) = M/2 = 98/2 = 49$

$$E_{(\text{основи})} = \frac{M_{\text{основи}}}{\text{кислотність основи}} = \frac{M_{\text{основи}}}{n_{OH-}}$$

$E(Ca(OH)_2) = M/2 = 74/2 = 37$

$$E_{(\text{солі})} = \frac{M_{\text{солі}}}{\text{кількість атомів металу} \cdot \text{валентність металу}} = \frac{M_{\text{солі}}}{n_{\text{металу}} \cdot B_{\text{солі}}}$$

$E(Al_2(SO_4)_3) = M/(2 \cdot 3) = 342,16/6 = 57,02$



Розрахункові задачі

Задача 10. Визначити нормальну концентрацію розчину фосфатної кислоти, якщо у 0,3 л розчину міститься 12 г H_3PO_4.

Вирішення. Еквівалентна маса фосфатної кислоти дорівнює її молярній масі, поділеній на кількість атомів Гідрогену, що беруть участь у хімічних реакціях:

$E(H_3PO_4) = 98/3 = 32,7$. Звідси:

$$\text{Сн}_{H_3PO_4} = \frac{m_{H_3PO_4}}{E_{H_3PO_4} \cdot V_{\text{л}}} = \frac{12}{32,7 \cdot 0,3} = 1,22 \text{ моль} - \text{екв/л}$$



Закон еквівалентів

Закон еквівалентів стверджує, що **хімічні елементи і речовини вступають між собою у реакцію у чітко визначених масових співвідношеннях, що відповідають їхнім еквівалентним масам.** У спрощеному вигляді цей же закон можна сформулювати так: один еквівалент речовини завжди вступає в реакцію з одним еквівалентом іншої речовини. Для реакції:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD,$$

Тому виконується наступне співвідношення:

$$Сн(A) \cdot V(A) = Сн(B) \cdot V(B),$$

де A і B речовини, які під час титрування хімічно взаємодіють.

Задача 11. Визначити нормальну концентрацію розчину хлоридної кислоти, коли відомо, що для нейтралізації 202 мл її потрібно було затратити 186 мл 0,126 н. розчину NaOH.

Вирішення. За формулою закону еквівалентів знаходимо:

$$Сн(HCl) \cdot V(HCl) = Сн(NaOH) \cdot V(NaOH),$$

$$Сн(HCl) = (0{,}126 \cdot 186)/202 = 0{,}116 \text{ н}$$



Формули взаємозв’язку між титром і нормальною концентрацією

Титр (Т) показує кількість грамів розчиненої речовини, яка міститься в 1 мл розчину. Одиниця вимірювання: г/мл.

$$T = \frac{m}{V}.$$

Між титром та нормальною концентрацією існують формули взаємного переходу:

$$T = \frac{C_н \cdot E}{1000} \qquad C_н = \frac{T \cdot 1000}{E}.$$

Задача 12. Розрахуйте нормальну концентрацію розчину сульфатної кислоти, титр якої дорівнює 0,024460 г/мл.

$$C_н = \frac{T \cdot 1000}{E}$$

$E(H_2SO_4) = 98/2 = 49$ г/моль

$$C_н = \frac{0{,}024460 \cdot 1000}{49} = 0{,}5 \text{ н.}$$



Розрахункові задачі

Задача 13. Знайти нормальну концентрацію розчину барій гідроксиду, якщо на титрування 5 мл його розчину було витрачено 8 мл розчину сульфатної кислоти з титром Т = 0,0049 г/мл.

Дано:

$V(Ba(OH)_2) = 5$ мл
$V(H_2SO_4) = 8$ мл
$T(H_2SO_4) = 0{,}0049$ г/мл

$Сн(Ba(OH)_2)$ - ?

Вирішення:

$Сн(H_2SO_4) = T \cdot 1000 / E = 0{,}0049 \cdot 1000 / 49 = 0{,}1$ н

$E(H_2SO_4 = M/основність = 98/2 = 49$

$Сн(Ba(OH)_2) \cdot V(Ba(OH)_2) = Сн(H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4)$

x 5 0,1 8

$x = (0{,}1 \cdot 8)/ 5 = 0{,}16$ н; $Сн(Ba(OH)_2) = 0{,}16$ н



Розрахункові задачі

Задача 14. Знайти титр розчину натрій гідроксиду, якщо на титрування 10 мл його розчину було витрачено 5 мл 2н розчину нітратної кислоти.

Дано:

$V(NaOH) = 10$ мл
$V(HNO_3) = 5$ мл
$Сн(HNO_3) = 2$ н

$T(NaOH)$ - ?

Вирішення:

$$Сн(NaOH) \cdot V(NaOH) = Сн(HNO_3) \cdot V(HNO_3)$$

x 10 2 5

$x = (2 \cdot 5) / 10 = 1н$; $E(NaOH) = 40/1 = 40$

$$T = (Сн \cdot E) / 1000 = (1 \cdot 40) / 1000 = 0{,}04 \text{ г/мл}$$

$T(NaOH) = 0{,}04$ г/мл



Розрахункові задачі

Задача 15. Який об’єм 0,15 н розчину NaOH піде на титрування: а) 21 мл 0,1133н розчину HCl; б) 21 мл розчину HCl з титром 0,003810 г/мл.

Дано:

а) V_1 = 21 мл

$Сн_1$ – 0,1133 н

б) V_1 = 21 мл

T_1 = 0,003810

V_2 - ?

Вирішення:

0,1133 21 0,15 x

а) $Сн(HCl) \cdot V(HCl) = Сн(NaOH) \cdot V(NaOH)$

$x = (0,1133 \cdot 21) / 0,15 = 15,9$ мл

б) за титром знайдемо Сн хлоридної кислоти:

$Сн(HCl) = (T \cdot 1000)/E = 0,003810 \cdot 1000)/36,5 = 0,1$ н

0,10 21 0,15 x

$Сн(HCl) \cdot V(HCl) = Сн(NaOH) \cdot V(NaOH)$

$x = (0,10 \cdot 21) / 0,15 = 14$ мл



Розрахункові задачі

Задача 16. Знайти молярну і нормальну концентрації розчину сульфатної кислоти, якщо $T(H_2SO_4) = 0{,}004852$ г/мл, а об'єм розчину складає 200 мл.

Дано:

$T(H_2SO_4) = 0{,}004852$ г/мл
$V = 200$ мл

C_M - ?
Сн - ?

Вирішення:

$m = T \cdot V = 0{,}004852 \cdot 200 = 0{,}97$ г;
$C_M = 0{,}97/(98 \cdot 0{,}2) = 0{,}005$ М
Сн $= (T \cdot 1000)/E = (0{,}004852 \cdot 1000)/49 = 0{,}1$н



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

1. Оберіть вірне твердження про склад розчину:

A розчинена речовина та вода; **C** розчин та вода;

B вода та розчинник; **D** розчинена речовина, розчинник і продукти їх взаємодії.

2. Масова частка розчиненої речовини в розчині позначається літерою:

A μ; **C** α;

B ω; **D** φ.

3. Змішали 25 г солі та 175 г води. Якою є масова частка солі у отриманому розчині?

A 25%; **C** 12,5%;

B 30%; **D** 14,5%.

4. Концентрація, що відображає кількість моль розчиненої речовини в 1 кг розчинника:

A молярна концентрація; **C** мольна доля;

B моляльна концентрація; **D** титр.

Розчини



Тестові завдання

10. Концентрація, що відображає кількість грам-еквівалентів розчиненої речовини в 1 л розчину:

A титр; **C** нормальна концентрація;

B моляльна концентрація; **D** молярна концентрація.

11. Натрій гідроксид кількістю речовини 4 моль розчинили у 640 г води. Масова частка розчиненої речовини у розчині становить:

A 2%; **C** 0,2%;

B 20%; **D** 0,02%.

12. Для приготування 500 мл 2М розчину калій гідроксиду необхідно взяти:

A 56 г KOH; **C** 5,6 г KOH;

B 0,56 г KOH; **D** 11,2 г KOH.

13. Який об'єм 2н розчину H_2SO_4 необхідно взяти для приготування 500 мл 0,5 н розчину?

A 0,15 л; **C** 107 мл;

B 125 мл; **D** 12,5 мл.



Тестові завдання

14. У 500 мл розчину міститься 2,5 г натрій карбонату. Титр даного розчину складає:

A 50 г/мл; **C** 0,5 г/мл;

B 0,0005 г/мл; **D** 0,005 г/мл.

15. У якому об’ємі 2н розчину натрій карбонату міститься 212 г речовини:

A 0,02 л; **C** 2 л;

B 0,2 л; **D** 200 мл.

16. Щоб приготувати 100 г 15% розчину солі треба узяти:

A 100 г води та 15 г солі; **C** 15 г солі та 85 г води;

B 100 г солі та 15 г води; **D** 15 г води та 85 г солі.

17. Щоб приготувати 500 г 10% розчину цукру потрібно взяти:

A 500 г води та 10 г цукру; **C** 50 г цукру та 450 г води;

B 500 г цукру та 15 г води; **D** 50 г води та 450 г цукру.

18. Яку масу NaOH необхідно взяти для приготування 500 мл 0,1 н розчину?

A 0,2 г; **C** 20 г;

B 2 г; **D** 200 г.

Окисно-відновні реакції





План лекції

1. Основні положення окисно-відновних реакцій
2. Ступінь окиснення елементів
3. Типи окисно-відновних реакцій
4. Методи знаходження коефіцієнтів в окисно-відновних реакціях
5. Залежність перебігу окисно-відновних реакцій від різних чинників
6. Визначення еквівалентної маси окисника і відновника
7. Тестові завдання
8. Інтерактивне завдання



Список літературних джерел

1. Буря О.І.,Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: «Пороги», С. 195-215.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: НОВА КНИГА. С. 210-227.

3. О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чеботько, В.А. Копілевич. (2003). Загальна та неорганічна хімія Вінниця: НОВА КНИГА. С. 98-127.

4. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: «Пороги». С. 89-100.

5. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: «Пороги». С. 182-195.



Основні положення окисно-відновних реакцій

Усі без винятку хімічні процеси, які відбуваються у природі, умовно поділяються на дві основні групи:

1 – реакції невалентних перетворень;

2 – окисно-відновні реакції.

Під час перебігу реакцій першої групи ступені окиснення атомів елементів, що входять до складу реагуючих речовин, не змінюються:

- реакції **обміну** типу $AB + CD \rightarrow AC + BD$, наприклад:

$$AgNO_3 + KCl \rightarrow AgCl\downarrow + KNO_3;$$

- реакції **сполучення** типу $A + B \rightarrow C$ (за умови, що жодна з цих сполук не є простою речовиною), наприклад:

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH;$$

- реакції **розкладу** типу $A \rightarrow B + C$ (за тієї самої умови, що й у попередньому пункті), наприклад:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2.$$



Основні положення окисно-відновних реакцій

Під час перебігу реакцій другої групи атоми елементів (усіх або деяких), що входять до складу реагуючих речовин, змінюють свій ступінь окиснення*:*

- реакції **заміщення**, наприклад:

$$\overset{0}{Zn} + H_2\overset{+1}{S}O_4 \rightarrow \overset{+2}{Zn}SO_4 + \overset{0}{H_2}.$$

- реакції **сполучення** типу A + B → C, в яких бодай одна з речовин є простою, наприклад:

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl.$$

- реакції **розкладу** (за тієї ж умови, що й у попередньому пункті), наприклад:

$$2HgO \rightarrow 2Hg + O_2\ ;$$
$$2KClO_2 \rightarrow 2KCl + 3O_2\ ;$$
$$2HI \rightarrow H_2 + I_2.$$

Окисно-відновними називають ті хімічні реакції, перебіг яких супроводжується зміною ступеня окиснення атомів елементів, що входять до складу реагуючих речовин.



Ступінь окиснення елементів

З двох процесів, які відбуваються між речовинами –

$$ZnO + K_2CO_3 \rightarrow K_2ZnO_2 + CO_2\uparrow \ ;$$

$$Cr_2O_2 + KNO_3 + K_2CO_3 \rightarrow K_2CrO_4 + KNO_2 + CO\uparrow \ ;$$

перший процес є **обмінним**, а другий – **окисно-відновним**, оскільки Цинк, Карбон, Оксиген, Калій не змінюють своїх ступенів своїх ступенів окиснення, тоді як у Хрому ступінь окиснення підвищується від +3 до +6, а в Нітрогену, навпаки, понижується від +5 до +3. З-поміж двох реакцій, які відбуваються у розчинах за участю органічних речовин –

$$C_2H_5I + H_2O \rightarrow \ C_2H_5OH + HI \ ;$$

$$C_2H_5OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CHO + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O,$$

так само: перша реакція є **обмінною**, а друга – **окисно-відновною** отже, для характеристики окисно-відновних реакцій оперують поняттям ступеня окиснення елемента у сполуці.

Ступінь окиснення – це умовний заряд, який мав би мати атом, якби електрони усіх хімічних зв’язків, які він утворює з іншими атомами, були зміщені до атома більш електронегативного елемента.



Визначення ступенів окиснення елементів

Атоми у сполуках можуть мати як позитивний, так і негативний ступені окиснення.
Позитивний ступінь окиснення визначається кількістю електронів, які формально "відійшли" від заданого атома. Негативний ступінь окиснення дорівнює кількості електронів, котрі формально "придбав" заданий атом. Ступені окиснення позначають арабськими цифрами зі знаком "плюс" або "мінус" перед цифрою і розміщують над символом елемента, наприклад:

+2 +7 +3 +2 +1 +5 -3 -2 -1 0
Mn, Mn, Fe, Sn, Cu, P, N, S, Cl, Zn тощо.

Ступені окиснення часто позначають римськими цифрами в дужках після символу елемента або після їхньої назви, наприклад, Cu(I), Mn(II), Mn(VII), P(V) тощо. Заряди іонів, на відміну від ступеня окиснення, позначають арабськими цифрами зі знаком "плюс" або "мінус" після цифри, які розміщують у правому верхньому куті після символів, наприклад:

Ca^{2+}, Na^{+}, SO_4^{2-}, Cl^{-}, $[SiF_6]^{2-}$ тощо.



Визначення ступенів окиснення елементів

1. У нейтральних молекулах та кристалах алгебрична сума ступенів окиснення атомів усіх елементів дорівнює нулю.
2. Ступінь окиснення Оксигену майже в усіх сполуках дорівнює -2. Винятком є пероксиди, в яких атом Оксигену має ступінь окиснення $\overset{-1}{-1}$ ($\overset{-1}{H_2O_2}$,$\overset{-1}{Na_2O_2}$), надпероксиди ($\overset{-1/2}{KO_2}$), озоніди ($\overset{-1/3}{KO_3}$) та оксигени флуориди ($\overset{+2}{OF_2}$, $\overset{+1}{O_2}F_2$).

Оксиген флуориди – це єдиний клас сполук, у яких атом має позитивний ступінь окиснення.



Визначення ступенів окиснення елементів

3. Гідроген у сполуках із неметелами має ступінь окиснення +1 ($\overset{+1}{H}\overset{-1}{F}$, $\overset{+1}{H_2}\overset{-1}{O}$, $\overset{+1}{CH_4}$). Проте у гідридах металів ступінь окиснення атомів Гідрогену дорівнює -1 ($\overset{+1}{Na}\overset{-1}{H}$, $\overset{+2}{Ca}\overset{-1}{H_2}$)

4. Ступінь окиснення Флуору як найбільш електронегативного елемента в усіх сполуках дорівнює -1

5. Ступінь окиснення лужних металів у всіх сполуках дорівнює +1, а лужноземельних - +2

6. Ступінь окиснення елементів у складі простих речовин дорівнює нулю ($\overset{0}{N_2}$, $\overset{0}{O_2}$, $\overset{0}{Cl_2}$, $\overset{0}{S_8}$, $\overset{0}{P_4}$, $\overset{0}{Cu}$ тощо).



Визначення ступенів окиснення елементів

Приклад: Визначити ступінь окиснення P, Cr, Mn, Fe у таких сполуках: H_3PO_4, $K_2Cr_2O_7$; $KMnO_4$; $Fe(CO)_5$; $K_3[Fe(CN)_6]$

Беручи до уваги п. 1, 2, 3 і 5 правил, можна скласти рівняння $\mathbf{n_1Z_1 + n_2Z_2 + n_3Z_3 + \ldots n_iZ_i = 0}$,
де n_i – кількість і-го атома в сполуці, Z_i – ступінь окиснення і-го атома.

Підставляючи відомі значення n і Z, знаходимо:

H_3PO_4:	$3(+1) + 1 \cdot Z_P + 4(-2) = 0;$	$Z_P = +5$
$K_2Cr_2O_7$:	$2(+1) + 2 \cdot Z_{Cr} + 7(-2) = 0;$	$Z_{Cr} = +6$
$KMnO_4$:	$1(+1) + 1 \cdot Z_{Mn} + 4(-2) = 0;$	$Z_{Mn} = +7$



Визначення ступенів окиснення елементів

Валентність атомів Карбону в молекулах органічних і деяких неорганічних сполук завжди становить 4, тоді як ступінь окиснення атомів С у метані CH_4, етані C_2H_6, метанолі CH_3OH, ацетилені C_2H_6, формальдегіді HCHO, карбон (II) оксиді CO і карбон (IV) оксиді CO_2 дорівнюють відповідно -4, -3, -2, -1, 0, +2, +4.

Для визначення ступеня окиснення атома Карбону в молекулах органічних сполук послуговуються такими правилами:

- Зв’язок атома Гідрогену з атомом Карбону робить внесок у його ступінь окиснення -1;
- Один зв’язок атома Оксигену з атомом Карбону робить внесок у його ступінь окиснення +1 (два зв’язки - +2);
- Один зв’язок атома Карбону з іншим атомом С робить нульовий внесок у його ступінь окиснення;
- Один зв’язок атома більш електронегативного елемента з атомом Карбону робить внесок у його ступінь окиснення +1;
- Один зв’язок атома більш електропозитивного елемента з атомом Карбону робить внесок у його ступінь окиснення -1.



Типові ступені окиснення деяких елементів в їх сполуках

C	-4 CH_4	-3 C_2H_6	-2 C_2H_4	-1 RCH_2Cl_2	0 CH_2Cl_2	+1 RCH=O	+2 RCOR	+3 RCOOH	+4 CO_2
N	-3 NH_3, NH^+_4		+1 N_2O	+2 NO	+3 HN_2O, NO_2		+4 NO_2	+5 N_2O_5, HNO_2, NO_3	
P	-3 PH_3, Ca_3P_2			+3 P_2H_3, H_3PO_3, PCl_3			+5 P_2O_3, H_3PO_4, H_2PO_4, HPO^2_4, PO^3_4, PCl_5		
S	-2 H_2S, S^2			+4 SO_2, SO^2_3, HSO^-_3			+6 SO_3, H_3SO_4, HSO_4, SO^2_4, S_2Cl_2		
Cl	-1 HCl, Cl		+1 Cl_2O, HClO, ClO			+5 $HClO_3$, Cl_2O_5		+7 Cl_2O_7, $HClO_4$, ClO^-_4	
Cr	+2 CrO, $Cr(OH)_2$, Cr^{2+}			+3 Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$, Cr^{3+}, $[Cr(OH)_4]$			+6 CrO_3, Cr^+_3, $Cr_2{}^{+6}O^2_7$		
Mn	+2 MnO, $Mn(OH)_2$, Mn^{2+}		+3 Mn_2O_3	+4 MnO_3		+6 MnO^2_3		+7 Mn_2O_7, MnO^-_4	
Fe	+2 FeO, $Fe(OH)_2$, Fe^{2+}					+3 Fe_2O_3, $Fe(OH)_3$, Fe^{3+}			
Co	+1 Cu_2O_3, CuCl					+2 CuO, $Cu(OH)_2$, Cu^{2+}			



Важливі окисники

1. Прості речовини: галогени (F_2; Cl_2: Br_2; J_2) – посилення окисної активності від J_2 до F_2; кисень (O_2), озон (O_3).
2. Оксиди елементів з високими ступенями окиснення (Mn_2O_7; CrO_3; SO_3; NO_2; HgO).

3. Кислоти, які містять елементи з високими ступенями окиснення (HNO_3; H_2SO_4; HJO_3).

4. Солі, які містять елементи з високим ступенем окиснення ($KMnO_4$; $K_2Cr_2O_7$; $KClO_3$).

5. Іони металів з високим ступенем окиснення або іони малоактивних металів (Fe^{3+}; Cu^{2+}; Ag^{+}), а також гідрид-іон H^{+} .

6. Анод при електролізі.



Важливі відновники

1. Прості речовини: Метали (K, Na, Ca, Cr, Al та ін.); водень (H_2) та Карбон (C) при нагріванні.

2. Оксиди: CO, SO_2.

3. Безоксигеновмісні кислоти, які містять елемент з негативним ступенем окиснення (HCl; HF; HBr; H_2S).

4. Гідрогеновмісні сполуки (NH_3; PH_3; CH_4 та ін.)

5. Іони металів з низьким ступенем окиснення (Sn^{2+}; Fe^{2+}; Cr^{2+}), а також гідрид-іон H^-

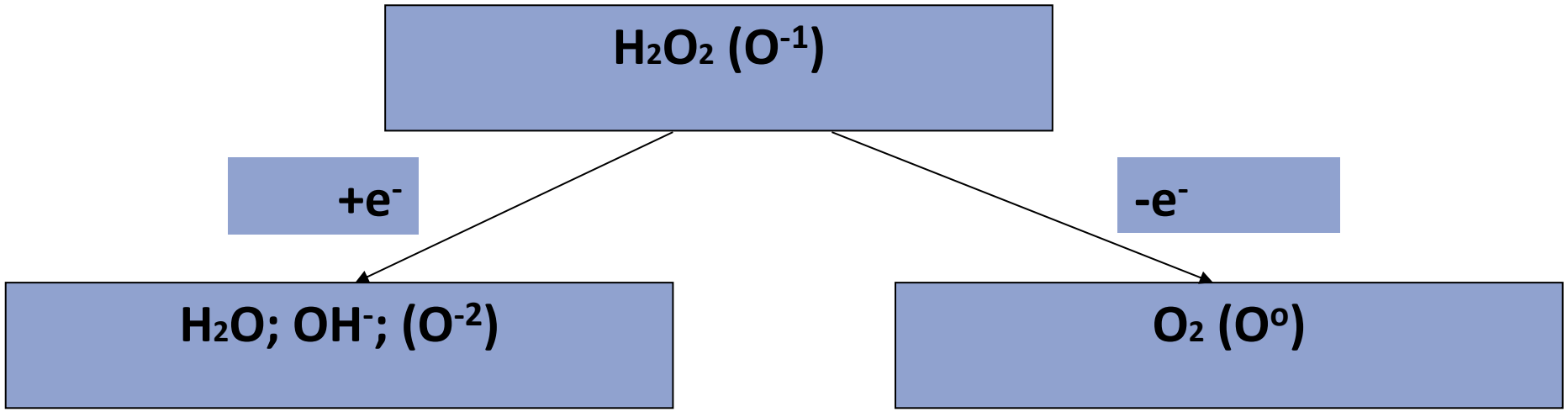
6. Органічні речовини (альдегіди, спирти, аміни та ін.)

7. Катод при електролізі.



Окисно-відновна подвійність речовин

Існують речовини, що мають окисно-відновну подвійність. Ці речовини містять елементи у проміжному ступені окиснення (H_2SO_3; HNO_2; H_2O_2; SO_2; Na_2O_2; K_2SO_3; $NaNO_2$; Cr_2O_3; MnO_2). Наприклад:



$2KJ + H_2O_2 \rightarrow J_2 + 2KOH$

$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$



Окисно-відновна реакція A + B → AB

Процес відновлення -
це процес приєднання електронів
$B + e^- \rightarrow B^-$, де B – окисник,
знижує ступінь окиснення

Процес окиснення –
це процес віддачі електронів
$B - e^- \rightarrow B^+$, де B – відновник,
підвищує ступінь окиснення

Окисники – це молекули, атоми або іони, які приєднують електрони

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cu^0$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \longrightarrow NO + 2H_2O$$

Відновники – це молекули, атоми або іони, які віддають електрони

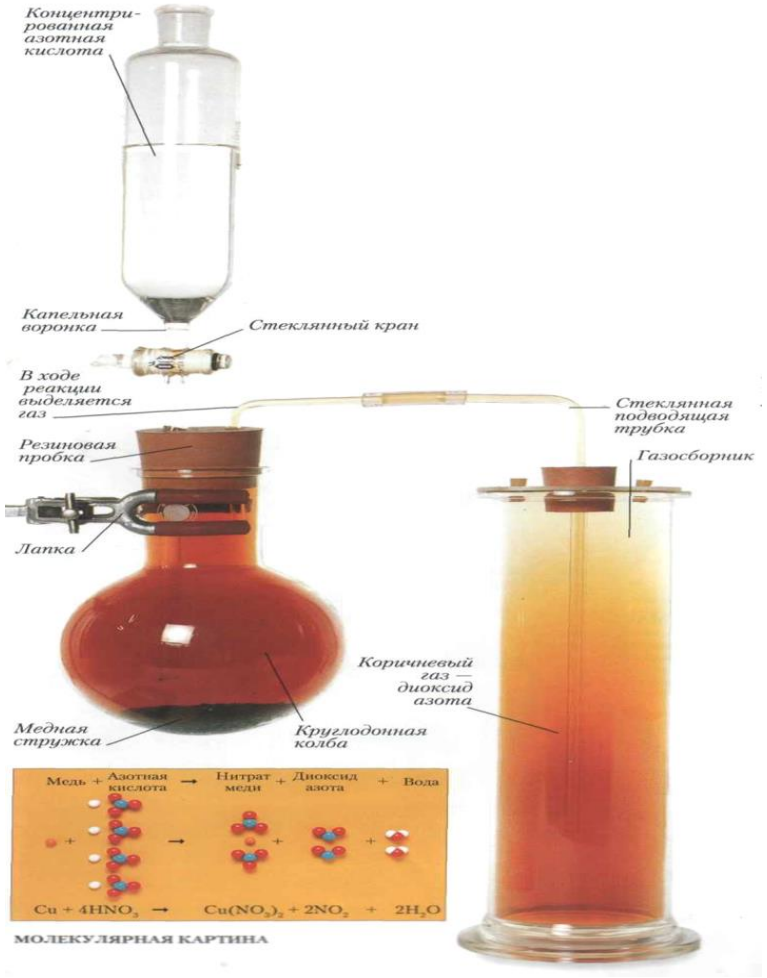
$$S^{2-} - 2\bar{e} \longrightarrow S^0$$

$$K^0 - \bar{e} \longrightarrow K^+$$

$$H_2S - 2\bar{e} \longrightarrow S^0 + 2H^+$$



Окиснення міді нітратною кислотою



Окисно-відновна реакція

В реакції з нітратною кислотою кожен атом Купруму віддає 2 електрони, тобто окиснюється до Купрум (II). Нітратна кислота відновлюється до нітроген (IV) оксиду, при цьому ступінь окиснення Нітрогену зменшується з +5 до +4.

$$Cu^{0} + 4HN^{+5}O_3 \rightarrow Cu^{2+}(N^{+5}O_3)_2 + 2N^{+4}O_2^{2-} + 2H_2O$$



Ржавіння заліза



Повітря Дистильована вода Повітря і вода

Вплив води та кисню повітря призводить до окиснення металічного заліза до утворення Ферум (III) гідроксиду

$$Fe^{o} + H_2O + O_2^{o} + 2H_2O \xrightarrow{t^0} Fe^{3+}(O^{2-}H)_3 \text{ (іржавіння заліза)}$$

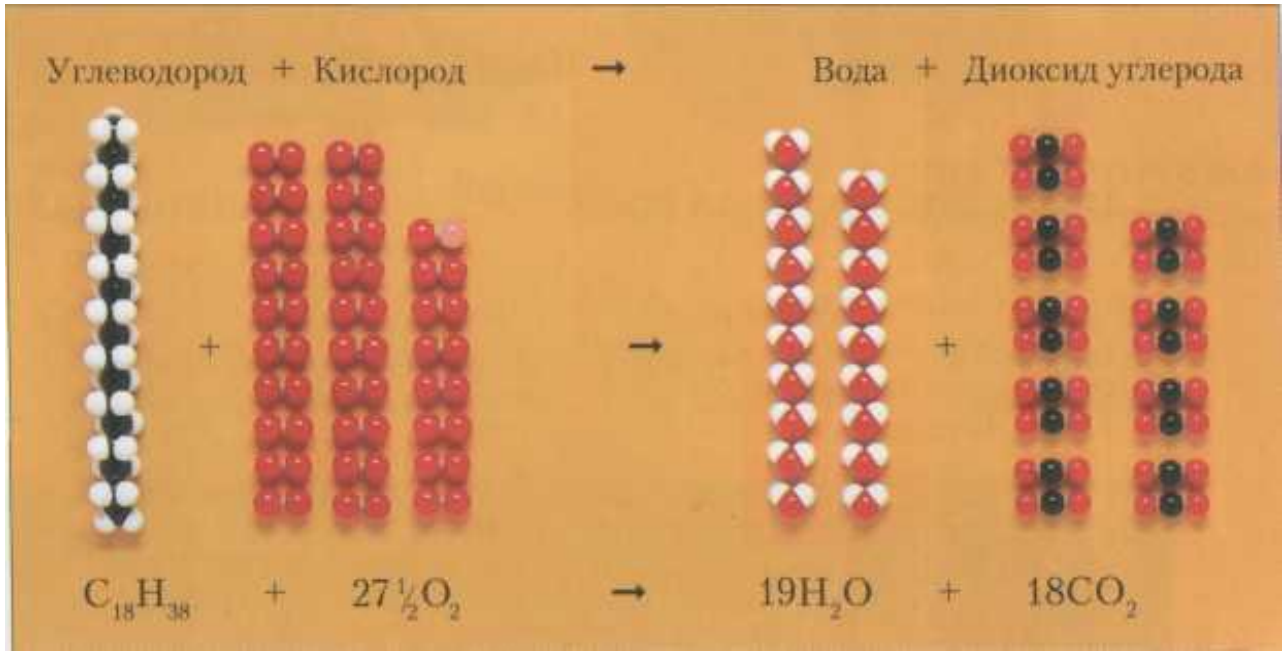
$$\begin{array}{l|l} Fe^{o} - 3e^{-} \rightarrow Fe^{3+} & 4 \\ O_2^{o} + 4e^{-} \rightarrow 2O^{-2} & 3 \end{array}$$

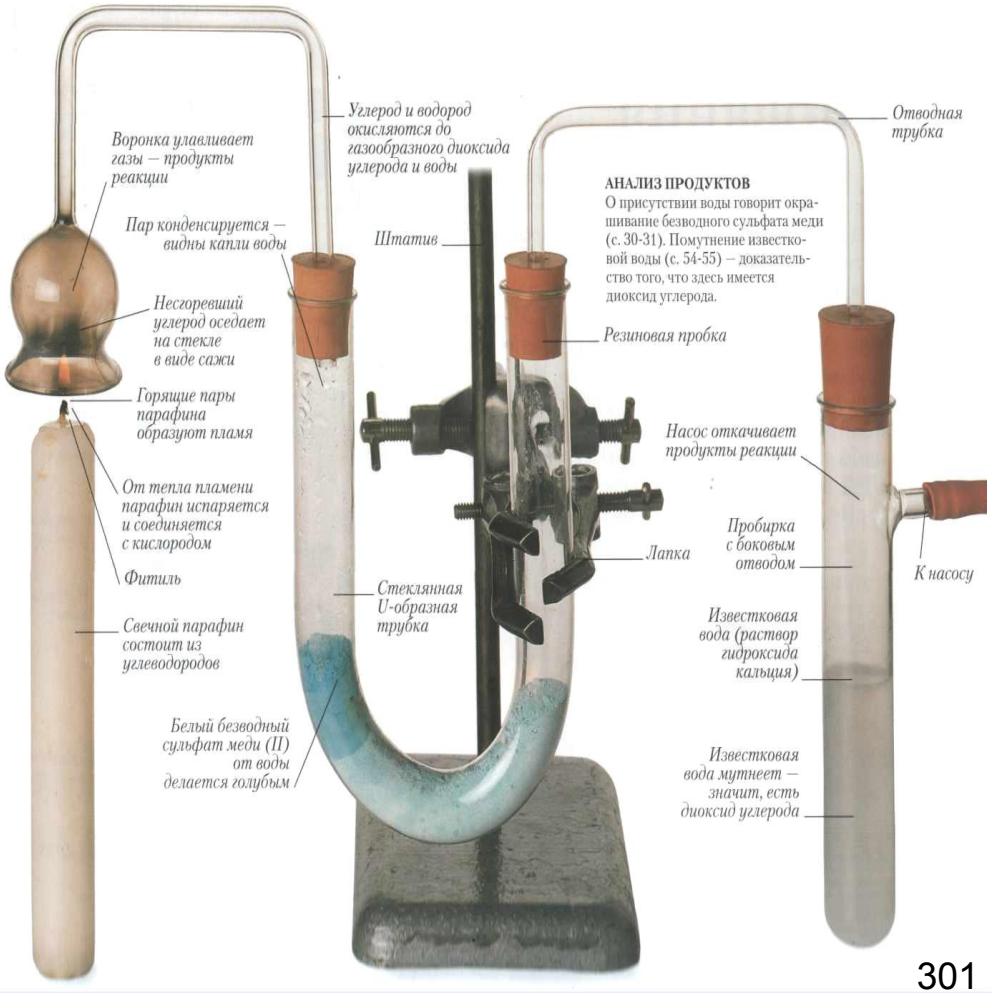
$$4Fe + 6H_2O + 3O_2 \xrightarrow{t^0} 4Fe(OH)_3$$



Горіння

Горіння – це окисно-відновна реакція. Відбувається швидка екзотермічна реакція сполучення речовини з киснем







Типи окисно-відновних реакцій.
І. Міжмолекулярні окисно-відновні реакції

І. Міжмолекулярні окисно-відновні реакції

До міжмолекулярних належать реакції, в яких окисник і відновник знаходяться у складі молекул або атомів різних речовин. Наприклад:

$$H_2S^{2-} + Cl_2^{o} \rightarrow 2HCl^{1-} + S^{o}$$

відновник	$S^{2-} - 2e^- \rightarrow S^{o}$	1	окиснення
окисник	$Cl^{o} + 1e^- \rightarrow Cl^-$	2	відновлення

$$2Al^{o} + 3Cl_2^{o} \rightarrow 2Al^{3+}Cl_3^{1-}$$

відновник	$Al^{o} - 3e^- \rightarrow Al^{3+}$	1 | 2	окиснення
окисник	$Cl^{o} + 1e^- \rightarrow Cl^-$	3 | 6	відновлення

Такого типу окисно-відновні реакції можуть відбуватись в газуватій, твердій фазі та в розчинах, а також в різних гетерогенних системах.



ІІ. Реакції внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення

2. До **внутрішньомолекулярних окисно-відновних реакцій** належать такі реакції, в яких змінюється ступінь окиснення елементів, що входять до складу однієї речовини. Тобто окисник і відновник знаходяться в одній молекулі. При цьому атом з вищим ступенем окиснення буде окиснювати атом з нижчим ступенем окиснення. Наприклад:

$$N^{3-}H_4N^{3+}O_2 \rightarrow N_2^{o} + 2H_2O$$

відновник	$N^{3-} - 3e^- \rightarrow N^{o}$	1	окиснення
окисник	$N^{3+} + 3e^- \rightarrow N^{o}$	1	відновлення

$$4HMn^{7+}O_4^{2-} \rightarrow 4Mn^{4+}O_2^{2-} + 3O_2^{o} + 2H_2O^{2-}$$

відновник	$O^{2-} - 2e^- \rightarrow O^{o}$	3	6	окиснення
окисник	$Mn^{7+} + 3e^- \rightarrow Mn^{4+}$	2	4	відновлення



III. Реакції диспропорціонування (самоокиснення-самовідновлення)

До такого типу відносяться такі окисно-відновні реакції, в яких один і той же елемент є одночасно і окисником, і відновником. При цьому він входить до складу вихідної речовини з проміжним ступенем окиснення, який виявляється в тих чи інших випадках нестійким. Наприклад:

$$3Cl_2^{o} + 6KOH \rightarrow 5KCl^{-} + KCl^{5+}O_3 + H_2O$$

відновник	$Cl^{o} - 5e^{-} \rightarrow Cl^{5+}$	1	окиснення
окисник	$Cl^{o} + 1e^{-} \rightarrow Cl^{1-}$	5	відновлення

$$4KCl^{5+}O_3 \rightarrow 3KCl^{7+}O_4 + KCl^{-}$$

відновник	$Cl^{5+} - 2e^{-} \rightarrow Cl^{7+}$	3	окиснення
окисник	$Cl^{5+} + 6e^{-} \rightarrow Cl^{-}$	1	відновлення

В реакціях диспропорціонування коефіцієнт перед формулою вихідної речовини дорівнює сумі коефіцієнтів перед окисненою і відновленою формулою речовини у правій частині.



Зміна ступенів окиснення декількох атомів

Можливі також реакції, в яких змінюється ступінь окиснення атомів трьох елементів

$$2Ag^{+}N^{5+}O_3^{2-} \rightarrow 2Ag^{o} + 2N^{4+}O_2^{2-} + O_2^{o}$$

відновник	$O^{2-} - 2e^{-} \rightarrow O^{o}$	$-2e^{-}$	2	
окисник	$Ag^{+} + 1e^{-} \rightarrow Ag^{o}$	$+2e^{-}$	2	
окисник	$N^{5+} + 1e^{-} \rightarrow N^{4+}$			

$$Fe^{2+}S_2^{1-} + O_2^{o} \longrightarrow Fe_2^{3+}O_3^{2-} + S^{4+}O_2^{2-}$$

відновник	$Fe^{2+} - 1e^{-} \rightarrow Fe^{3+}$			
відновник	$2S^{1-} - 10e^{-} \rightarrow 2S^{4+}$	$-11e^{-}$	2	4
окисник	$O^{o} + 2e^{-} \rightarrow O^{2-}$	$+2e^{-}$	11	22

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$



Методи знаходження коефіцієнтів в окисно-відновних реакціях Метод електронного балансу

Алгоритм	Приклад реакції
1. Записуємо схему реакції (формули вихідних речовин і продуктів реакції)	$Al + KClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + KCl + H_2O$
2. Для елементів, які змінюють с.о., знаходимо їх значення в лівій й правій частинах рівняння	$\overset{0}{Al} + \overset{+7}{KClO_4} + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+3}{Al_2}(SO_4)_3 + \overset{-1}{KCl} + H_2O$
3. Складаємо електронні рівняння і схему електронного балансу	$\overset{0}{Al} - 3e^- \rightarrow \overset{+3}{Al}$ 3 | 24 | 8 $\overset{+7}{Cl} + 8e^- \rightarrow \overset{-1}{Cl}$ 8 | 3
4. Підставляємо одержані коефіцієнти в схему реакції	$8Al + 3KClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 4Al_2(SO_4)_3 +$ $+ 3KCl + H_2O$
5. Зрівнюємо кислотні залишки, число атомів Гідрогену і перевіряємо кількість атомів Оксигену	$8Al + 3KClO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 4Al_2(SO_4)_3 +$ $+ 3KCl + 12H_2O$



Метод електронно-іонного балансу (метод напівреакцій)

Алгоритм	Схема реакціїї
1. Записуємо схему реакції (формули вихідних речовин і продуктів реакції)	$H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + S + K_2SO_4 + H_2O$
2. Встановлюємо функцію реагентів: окисник, відновник, середовище	H_2S – відновник, $K_2Cr_2O_7$ – окисник, у розчині існує іон $Cr_2O_7^{2-}$, H_2SO_4 - середовище
3. Складаємо напівреакції процесів окиснення-відновлення	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1 $H_2S - 2e^- \rightarrow S^o + 2H^+$ | 3
4. Складаємо скорочене іонне рівняння, збалансувавши електрони і додавши ліву і праву частини напівреакцій	$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2S + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3S + 7H_2O$
5. Дописуємо катіони та аніони і записуємо молекулярне рівняння	$3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 +$ $+ 7H_2O$



Залежність перебігу окисно-відновних реакцій від різних чинників

На швидкість перебігу окисно-відновних реакцій істотно впливає температура, концентрація реагуючих речовин, наявність каталізатора, а на глибину і напрямок їх перебігу – кислотність середовища, або значення pH.

1. Температура. З підвищенням температури можливе утворення різних продуктів. Наприклад:

$$Cl_2 + 2KOH \rightarrow KCl + KClO + H_2O \text{ (н.у.)}$$
$$3Cl_2 + 6KOH \rightarrow KClO_3 + 5KCl + 3H_2O \text{ (підвищення температури)}$$

2. Каталізатор. З додаванням каталізатора у деяких випадках може змінитись напрямок перебігу окисно-відновної реакції. Наприклад:

$$KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2 \text{ (кат. } MnO_2)$$
$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl \text{ (без каталізатора)}$$



Залежність перебігу окисно-відновних реакцій від різник чинників

3. Реакція середовища **Кисле середовище pH < 7**

$$\overset{+7}{2KMnO_4} + 3H_2SO_4 + \overset{+4}{5Na_2SO_3} \rightarrow \overset{+2}{2MnSO_4} + \overset{+6}{K_2SO_4} + \overset{+6}{5Na_2SO_4} + 3H_2O$$

$Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2}$ | 2 окисник

$S^{+4} - 2e^- \rightarrow S^{+6}$ | 5 відновник

Зникає характерне фіолетове забарвлення та стає безбарвним

$$2K^+ + 2MnO_4^- + 6H^+ + 3SO_3^{2-} + 10Na^+ + 5SO_3^{2-} \rightarrow 2Mn^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2K^+ + SO_4^{2-} + 10Na^+ + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

$$2MnO_4^- + \underline{6H^+} + 5SO_3^{2-} \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

У кислотному середовищі іони Гідрогену спричинюють сильну деформацію перманганат-іонів, послаблюють зв’язок між атомами Мангану і Оксигену, здатні відщеплювати атоми Оксигену й утворювати з ними молекули води. Внаслідок цього відновник реагує активніше.



Залежність перебігу окисно-відновних реакцій від різних чинників

Нейтральне середовище pH = 7

$$\overset{-7}{2KMnO_4} + \overset{+4}{3Na_2SO_3} + H_2O \rightarrow \overset{+4}{2MnO_2}\downarrow + \overset{-6}{3Na_2SO_4} + 2KOH$$

бурий осад

$Mn^{+7} + 3e^- \rightarrow Mn^{+4}$	2 окисник, процес відновлення
$S^{+4} - 2e^- \rightarrow S^{+6}$	3 відновник, процес окиснення

$$2K^+ + 2MnO_4^- + 6Na^+ + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 6Na^+ + 3SO_4^{2-} + 2MnO_2\downarrow + 2K^+ + 2OH^-$$

$$2MnO_4 + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 3SO_4^{2-} + 2MnO_2\downarrow + 2OH^-$$

У нейтральному середовищі аніони MnO^{4-} деформуються значно менше, оскільки поляризаційна дія молекули води значно слабкіша, ніж H^+. Гідроксид-йони, навпаки, сприяють зміцненню зв’язку Mn-O.



Залежність перебігу окисно-відновних реакцій від різних чинників

Лужне середовище pH > 7

$$\overset{+7}{2KMnO_4} + 2KOH_{(р\text{-}н)} + \overset{+4}{Na_2SO_3} \rightarrow \overset{+6}{Na_2SO_4} + \overset{+6}{2K_2MnO_4} + H_2O$$

з'являється зелене забарвлення

$Mn^{+7} + 1e^- \rightarrow Mn^{+6}$	2 окисник, процес відновлення
$S^{+4} - 2e^- \rightarrow S^{+6}$	1 відновник, процес окиснення

$$2K^+ + 2MnO_4^- + 2K^+ + 2OH^- + 2Na_2^+SO_4^{2-} \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-} + 4K^+ + 2MnO_4^{2-} + H_2O$$

$$2MnO_4^- + 2OH^- + SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + 2MnO_4^{2-} + H_2O$$

Процес окиснення відновлення відбувається легше, оскільки джерелом атомів Оксигену є катіон.

4. Концентрація. На процес окиснення-відновлення значною мірою впливають концентрація окисника і відновника. Зі збільшенням концентрації окисника або зменшення концентрації відновника окисника здатність окисника зростає.



Залежність перебігу окисно-відновних реакцій від різних чинників

5. Активність металу. Чим легше метал віддає електрони, тим він хімічно більш активний. Якщо розмістити метали у порядку зменшення їхньої активності, то отримаємо **ряд активностей металів.**

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Be, Al, Zn, Cr, Fe, Sn, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Дуже активні | Активні | Малоактивні | Пасивні

Кожний метал цього ряду може витіснити з розчинів солей усі метали, розміщені праворуч від нього. Наприклад:

$$\overset{+2}{CuSO_4} + Fe^o \rightarrow \overset{+2}{FeSO_4} + Cu^o$$

$$Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$$

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^o$$

$$Cu^{2+} + SO_2^{2-} + Fe^o \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + Cu^o$$

$$Cu^{2+} + Fe^o \rightarrow Fe^{2+} + Cu^o$$



Визначення еквівалентної маси речовин в окисно-відновних реакціях

Для визначення еквівалентної маси окисника чи відновника треба знати число електронів, які в даній реакції віддає одна молекула відновника або приєднує така сама кількість окисника, тобто:

$$M_{екв.}(B) = \frac{M(B)}{n}$$

де n — кількість електронів, відданих відновником
або приєднаних окисником



Приклади вирішення завдань

Завдання 1. Визначити еквівалентну масу окисника і відновника в реакції взаємодії калій перманганату з ферум (II) сульфатом у кислому середовищі.

Вирішення:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2$$

$Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$ | 1 процес відновлення, окисник

$Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$ | 5 процес окиснення, відновник

$$E(KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ (г/моль);}$$

$$E(FeSO_4) = \frac{M(FeSO_4)}{1} = 152 \text{ (г/моль).}$$

Отже, еквівалентна маса $KMnO_4$ - 31,6 г , а ферум (II) сульфату - 152 г.



Приклади вирішення завдань

Завдання 2. Вкажіть кількість електронів, відданих чи приєднаних атомами згідно схем:

а) $O_2 \rightarrow CuO$; б) $Mg \rightarrow MgO$

Процес окиснення чи відновлення відображає кожна з них?

Вирішення:

а) $O_2^{\,0} \rightarrow Cu\overset{-2}{O}$; $O^{\,0} + 2e^- \rightarrow \overset{-2}{O}$ відновлення; O_2 виконує роль окисника

б) $Mg^{\,0} \rightarrow \overset{+2}{Mg}O$; $Mg^{\,0} - 2e^- \rightarrow \overset{+2}{Mg}$ окиснення; Mg виконує роль відновника

Завдання 3. Вкажіть кількість електронів, відданих чи приєднаних атомами згідно схем:

а) $CrSO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$; б) $KCrO_4 \rightarrow CrCl_3$

Процес окиснення чи відновлення відображає кожна з них?

Вирішення:

а) $\overset{+2}{Cr}SO_4 \rightarrow \overset{+3}{Cr}_2(SO_4)_3^{2-}$; $\overset{+2}{Cr} - 1e^- \rightarrow \overset{+3}{Cr}$ окиснення; $CrSO_4$ виконує роль відновника

б) $K^+\overset{+7}{Cr}O_4^{2-} \rightarrow \overset{+3}{Cr}Cl_3^-$; $\overset{+7}{Cr} + 4e^- \rightarrow \overset{+3}{Cr}$ відновлення; $KCrO_4$ виконує роль окисника

Завдання 4. Вкажіть кількість електронів, відданих чи приєднаних атомами згідно схем:

а) $(NH_4)^+ \rightarrow N_2$; б) $Cl_2 \rightarrow Cl^-$; в) $(SO_3)^{2-} \rightarrow (SO_4)^{2-}$

Вирішення:

Процес окиснення чи відновлення відображає кожна з них?

а) $(\overset{-3}{N}H_4)^+ \rightarrow N_2^{\,0}$; $\overset{-3}{N} - 3e^- \rightarrow N_2^{\,0}$ окиснення; $(NH_4)^+$ виконує роль відновника

б) $Cl_2^{\,0} \rightarrow Cl^-$; $Cl_2^{\,0} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ відновлення; Cl_2 виконує роль окисника

в) $(\overset{+4}{S}O_3^{2-})^{2-} \rightarrow (\overset{+6}{S}O_4^{2-})^{2-}$ $\overset{+4}{S} - 2e^- \rightarrow \overset{+6}{S}$ окиснення; $(SO_3)^{2-}$ виконує роль відновника



Приклади вирішення завдань

Завдання 5. Методом електронного балансу урівняйте наступну реакцію:

$$HJ + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow J_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Вирішення:

$$H^+J^- + K^+Mn^{+7}O_4^{2-} + H_2^+S^{+6}O_4^{2-} \rightarrow J_2^{\,o} + Mn^{2+}S^{+6}O_4^{2-} + K_2^+S^{+6}O_4^{2-} + H_2^+O^{2-}$$

відновник	$2J^-$	$-2e^- \rightarrow J_2^{\,o}$	окиснення	5
окисник	Mn^{+7}	$+ 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$	відновлення	2

$$10HJ + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4^{2-} \rightarrow J_2^{\,o} + Mn^{2+}S^{+6}O_4^{2-} + K_2^+S^{+6}O_4^{2-} + H_2^+O^{2-}$$



Тестові завдання

1. Укажіть рівняння реакції, якій відповідає перетворення $C^{+2} \rightarrow C^{+4}$.

A $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$; **C** $C + CO_2 \rightarrow 2CO$;

B $C + O_2 \rightarrow CO_2$; **D** $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$.

2. Вкажіть кількість електронів, які віддала одна молекула відновника у перетворенні, що описується схемою $HClO_3 + H_2SO_3 \rightarrow HCl + H_2SO_4$:

A 2; **C** 6;

B 5; **D** 3.

3. Визначте схему, що відповідає реакції, рівняння якої $6HNO_{3\,(к)} + S \rightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$:

A $N^{+4} \rightarrow N^{+5}$; **C** $N^{+4} \rightarrow N^{+4}$;

B $N^{0} \rightarrow N^{-3}$; **D** $N^{+5} \rightarrow N^{+4}$.

4. Наведіть формулу речовини, яка є відновником у реакції $HCl + HNO_3 \rightarrow NOCl + Cl_2 + H_2O$

A HNO_3; C Cl_2;

B HCl; D NOCl.



Тестові завдання

5. Оберіть пару реагентів, які взаємодіють за окисно-відновним механізмом:

A Кислота та луг; **C** Сіль та луг;

B Основний оксид та кислотний оксид; **D** Метал та кислота.

6. Укажіть формулу сполуки, у якій Сульфур може бути і окисником, і відновником:

A K_2SO_4; **C** Na_2SO_3;

B H_2S; **D** SO_3.

7. Визначте кількість електронів, що беруть участь у процесі відновлення за схемою:

$(MnO_4)^- \rightarrow MnO_2$

A 3; **C** 6;

B 2; **D** 8.

8. Схему окисно-відновної реакції наведено в рядку:

A $Mn(OH)_2 \rightarrow MnO + H_2O$; **C** $Mn(OH)_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2O$;

B $MnO + HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2O$; **D** $MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

9. Речовина, що приєднує електрони в окисно-відновній реакції, називається:

A відновником; **C** окисником;

B ізотопом; **D** приймачем.

10. Оберіть сполуку, в якій Нітроген проявляє лише окисні властивості:

A NH_3; **C** HNO_2;

B HNO_3; **D** NO_2.

11. Який ступінь окиснення Сульфуру в сполуці: H_2SO_3 ?

A 4; **C** 6;

B 2; **D** 0.

12. Який іон може бути відновником ?

A Ca^{2+} ; **C** Fe^{3+} ;

B S^{2-} ; **D** N^{5+}.

Ступені окиснення



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

13. Які з наведених рівнянь реакцій належать до окисно-відновних?

A $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$; **C** $4P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$;

B $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$; **D** $NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$.

14. Який ступінь окиснення Хрому в сполуці: $K_2Cr_2O_7$?

A 0; **C** 3;

B 2; **D** 6.

15. Який іон може бути окисником ?

A Mn^{2+} ; **C** Mn^{4+} ;

B Cl^- ; **D** Mn^{7+}.

Алгоритм складання окисно – відновних реакцій

Гідроліз солей





План лекції

1. Електролітична дисоціація води. Йонний добуток води. Водневий та гідроксильний показники
2. Поняття про індикатори
3. Гідроліз солей
4. Основні типи гідролізу солей
5. Необоротний гідроліз
6. Значення гідролізу солей у природі, промисловості та побуті
7. Запитання для самоконтролю
8. Приклади вирішення типових завдань
9. Тестові завдання
10. Інтерактивні завдання



Список літературних джерел

1. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та біонеорганічна хімія. Вінниця: «Нова книга». С. 183-189.

2. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: « Пороги». С. 175-180.

3. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: «Нова книга». С. 197-209.

4. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій.

Дніпро: «Пороги». С. 174-181.



Електролітична дисоціація води

Хімічно чиста вода є дуже слабким електролітом, оскільки її дисоціація пригнічується дією водневих зв’язків, завдяки чому окремі молекули H_2O сполучаються в асоціати. З іншого боку, значна полярність ковалентних зв’язків O–H деякою мірою спричиняє електролітичну дисоціацію (точніше – йонізацію):

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-.$$

Завдяки малим розмірам та великій поляризувальній здатності йонів H^+, вони піддаються миттєвій гідратації з утворенням йонів гідроксонію H_3O^+ за схемою:

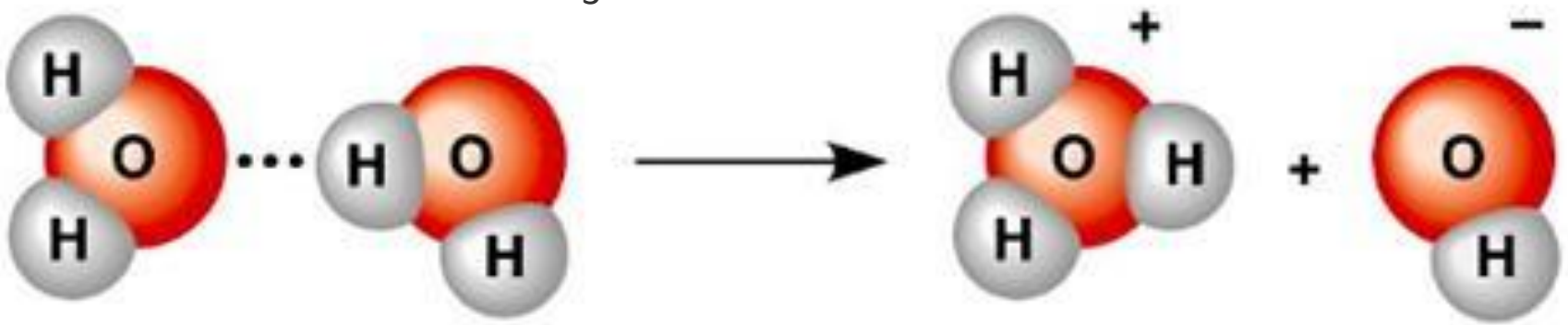
$$H^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-,$$

Доведено, що гідратація йонів H^+ – це необоротний процес, причому йони H^+ гідратуються практично повністю.



Електролітична дисоціація води

Реакція, що відповідає рівнянню $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$, називається ***автопротоліз води,*** під час якого одна молекула води відщеплює іон H^+ (протон) і відіграє роль кислоти, а друга, яка приєднує протон з утворенням H_3O^+, – роль основи.



Однак для зручності при запису дисоціації води користуються скороченим рівнянням:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-.$$

Зрозуміло, що вода належить до надзвичайно слабких електролітів і піддається закону діючих мас. Тому для неї можна записати вираз константи дисоціації:

$$К_{дис} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]},$$

або $[H^+]\cdot[OH^-] = K_{дис}\cdot[H_2O]$.



Йонний добуток води

Константа дисоціації води, визначена експериментально, за температури 22°С дорівнює: $К_{дис}=1,8\cdot10^{-16}$ (ступінь дисоціації води $\alpha_{H_2O} = 1,8\cdot10^{-9}$), а концентрацію недисоційованих молекул води $[H_2O]$ практично можна вважати рівною її загальній концентрації, тобто $[H_2O] = m/M\cdot V = 1000/18\cdot1= 55,56$ моль/л.

Тоді концентрації йонів гідрогену і гідроксид-йонів складають

$$[H^+] = [OH^-] = \alpha\cdot[H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Йонний добуток води $К_в$ – це постійна величина, яка за температури 22°С складає 10^{-14} і дорівнює добутку концентрації йонів Гідрогену $[H^+]$ і йонів гідроксилу $[OH^-]$:

$$К_В = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Концентрація йонів Гідрогену H^+ і йонів гідроксилу $[OH^-]$ у водних розчинах може коливатися в інтервалі від 1 до 10^{-14}, але добуток їх концентрацій (при 22°С) завжди дорівнює 10^{-14}. У чистій воді за температури 22°С концентрація йонів $[H^+]$ дорівнює концентрації йонів $[OH^-]$:

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



Реакція середовища розчину

Кислотність і лужність розчину можна виразити через концентрацію йонів Гідрогену $[H^+]$ чи йонів гідроксилу $[OH^-]$. Більш широко використовують концентрацію йонів Гідрогену. Якщо

$[H^+] = 10^{-7}$ – середовище нейтральне,

$[H^+] > 10^{-7}$ – кисле середовище;

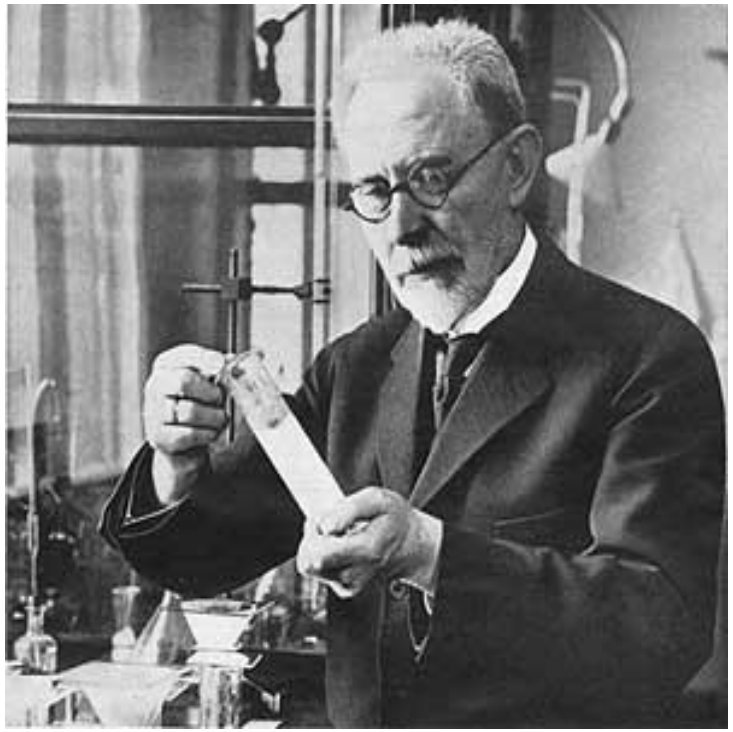
$[H^+] < 10^{-7}$ – лужне середовище.

Описаний спосіб вираження кислотності та лужності розчинів створює певні незручності при графічному виражені при малих значеннях $[H^+]$. У 1909 р. датський хімік П. Серенсен запропонував для позначення реакції середовища користуватися не самою величиною $[H^+]$, а так званим ***водневим показником pH*** (за першими літерами латинських слів *potentia hydrogeni* – сила водню):

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



Водневий і гідроксильний показники. Формули взаємного переходу



Серен Петер Лауріц Серенсен (1868-1939 рр.)

Водневим показником називається негативний десятковий логарифм концентрації іонів Гідрогену.

Якщо pH = 7 – реакція середовища нейтральна

pH < 7 – середовище кисле

pH > 7 – середовище лужне

Гідроксильний показник pOH – негативний десятковий логарифм концентрації іонів гідроксилу: pOH = $-\lg [OH^-]$

$pH + pOH = 14$

$[H^+] = 10^{-pH}$

$[OH^-] = 10^{-pOH}$



Приклади вирішення завдань

Завдання 1. Визначити реакцію середовища розчину, у якому концентрація іонів гідроксилу $[OH^-]$ складає 0,001 моль/л.

Дано:

$[OH^-] = 0{,}001$ моль/л $= 10^{-3}$ моль/л

pH - ?

Вирішення:

Використовуючи формулу для гідроксильного показника знайдемо pOH:

$pOH = -\lg [OH^-]$; $pOH = -\lg 10^{-3} = 3$.

Враховуючи те, що сума гідроксильного і водневого показників дорівнює 14, знайдемо pH:

$pH = 14 - pOH = 14 - 3 = 11$. $pH > 7$ – середовище лужне.



Приклади вирішення завдань

Завдання 2. Обчисліть концентрацію йонів Гідрогену і значення pH в 0,3М розчині нітритної кислоти, якщо за температури 25° С константа дисоціації її дорівнює $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Вирішення: Електролітична дисоціація нітритної кислоти перебігає за рівнянням:

$$HNO_2 \leftrightarrow H^+ + NO_2^-.$$

Ступінь дисоціації нітритної кислоти, як слабкого електроліту, розраховуємо за рівнянням:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_Д}{C(HNO_2)}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,3}} = 3,65 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрація йонів Гідрогену в розчині слабкої нітритної кислоти

$[H^+] = \alpha \cdot c(HNO_2) = 3,65 \cdot 10^{-2} \cdot 0,3 = 1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/ л.

Значення водневого показника $pH = - \lg[H^+] = - \lg(1,1 \cdot 10^{-2}) = 1,96$.



Значення pH деяких розчинів

Таблиця 1. Значення pH ґрунтових розчинів для вирощування рослин

Ґрунтовий розчин	pH
Буряк	6-8
Картопля	4-8
Жито	4-7
Пшениця	5-8

Таблиця 2. Значення pH деяких розчинів і фізіологічних рідин

Розчин	pH
Водопровідна вода	7,0
Кров	7,4
Сльози	7,0
Шлунковий сік	1,4
1%-вий розчин соди	11,6
Нашатирний спирт	11,9
Розчин натрій гідроксиду	15,0
Чорна кава	5,0
Сік щавлю	3,7
Яблучний сік	2,5



Поняття про індикатори

Індикатори – це речовини, які змінюють своє забарвлення залежно від реакції середовища, тобто від концентрації йонів Гідрогену H^+ або гідроксилу OH^-.

Таблиця 3. Найважливіші індикатори

Індикатор	Забарвлення у середовищі		
	у розчинах кислот	у чистій воді	у розчинах основ
Метилоранж	червоне	помаранчеве	жовте
Фенолфталеїн	безбарвне	безбарвне	малинове
Лакмус	червоне	фіолетове	синє



Поняття про індикатори





Рис. 2. Універсальний лакмусовий папірець

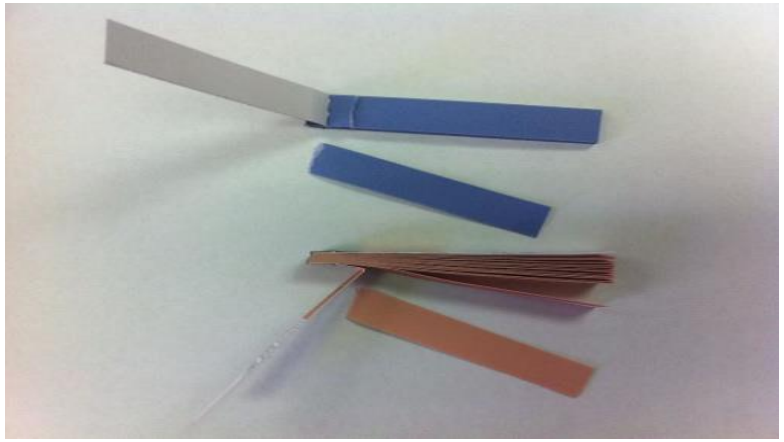


Рис. 3. Синій лакмусовий папірець червоніє у кислому середовищі, червоний лакмусовий папірець синіє у лужному середовищі



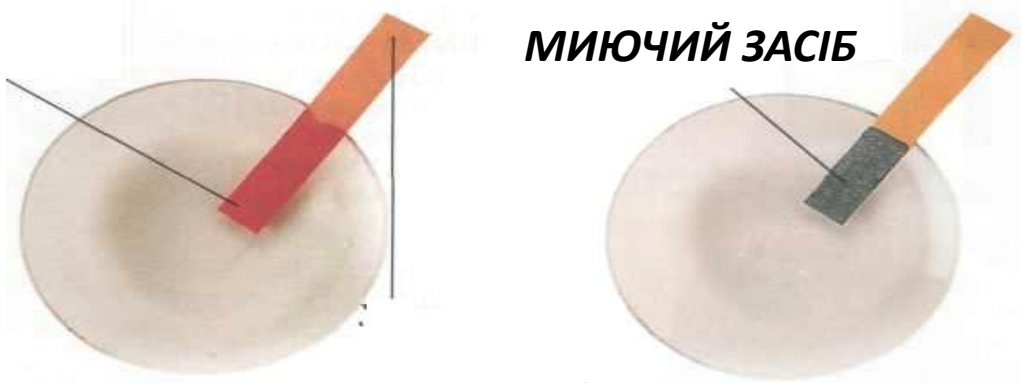
Універсальний індикаторний папір

У цього зразка хлоридної кислоти pH – 1

ХЛОРИДНА КИСЛОТА

У цього аміачного миючого засобу pH – 10

МИЮЧИЙ ЗАСІБ



Універсальний індикаторний папір

Дистильована вода нейтральна, її pH = 7

ДИСТИЛЬОВАНА ВОДА

Розчин рідкого мила слабо лужний, pH – 8

РІДКЕ МИЛО



Годинникове скло



Типи солей за здатністю до гідролізу

За здатністю до гідролізу всі солі поділяються на *4 типи*:

I . Солі, утворені сильною основою і слабкою кислотою.

II. Солі, утворені слабкою основою і сильною кислотою.

III. Солі, утворені слабкою основою і слабкою кислотою.

IV. Солі, утворені сильною основою і сильною кислотою.

Сіль		**Гідроліз**	**Середовище**	**pH**
Катіон	**Аніон**			
Сильна основа	Слабка кислота	По аніону “-”	Лужне	pH > 7
Слабка основа	Сильна кислота	По катіону “+”	Кислотне	pH < 7
Слабка основа	Слабка кислота	По аніону “-” і по катіону “+”	Нейтральне, Слабкокисле, Слабколужне	pH ≈ 7
Сильна основа	Сильна кислота	-	Нейтральне	pH = 7



Гідроліз солей

Гідроліз солі (від грецького *hydro* – вода; *lysis* – розклад) – це хімічна взаємодія іонів розчинної солі з водою, яка супроводжується утворенням слабкого електроліту. Це призводить до накопичення йонів H^+ або OH^- і, відповідно, до зміни реакції середовища розчину солі.

Солі, до складу яких входять багатозарядні іони, гідролізують ступінчасто. При цьому гідроліз солі переважно відбувається за першим ступенем.

Під час складання рівнянь реакцій гідролізу слід дотримуватись такої послідовності:

– скласти молекулярне рівняння реакції;
– подати його у вигляді повного іонного рівняння реакції;
– записати скорочене іонне рівняння реакції;
– визначити реакцію середовища розчину солі (pH).



Гідроліз солей

Гідролізують

1. Солі, утворені сильною основою і слабкою кислотою (HClO, HNO_2, H_2S, HCN, H_2SiO_3, H_2CO_3 включаючи органічні кислоти)

2. Солі, утворені слабкою основою кислотою (NH_4OH, органічні аміни, нерозчинні гідроксиди металів – $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$) і сильною кислотою

3. Солі, утворені слабкою основою і слабкою кислотою

Не гідролізують

1. Нерозчинні солі ($CaCO_3$, $BaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $BaSiO_3$)

2. Солі, утворені сильною основою (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$) і сильною кислотою (HCl, $HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4)



Основні типи гідролізу солей

1. За катіоном – він характерний для солей, утворених катіоном слабкої основи і аніоном сильної кислоти. Наприклад: NH_4NO_3, $FeCl_3$, $Zn(NO_3)_2$, $CuSO_4$ та інші. Наприклад, сіль $FeCl_3$ утворена слабкою основою $Fe(OH)_3$ і сильною кислотою HCl. Розглянемо її ступінчастий гідроліз.

$FeCl_3 + HOH \leftrightarrow FeOHCl_2 + HCl$ (I);

$Fe^{3+} + 3Cl^- + HOH \leftrightarrow [FeOH]^{2+} + 2Cl^- + H^+ + Cl^-$

$Fe^{3+} + HOH \leftrightarrow [FeOH]^{2+} + H^+$.

$FeOHCl_2 + HOH \leftrightarrow Fe(OH)_2Cl + HCl$ (II);

$[FeOH]^{2+} + 2Cl^- + HOH \leftrightarrow [Fe(OH)_2]^+ + Cl^- + H^+ + Cl^-$

$[FeOH]^{2+} + HOH \leftrightarrow [Fe(OH)_2]^+ + H^+$

$Fe(OH)_2Cl + HOH \leftrightarrow Fe(OH)_3 + HCl$ (III);

$[Fe(OH)_2]^+ + Cl^- + HOH \leftrightarrow Fe(OH)_3 + H^+ + Cl^-$

$[Fe(OH)_2]^+ + HOH \leftrightarrow Fe(OH)_3 + H^+$ $pH < 7$ – кисле середовище



Основні типи гідролізу солей

2. Гідроліз солі за аніоном – він характерний для солей, утворених катіоном сильної основи і аніоном слабкої кислоти. Наприклад, сіль Na_3PO_4, яка утворена сильною основою NaOH і слабкою триосновною кислотою H_3PO_4. Гідроліз буде здійснюватись за трьома ступенями:

$Na_3PO_4 + HOH \leftrightarrow Na_2HPO_4 + NaOH$ (I);

$3Na^+ + PO_4^{3-} + HOH \leftrightarrow 2Na^+ + HPO_4^- + Na^+ + OH^-$;

$PO_4^{3-} + HOH \leftrightarrow HPO_4^- + OH^-$,

$Na_2HPO_4 + HOH \leftrightarrow NaH_2PO_4 + NaOH$ (II);

$2Na^+ + HPO_4^- + HOH \leftrightarrow Na^+ + H_2PO_4^- + Na^+ + OH^-$;

$HPO_4^- + HOH \leftrightarrow H_2PO_4^- + OH^-$

$NaH_2PO_4 + HOH \leftrightarrow H_3PO_4 + NaOH$ (III)

$Na^+ + H_2PO_4^- + HOH \leftrightarrow H_3PO_4 + Na^+ + OH^-$

$H_2PO_4^- + HOH \leftrightarrow H_3PO_4 + OH^-$ $pH > 7$ – лужне середовище



Основні типи гідролізу солей

3. Гідроліз солі за катіоном і аніоном відбувається внаслідок зв'язування катіоном і аніоном солі кожного з йонів води (H^+ і OH^-) в малодисоційовані електроліти.

Гідроліз солей, утворених катіоном слабкої основи і аніоном слабкої кислоти, наприклад $(NH_4)_2S$, $Al(CH_3COO)_3$, $Zn(NO_2)_2$, $(NH_4)_2CO_3$ та ін., відбувається досить повно, оскільки внаслідок гідролізу утворюються два слабких електроліти – слабка основа і слабка кислота. Отже, здійснюється необоротний гідроліз. Наприклад:

$$CH_3COONH_4 + HOH = CH_3COOH + NH_4OH;$$

Скорочене іонне рівняння в цьому випадку не записують.

Середовище визначається порівнянням $К_д$ слабких електролітів, а саме більшим значенням $К_д$.

$$К_д\ (CH_3COOH) = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \qquad К_д\ (NH_4OH) = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$$

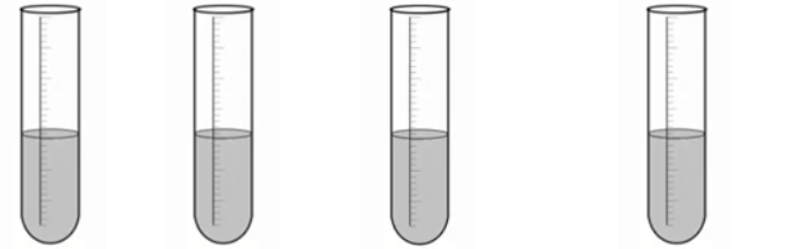
В даному випадку реакція середовища буде слабколужна, тому що

$$К_д\ (NH_4OH) > \text{за } К_д\ (CH_3COOH).$$



Основні типи гідролізу солей

Завдання 1. У чотирьох пробірках розчини солей: KCl, Na_2CO_3, $ZnCl_2$, $(NH_4)_2CO_3$.
Теоретично обґрунтуйте: чи будуть діяти на індикатори розчини солей?



KCl **Na_2CO_3** **$ZnCl_2$** **$(NH_4)_2CO_3$**



Формула та назва кислоти	Колір індикаторного папірця	Середовище розчину солі	У надлишку йону	pH
KCl	не змінюється	нейтральне	–	pH=7
Na_2CO_3	синій	лужне	OH^-	pH>7
$ZnCl_2$	червоний	кислотне	H^+	pH<7
$(NH_4)_2CO_3$	майже не змінюється	приблизно нейтральне	$H^+ \approx OH^-$	pH≈7

Висновок: Хімічні властивості солі визначаються властивостями її катіона і аніона, які є в її водному розчині.



Основні типи гідролізу солей

Гідроліз солей, утворених багатозарядними катіоном або аніоном, відбувається ***ступінчасто*** (переважно за першим ступенем). Продуктами гідролізу таких солей залежно від зарядів катіона і аніона є: основна сіль (якщо сіль утворена багатозарядним катіоном); кисла сіль (якщо сіль утворена багатозарядним аніоном).

Наприклад:

$$(NH_4)_2CO_3 + HOH \leftrightarrow NH_4HCO_3 + NH_4OH \text{ (I)};$$
$$2NH_4^+ + CO_3^{2-} + HOH \leftrightarrow NH_4^+ + HCO_3^- + NH_4OH;$$
$$NH_4^+ + CO_3^{2-} + HOH \leftrightarrow HCO_3^- + NH_4OH,\ pH = 7;$$

За кімнатної температури друга стадія гідролізу практично не відбувається. Однак при нагріванні і додаванні води може відбуватися друга і, навіть, частково третя стадії гідролізу:



Основні типи гідролізу солей

За кімнатної температури друга стадія гідролізу практично не відбувається. Однак при нагріванні і додаванні води може відбуватися друга і, навіть, частково третя стадії гідролізу:

$Fe(CH_3COO)_3 + HOH \leftrightarrow FeOH(CH_3COO)_2 + CH_3COOH$ (I);

$Fe^{3+} + 3CH_3COO^- + HOH \leftrightarrow FeOH^{2+} + 2CH_3COO^- + CH_3COOH$;

$FeOH^{2+} + CH_3COO^- + HOH \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + CH_3COOH$, pH = 7.

$FeOH(CH_3COO)_2 + HOH \leftrightarrow Fe(OH)_2CH_3COO + CH_3COO^-$ (II);

$FeOH^{2+} + 2CH_3COO^- + HOH \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + CH_3COO^- + CH_3COOH$;

$FeOH^{2+} + CH_3COO^- + HOH \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + CH_3COOH$;

$Fe(OH)_2CH_3COO + HOH \leftrightarrow Fe(OH)_3 + CH_3COOH$ (III);

$Fe(OH)_2^+ + CH_3COO^- + HOH \leftrightarrow Fe(OH)_3 + CH_3COOH$, pH ≤ 7.

Розчин набуває слабкокислого середовища тому, що $K_{дис.CH_3COOH} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ більша за $K_{дис.\ Fe(OH)_3} = 1{,}35 \cdot 10^{-12}$.



Константи дисоціацій

Електроліт	Константа дисоціації, К	pK = -lgK
Амоній гідроксид NH_4OH	$1{,}75\cdot10^{-5}$	4,75
Карбонатна кислота,H_2CO_3, K_1 / K_2	$4{,}5\cdot10^{-7}$ / $4{,}7\cdot10^{-11}$	6,35 / 10,33
Мурашина кислота HCOOH	$1{,}8\cdot10^{-4}$	3,74
Нітритна кислота HNO_2	$4\cdot10^{-4}$	3,40
Оцтова кислота CH_3COOH	$1{,}75\cdot10^{-5}$	4,75
Силікатна кислота H_2SiO_3, K_1	$2{,}2\cdot10^{-10}$	9,66
Сульфатна кислота H_2SO_4, K_2	$1{,}2\cdot10^{-2}$	1,92
Сульфідна кислота H_2S, K_1 / K_2	$6{,}0\cdot10^{-8}$ / $1{,}0\cdot10^{-14}$	7,22 / 14,00
Сульфітна кислота H_2SO_3, K_1 / K_2	$1{,}6\cdot10^{-2}$ / $6{,}3\cdot10^{-8}$	1,80 / 7,21
Фосфатна кислота H_3PO_4, K_1 / K_2 / K_3	$7{,}5\cdot10^{-3}$ / $6{,}3\cdot10^{-8}$ / $1{,}3\cdot10^{-12}$	2,12 / 7,20 / 11,89
Фторидна кислота HF	$6{,}6\cdot10^{-4}$	3,18
Ціанідна кислота HCN	$7{,}9\cdot10^{-10}$	9,10



Основні типи гідролізу солей

Для оборотного гідролізу умови зміщення рівноваги визначаються принципом Ле Шателье

Посилити гідроліз (рівновага в сторону продуктів - праворуч)	Ослабити гідроліз (рівновага в сторону вихідних речовин - ліворуч)
Нагріти розчин. Збільшити концентрацію реагентів. Добавити сторонні речовини, щоб зв’язати один із продуктів гідролізу в нерозчинну сполуку або видалити один із продуктів в газову фазу.	Охолодити розчин. Збільшити концентрацію продуктів гідролізу.



Необоротний гідроліз

Багато солей, утворених слабкою основою і слабкою кислотою, гідролізують необоротно. Прикладом солей, які зазнають ***повного гідролізу***, є солі слабких основ і дуже слабких, нестійких або летких кислот: Cr_2S_3, Al_2S_3, $Fe_2(CO_3)_3$, $Al_2(CO_3)_3$, $CuSiO_3$, Ag_2SiO_3, $Fe_2(SO_3)_3$, $SnCO_3$, інші. Їх гідроліз супроводжується повним розкладанням солі з виділенням вільних кислот і гідроксидів.

Рівняння реакцій повного гідролізу солей записують лише у молекулярному вигляді:

$$Al_2S_3 + 6HOH \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

Через повний гідроліз ці солі не можуть бути одержані з водних розчинів.



Гідроліз органічних речовин

1. Гідроліз галогеналканів

$C_2H_5Cl + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + HCl$

2. Гідроліз складних ефірів (естерів)

$CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3\text{-}COOH + C_2H_5OH$

3. Гідроліз дисахаридів

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$

4. Гідроліз полісахаридів

$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$



Значення гідролізу солей у природі, народному господарстві, повсякденному житті

У природі	У народному господарстві	У повсякденному житті
• перетворення земної кори • забезпечення слаболужного середовища морської води	• виробництво із нехарчової сировини цінних продуктів (папір, мило, спирт, білкові дріжджі) • очистка промислових стоків і питна води	• прання • миття посуду • вмивання з милом • процеси травлення



Значення гідролізу солей у природі, промисловості та побуті

ДЛЯ ЧОГО ПОТРІБЕН ГІДРОЛІЗ ?

Гідроліз – це реакція між речовинами і водою. Таке визначення охоплює гідроліз як неорганічних, так і органічних речовин.

Гірські породи руйнуються в результаті гідролізу.

В результаті гідролізу алюмосилікатів відбувається руйнування гірських порід. Гідроліз солей застосовують для очистки води та зменшення її твердості.

У живих організмах відбувається гідроліз полісахаридів, білків, жирів, вуглеводів та інших органічних речовин.

У промисловості за допомогою гідролізу з нехарчової сировини (деревина, соняшникова шкарлупа, солома, кукурудзяні качани) виготовляють багато цінних продуктів: етиловий спирт, білкові дріжджі, глюкозу, скипидар, метиловий спирт ін.



Запитання для самоконтролю

1. Що таке «гідроліз»? Які речовини піддаються гідролізу? Розкрийте значення гідролізу в природних явищах.
2. Що називається гідролізом солі? Чому він відбувається?
3. Як відбувається гідроліз солі, утвореної сильною основою та слабкою кислотою?
4. Як відбувається гідроліз солі, утвореної слабкою основою та сильною кислотою?
5. Як відбувається гідроліз солі, утворений слабкою основою і слабкою кислотою?
6. Яке середовище мають розчини кожного типу солей?
7. Чи відбувається гідроліз солей утворених сильною основою і сильною кислотою?
8. Які кислоти і основи відносять до сильних?
9. У яких випадках гідроліз відбувається ступінчасто?
10. Наведіть приклади гідролізу органічних речовин.
11. Наведіть приклади необоротного гідролізу.



Приклади вирішення типових завдань

Приклад 1. Водний розчин якої солі буде мати лужну реакцію середовища:

а) ферум(II) сульфату; б) натрій силікату; в) калій сульфату?

Напишіть йонні рівняння, що підтверджують вашу відповідь.

Лужну реакцію середовища дає гідроліз солі, утвореної сильною основою і слабкою кислотою. Здійснюється гідроліз за аніоном. NaOH – сильна основа, H_2SiO_3 – слабка двоосновна кислота, тому гідроліз проходить ступінчасто.

$$Na_2SiO_3 + HOH \leftrightarrow NaHSiO_3 + NaOH \quad (I)$$

$$2Na^+ + SiO_3^{2-} + HOH \leftrightarrow Na^+ + HSiO_3^- + Na^+ + OH^-$$

$$SiO_3^{2-} + HOH \leftrightarrow HSiO_3^- + OH^-$$

$$NaHSiO_3 + HOH \leftrightarrow H_2SiO_3 + NaOH \quad (II)$$

$$Na^+ + HSiO_3^- + HOH \leftrightarrow H_2SiO_3 + Na^+ + OH^-$$

$$HSiO_3^- + HOH \leftrightarrow H_2SiO_3 + OH^-$$

pH > 7 – лужне середовище



Приклади вирішення типових завдань

Приклад 2. Водний розчин якої солі буде мати кислу реакцію середовища:
а) магній хлориду; б) калій сульфіту; в) натрій хлориду?
Напишіть йонні рівняння, що підтверджують вашу відповідь.
$MgCl_2$ – сіль, утворена слабкою основою і сильною кислотою.
$Mg(OH)_2$ – двокислотна основа, тому гідроліз проходить ступінчасто.
Здійснюється гідроліз за катіоном:

$$MgCl_2 + HOH \leftrightarrow MgOHCl + HCl \quad (I)$$
$$Mg^{2+} + 2Cl^- + HOH \leftrightarrow MgOH^+ + Cl^- + H^+ + Cl^-$$
$$Mg^{2+} + HOH \leftrightarrow MgOH^+ + H^+$$
$$Mg(OH)Cl + HOH \leftrightarrow Mg(OH)_2 + HCl \quad (II)$$
$$MgOH^+ + Cl^- + HOH \leftrightarrow Mg(OH)_2 + H^+ + Cl^-$$
$$MgOH^+ + HOH \leftrightarrow Mg(OH)_2 + H^+$$

pH < 7 – кисле середовище



Тестові завдання

1. Встановіть відповідність між назвою солі і її ставленням до гідролізу: гідролізується за катіоном:

A натрій сульфат;
B хром (III) бромід;
C літій карбонат;
D алюміній ацетат.

2. Нейтральне середовище має водний розчин:

A BaS;
B. NH_4NO_2;
C $CaSO_3$;
D K_2CO_3.

3. Яким буде забарвлення метилоранжу у водному розчині K_2SiO_3?

A червоне;
B жовте;
C помаранчеве;
D біле.

4. Лакмус набуває синього кольору, а фенолфталеїн стає малиновим у водному розчині:

A $ZnSO_4$;
B $Ba(CH_3COO)_2$;
C $BaCl_2$;
D $Al(NO_3)_3$.



Тестові завдання

5. Установіть відповідність між формулою солі і середовищем її водного розчину: pH < 7:

A Li_2S;
B K_2CO_3;
C $AlCl_3$;
D Li_2SO_3.

6. Взаємодія іонів солі з водою, в результаті якого утворюються малодисоціюючі речовини і змінюється реакція середовища:

A дисоціація;
B електроліз;
C гідроліз;
D дегідратація.

7. Гідролізується за аніоном і катіоном:

A літій карбонат;
B хром(III) хлорид;
C алюміній ацетат;
D барій нітрат.

8. За катіоном гідролізується:

A барій хлорид;
B натрій сульфат;
C амоній нітрат;
D калій сульфід.



Тестові завдання

9. За аніоном гідролізується:

A калій нітрат;
C амоній хлорид;
B натрій силікат;
D натрій сульфат.

10. Середовище водного розчину алюміній нітрату:

A кисле;
C нейтральне;
B лужне;
D слаболужне.

11. Розчин якої солі можна відрізнити від інших за допомогою лакмусу:

A плюмбум(II) йод;
C калій силікат;
B алюміній бромід;
D калій хлорид.

12. Сіль сильної кислоти і сильної основи:

A піддається потужному гідролізу;
C не піддається гідролізу;
B піддається гідролізу;
D піддається незворотньому гідролізу.



Інтерактивні завдання

Класифікація солей

Гідроліз солей

Хімічна термодинаміка і термохімія





План лекції

1. Поняття хімічної термодинаміки.
2. Рівняння стану. Нульовий закон термодинаміки. Інтенсивні та екстенсивні параметри системи.
3. Повна енергія системи. Внутрішня енергія системи. Перший закон термодинаміки.
4. Теплові ефекти хімічних реакцій.

   Ентальпія системи. Закон Гесса та наслідки з нього.
5. Ентропія системи. Другий закон термодинаміки.

   Поняття про енергію Гіббса і напрямок протікання реакції.
6. Тестові завдання. Інтерактивне завдання



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дніпропетровськ: “Пороги”. С. 90 - 117.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “Нова книга”. С. 126-139.

3. Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. (2000). Основи загальної хімії. Львів: Світ, С. 49-64.



Поняття хімічної термодинаміки

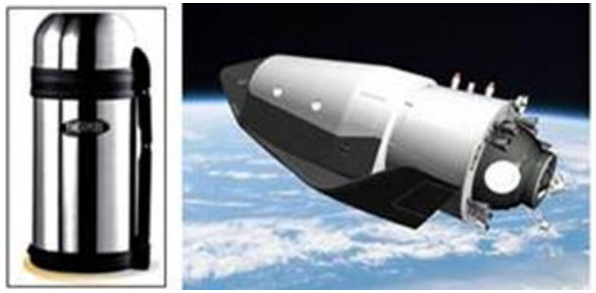
Термодинаміка – це вчення про енергію та її перетворення. Вона застосовує закони термодинаміки до вивчення хімічних реакцій та процесів, у результаті яких виникають глибокі зміни фізико-хімічних властивостей речовин, які взаємодіють, при одночасному вилученні або поглинанні теплоти.

Система - це тіло або група тіл, які взаємодіють енергетично, і які уявно або фізично відділені від тіл, що їх оточують. Тіла, які оточують термодинамічну систему, називаються **зовнішнім, або навколишнім середовищем.** Системи класифікують на ізольовані, закриті та відкриті.

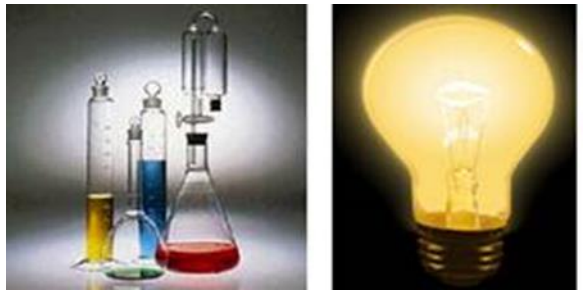
Ізольована система (рис.1а) не обмінюється з навколишнім середовищем ані речовиною, ані енергією.

Закрита система обмінюється з навколишнім середовищем тільки енергією (рис. 1б).

Відкрита система обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною, і енергією (рис. 1в).



а



б



в

Приклади систем:
а – ізольованих,
б – закритих,
в – відкритих



Рівняння стану. Нульовий закон термодинаміки. Інтенсивні та екстенсивні параметри системи

Закон транзитивності теплової рівноваги (***нульовий закон термодинаміки)*** має наступне формулювання: якщо системи *A* і *B* знаходяться в тепловій рівновазі, і системи *B* і *C* знаходяться в тепловій рівновазі, тоді системи *A* і *C* також знаходяться в тепловій рівновазі між собою:

$$A \sim B,\ B \sim C \rightarrow A \sim C$$

Термодинамічні параметри, які не залежать від розміру системи називаються ***інтенсивними***. До них належать, наприклад, температура чи тиск. Параметри, значення яких змінюються пропорційно розмірам або масі системи при її розбиванні на частини, яке не порушує рівноважного стану, називаються ***екстенсивними*** величинами. Наприклад: маса компонентів, енергія, ентропія та інше.



Повна енергія системи. Внутрішня енергія системи

Будь-яка термодинамічна система, яка має певний запас енергії, в термодинаміці має назву ***внутрішньої енергії***. З позиції будови речовини внутрішня енергія складається із енергії теплового руху частин, а також із усіх видів внутрішньомолекулярної і внутрішньоатомної енергії, за винятком кінетичної і потенціальної енергії усього тіла (системи). Вона залежить від виду і маси речовини, що розглядається, а також від агрегатного стану, і не залежить від того, яким способом вона приведена в цей стан. Позначається внутрішня енергія літерою *U*. Вона є екстенсивною властивістю, бо залежить від кількості речовини, яка розглядається. Повну енергію системи визначити неможливо, наука в наш час не має таких методів. Однак можна експериментально визначити зміни внутрішньої енергії системи при переході її з одного стану в інший. Якщо позначити через U_1 внутрішню енергію системи у стані *1*, U_2 – її внутрішню енергію у стані *2*, тоді зміна енергії в процесі переходу цієї системи із стану *1* і в стан *2* буде дорівнювати:

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

Символ Δ вживається для означення різниці, причому завжди із величини, яка належить до кінцевого стану системи віднімається величина, яка належить до початкового її стану.



Перший закон термодинаміки

Одним із найважливіших всезагальних законів природи є ***закон сталості енергії***: **у замкнутій системі сума усіх видів енергії стала; при їх взаємоперетвореннях енергія не витрачається і не створюється знову.**

Цей закон Р. Клаузіус назвав ***першим законом термодинаміки.***

Перший закон термодинаміки має ще одне формулювання: **кількість енергії, яка виділяється або поглинається у формі теплоти Q і роботи А, постійна для будь-якого процесу; енергія не може ні виникнути, ні зруйнуватися. Кількість теплоти що передана системі (тілу), дорівнює сумі зміни її внутрішньої енергії і роботі А системи проти зовнішніх сил:**

$$Q = \Delta U + A$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії системи при переході із одного стану в інший.

1 ккал = 4.184 кДж



Теплові ефекти хімічних реакцій. Ентальпія системи

Хімічні зміни в системі супроводжуються виділенням або поглинанням тепла. Те ж виникає при зміні внутрішньої структури складових частин системи: при розчиненні, зміні агрегатного стану, переході простої речовини із однієї алотропної форми. Кількість тепла, яка виділяється або поглинається при хімічній реакції, тобто тепловий ефект реакції, може бути визначена дослідним шляхом у калориметрах, опис яких наведено у курсі фізики. Кількість виділеної чи поглинутої теплоти називають ***тепловим ефектом реакції.*** Як правило його позначають за допомогою зміни ентальпії реакції ΔH. Тепловий ефект хімічної реакції звичайно відносять до моля продукту реакції і більшою мірою виражається в кДж. Це дає можливість вводити тепловий ефект з відповідним знаком у хімічне рівняння реакції.

Екзотермічні реакції – реакції, що протікають з виділенням тепла. Наприклад, реакція утворення гідроген хлориду із хлору та водню: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl \quad \Delta H = -184{,}6$ кДж.

Якщо $\Delta H < 0$ – процес екзотермічний.



Теплові ефекти хімічних реакцій. Ентальпія системи

Ендотермічні реакції – це реакції, що протікають з поглинанням тепла із зовнішнього середовища. Наприклад, реакція утворення оксиду нітрогену, що протікає при підвищених температурах: $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \quad \Delta H = 180{,}8$ кДж. ***Якщо $\Delta H > 0$ – процес ендотермічний.***

Так як тепловий ефект реакції залежить від температури і тиску, то умовились його відносити до тиску P = 101,325 кПа і температури T = 298 К. В термохімічних рівняннях вказують агрегатний стан реагуючих речовин: (к) – кристалічний або (тв.) – твердий; (г) – газоподібний; (р) – рідинний.

Ентальпією H називається внутрішній енерговміст системи, що складається із внутрішньої енергії *U* та роботи *A (PV)*: $H = U + pv$ або $\Delta H = \Delta U + p\Delta v$

Більшість хімічних процесів протікають при постійному тиску. Такі процеси називаються ***ізобарними***. Інші процеси здійснюються при об’ємі (в автоклаві) і називаються ***ізохорними***.



Закон Гесса

У 1840 р. Г.І. Гесс встановив основний закон термохімії: ***тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від початкового і кінцевого стану реагуючих речовин і не залежить від шляху перебігу реакції.***

Так, карбон(IV) оксид можна отримати безпосередньо, спалюючи вуглець у кисні, або ж спочатку спалюють його до карбон(II) оксиду, а потім вже до карбон(IV) оксиду.

В обох випадках початкові стани системи C і O_2 та кінцеві стани CO_2 однакові. Сумарні теплові ефекти дорівнюють для першого шляху реакції:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 409{,}2\ кДж;$$

сума 409,2 кДж

для другого шляху реакції:

$$C + 1/2O_2 \rightarrow CO + 124{,}3\ кДж$$
$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + 284{,}9\ кДж$$

сума 409,2 кДж

Як бачимо, тепловий ефект першого процесу дорівнює сумарному тепловому ефекту другого процесу.

Закон Гесса має велике практичне застосування. Він дає можливість розраховувати теплові ефекти, не проводячи хімічні реакції. Цей закон виконується також у фізіології і біохімії.



Наслідки із закону Гесса

У термохімічних розрахунках часто користуються наслідками, які безпосередньо витікають із закону Гесса.

Наслідок 1. Закон Лавуазьє-Лапласа: *кількість теплоти, яка необхідна для розкладу складної речовини на більш прості, дорівнює кількості теплоти, яка виділяється при його утворенні із простих речовин.*

Так, теплота утворення одного моля кальцій оксиду із кальцію і кисню 634,71 кДж, тобто

$$Ca + 1/2O_2 \rightarrow CaO + 634{,}71 \text{ кДж}.$$

Відповідно для розкладу одного моля CaO на кальцій і кисень необхідно витратити 634,71 кДж, тобто:

$$CaO \rightarrow Ca + 1/2O_2 - 634{,}71 \text{ кДж}.$$

Наслідок 2. *Якщо здійснюються дві реакції, які призводять із різних початкових станів до однакових кінцевих, то різниця між їх тепловими ефектами є тепловим ефектом переходу із одного початкового стану в інший.* Цей наслідок також використовується в термохімічних розрахунках. Наприклад, теплові ефекти при спалюванні вугілля високого ступеня чистоти, алмазу і графіту до карбон(IV) оксиду такі:

$$C_{вуг.} + O_2 \rightarrow CO_2 + 409{,}20 \text{ кДж};$$
$$C_{гр.} + O_2 \rightarrow CO_2 + 393{,}51 \text{ кДж};$$
$$C_{алм.} + O_2 \rightarrow CO_2 + 395{,}39 \text{ кДж}.$$

Використовуючи наслідок із закону Гесса, можна розрахувати теплові ефекти переходу із одного алотропного стану в інший. Так, при переході від вугілля до графіту виділяється 409,20 - 393,51 = 15,69 кДж/моль; при переході від графіту до алмазу поглинається 393,51 - 395,39 = -1,88 кДж/моль.



Наслідки з закону Гесса

Наслідок 3. *Якщо здійснюються дві реакції, які призводять від однакових початкових станів до різних кінцевих, то різниця між їх тепловими ефектами є тепловим ефектом переходу із одного кінцевого стану в інший.*

Цей наслідок дає можливість визначити теплові ефекти таких реакцій, які або не реалізуються, або не можуть бути проведені чисто і до кінця. Наприклад, утворення 1 молю води внаслідок горіння водню в залежності від її кінцевого фізичного стану супроводжується наступними ефектами:

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O(г) + 241{,}83\ кДж;$$
$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O(р) + 285{,}84\ кДж;$$
$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O(т) + 291{,}67\ кДж.$$

Звідки:

$$H_2O(т) \rightarrow H_2O(р) - 5{,}83\ кДж;$$
$$H_2O(р) \rightarrow H_2O(г) - 44{,}01\ кДж;$$
$$H_2O(т) \rightarrow H_2O(г) - 49{,}84\ кДж.$$



Наслідки з закону Гесса

У термохімічних розрахунках часто користуються найважливішим четвертим наслідком із закону Гесса, який має наступне формулювання:

Наслідок 4. *Зміна ентальпії (тепловий ефект) реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення ($\Delta H_{утв.}$) продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.*

Так, для реакції типу: $mA + nB \rightarrow pC + qD$

$$\Delta H = (p\Delta H_{утв.C} + q\,\Delta H_{утв.D}) - (m\,\Delta H_{утв.A} + n\,\Delta H_{утв.B})$$

Теплотою утворення (ентальпією) називається тепловий ефект реакції утворення одного моля речовини із простих речовин, стійких за стандартних умов (Р = 101,3 кПа, Т = 298 К).

Стандартні теплоти утворення відомі приблизно для восьми тисяч речовин і наводяться в довідниках по хімії. Вони позначаються $\Delta H^{0}_{утв.298}$

де один із нижніх індексів вказує теплоту утворення (утв.), інший – округлене значення температури 25°С за абсолютною шкалою, тобто 298 К). Часто один або два індекси вилучаються. Теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов, приймаються рівними нулю.



Термохімічні розрахунки

За допомогою довідникових даних і рівняння можна розрахувати тепловий ефект будь-якої реакції. Наприклад, для реакції взаємодії сульфур(IV) оксиду з гідроген сульфідом:

$$SO_2\,(г) + 2H_2S\,(г) \rightarrow 3S\,(ромб.) + 2H_2O\,(р)$$

Відповідно до наслідку із закону Гесса запишемо:

$$\Delta H^0_{298} = (\,3 \cdot \Delta H^0_{утв.S\,(ромб.)} + 2 \cdot \Delta H^0_{утв.H_2O\,(р.)}\,) - (\,\Delta H^0_{утв.SO_2\,(г.)} + 2 \cdot \Delta H^0_{утв.H_2S\,(г.)}\,)$$

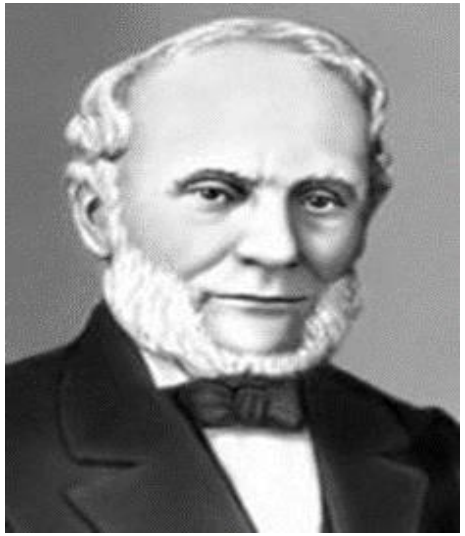
і, підставивши табличні дані, отримуємо:

$$\Delta H^0_{298} = (3 \cdot 0 + 2 \cdot (-285{,}84)) - (-296{,}9 + 2 \cdot (-20{,}15)) = -234{,}48\ кДж.$$

Термохімічними розрахунками можна визначати енергію хімічних зв’язків, кристалічних ґраток, теплові ефекти фазових перетворень, теплоти розчинення і гідратації і т. ін.



Ентропія системи



Клаузіус Рудольф Юліус Эмануел (1822-1888 рр.)

Розглянемо процес розчинення: при переході в рідинну фазу (тобто в розчин) кристали солі розпадаються. Вільні (гідратовані) іони, які при цьому виникають, починають здійснювати в розчині більш хаотичний рух порівняно з тим, як це мало місце в кристалі. Аналогічне спостерігається взагалі при розчиненні твердих тіл (кристалів) у рідині. Як говорять, термодинамічна система при утворенні розчинів переходить із більш упорядкованого в менш упорядкований стан. Явище посилення безладу в будові термодинамічної системи в результаті того чи іншого процесу отримало назву ***ентропії.*** Ентропія з грецької означає *перетворення*.

Вперше поняття ентропії, яке виражає відношення зміни теплоти до температури, ввів німецький фізик Р. Клаузіус у 1865 році.

1. Ентропія є функцією стану і позначається літерою *S*. Звідси, *dS* – повний диференціал.

2. Для оборотного безкінечно малого перетворення, під час якого система обмінюється тепловою енергією $\delta Q_{утв.}$ із зовнішнім середовищем при температурі *T*, ентропія змінюється згідно з рівнянням:

$$dS = \delta Q_{утв.} / T .$$



Ентропія системи

Другий закон термодинаміки: *для оборотного процесу ентропія системи постійна, а для необоротного – зростає. Ентропія системи не може зменшуватися.*

У 1906 р. М. Планк записав формулу, яка пов’язує між сосбою ентропію і термодинамічну імовірність стану системи:

$$S = k \ln W,$$

де $k = R / N_A$ – стала Больцмана; W – ймовірність системи, тобто число мікростанів, за допомогою яких здійснюєтьмя даний макростан речовини.

Абсолютне значення ентропії можна визначити експериментально. Її розмірність Дж/моль · К або е.о. (ентропійні одиниці).

Наведемо приклад, який ілюструє поняття ентропії як кількісної міри безладу. Якщо хімічні реакції протікають зі збільшенням числа молекул, наприклад, розклад води при високій температурі: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$,

тоді безлад у системі збільшується (замість двох молекул утворюються три), ентропія зростає, $\Delta S > 0$.



Ентропія системи

При синтезі амоніаку: $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$,

із 4 молекул утворилося 2, безлад у системі зменшився, зменшилася і ентропія, $\Delta S < 0$.

Усі процеси, які протікають зі зменшенням порядку у розташуванні часток системи, супроводжуються збільшенням ентропії. Це розчинення кристалів, плавлення, сублімація, збільшення температури та ін. І навпаки, процеси, які протікають зі збільшенням упорядкованості у розташуванні часток, супроводжуються зменшенням ентропії. До них належать твердіння, конденсація, стискання, кристалізація, зниження температури і т.ін.

У розрахунках використовують стандартні ентропії, які визначають при 298 К і 101,3 кПа. Для розрахунку, тобто зміни стандартної ентропії хімічної реакції використовують наслідок із закону Гесса (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів):

$$(\Delta S^0_{298})_{х.р.} = \Sigma(\Delta S^0_{298})_{кін.} - \Sigma(\Delta S^0_{298})_{вих.}$$

Отже, зміна ентропії в реакції: $C\ (графіт) + CO_2\ (г) \rightarrow 2CO\ (г)$

5,7 213,7 197,5

буде складати (під формулами проставлені значення, взяті із довідника по хімії):



Ентропія системи

$$(\Delta S^0_{298})_{x.p.} = 2 \cdot \Delta S^0_{298\,CO} - (\Delta S^0_{298} + \Delta S^0_{298\,CO2}) =$$

$$(2 \cdot 197{,}5) - (5{,}7 + 13{,}7) = 175{,}6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

На напрямок перебігу фізичного або хімічного процесу впливає зменшення внутрішньої енергії (ентальпії) ΔH і збільшення ΔS. Для порівняння цих величин їх потрібно виразити в однакових одиницях. Оскільки ΔH виражена в кДж/моль, а ΔS – в Дж/моль · К, тоді ΔS необхідно помножити на T. У цьому випадку величина ΔH називається ***ентальпійним фактором***, а $T\Delta S$ – ***ентропійним фактором процесу***.

Отже, внутрішня енергія системи складається із двох частин: 1) із вільної енергії, яка може бути перетворена в роботу; 2) із зв’язаної енергії, яка у ході процесу не може бути перетворена в роботу.



Енергія Гіббса

Вільну енергію системи при постійному тиску і температурі називають ***ізобарно-ізотермічним потенціалом, або енергією Гіббса*** і позначають літерою *G*.

Енергія Гіббса *G* пов'язана з ентальпією *H*, ентропією *S* і температурою *T* виразом:

$$G = H - TS \qquad \text{або} \qquad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Останнє рівняння характеризує зміну енергії Гіббса, яка пов'язана з ентальпійним і ентропійним факторами процесу.

Для розрахунку ΔG хімічної реакції використовують рівняння, аналогічне для розрахунку ΔH з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta G_{х.р.} = \Sigma(\Delta G_{утв.})_{кін.} - \Sigma(\Delta G_{утв.})_{вих.},$$

де $\Delta G_{утв.}$ – зміна енергії Гіббса при утворенні сполук із простих речовин. Звичайно, розрахунки здійснюють при стандартних умовах (P = 101,3 кПа і T = 298К), що дозволяє отримувати значення ΔG, які можна порівнювати. Їх прийнято позначати ΔG^0_{298}

Для більшості речовин ΔG^0_{298} відомі і зведені у таблицю.



Напрямок протікання реакції

Якщо $\Delta G > 0$ при $P = const$ і $T = const$, тоді реакція в прямому напрямку самовільно не протікає, тому що супроводжується збільшенням ентальпійного і зниженням ентропійного факторів. Щоб такий процес протікав, необхідне надходження енергії ззовні. *При рівності ентальпійного і ентропійного факторів $\Delta G = 0$ і система (реакція) перебуває у стані рівноваги, тобто, $\Delta G = 0$ при $P = const$ і $T = const$. Якщо $\Delta G < 0$ – процес може самовільно протікати у прямому напрямку. Будь-який оборотний хімічний процес протікає самовільно у тому напрямку, який* наближає систему до рівноваги (рис. 2). Нехай для хімічної оборотної реакції енергія Гіббса *G* вихідних речовин відповідає точці *A*. У ході реакції *G* буде зменшуватися ($\Delta G < 0$) і при досягненні рівноваги (точка *C*) буде мати мінімальні значення. При зворотному напрямку реакції *G* буде зменшуватися по кривій *BC* до точки *C* ($\Delta G = 0$). Як бачимо, положення точки *C* (при $\Delta G = 0$) не залежить від того, з якого боку починається процес.

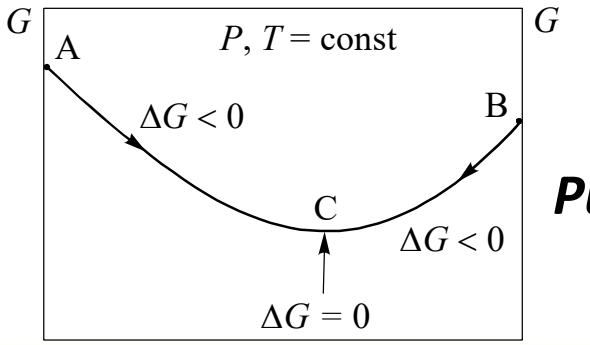


Рис. 2. Залежність енергії Гіббса від складу хімічної системи



Енергія Гібсса

Здатність речовин до хімічної взаємодії інакше називають ***хімічною спорідненістю***. Мірою хімічної спорідненості слугує зміна вільної енергії Гіббса в кожній реакції. Очевидно, чим більш негативна величина ΔG, тим речовина більш реакційно здатна.

Із рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

виходить, що здатність речовини до хімічної взаємодії визначається конкуруючим впливом ентальпійного і ентропійного факторів. Тут можливі три крайніх випадки.

1. $T = 0$, $\Delta S = 0$ і $(-T\Delta S) = 0$, тоді $\Delta G = \Delta H$. У цьому випадку хімічна спорідненість спостерігається при невисоких температурах, коли $\Delta H >> T\Delta S$.

2. $\Delta H = 0$, тоді $\Delta G = (-T\Delta S)$, у цьому випадку хімічна спорідненість визначається ентропійними змінами.

3. $\Delta G = 0$, $\Delta H = T\Delta S$, що відповідає хімічній рівновазі, яка особливо характерна для фазових переходів.

Однак, для переважної більшості процесів ентальпійний і ентропійний фактори не дорівнюють нулю, тобто $\Delta H \neq 0$ і $(T\Delta S) \neq 0$. У випадках, коли $\Delta H << 0$ і $T\Delta S >> 0$, здатність речовини до хімічної взаємодії максимальна. При $\Delta H > 0$ і $T\Delta S < 0$ самовільно процес не протікає. Це й зрозуміло: у першому випадку хімічна спорідненість посилюється обома факторами, в другому – обидва фактори його зменшують.

Величина ΔG хімічної реакції відображає сукупність змін, які виникають з реагуючими речовинами і пов’язані з послабленням, розривом, утворенням і посиленням хімічних зв’язків між частками.



Стандартні термодинамічні функції деяких речовин

Речовина	$\Delta H^0_{утв.298}$, кДж/моль	ΔS^0_{298}, Дж/моль · К	$\Delta G^0_{утв.298}$, кДж/моль
Al_2O_3 (к)	-1676,0	50,9	-1582,0
C (графіт)	0	5,7	0
CH_4 (г)	-74,9	186,2	-50,8
C_2H_2 (г)	226,8	200,8	209,2
C_2H_4 (г)	52,3	219,4	68,1
C_6H_6 (р)	82,9	269,2	129,7
C_2H_5OH (р)	-277,6	160,7	-174,8
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO_2 (г)	-393,5	213,7	-394,4
Cl_2 (г)	0	222,9	0
H_2 (г)	0	130,5	0
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г)	-270,7	178,7	-272,8
HJ (г)	26,6	206,5	-1,8
H_2O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H_2O (р)	-285,8	70,1	-237,3
H_2S (г)	-21,0	205,7	-33,8
N_2 (г)	0	200,0	0
NH_3 (г)	-46,2	192,6	-16,7
NO_2 (г)	33,5	240,2	51,5
N_2O_4 (г)	9,6	303,8	98,4
O_2 (г)	0	205,0	0
S(к., ромб.)	0	0	31,9
SO_2 (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO_3 (г)	-395,8	256,7	-371,2



Приклади вирішення завдань

Завдання 1. Які із наведених реакцій протікають самовільно за стандартних умов ?

1) $2KClO_{3\,(к)} \rightarrow 2KCl_{\,(к)} + 3O_{2\,(г)}$

-289,9 -408 0

2) $N_{2\,(г)} + 2O_{2\,(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$

0 0 51,5

3) $3C_2H_{2(г)} \rightarrow C_6H_{6(ж)}$

209,2 129,7

4) $FeO_{(к)} + H_{2(г)} \rightarrow Fe_{(к)} + H_2O_{(г)}$

-244,35 0 0 -228,8

5) $Ag^+_{(р)} + Cl^-_{(р)} \rightarrow AgCl_{(к)}$

83,89 -184,3 -155,44

Вирішення: Відповідь на питання завдання дає розрахунок зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу або вільної енергії Гіббса ΔG:

$$\Delta G^o_{х.р.} = \Sigma G^o_{утв.}(прод.) - \Sigma G^o_{утв.}(вих.)$$

1) $\Delta G_1 = 2 \cdot (-408) - 2 \cdot (-289,9) = -236,2$ кДж

2) $\Delta G_2 = 2 \cdot 51,5 = 103$ кДж

3) $\Delta G_3 = 129,7 - 3 \cdot 209,2 = -497,9$ кДж

4) $\Delta G_4 = -228,8 - (-244,35) = 15,55$ кДж

5) $\Delta G_5 = -155,44 - (83,89 - 184,3) = -55,03$ кДж



Приклади вирішення завдань

Отримані результати свідчать про те, що реакції 1, 3 и 5 можуть здійснюватись за стандартних умов самовільно до встановлення рівноваги, а реакції 2 і 4 за цих умов відбуватись у вказаному напрямку не можуть.

Завдання 2. Відновлення Fe_3O_4 оксидом карбону (II) відбувається за рівнянням:

$$Fe_3O_{4\,(кр)} + CO_{\,(г)} \longrightarrow 3\,FeO_{\,(кр)} + CO_{2\,(г)}$$

Розрахуйте значення ΔG° реакції та зробіть висновок про можливість протікання реакції за стандартних умов, якщо:

$\Delta G^\circ_{утв}(FeO_{(кр)}) = -244{,}3$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{утв}(Fe_3O_{4\,(кр)}) = -1014{,}2$ кДж/моль;

$\Delta G^\circ_{утв}(CO_{2(г)}) = -394{,}38$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{утв}(CO_{(г)}) = -137{,}27$ кДж/моль.

Вирішення:

$\Delta G_{х.р.} = (3 \cdot (-244{,}3) + (-394{,}38)) - ((-1014{,}2) + (-137{,}27)) = 24{,}19$ кДж/моль

$\Delta G_{х.р.} > 0$, тому даний процес не буде здійснюватись самовільно у прямому напрямку за стандартних умов.



Приклади вирішення завдань

Завдання 3. При якій температурі почнеться відновлення Fe_3O_4, що йде за рівнянням:

$$Fe_3O_4\ (кр) + CO\ (г) \rightarrow 3\ FeO\ (кр) + CO_2\ (г)\ ?$$

ΔH(реакції) = 34,55 кДж;

S° (FeO(кр)) = 54,0 Дж/моль · К; S° (Fe_3O_4(кр)) = 146,4 Дж/моль · К;
S°(CO_2(г)) = 213,65 Дж/моль · К; S° (CO(г)) = 197,91 Дж/моль · К.

Завдання 4. При взаємодії 6,3 г заліза з сіркою виділилось 11,31 кДж теплоти. Обчислити ентальпію утворення ферум(II) сульфіду.

Вирішення:

Знайдемо кількість молів речовини:

$\nu = m/M = 6,3/56 = 0,11$ моль

0,11 моль – 11,31 кДж

1 моль – x кДж

x = 102,8 кДж



Приклади вирішення завдань

Завдання 5. Реакція горіння амоніаку виражається рівнянням:

$$4NH_3(г) + 3O_2(г) \rightarrow 2N_2(г) + 6H_2O(г).$$

$\Delta H^\circ_{х.р.} = -1530,28$ кДж.

Обчисліть теплоту (ентальпію) утворення $NH_3(г)$, якщо відома теплота утворення води: $\Delta H^\circ утв.(H_2O)(г) = -241,83$ кДж/моль.

$$\Delta H^\circ_{х.р.} = (2\Delta H^\circ_{утв.}(N_2) + 6\Delta H^\circ_{утв.}(H_2O)) – (4\Delta H^\circ_{утв.}(NH_3) + 3\Delta H^\circ_{утв.}(O_2)$$

$$-1530,28 = (2 \cdot 0 + 6 \cdot (-241,83)) – (4x + 3 \cdot 0)$$

$$-1530,28 = -1450,98 – 4x$$

$$1530,28 = 1450,98 + 4x$$

$$4x = 1530,28 - 1450,98 = 79,3;$$

$$x = 79,3 : 4 = 19,83 \text{ кДж/моль.}$$



Приклади вирішення завдань

Завдання 6. Реакція горіння етилового спирту виражається термохімічним рівнянням:

C_2H_5OH(рід) + $3O_2$(г) ⟶ $2CO_2$(г) + $3H_2O$(рід).

Обчисліть тепловий ефект реакції, якщо відомі ентальпії утворення:

$\Delta H°утв.(H_2O)$ = -285,84 кДж/моль;

$\Delta H°утв.(CO_2)$ = -393,51 кДж/моль;

$\Delta H°утв.(C_2H_5OH)$ = -277,67 кДж/моль.

$\Delta Hх.р. = (2\ \Delta H°утв.(CO_2) + 3\Delta H°утв.(H_2O)) - (\Delta H°утв.(C_2H_5OH) + 3\ \Delta H°утв.O_2)$

$\Delta H_{х.р.} = (2 \cdot(-393,51) + 3 \cdot (-285,84)) – (-277,67 + 3 \cdot 0) = (-787,02 – 857,52) + 277,67 =$

-1644,54 + 277,67 = -1366,87 кДж/моль

$\Delta H < 0$ – реакція екзотермічна



Тестові завдання

1. Перший закон термодинаміки математично записується як:

A $PV = nRT$;

B $k = R/N_A$;

C $E \cdot A = p\Delta V$;

D $Q = \Delta U + A$.

2. Ізольована система з навколишнім середовищем:

A не обмінюються ні речовиною, ні енергією;

B обмінюються тільки складовими частинами системи;

C обмінюються і енергією, і речовиною;

D обмінюються енергією, але не обмінюються речовиною.

3. Розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій ґрунтується на законі Гесса, який стверджує, що тепловий ефект реакції визначається:

A способом перебігу реакції;

B шляхом перебігу реакцій;

C початковим і кінцевим станами системи;

D кількістю проміжних стадій.



Тестові завдання. Інтерактивна вправа

4. В екзотермічній реакції:

A ентальпія реакційної системи зменшується $\Delta H < 0$;

B ентальпія реакційної системи збільшується $\Delta H > 0$;

C тепловий ефект реакції дорівнює нулю $Q_p = 0$;

D тиск реакційної системи збільшується.

5. Стандартною теплотою (ентальпією) утворення називається:

A тепловий ефект реакції утворення 1 г складної речовини з простих за нормальних умов;

B тепловий ефект реакції утворення 1 моль складної речовини з простих за стандартних умов;

C тепловий ефект реакції утворення 1 кг складної речовини з простих за стандартних умов;

D тепловий ефект реакції утворення 1 г складної речовини з простих за стандартних умов.

Хімічна термодинаміка і термохімія



Тестові завдання

6. Стандартні умови визначаються наступними значеннями тиску та температури (параметрами стану):

101,3 кПа, 273 К; **C** 101,3 кПа, 298 К;

101,3 кПа, 0 К; **D** 50 кПа, 273 К.

7. Для яких речовин стандартні теплоти згоряння ($\Delta H^\circ_{згор.}$) рівні нулю?

CO, H_2; **C** P_2O_3, PH_3;

CO_2, H_2O; **D** NO_2, N_2H_4.

8. В живих організмах всі процеси проходять при постійному тиску, тобто є:

ізохорними; **C** рівноважними;

адіабатичними; **D** ізобарними.



Тестові завдання

9. Під час синтезу хімічних речовин важливу роль відіграють: тиск, температура, концентрація речовин. Підвищення температури якого з процесів прискорює його?

A ендотермічний; **C** адіабатичний;
B екзотермічний; **D** ізохорний.

10. Другий закон термодинаміки визначає:

A можливість, напрямок і границі проходження рівноважного процесу;
B зміну ентропії системи в різних умовах;
C тепловий ефект реакції в стандартних умовах;
D можливість, напрямок і границі протікання самочинних процесів.

11. Ентропія S – критерій межі перебігу хімічних процесів в ізольованій системі. У рівноважному стані:

A $S = S_{max}$; **C** $S = 0$;
B $S = S_{min}$; **D** $S > 0$.

12. Яке з наведених значень відповідає найбільш стійкому стану системи?

A $\Delta G = 0$; **C** $\Delta S > 0$;
B $\Delta G > 0$; **D** $\Delta G < 0$.

Хімічна кінетика і хімічна рівновага





План лекції

1. Швидкість хімічної реакції. Фактори, які впливають на швидкість реакції.
2. Енергія активації. Рівняння Арреніуса. Активований комплекс
3. Поняття про гомо- і гетерогенний каталіз. Теорія проміжних сполук
4. Необоротні і оборотні реакції.
5. Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги
6. Принцип Ле Шательє.
8. Вплив температури, тиску і концентрації реагуючих речовин на зміщення хімічної рівноваги процесу.
9. Приклади вирішення завдань
10. Тестові завдання. Інтерактивне завдання



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дніпропетровськ: “Пороги”. С. 139 -165.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “Нова книга”. С. 140 – 156.

3. Карнаухов О.І. , Мельничук Д.О. , Чеботько К.О. , Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія Вінниця: “Нова книга”. С. 128 – 148.

4. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 81-110.



Хімічна реакція

Хімічна реакція – це хімічний процес, який характеризується швидкістю взаємодії однієї речовини або елемента з іншою. Деякі хімічні реакції відбуваються миттєво (вибух кисневo-водневої суміші, реакції обміну з утворенням осаду), другі – швидко (горіння речовин, взаємодія магнію з кислотою), треті – повільно (іржавіння заліза, гниття органічних решток). Відомі настільки повільні реакції, що людина їх просто не помічає, зокрема перетворення граніту на пісок та глину (відбувається протягом тисяч років).



Гасіння соди оцтом відбувається миттєво



Горіння свічки триває кілька годин



Іржа на залізних виробах утворюється за кілька місяців



Швидкість хімічної реакції

Хімічна кінетика – це вчення про закономірності перебігу хімічних реакцій у часі.

Швидкістю хімічної реакції υ називають зміну концентрації однієї з реагуючих речовин чи продукту реакції за одиницю часу при постійному тиску та температурі. Концентрацію ***C*** виражають у моль/л, а час ***t*** – у секундах. Оскільки, швидкість реакції весь час змінюється, тоді у хімічній кінетиці розглядають тільки дійсну швидкість реакції ***υ,*** тобто швидкість у даний момент часу, коли $\Delta t \to 0$, а саме:

$$\upsilon = \pm \frac{dc}{dt}$$

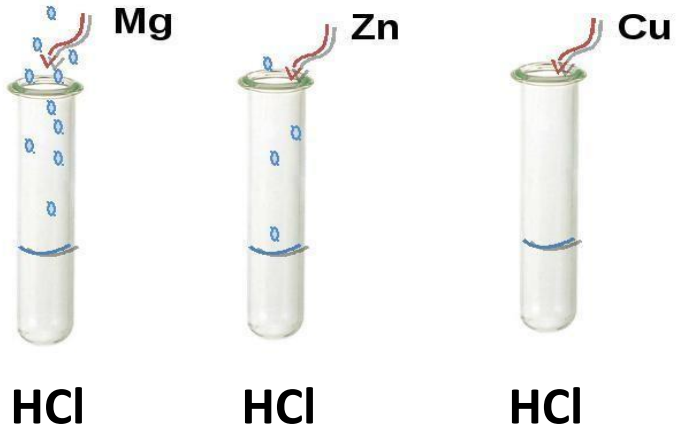
де d – диференціал



Фактори, що впливають на швидкість реакції

Природа реагуючих речовин: хімічний склад, густина, радіус атома, тип хімічного зв'язку, кристалічної гратки для твердих речовин на швидкість реакції впливає ступінь їх подрібнення (якщо речовина подрібнена, тоді збільшується поверхня стикання речовин і швидкість реакції між ними зростає). Наприклад, хлоридна кислота миттєво взаємодіє з аргентум нітратом, бурхливо реагує з магнієм, активно – із цинком і не взаємодіє з міддю.

Вплив природи реагуючих речовин на швидкість хімічної реакції.





Фактори, що впливають на швидкість реакції

Швидкість хімічної реакції залежить від багатьох факторів.

1. Природа реагуючих речовин. Проведемо в однакових умовах реакції з цинком двох різних кислот. У посудини Ландольта наливаємо розчини оцтової і сульфатної кислот однакової концентрації. У друге коліно обох посудин поміщаємо по дві однакові гранули цинку. Доливаємо кислоти до цинку. Об'єм газу, що виділяється, визначаємо за рівнем рідини в приладі. Газ інтенсивніше виділяється в посудині з сульфатною кислотою, тут реакція йде значно швидше. Сульфатна кислота – сильніша кислота у порівнянні з оцтовою. Ми переконалися в тому, що природа речовини впливає на швидкість хімічної реакції.

$$H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

$$2CH_3COOH + Zn \rightarrow (CH_3COO)_2\,Zn + H_2\uparrow$$



Посудина Ландольта



Фактори, що впливають на швидкість реакції

Якщо в реакції крім рідини (або газу) беруть участь тверді речовини, ***площа їх поверхні*** впливає на швидкість реакції. Чим більша поверхня твердих тіл, тим більша і поверхня зіткнення реагуючих речовин, і вища швидкість реакції. Розплющити гранули цинку – площа їх поверхні збільшиться. Проведемо в однакових умовах дві однакові реакції цинку з розчином сульфатної кислоти. Відрізнятися реакції будуть тільки величиною поверхні гранул цинку: в одній з пробірок плоскі гранули цинку з великою поверхнею, в іншій – звичайні. Після початку реакції стає помітно, що в посудині з плоскими гранулами водню виділяється більше, тобто реакція йде швидше. Отже, зі збільшенням поверхні зіткнення реагуючих речовин швидкість реакції зростає. Речовина, перетворена в пил, має дуже велику поверхню зіткнення. Тому цукрова пудра, що потрапила в повітря, (пил цукрової пудри) вибухонебезпечна. При підпалюванні такої суміші відбувається вибух, так як реакція протікає миттєво. Тому на борошномельних, кам'яновугільних і інших підприємствах, де утворюється пил твердих горючих речовин, категорично заборонено користуватися відкритим вогнем.

$$H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

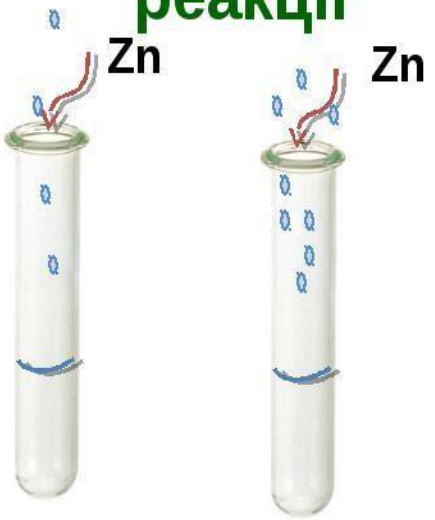


Фактори, що впливають на швидкість реакції

***2. Концентрація реагуючих речовин*:** чим більше частинок реагуючих речовин міститься в одиниці об'єму, тим частіше відбуваються зіткнення між ними і вищою є швидкість реакції.

Залежність швидкості хімічних реакцій від концентрації реагуючих речовин була встановлена російським фізико-хіміком М.М. Бекетовим, а також норвезькими вченими К.М. Гульдбергом і П. Вааге, які в 1867 р. сформулювали цю залежність, відому як **закон діючих мас: *швидкість хімічної реакції при сталій температурі прямо пропорційна добуткові концентрацій реагуючих речовин, які входять у рівняння у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у відповідному рівнянні реакції.***

Вплив концентрації речовин на швидкість хімічної реакції





Фактори, що впливають на швидкість реакції

Для реакції:

$$nA + mB \rightarrow pAB$$

закон діючих мас виражається рівнянням:

$$\upsilon = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m$$

де C_A і C_B – концентрації речовин, моль/л; k – коефіцієнт пропорційності, що називається константою швидкості реакції; n та m – стехіометричні коефіцієнти.

Константа швидкості k залежить від природи реагуючих речовин, від температури, тиску, але не залежить від їх концентрації.

Закон діючих мас застосовується лише до газоподібних і розчинених речовин, він не розповсюджується на реагуючі речовини у твердому стані, оскільки їх концентрації є стабільними і вони реагують лише на поверхні.



Фактори, що впливають на швидкість реакції

3. Температура. Залежність швидкості реакції від температури визначається ***правилом Вант-Гоффа: з підвищенням температури на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає у 2-4 рази.***

Математично ця залежність виражається співвідношенням:

$$v_{t_2} = v_{t_1}\ \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

де – v_{t1} і v_{t2} швидкості реакції за початкової – t_1 і кінцевої t_2 температурах; γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який показує, у скільки разів збільшується швидкість реакції з підвищенням температури реагуючих речовин на 10 градусів (γ = 2 - 4).

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



Енергія активації

Енергія, яку потрібно надати молекулам (частинкам) реагуючих речовин, щоб перетворити їх на активні, називається ***енергією активації.*** Її визначають експериментально і позначають літерою E_a і виражають у кДж/моль. Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин і є характеристикою кожної реакції. Для того, щоб реакція між молекулами була можливою, молекули повинні мати надлишкову енергію, що більша за середню на величину, рівну енергії активації. Енергія активації необхідна для того, щоб: подолати сили відштовхування, які виникають під час зближення молекул; послабити або зруйнувати міжатомні зв'язки в молекулі так, щоб відповідні атоми могли перегрупуватися та утворити нові зв'язки. Основними методами активації молекул є наступні: електричний розряд; електромагнітне випромінювання; зіткнення з активними молекулами; нагрівання; удари α-частинок; удари нейтронів тощо.



Рівняння Арреніуса

Вплив температури і енергії активації на швидкість хімічних реакцій можна виразити за допомогою залежності константи швидкості реакції k від температури T і енергії активації $\Delta E_{акт}$ ***- рівняння Арреніуса*:**

$$k = A \cdot e^{-\Delta Eакт/RT}$$

де k – константа швидкості реакції; $E_{акт}$ – енергія активації у перерахунку на 1 моль речовини; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; e – основа натуральних логарифмів (≈ 2,7) і A – множник, величина якого, як і величина енергії активації, залежить від природи реагуючих речовин і механізму реакції (структури активаційного комплексу).

Якщо концентрації речовин дорівнюють одиниці, тоді

$$\upsilon = k \cdot C_1 \cdot C_2 \ldots$$

$$\upsilon = A \cdot e^{-\Delta Eакт/RT}$$

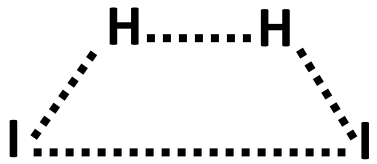


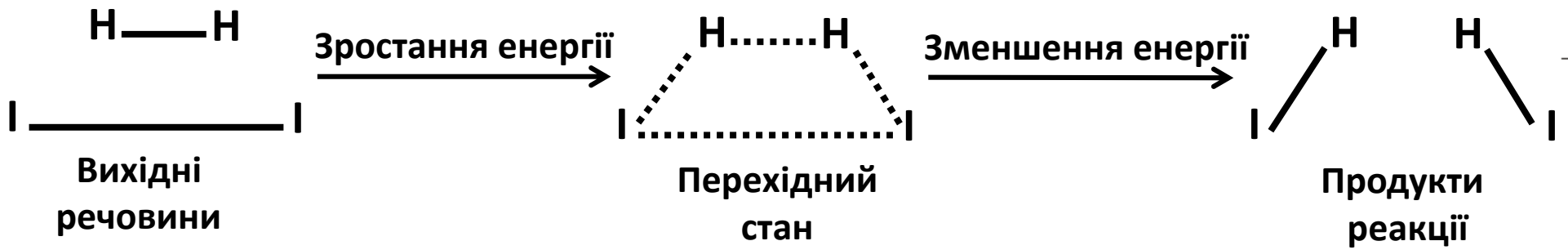
Активований комплекс

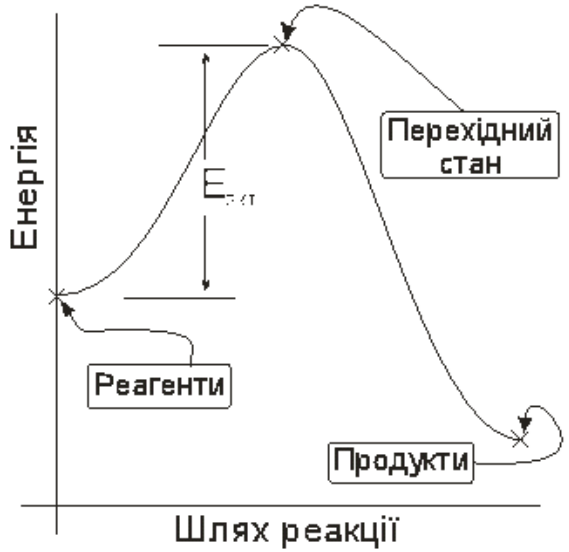
Між реагентами і продуктами реакції існує проміжний стан, який називають ***активований комплекс***. Особливістю цього стану є те, що старі зв'язки в молекулах реагенту ще не розірвались, а нові ще не повністю сформувались. Зв'язки в активованому комплексі слабкіші, ніж у молекулах H_2 та I_2, тому хід реакції по такому шляху реакції є енергетично вигідним.

$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

Активований комплекс









Гомо- і гетерогенний каталіз

В лабораторних умовах для одержання молекулярного кисню використовують реакцію термічного розкладу бертолетової солі (калій хлорату):

$$2KClO_3(тв) \rightarrow 2KCl(тв) + 3O_2(г)$$

Навіть при значному нагріванні (до початку плавлення) солі, процес відбувається дуже повільно, але якщо перед нагріванням до $KClO_3$ додати невелику кількість манган(IV) оксиду MnO_2, швидкість реакції значно зростає. Після завершення реакції весь MnO_2 залишається кількісно і якісно незміненим.

Речовини, які збільшують швидкість хімічних реакції, беручи участь у проміжних стадіях, але не витрачаються на утворення продуктів реакції називають ***каталізаторами***. Зміна швидкості реакції під впливом каталізатора називається *каталізом*, а реакції, що відбуваються за участю каталізаторів – ***каталітичними*.**

Якщо реагенти і каталізатор перебувають в одній фазі, каталіз називають ***гомогенним*** (прикладом є розглянута реакція розкладу калій хлорату), а коли в різних – ***гетерогенним*** (синтез амоніаку NH_3 з молекулярних водню та азоту, або окиснення сульфур (IV) оксиду SO_2 киснем повітря до сульфур (VI) оксиду SO_3 у присутності V_2O_5). В останньому випадку швидкість реакції залежить і від площі стикання реагентів, оскільки реакція відбувається на поверхні каталізатора.



Теорія проміжних сполук

Механізм гомогенного каталізу звичайно пояснюють за допомогою ***теорії проміжних сполук.*** У відповідності з цією теорією каталізатор (К) спочатку утворює з однією із вихідних речовин проміжну сполуку (АК). Ця сполука реагує з іншою вихідною речовиною з відновленням каталізатора. Схематично це можна зобразити таким чином:

$$А + Б \longrightarrow АБ \text{ (реакція протікає повільно)}$$

Каталізатор розбиває процес на дві стадії:

$$А + К \longrightarrow АК \text{ (реакція протікає швидко)}$$
$$АК + Б \longrightarrow АБ + К \text{ (реакція протікає швидко)}$$

Швидкості реакцій (б) і (в) у багато разів більші від швидкостей процесу (а), оскільки стадії (б) і (в) характеризуються меншою енергією активації.

У відповідності з цією теорією процес окиснення SO_2 до SO_3 за участю каталізатора – нітроген (II) оксиду можна схематично зобразити таким чином:

$$SO_2 + ½O_2 \longrightarrow SO_3;$$
$$А + Б \longrightarrow АБ$$

Реакція протікає повільно. При введенні каталізатора відбувається утворення проміжної сполуки: $NO + ½O_2 \longrightarrow NO_2$, $А + К \longrightarrow АК$

$SO_2 + NO_2 \longrightarrow SO_3 + NO$, $АК + Б \longrightarrow АБ + К$



Необоротні і оборотні процеси

Реакції, які відбуваються лише в одному напрямку і завершуються повним перетворенням вихідних реагуючих речовин у кінцеві речовини, називаються ***необоротними***.

Реакції відбуваються у одному напрямку (необоротні) за умов, коли:

– продукти, що утворюються, виходять зі сфери реакції (випадають у осад, виділяються у вигляді газу):

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O;$$

– утворюється малодисоційована сполука:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O;$$

– реакція супроводжується виділенням великої кількості енергії, наприклад, реакція горіння магнію;

$$Mg + 1/2O_2 \rightarrow MgO;\ \Delta H = -602{,}5\ кДж/моль.$$

Оборотними називаються такі реакції, які одночасно відбуваються у двох взаємно протилежних напрямках. У рівняннях оборотних реакцій між лівою та правою частинами ставлять дві стрілки, спрямовані у протилежні боки, наприклад:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Оборотні реакції не доходять до кінця і завершуються встановленням ***хімічної рівноваги.***



Константа хімічної рівноваги

Хімічною рівновагою називають такий стан системи реагуючих речовин, за яким швидкості прямої і зворотної реакцій дорівнюють одна одній.

Константою хімічної рівноваги К називається відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів. Константа рівноваги не залежить від концентрації реагуючих речовин і є сталою за даної температури.

Математичний запис константи рівноваги для рівняння реакції має вигляд:

$$mA + nB \leftrightarrow pC + qD$$

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$



Константа хімічної рівноваги

Завдання. У гомогенній системі

$$CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$$

рівноважні концентрації реагуючих речовин становлять: [CO] = 0,2 моль/л; $[Cl_2]$ = 0,3 моль/л; $[COCl_2]$ = 1,2 моль/л. Знайти константу рівноваги цієї системи.

Вирішення:

Складаємо вираз для константи хімічної рівноваги і записуємо значення рівноважних концентрацій речовин:

$$K = \frac{[COCl_2]}{[CO]\cdot[Cl_2]} = \frac{1,2}{0,2 \cdot 0,3} = 20$$



Принцип Ле Шательє

Принцип Ле Шательє: *якщо на систему, яка перебуває у стані рівноваги, впливати будь-якими зовнішніми факторами (змінювати температуру, тиск чи концентрацію речовин), тоді буде здійснюватись та з двох протилежних реакцій, яка буде послаблювати дію цих факторів.*

1. Вплив температури. *При підвищенні температури хімічна рівновага зміщується в бік ендотермічного процесу.* Ендотермічні процеси, це процеси, що йдуть з поглинанням тепла із зовнішнього середовища, для них тепловий ефект реакції ΔH > 0. Наприклад, виконаємо завдання.

Завдання. Як підвищення температури позначиться на зміщенні хімічної рівноваги у системі:

$$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3 \quad \Delta H = +192 \text{ кДж?}$$

Вирішення: Як ми бачимо, тепловий ефект цієї реакції позитивний ΔH > 0). Отже, пряма реакція (та, що здійснюється праворуч) є ендотермічною, а зворотна (та, що здійснюється ліворуч) є екзотермічною. Згідно з принципом Ле Шательє при підвищенні температури хімічна рівновага зміщується в бік ендотермічного процесу. У нашому випадку – праворуч. Таким чином, підвищення температури змістить хімічну рівновагу праворуч.



Принцип Ле Шательє

2. Вплив тиску. При підвищенні тиску хімічна рівновага зміщується в бік зменшення загальної кількості молекул в системі.

Завдання. *Як за допомогою тиску можна змістити хімічну рівновагу в системі:*

$$4HCl + O_2 \leftrightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$$

у бік прямої реакції?

Вирішення: Необхідно пояснити, як потрібно змінити тиск, щоб змістити рівновагу у бік прямої реакції, тобто праворуч. Для цього підрахуємо, скільки молів речовин знаходиться у лівій та правій частині рівнянь.

$$\mathbf{4HCl + O_2 \leftrightarrow 2Cl_2 + 2H_2O}$$

4 + 1 = 5 моль **2 + 2 = 4 молі**

Згідно з принципом Ле Шательє, при підвищенні тиску хімічна рівновага зміститься в той бік, де менша кількість молів речовин, а відповідно – і менша кількість молекул. Отже, в нашому випадку, для зміщення рівноваги в бік прямої реакції (праворуч) тиск необхідно підвищити. Якщо ж у рівнянні оборотної реакції число молей у лівій частині дорівнює числу молей у правій частині, наприклад, $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$, тоді зміна тиску не буде впливати на зміщення хімічної рівноваги процесу.



Принцип Ле Шательє

3. Вплив концентрації речовин. При підвищенні концентрації вихідних речовин хімічна рівновага зміщується в бік продуктів реакції (праворуч); при підвищенні концентрації продуктів реакції хімічна рівновага зміщується в бік вихідних речовин (ліворуч).

Завдання. Як зменшення концентрації сульфур(IV) оксиду позначиться на зміщенні хімічної рівноваги у системі:

$$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$$

Вирішення: сульфур(IV) оксид SO_2 – це вихідна речовина. Згідно з принципом Ле Шательє при підвищенні концентрації вихідної речовини хімічна рівновага зміститься праворуч. Однак, в нашому завданні концентрацію SO_2 не збільшують, а зменшують. Отже, відповідно, при зменшенні концентрації сульфур(IV) оксиду хімічна рівновага зміститься ліворуч.



Приклади вирішення завдань

Завдання 1. Як зміниться швидкість реакції: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, при збільшенні концентрації вихідних речовин у 4 рази ?

Позначимо через υ швидкість реакції до збільшення концентрації речовин і через υ^1 - після збільшення їх концентрацій та використовуючи закон діючих мас складемо математичний вираз для цих швидкостей:

$$U = k \cdot C_{CH_4} \cdot C_{O_2}^2; \quad U^1 = k \cdot 4 \cdot C_{CH_4} \cdot (4 \cdot C_{O_2})^2$$

Знайдемо відношення υ^1 до υ:

$$\frac{\upsilon^1}{\upsilon} = \frac{k \cdot 4 \cdot C_{CH_4} \cdot 4^2 \cdot C_{O_2}^2}{k \cdot C_{CH_4} \cdot C_{O_2}^2} = 4 \cdot 4^2 = 64 \text{ рази}$$

Швидкість реакції збільшиться у 64 рази.



Приклади вирішення завдань. Інтерактивне завдання

Завдання 2. У скільки разів збільшиться швидкість деякої хімічної реакції при збільшенні температури з 40°С до 90°С? Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2.

Дано:

$t_1 = 40°C$

$t_2 = 90°C$

$\gamma = 2$

$\frac{\upsilon_{t_2}}{\upsilon_{t_1}} - ?$

Вирішення:

$$\frac{\upsilon_{t_2}}{\upsilon_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 2^{\frac{90-40}{10}} = 2^5 = 32 \text{ рази}$$

Швидкість реакції зросте у 32 рази



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

1. Концентрацію кисню для реакції $2CO(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2CO_2$ збільшили втричі. Як зміниться швидкість прямої реакції?

A зросте втричі;
B зросте вполовину;
C не зміниться;
D залежить від інших факторів.

2. У скільки разів збільшиться швидкість реакції внаслідок нагрівання від 30^oC до 50^oC, якщо температурний коефіцієнт реакції дорівнює 3.

A 3;
B 27;
C 20;
D 9.

3. Подрібнений купрум (II) оксид перемішали з подрібненим вугіллям. Які з факторів не вплинуть на прискорення реакції?

A ретельніше подрібнення;
B уведення каталізатора;
C збільшення концентрації;
D збільшення тиску.

4. Як змінюється швидкість реакції у разі зміни температури?

A зростає;
B зменшується;
C для екзотермічних реакцій зростає;
D для ендотермічних реакцій зростає.

Хімічна кінетика і хімічна рівновага



Тестові завдання

5. У якій із хімічних реакцій підвищення тиску спричинить зміщення хімічної рівноваги в бік утворення реагентів ?

A H_2 (г.) + I_2 (г.) ↔ 2HI (г.);

B $2CO_2$ (г.) + $2H_2O$ (г.) + 2HCl (г.) ↔ $2CH_3Cl$ (г.) + $3O_2$ (г.);

C $2SO_3$ (г.) ↔ $2SO_2$(г.) + O_2 (г.);

D CO_2 (г.) + $2N_2$ (г.) ↔ C (тв.) + $2N_2O$(г.).

6. Що сприяє зменшенню швидкості реакції між цинком та хлоридною кислотою?

A контакт цинку з міддю; **C** подрібнення цинку

B охолодження реагентів; **D** збільшення концентрації кислоти.

7. Рівновага реакції CO_2(г.) + MgO (кр.) ↔ $MgCO_3$ (кр.) , ΔH < 0 зміститься у лівий бік якщо:

A підвищиться тиск; **C** підвищиться концентрація $MgCO_3$;

B підвищиться концентрація CO_2; **D** підвищиться температура.



Тестові завдання

8. Система $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ у стані рівноваги за певної температури, вона характерна такими концентраціями речовин-реагентів: $[N_2]$ = 0,005 моль/л; $[H_2]$ = 0,5 моль/л; $[NH_3]$ = 0,04 моль/л. Яке з обчислених значень константи рівноваги цієї реакції правильне?

A К = 0,2; **C** К = 0,265;

B К = 0,427; **D** К = 0,25.

9. Рівновага реакції CO_2(г.) + MgO (кр.) $\leftrightarrow$ $MgCO_3$(кр.) , $\Delta H < 0$ зміститься у лівий бік якщо:

A підвищиться тиск; **C** підвищиться концентрація $MgCO_3$;

B підвищиться концентрація CO_2; **D** підвищиться температури.

10. Який з факторів не впливає на константу швидкості хімічної реакції?

A концентрація реагуючих речовин; **C** природа реагуючих речовин;

B температура; **D** природа розчинника.

Координаційні сполуки





План лекції

1. Основні положення координаційної теорії Вернера
2. Класифікація комплексних сполук
3. Номенклатура комплексних сполук
4. Природа хімічного зв’язку в координаційних сполуках
5. Будова координаційних сполук
6. Ізомерія координаційних сполук
7. Дисоціація комплексних сполук. Константа нестійкості
8. Значення комплексних сполук для живих організмів
9. Тестові завдання
10. Інтерактивна вправа



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дніпропетровськ: “Пороги”. С. 215-232.
2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “Нова книга”. С. 251-271.
3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О. , Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія / Вінниця: “Нова книга”. С. 193-218.
4. Петрушина Г.О. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дніпропетровськ: “Пороги”. С. 122-129.
5. Кириченко В.І. (20005). Загальна хімія. Київ: “Вища школа”. С. 260-271.
6. Яворський В.Т. (2008). Основи теоретичної хімії. Львів: Видавництво Львівської політехніки. С. 324-338.
7. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: «Пороги». С. 111-124.



Основні положення координаційної теорії Вернера

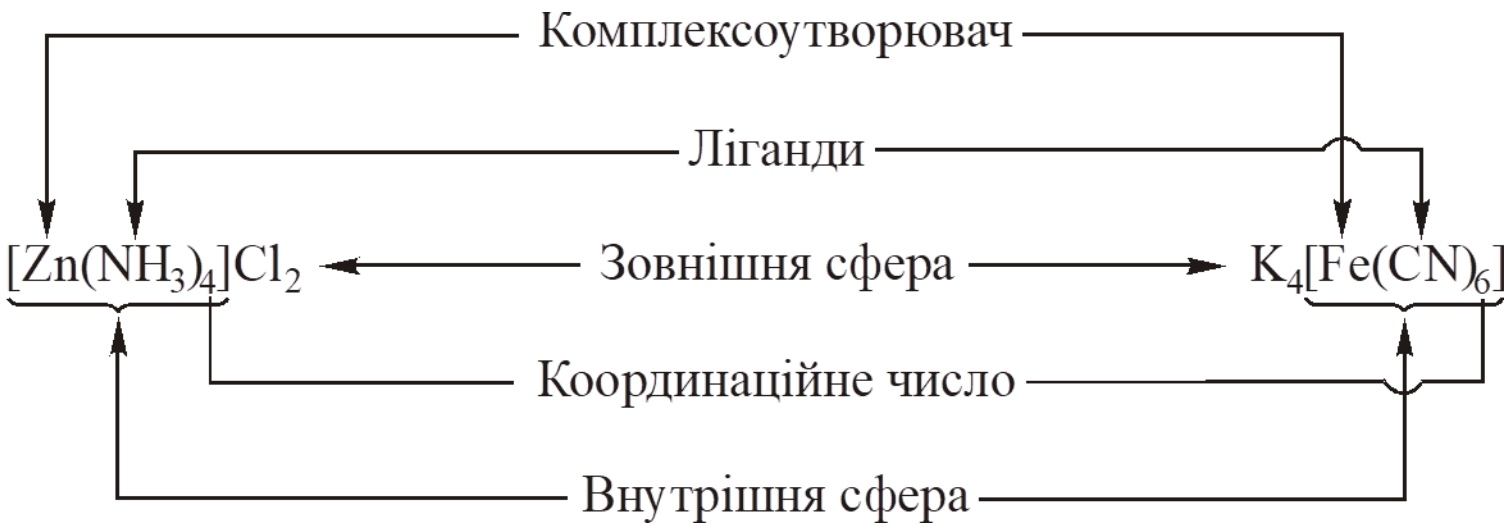
1. У молекулі будь-якої координаційної сполуки один із йонів посідає центральне місце і називається ***комплексоутворювачем*** або ***центральним іоном***.
2. Навколо центрального йона в безпосередній близькості координується (розміщується) деяка кількість протилежно заряджених йонів або нейтральних молекул, які називаються ***лігандами***. Центральний йон із розміщеними навколо нього лігандами утворює ***внутрішню координаційну сферу*** комплексної сполуки.
3. Йони, що знаходяться на більш далекій відстані від центрального йона складають ***зовнішню координаційну сферу*** комплексної сполуки.
4. Число, яке показує кількість лігандів, розташованих навколо комплексоутворювача у внутрішній сфері, називається ***координаційним числом***.



Альфред Вернер (1866-1919 рр.)



Координаційна теорія Вернера





Координаційні числа найбільш поширених комплексоутворювачів

2	4	6	8
Ag^{+}, Au^{+}, Cu^{+}	Cu^{2+}, Hg^{2+}, Au^{3+}, Pb^{2+}, Pt^{2+}, Cd^{2+}	Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Pt^{4+}, Pb^{4+}	Ca^{2+}, Cr^{2+}, Ba^{2+}, Mo^{2+}

Типовими комплексоутворювачами є d-елементи періодичної системи Д.І. Менделєєва. Це Ag^{+}, Au^{+}, $Cu^{2+,}$ Zn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+} та ін. Однак і йони інших елементів за певних умов здатні до комплексоутворення (Al^{3+}, Si^{4+}, Ba^{2+}, B^{3+} та ін.).

Для складання формул координаційних сполук необхідно знати ступінь окиснення центрального йона і координаційне число. *Заряд комплексного йона дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача і лігандів. Сумарний заряд йонів, що знаходяться в зовнішній сфері, дорівнює за величиною і протилежний за знаком заряду внутрішньої координаційної сфери.*



Класифікація комплексних сполук

1. Комплекси катіонного типу з позитивним зарядом координаційного йона. Роль лігандів у цих випадках виконують нейтральні молекули:

$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu^{2+}(NH_3)_4]^{2+} SO_4^{2-}$$

2. *Комплекси аніонного типу,* координаційний йон має негативний заряд внаслідок координації навколо позитивного йона – комплексоутворювача негативних лігандів сумарний заряд яких за абсолютним значенням перебільшує заряд комплексоутворювача.

$$2KCl + CuCl_2 \longrightarrow K_2^+[Cu^{2+}Cl_4^-]^{2-}$$

3. Молекулярні комплекси (координаційні молекули), у яких абсолютні величини зарядів комплексо-утворювача і лігандів рівні. Такі комплекси є нейтральними.

$$CrCl_3 + 3H_2O \longrightarrow [Cr^{3+}(H_2O)^o_3\, Cl^-_3]$$



Класифікація комплексних сполук за природою лігандів

Амінокомплекси – це комплексні сполуки, лігандами яких є молекули амоніаку. Такі комплекси можуть утворювати йони Ag(II), Cu(II), Cd, Zn, Ni, Co при взаємодії з водним розчином NH_3. Вони досить стійкі. Амінокомплекси можуть існувати в розчині у вигляді йонів: $[Ag(NH_3)_2]^+$; $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ тощо.

Аквакомплекси – це комплексні сполуки, лігандами яких є молекули води. До аквакомплексів належать: $[Al(H_2O_6)]Cl_3$; $[Co(H_2O)_6Cl_2]$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ тощо, які у розчині дисоціюють з утворенням комплексних катіонів: $[Al(H_2O_6)]^{3+}$; $[Co(H_2O)_6]^{2+}$; $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Ацидокомплекси – це комплексні сполуки, лігандами яких є аніони. Наприклад: $K_3[Co(NO_2)_6]$; $K_2[PtCl_6]$; $K_4[Fe(CN)_6]$.

Ізополікислоти є дихромова $H_2Cr_2O_7$, дифосфорна $H_4P_2O_7$, тетраборна $H_2B_4O_7$. Вони утворюються в наслідок сполучення кількох кислотних залишків однієї і тієї самої оксигеновмісної кислоти оксигеновими містками.



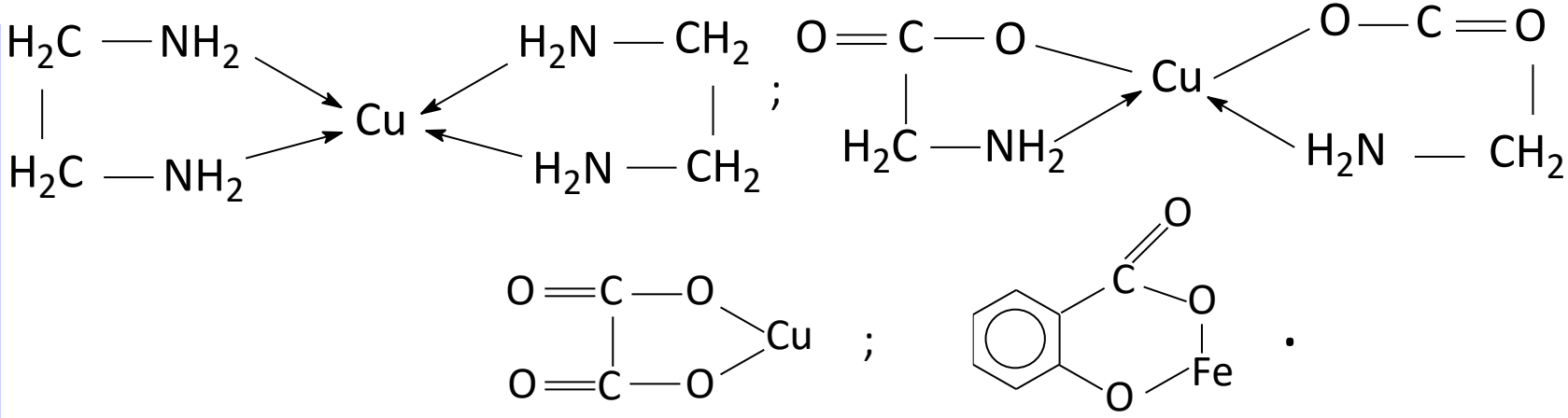
Класифікація комплексних сполук

Гетерополікислоти – це похідні оксигеновмісних кислот, в яких Оксиген частково або повністю заміщений на аніони інших кислот. До гетерополікислот належать: фосфорномолібдатна $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]\cdot nH_2O$, силіціймолібдатна $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]\cdot nH_2O$, тощо.

Ліганд, який дає центральному атому одну електронну пару, займає одне координаційне місце і є *монодентатним*. Прикладом монодентатних лігандів можуть бути H_2O, NH_3, SCN^-, NO_2^-, CN^- та ін. Ліганди, в яких два і більше атомів здатні утворювати зв'язок з центральним атомом, займають відповідне число координаційних місць і є *полідентатними*. Велике значення в хімічному аналізу мають комплексні сполуки, що містять органічні ліганди.

Типовим прикладом є комплексна сполука саліцілат феруму (II), а також сполуки металів комплексоутворювачів з етилендіаміном ($H_2N–CH_2–CH_2–NH_2$), *щавелевою кислотою* ($H_2C_2O_4$):

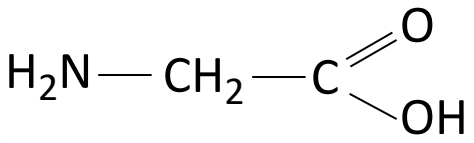
В таких сполуках молекула ліганду приєднується до центрального йона металу не одним, а кількома зв'язками, утворюючи конфігурацію подібну до клішні рака. Отже, ліганд разом з комплексоутворювачем утворює замкнуте і циклічне угрупування, тому такі комплексні сполуки називаються циклічними, або ***хелатами***.



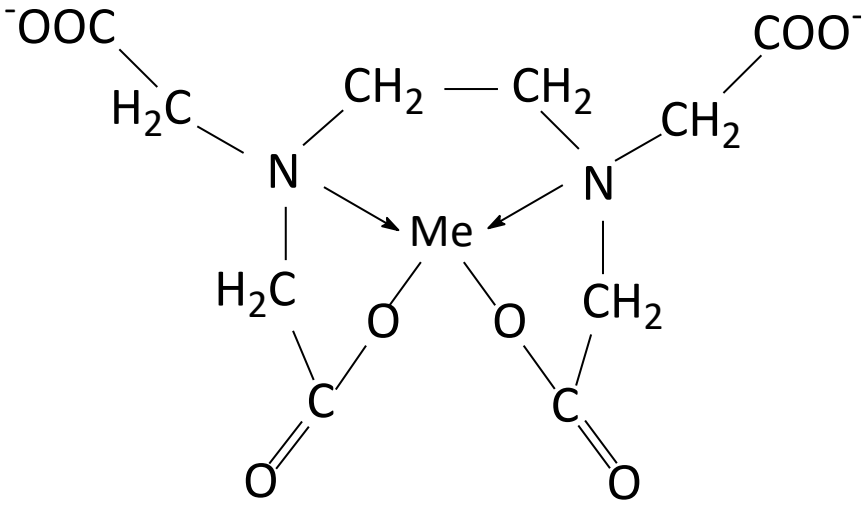


Типи комплексних сполук

Внутрішньокомплексними сполуками називаються такі циклічні сполуки, в яких між йоном-комплексоутворювачем і лігандами виникають ковалентні зв'язки як донорно-акцепторним механізмом, так і завдяки наявності неспарених електронів. Комплексні сполуки такого типу характерні для амінокарбонових кислот.

Так, аміноацетатна кислота  (гліцин) утворює з йонами Cu^{2+} (Pt^{2+}) внутрішньокомплексні сполуки.

Складніші амінокарбонові кислоти та їх аналоги можуть також виконувати роль полідентантних лігандів. Такі ліганди називаються ***комплексонами.***



Двонатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (трилон Б, або комплексон III) здатна утворювати міцні хелатні комплексні сполуки з великою кількістю катіонів (Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Th^{4+} тощо):



Номенклатура комплексних сполук

Першу номенклатуру комплексних сполук розробив Вернер. Ця теорія з незначними змінами використовується і в наш час. Згідно з номенклатурою Вернера спочатку спочатку називають аніон (в називному відмінку), а потім катіон (в родовому відмінку). Якщо в сполуку входить комплексний катіон, тоді спочатку називають ліганди – нейтральні молекули, які входять до комплексу. При цьому амоніак називають ***амін*** (його називають першим), воду – ***аква*** (називають після амоніаку); якщо лігандів декілька, тоді спочатку називають їх кількість на грецькій мові: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса. Наступними називають ліганди-йони, які входять до комплексу (частіше – залишки кислот), додаючи закінчення «о», наприклад, ***ціано-*** (CN^-), ***нітрито-*** (NO_2^-), ***хлоро-*** (Cl^-), ***гідроксо-*** (OH^-), ***гідридо-*** (H^+), ***оксо-*** (O^{2-}), ***тіо-*** (S^{2-}), ***родано-*** (SCN^-), ***оксалато-*** ($C_2O_4^{2-}$) і т. ін. Далі називають комплексоутворювач (назва елемента українською мовою). В дужках показують його ступінь окиснення. Наприклад:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – хлорид диаміно срібла (I)
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – сульфат тетрааміно міді (II)
$[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$ – хлорид пентаамінохлор платини (IV)



Номенклатура комплексних сполук

Якщо в сполуку входить комплексний аніон, тоді також спочатку називають ліганди – нейтральні молекули, а потім ліганди-йони з використанням в назві грецьких чисельників (якщо необхідно), як і у випадку комплексного катіона. Після цього називають комплексоутворювач, використовуючи латинську назву елемента з додаванням *-ат*, а перед назвою елемента в дужках вказується ступінь його окиснення. Далі називають катіон зовнішньої сфери в родовому відмінку. Наприклад:

$K^+[Ag^+(CN)_2^-]^-$ – диціаноаргентат (I) калію

$K_3^+[Fe^{3+}(CN)_6^-]^{3-}$ – гексаціаноферат (III) калію

Назву нейтральних комплексів (комплексів неелектролітів) складають із назв лігандів (в указаній вище послідовності) і звичайних назв центральних атомів на українській мові у називному відмінку. При цьому ступінь окиснення не вказується. Наприклад:

$[Pt^{4+}Cl_4^-(NH_3)_2]^o$ – диамінтетрахлороплатина

$[Co^{3+}(NO_3)_3^-(NH_3)_3]^o$ – триамінотринітрокобальт



Номенклатура комплексних сполук

Нижче подано формули та назви комплексних сполук різної хімічної природи

З комплексним катіоном:

$[Ag(NH_3)_2](NO_3)$	- нітрат діаміно срібла (I);
$[Co(H_2O)]Br_3$	- бромід гексааквакобальту (III)
$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	- гідроксид тетраміно міді (II);
$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	- хлорид гексаміно нікелю (II);
$[Ni(NH_3)_6]Cl_3$	- хлорид гексаміно нікелю (III)

З комплексним аніоном:

$K_3[Fe(CN)_6]$	- гексаціаноферат (III) калію;
$K_4[Fe(CN)_6]$	- гексаціаноферат (II) калію;
$H_2[SiF_6]$	- гексафторосилікат (IV) водню;
$Na_2[Zn(OH)_4]$	- тетрагідроксоцинкат(II) натрію

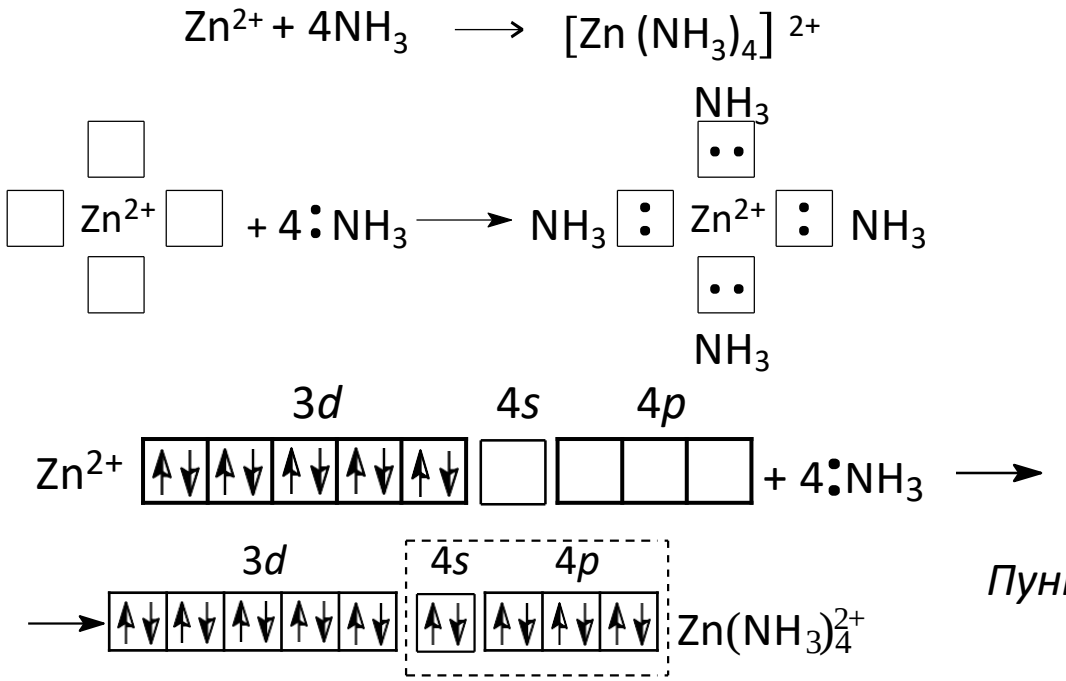
Молекулярні (нейтральні) комплекси:

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	- діамінодихлороплатина;
$[Cr(NH_3)_3Br_3]$	- триамінотрибромохром;
$[Co(H_2O)_4(NO_2)_2]$	- тетрааквадинітритокобальт

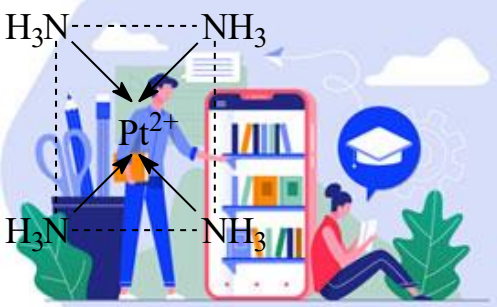


Природа хімічного зв’язку в координаційних сполуках

Згідно з методом валентних зв’язків утворення координаційних сполук здійснюється за рахунок ковалентного зв’язку, утвореного за донорно-акцепторним механізмом між комплексоутворювачем і лігандами. Роль донорів виконують атоми, що входять до складу лігандів, акцепторами є йони-комплексоутворювачі. Наприклад, механізм утворення $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ -йона можна показати таким чином:



Пунктирною лінією обведені електрони донорних атомів ліганду



Будова координаційних сполук

Розташування однакових лігандів у просторі навколо комплексоутворювача здійснюється на основі їх повної хімічної рівноцінності за законами симетрії. Найчастіше зустрічаються парні значення координаційних чисел 2, 4, 6.

Сполуки з координаційним числом 2: комплексоутворювач і ліганди розташовуються на одній прямій

$$H_3N \rightarrow Ag \leftarrow NH_3.$$

Сполуки з координаційним числом 4: можливі два випадки розташування лігандів навколо комплексоутворювача. В першому випадку комплексоутворювач і ліганди знаходяться в одній площині. В центрі квадрата розташований комплексоутворювач, а в кутах – ліганди (рис. 1). У другому випадку комплексний йон має просторову будову. Ліганди розміщуються у вершинах тетраедра, в центрі якого знаходиться комплексоутворювач (рис. 2).

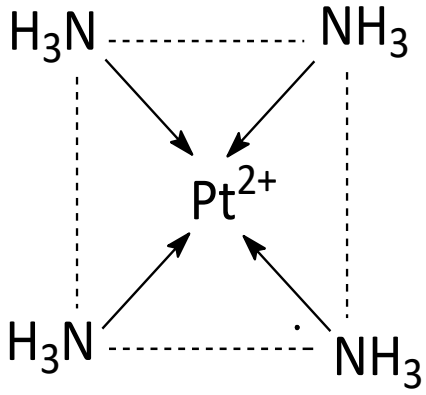


Рис. 1. Квадратна будова комплексного йона $Pt(NH_3)_4^{2+}$

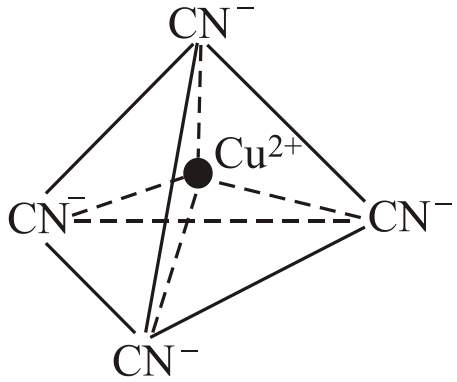


Рис. 2. Будова комплексного йона $[Cu(CN)_4]^{2-}$



Будова комплексних сполук

Для комплексоутворювачів з ***координаційним числом 6*** геометрично можливі такі геометричні моделі комплексних йонів (рис. 3): плоский правильний шестикутник із комплексоутворювачем у центрі і лігандами у вершинах (а); тригональна призма або октаедр із комплексоутворювачем у центрі і лігандами у вершинах (б, в)

а *б* *в*

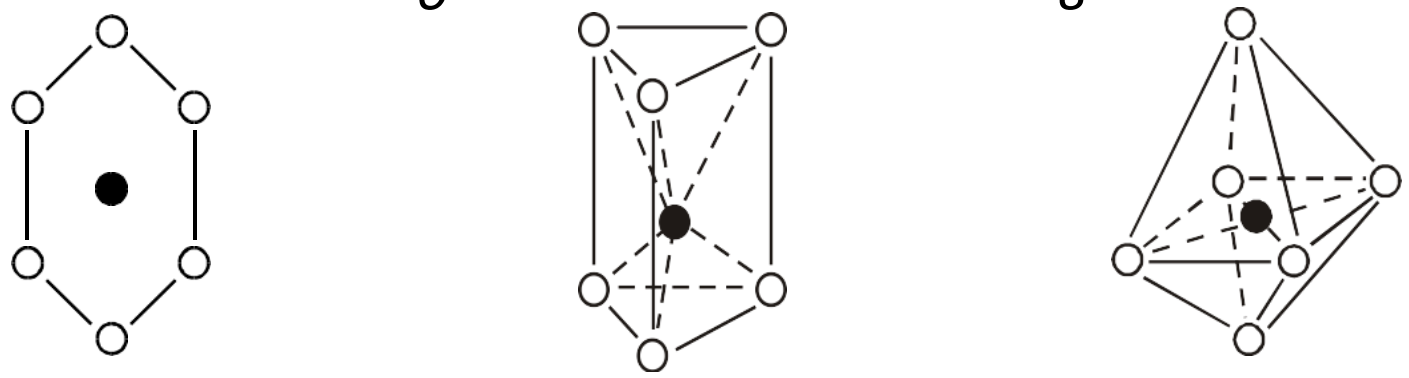
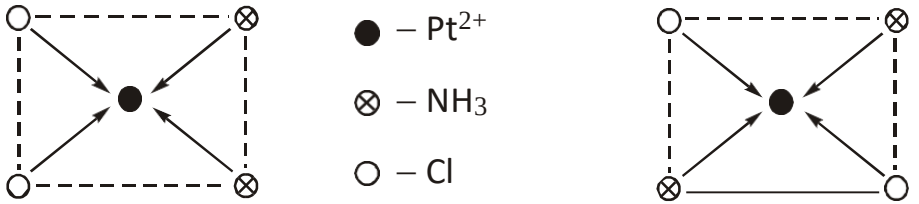


Рис. 3. Моделі комплексних іонів із координаційним числом комплексоутворювача 6:
● – комплексоутворювач; o – ліганди



Ізомерія координаційних сполук

Просторова ізомерія. Цей вид ізомерії обумовлений різноманітним просторовим розташуванням неоднорідних лігандів у внутрішній сфері комплексу. Інакше просторову ізомерію називають геометричною або ***цис-транс-ізомерією*** (префікс ***цис*** – означає “поряд”, ***транс*** – “через”). Просторова ізомерія зустрічається, головним чином, у плоских і октаедричних комплексах. Наприклад: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ існує у вигляді двох ізомерних форм що відрізняються забарвленням, реакційною здатністю та дипольними моментами (рис. 4).



цис-ізомер **транс-ізомер**

Рис. 4. Просторова будова ізомерів $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

Ізомерами називаються хімічні сполуки, які мають однаковий якісний і кількісний склад, однакову молекулярну масу, але відрізняються за хімічними і фізичними властивостями внаслідок різної будови молекул.



Ізомерія координаційних сполук

Оптична ізомерія. Цей вид ізомерії відкрив у 1911 році А. Вернер. Будова оптичних ізомерів відрізняється як предмет і його дзеркальне відображення. Такі ізомери здаються абсолютно однаковими, але ніяким переміщенням у просторі не можна досягти, щоб вони співпали між собою. Координаційна сполука $[Pt(En)_2NH_3Cl]^{3+}$ має два оптичні ізомери (рис. 5) . Розчини оптичних 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).

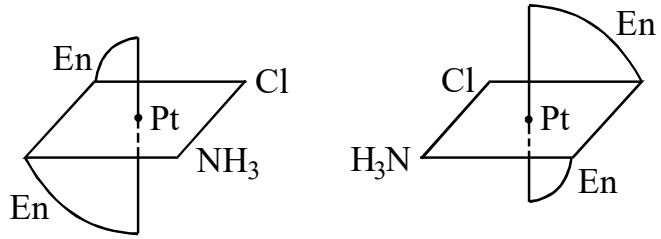


Рис. 5. Оптичні ізомери $[Pt(En)_2NH_3Cl]^{3+}$

Гідратна ізомерія зумовлена перерозподілом молекул води між внутрішньою і зовнішньою сферами координаційної сполуки. Класичним прикладом гідратної ізомерії є аквакомплекси хром(III)-катіона (рис. 6). Експериментально встановлено існування трьох сполук складу $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, які відрізняються забарвленням та електропровідністю:

Рис. 6. Аквакомплекси хром(III)-катіона

$[Cr(H_2O)_6Cl_3]$	$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$
фіолетовий	світло-зелений	темно-зелений



Види ізомерії комплексних сполук

Йонізаційна ізомерія визначається різним розподілом йонів у зовнішній і внутрішній сферах. Наприклад:

$[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$	$[Co(NH_3)_5SO_4]Cl$
фіолетовий	червоний

Координаційна ізомерія зумовлена переходом лігандів від одного комплексоутворювача до іншого. Здебільшого вона характерна для координаційних сполук, що містять комплексний катіон і комплексний аніон:

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$



Дисоціація комплексних сполук. Константа нестійкості

Більшість координаційних сполук у розчинах виявляють властивості сильних електролітів внаслідок дисоціації їх на комплексні йони та йони, що складають зовнішню сферу:

$Na_2[Zn(OH)_4] \leftrightarrow 2Na^+ + [Zn(OH)_4]^{2-}$ (I)

$[Ag(NH_3)_2]Cl \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ (II)

Така дисоціація комплексних сполук є ***первинною***. Вона протікає повністю. Однак комплексні йони здатні також частково дисоціювати на складові йони та молекули. Цей процес має назву ***вторинної*** дисоціації і проходить ступінчасто:

$[Zn(OH)_4]^{2-} \leftrightarrow Zn^{2+} + 4OH^-$ (II)

$[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3$ (II)

Дисоціація комплексного іона характеризують за допомогою ***константи нестійкості*:**

$$Кн = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^4}{[[Zn(OH)_4]^{2-}]} \qquad Кн = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]}$$

Чим менше значення має константа нестійкості, тим більш міцний комплекс.



Значення комплексних сполук для живих організмів

До найбільш важливих природних хелатуючих агентів відносяться похідні порфіну, молекулу якого схематично зображено на рисунку. Порфін (рис. 7) може утворювати координаційні зв'язки з іонами металу; роль донорів при цьому виконують чотири атоми Нітрогену. Комплекси, які одержують за участю похідних порфіну, мають назву порфірини. Різні порфірини відрізняються один від одного типом комплексоутворювача і групами замісників, що приєднані до атомів Карбону на периферії ліганда.

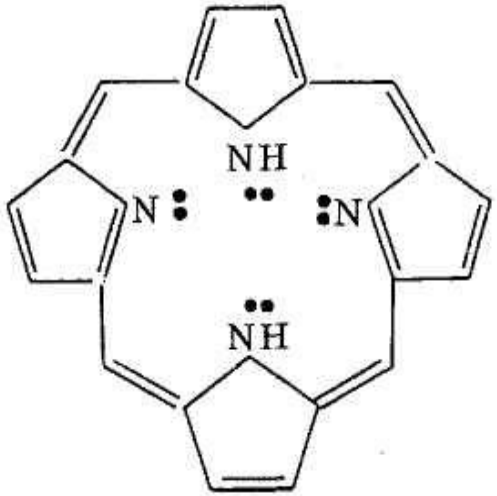


Рис. 7. Структура молекули порфіну



Значення комплексних сполук для живих організмів

Один із найважливіших порфіринів — гем гемоглобіну (Hb), який є комплексом гему та білка і входить до складу крові людини і тварин. Особливість гемоглобіну полягає в тому, що атом Феруму в ньому знаходиться у центрі площини координованих навколо нього чотирьох атомів Нітрогену (рис. 8).

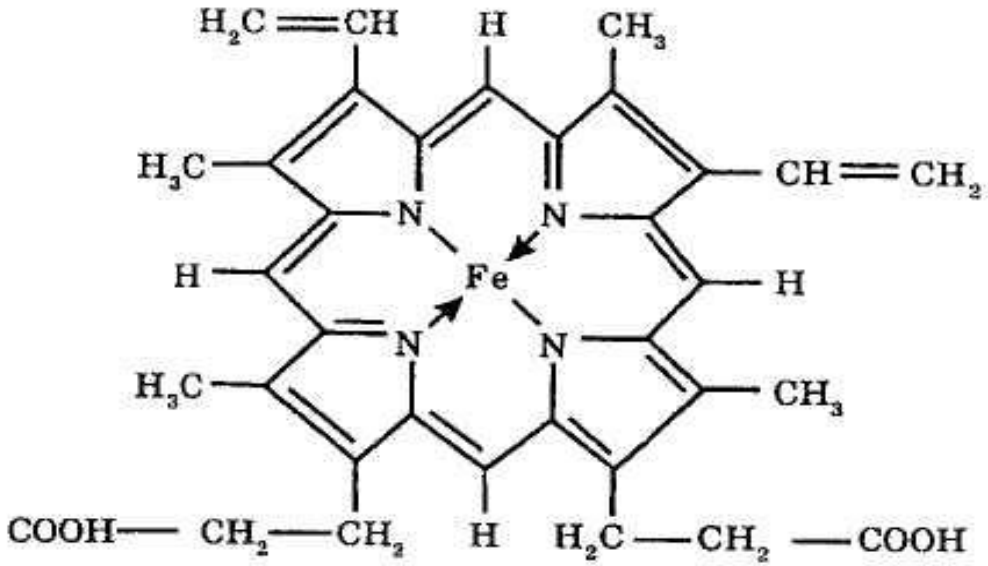
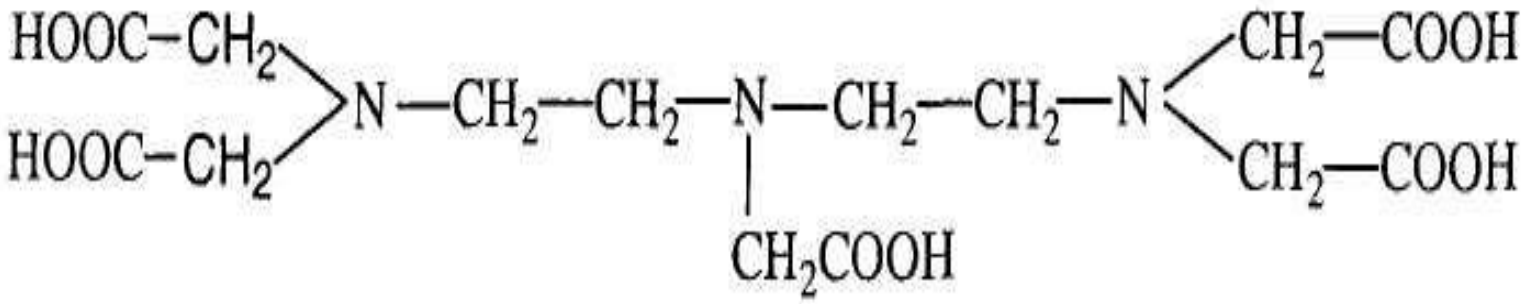


Рис. 8. Будова гему крові феропротопорфірину



Комплексони

Найпоширенішими прикладами комплексонів є етилендиамінотетраоцтова кислота (ЕДТА) або її солі та диетилентриамінпентаоцтова кислота або її солі (ДТПА):



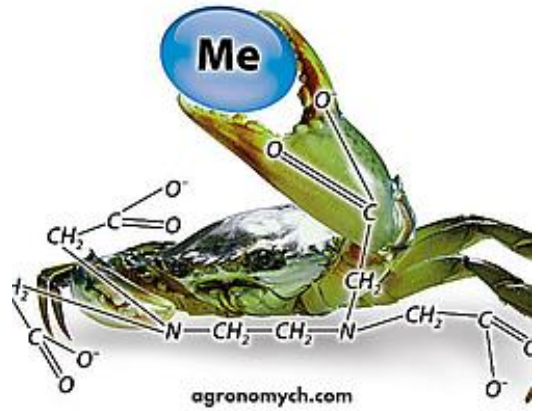
При отруєнні організмів радіоактивними металами комплексони використовують як їх дезактиватори. Так, ЕДТА є одним з не багатьох засобів боротьби при отруєнні плутонієм. Плутоній взаємодіє з цією кислотою "раніше" (активніше), ніж солі кальцію, а тому останній не буде витіснятися з крові і кісток.



Сполуки хелатного типу

Хела́ти (від грец. *χηλή, chelè* — «клішня») або внутрішньокомплексні сполуки — клішнеподібні комплексні сполуки, які утворені при взаємодії йонів металів з молекулами деяких органічних сполук, що містять солеутворювальну, комплексоутворювальну групи. Хелатні сполуки мають центральний йон — комплексоутворювач — і координовані навколо нього ліганди. «Хелат» — речовина, молекула якої здатна утворювати кілька хімічних зв'язків з одним йоном металу, тобто створювати цикл з ним. Хелатуючий агент ніби захоплює метал в «клешню», і при контакті з рослиною мембрана клітини розпізнає цей комплекс як речовину, споріднене біологічним структурам, та далі іон металу засвоюється рослиною.







Приклади вирішення завдань

Завдання 1. Для кожної з вказаних сполук вкажіть комплексоутворювач, його заряд і координаційне число, назвіть ліганди, вкажіть внутрішню та зовнішню сфери комплексу: а) $[Ag(NH_3)_2]Cl$; б) $Na_3[AlF_6]$; в) $K[Ag(CN)_2]$; г) $[Cu(NH_3)_2]Cl$.

а) $[Ag^+(NH_3)^o_2]^+ Cl^-$ к.ч. = 2

вн. сфера зовн. сфера

б) Na_3^+ $[Al^{3+}F_6^-]^{3-}$ к.ч. = 6

зовн. сфера вн. сфера

в) K^+ $[Ag^+(CN)_2^-]^-$ к.ч. = 2

зовн. сфера вн. сфера

г) $[Cu^+(NH_3)_2^o]^+$ Cl^- к.ч. = 2

вн. сфера зовн. сфера



Приклади вирішення завдань

Завдання 2. Назвати комплексні солі: $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$.

Вирішення: $[Pt^{2+}(NH_3)_3{}^oCl]^+Cl^-$ – хлорид триамінохлороплатини (II),

$[Co^{3+}(NH_3)_5{}^oBr^-]^{2+}SO_4^{2-}$ – сульфат пентаамінбромокобальту (III)

Завдання 3. Назвати солі $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$, $(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$.

Вирішення: $Ba^{2+}[Cr^{3+}(NH_3)_2{}^o(SCN)^-]^-$ – діамінтетрароданохромат(III) барію

$(NH_4)_2{}^+[Pt^{4+}(OH)_2{}^-Cl_4{}^-]^{2-}$ – тетрахлородигідроксоплатинат(IV) амонію



Приклади вирішення завдань

Завдання 4. Скласти рівняння дисоціації комплексних сполук та вираз для константи нестійкості: а) $K[Ag(CN)_2]$; б)$[Cd(NH_3)_4]Cl_2$.

Вирішення:

а) $K[Ag(CN)_2] \leftrightarrow K^+ + [Ag(CN)_2]^-$ (I)

$[Ag(CN)_2]^- \leftrightarrow Ag^+ + 2CN^-$ (II)

$$K_н = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]}{[[Ag(CN)_2]^-]}$$

б) $[Cd(NH_3)_4]Cl_2 \leftrightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$ (I)

$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Cd^{2+} + 4NH_3$ (II)

$$K_н = \frac{[Cd^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[[Cd(NH_3)_4]^{2+}]}$$



Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. Катіонним комплексом є:

A $Na[Al(OH)_4]$; **C** $[Co(NH_3)_6]Cl_3$;
B $K_3[Fe(CN)_6]$; **D** $[Co(NH_3)_3\ (NO_2)_2]$.

2. Аніонним комплексом є:

A $Na_3[Al(OH)_6]$; **C** $[Co(NH_3)_3\ (NO_2)_2]$
B $[Ag(NH_3)_2]Cl$; **D** $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$.

3. Нейтральним комплексом є:

A $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$; **C** $[Fe(NH_3)_4Cl_2]Cl$;
B $[Fe(CO)_5]$; **D** $Na_2[Zn(OH)_4]$.

4. Аквакомплексом є:

A $[Co(H_2O)_6]SO_4$; **C** $Na[AlH_4]$;
B $Na_2[Zn(OH)_4]$; **D** $NaAlO_2$.

Класифікація комплексних сполук

5. Вкажіть тип комплексних сполук за природою лігандів $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ і $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$:

A аквакомплекси; **C** гідроксокомплекси;

B ацидокомплекси; **D** аміакати.



Тестові завдання

6. Виразом константи нестійкості комплексного іона сполуки $Na_2[Zn(OH)_4]$ є:

A $\frac{[Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^4}{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}$ **C** $\frac{[Zn]^{2+} \cdot 2[Na^+] \cdot [OH^-]^4}{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}$

B $\frac{[Zn]^{2+} \cdot 4[OH^-]}{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}$ **D** $\frac{2[Na^+] \cdot [Zn(OH)_4]^{2-}}{[Na_2[Zn(OH)_4]}$

7. Дайте вірну назву координаційної сполуки $K_4[Fe(CN)_6]$:

A тетракалійгексаціанід феруму(II); **C** калій гексаціаноферрат(II);

B калій гексаціаноферрат(III); **D** калій гексароданоферрат(II).

8. Вкажіть тип комплексних сполук за природою лігандів $K_4[Pb(OH)_6]$ і $K_3[Cr(OH)_6]$:

A гідроксокомплекси; **C** аміакати;

B аквакомплекси; **D** ацидокомплекси.

9. Найбільшу здатність до комплексоутворення проявляють:

A s-елементи; **C** лужні метали;

B d-елементи; **D** лужноземельні метали.

10. При утворенні координаційного зв'язку ліганди виконують роль:

A донора електронної пари; **C** носія негативного заряда;

B акцептора електронної пари; **D** джерела неспарених електронів.

Хімія сполук Гідрогену





План лекції

1. Загальна характеристика Гідрогену
2. Одержання і властивості водню
3. Вода: властивості та методи очищення
4. Гідроген пероксид
5. Біологічна роль сполук Гідрогену.
6. Тестові завдання
7. Інтерактивна вправа



Список використаних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. Біонеорганічна хімія. (2005). Дн-ськ: “Пороги”. С. 236-239.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 272-278.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 229-238.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В., Бойко Ю.В. Хімія біогенних елементів. Частина ІІ. Елементи-органогени. (2021). Дніпро: “Середняк Т.К.” С. 9-27.



Гідроген

Гідроген – це перший елемент періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва, який має унікальні властивості, що дозволяють розташувати його одночасно у ІА- та VIIA-підгрупах. Електронна конфігурація атома Гідрогену в основному стані ($1s^1$) є подібною до електронної конфігурації валентних електронів атомів лужних металів (рис. 1). У зв'язку із цим його формально можна віднести до ІА-підгрупи. Як і лужні метали, Гідроген здатний віддавати свій єдиний електрон та перетворюватися на позитивно заряджений катіон:

$$H^o - 1\bar{e} \rightarrow H^+.$$

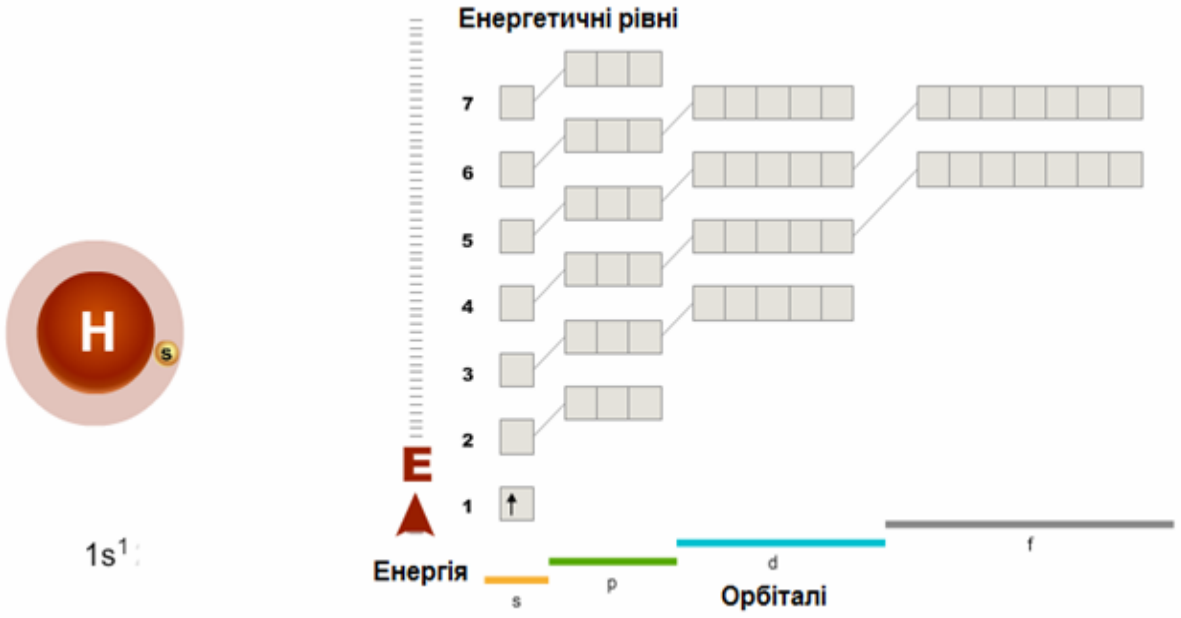


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Гідрогену



Властивості Гідрогену

Гідроген має типові відновні властивості та ступінь окиснення (+1), проте його не можна вважати у повній мірі електронним аналогом лужних металів, переважно через відсутність у нього внутрішнього електронного шару. При цьому видалення електрона з атома Гідрогену супроводжується поглинанням значної кількості енергії. Гідроген є типовим неметалом. Як і галогенам, що розташовані у VIIA-підгрупі, атому Гідрогену для завершення зовнішнього шару не вистачає одного електрона:

$$H^{\circ} + 1\bar{e} \longrightarrow H^{-}.$$

Приєднуючи його, він перетворюється на гідрид-аніон, який має електронну конфігурацію найближчого благородного газу – Гелію ($1s^2$).

Таблиця 1. Властивості Гідрогену

Вміст у земній корі, мас. %	0,15
Електронна формула	$1s^1$
Радіус атома, нм	0,037
Енергія іонізації, еВ	13,595
Електронегативність (шкалаПолінга)	2,2
Густина, г/см^3	0,0000899
Температура плавлення, °С	–259,1
Температура кипіння, °С	–252,6
Ступені окиснення	–1, 0, +1



Властивості Гідрогену

Крім того, з елементами VIIA-підгрупи його пов’язує газоподібний стан, двохатомність та ковалентність зв’язку у молекулі простої речовини, неелектропровідність у газоподібному, рідкому і твердому стані, а також подібність гідридів із галогенідами. Таким чином, Гідроген займає особливе положення у періодичній системі. Недаремно в її першому варіанті Д.І. Менделєєв розмістив Гідроген в окрему графу.

А.Л. Лавуазьє дав назву“hydrogene” (від грец. *ὕδωρ* – вода та *γενναω* – народжую) – *“той, що народжує воду”*. У 1801 р. послідовник А.Л. Лавуазьє академік В.М. Севергін, який назвав Гідроген “водотворною речовиною”, писав: “*Водотворна речовина у поєднанні з киснетворною складає воду. Це можна довести як через розкладання, так і через складання*”.

Гідроген є одним з найпоширеніших елементів не тільки на нашій планеті (9-те місце), але й у Всесвіті! Зірки, у тому числі й Сонце, а також міжзоряний простір, численні туманності, атмосфери планет-гігантів (наприклад, Юпітера та Сатурна) на 63% (за масою) складаються саме з Гідрогену. У надрах зірок постійно відбуваються термоядерні реакції за участю цього елементу, який є джерелом енергії, що випромінюється зірками у космічний простір. В атмосфері Сонця вміст Гідрогену становить від 75 до 85%.



Властивості Гідрогену

Гідроген має три ізотопи, тобто існує три різновиди атомів, які мають однаковий заряд ядра (+1), але різну масу. Легкий ізотоп Гідрогену – ***протій*** містить у ядрі лише протон. Назва "*протій*" походить від грец."*протос*" – первинний, оскільки це головний ізотоп Гідрогену. Його вміст у природі серед інших ізотопів цього елементу складає 99,98%. Другий ізотоп називають ***дейтерієм***. До складу ядра важкого ізотопу дейтерію, окрім протона, входить також один нейтрон. Частка дейтерію у природних ізотопах Гідрогену становить 0,02%. Воду, у складі якої замість протію міститься дейтерій, називають ***важкою водою*** і використовують у ядерній енергетиці. Третій ізотоп називають ***тритієм***. Його масове число дорівнює 3,0170. До складу ядра тритію, окрім протона, входить також два нейтрони. Він безперервно утворюється у верхніх шарах атмосфери під дією космічних променів та міститься у природі в дуже малих кількостях. Радіоактивний ізотоп тритію має період напіврозпаду 12,4 року. Тритій має важливе значення при здійсненні реакцій термоядерного синтезу, зокрема його використовують у водневій бомбі. Реакція, що перебігає в умовах термоядерного вибуху, має вигляд: $^{2}_{1}\mathrm{D} + {}^{3}_{1}\mathrm{T} = {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n$

Це перетворення супроводжується виділенням великої кількості енергії.



Властивості Гідрогену

Гідроген є одним з найпоширеніших елементів на Землі: другий (після Оксигену) за атомною часткою у земній корі, що складає 17%, та дев’ятий за масовою часткою, яка становить близько 1%. Переважна більшість Гідрогену перебуває у вигляді хімічних сполук із іншими елементами, що утворюють воду, різноманітні мінерали, нафту та горючі гази. При цьому вода містить до 11,19% Гідрогену. Численну групу сполук цього елементу становлять також вуглеводні. У вільному стані водень зустрічається рідко: він міститься у нафтових і горючих газах, що іноді виділяються із надр Землі, а також перебуває у верхніх шарах атмосфери. Гідроген становить близько 10% від маси усіх живих організмів. Він входить до складу рослинної та тваринної біомаси та є в наявнності у всіх живих клітинах. У вигляді простої речовини утворюється при гнитті й бродінні органічних речовин, міститься у кишкових газах людини та тварин. В атмосферу Гідроген потрапляє під час розкладання органічних решток деякими мікроорганізмами.



Одержання Гідрогену

У промисловості водень одержують:

– із природного газу, що складається переважно з метану, який змішують з водяною парою та киснем і нагрівають до температури 800 – 900°С у присутності нікелевого каталізатора:

$$2CH_4 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2;$$

– конверсією з водяною парою за температури 1000°С та тиску 20–30 атм. у присутності нікелевого каталізатора:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2;$$

– каталітичним окисненням метану киснем:

$$2CH_4 + O_2 \leftrightarrow 2CO + 4H_2;$$

– пропусканням пари води над розжареним коксом за температури близько 1000°С:

$$C + H_2O \leftrightarrow CO\uparrow + H_2\uparrow;$$

– електролізом водних розчинів натрій чи калій хлориду як побічний продукт виробництва лугів, гіпохлоритів та хлоратів:

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow;$$

– найбільш чистий водень у промисловості одержують електролізом води:

$$2H_2O \xrightarrow{\text{ел струм}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow.$$



Одержання Гідрогену

У лабораторних умовах водень одержують:

– дією розбавлених кислот на метали (реакцію проводять в апараті Кіппа): $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$;

– взаємодією амфотерних металів з водними розчинами лугів:

$$2Al + 6NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2\uparrow;$$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow;$$

– взаємодією води з лужними та лужноземельними металами:

$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow;$$

– гідролізом гідридів активних металів:

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2\uparrow.$$

За нормальних умов молекулярний водень – це безбарвний газ, без смаку та запаху. З усіх відомих газів він є найлегшим: його густина становить 0,00009 г/см^3, що у 14,32 рази менше за густину повітря.



Властивості водню

Водень – це газ, який важко скраплюється. Лише за температури –240°С та під тиском водень перетворюється на безбарвну рідину. Через те, що зв'язок у молекулі водню є ковалентним неполярним, він дуже мало розчиняється у полярних розчинниках: за нормальних умов у 100 об'ємах води розчиняється лише 2,15 об'єму водню. В атомарній формі водень добре розчиняється у багатьох металах: ніколі, платині, паладії та ін. Пояснюється це тим, що частки водню мають дуже малі розміри, тому добре дифундують усередину металу, при цьому більша його частина переходить до атомарного стану і включається у міжатомний простір кристалічної ґратки металу. Внаслідок цього підвищується реакційна здатність водню. Тому подрібнені метали широко застосовують як каталізатори реакції гідрування. Атоми Гідрогену у молекулі зв'язані міцним ковалентним зв'язком, для розриву якого необхідно витратити енергію 436 кДж/моль. Тому розпад молекули H_2 на окремі атоми відбувається лише при температурі, вищій за 2000°С. За звичайних умов у газоподібному водні активних молекул небагато, тому у молекулярній формі водень є хімічно малоактивним. Він здатний безпосередньо взаємодіяти лише з найбільш активним неметалом – фтором, а при освітленні також із хлором:

$$H_2 + F_2 \rightarrow 2HF;$$

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl.$$



Властивості водню

З бромом реакція відбувається менш енергійно, а з йодом не перебігає до кінця навіть за умов високих температур. Суміш водню із киснем при підпалюванні або опромінюванні ультрафіолетовими променями вибухає:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O.$$

Наведену суміш ще називають ***гримучим газом***. Механізм взаємодії водню із киснем є досить складним. Швидкість перебігу цієї реакції у значній мірі залежить від температури. Якщо суміш H_2 та O_2 зберігати за звичайних умов, то, як показують розрахунки, знадобляться міліарди років, щоб реакція синтезу H_2O могла завершитись. Однак за температури 300°С ця реакція закінчується за декілька діб, а за 580°С – вже за кілька годин. При 700°С реакція перебігає майже миттєво та супроводжується вибухом. При дії на H_2 за умов зниженого тиску “тихого” електричного розряду утворюється атомарний водень. Він існує протягом короткого проміжку часу, адже у такій формі Гідроген має надзвичайно високу хімічну активність. За звичайних умов водень реагує з азотом та фосфором. При нагріванні він зворотно взаємодіє із сіркою з утворенням гідроген сульфіду:

$$H_2 + S \rightarrow H_2S.$$



Властивості водню

З азотом при нагріванні до 500–550°С за умов підвищеного тиску та у присутності каталізатору (металічного заліза) утворюється амоніак:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3.$$

Із сажею водень взаємодіє при сильному нагріванні з утвореням метану:

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4.$$

Пропускання молекулярного водню над нагрітими металами призводить до утворення гідридів. Найлегше ця реакція перебігає у випадку лужних та лужноземельних металів:

$$2Na + H_2 \rightarrow 2NaH;$$
$$Ca + H_2 \rightarrow CaH_2.$$

При цьому гідриди являють собою тверді кристалічні речовини, хімічний зв’язок у яких за своїм характером є близьким до іонного. Гідроген у них виявляє ступінь окиснення (–1). Ці сполуки зазвичай енергійно взаємодіють з водою та розбавленою хлоридною кислотою:

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow;$$
$$CaH_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2\uparrow,$$

а також окиснюються киснем повітря:

$$CaH_2 + O_2 \rightarrow Ca(OH)_2.$$



Властивості водню

При цьому кожний гідрид-аніон віддає по два електрони атомам Оксигену, набуваючи ступеня окиснення (+1). При нагріванні водень відновлює малоактивні метали з їх оксидів, наприклад:

$$PbO + H_2 \rightarrow Pb + H_2O;$$
$$MoO_3 + 3H_2 \rightarrow Mo + 3H_2O;$$
$$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O.$$

При 220–300°С, під тиском 150–600 атм. у присутності каталізаторів (суміш оксидів цинку та купруму) з водню і карбон(II) оксиду отримують метанол:

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH.$$

У присутності металічних каталізаторів (нікол, платина) водень легко приєднується до ненасичених вуглеводнів, наприклад етилену чи ацетилену:

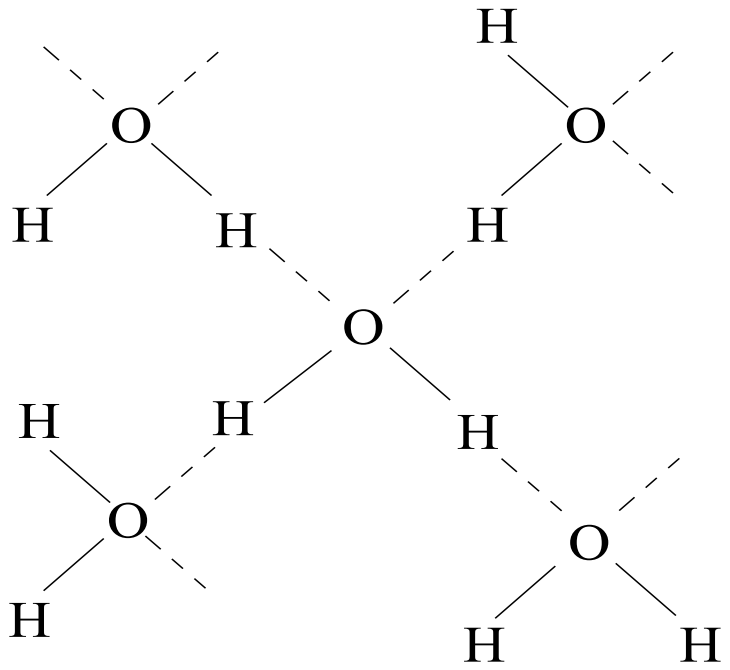
$$H_2C = CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C - CH_3;$$
$$HC \equiv CH + H_2 \rightarrow H_2C = CH_2.$$

Водень у промисловості застосовують для добування неорганічних та органічних речовин: амоніаку, гідроген хлориду, гідридів металічних елементів, метанолу та ін. Гідруванням рідких рослинних жирів отримують твердий маргарин. Водень використовують як відновник у металургії для отримання тугоплавких металів та металів високого ступеня чистоти. Цей газ також є екологічно чистим паливом.



Вода

Найважливішою та найпоширенішою сполукою Гідрогену є ***вода***. Поверхня земної кулі на 3/4 вкрита водою. Вона відіграє особливу роль у різноманітних процесах життєдіяльності людини. Більше половини від маси усіх живих організмів становить саме вода. Усі рідкі середовища організму людини, у яких відбуваються важливі біохімічні процеси, є розчинами. У зв’язку із цим важливого значення набувають дослідження фізичних та хімічних властивостей води. Щоб уявити структуру води, необхідно порівняти її з будовою льоду, який являє собою нескінченну решітку із атомів Оксигену, кожен з яких має тетраедричне оточення з Гідрогенів, що утворюють водневі зв’язки:





Вода

Оскільки водневий зв’язок є значно довшим за ковалентний, міцність льоду є недостатньо високою, а його структура має багато вільних місць (порожнин). Цим пояснюється, перш за все, надзвичайно мала густина льоду – 0,9 г/см^3. Під час його танення частина водневих зв’язків руйнується, й у рідині з’являються молекулярні асоціати, які можуть містити до 100 молекул води. При нагріванні рідкої води відбувається подальше руйнування тетраедричної структури, яке призводить до суттєвого збільшення густини, максимальне значення якої досягається за температури +4°С. Вище та нижче від цієї точки густина води помітно зменшується.

Чиста вода є прозорою та безбарвною рідиною. Вона не має ані запаху, ані смаку. Маса 1 мл води при +4°С становить точно 1,000 г. Вода замерзає при температурі 0°С, а кипить при 100°С за умов атмосферного тиску. У пароподібному стані вона перебуває у вигляді окремих молекул H_2O. Висока температура плавлення та кипіння води пояснюється саме тією енергією, яку слід витратити на частковий чи повний розрив усіх водневих зв’язків в умовах здійснення відповідних фазових переходів. Хімічні властивості води переважно визначаються полярністю її молекул. З цієї точки зору вода є досить реакційно-здатною речовиною: вона вступає в окисно-відновні реакції, може брати участь у процесах обміну, а також функціонувати як ліганд у складі комплексних сполук.



Вода

Природна вода завжди містить певну кількість неорганічних та органічних домішок. Розчинені мінеральні речовини частіше за все являють собою солі лужних та лужноземельних металів, а також Феруму. Воду, яка містить значну кількість солей Кальцію та Магнію, ще називають ***твердою***. При цьому до води, яка використовується у медичній і фармацевтичній практиці, висуваються особливі вимоги, що пов'язані у першу чергу з її чистотою.

Для приготування рідких лікарських форм використовують ***воду очищену*** *(Aqua purificata).* Вона повинна бути безбарвною, прозорою, без запаху та смаку. Вона не повинна містити нітратів, нітритів, хлоридів, сульфатів, слідів амоніаку та інших домішок, а її pH може змінюватися у межах від 5,0 до 7,0. Серед методів одержання очищеної води найбільш поширеним є метод дистиляції (перегонки). Питну воду, що містить значну кількість органічних речовин, перед дистиляцією обов'язково обробляють розчином калій перманганату (1%):

$$2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 2KOH + 3[O].$$

$$\text{відновник } O^{2-} - 2e^- \rightarrow O^0 \quad | \ 2 \ | \ 3$$

$$\text{окисник } Mn^{7+} + 3e^- \rightarrow Mn^{4+} \quad | \ 3 \ | \ 2$$

Активний Оксиген, що при цьому утворюється, йде на окиснення органічних домішок, а також на знезараження води від мікроорганізмів та продуктів їх життєдіяльності.



Гідроген пероксид

Ще однією важливою оксигенвмісною сполукою Гідрогену є ***гідроген пероксид***. Його можна одержати у лабораторних умовах при дії сульфатної або фосфатної кислоти на барій пероксид:

$$BaO_2 + H_2SO_4 \leftrightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O_2.$$

У промисловості гідроген пероксид одержують переважно електрохімічними методами, наприклад шляхом анодного окиснення розчину сульфатної кислоти чи амоній гідрогенсульфату із наступним гідролізом пероксидисульфатної кислоти $H_2S_2O_8$, що при цьому утворилася:

$$2H_2SO_4 \leftrightarrow H_2S_2O_8 + 2H^+ + 2e^-;$$
$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \leftrightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2,$$

а також каталітичним окисненням ізопропілового спирту:

$$(CH_3)_2CH - OH + O_2 \rightarrow (CH_3)_2C = O + H_2O_2.$$

Молекули гідроген пероксиду мають високу полярність, обумовлену їх просторовою будовою (рис. 2). Тому структурна формула гідроген пероксиду має вигляд: HO – OH. При цьому енергія зв'язку O – O (210 кДж/моль) у молекулі H_2O_2 є значно меншою, ніж у молекулі кисню (494 кДж/моль).

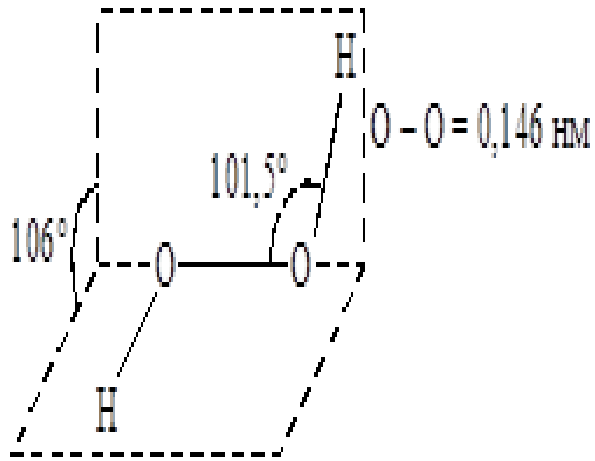


Рис. 2.Просторова будова молекули H_2O_2



Гідроген пероксид

Між окремими молекулами H_2O_2 виникають водневі зв'язки, завдяки яким гідроген пероксид за нормальних умов є сиропоподібною в'язкою рідиною із густиною 1,47 г/см^3 та температурами плавлення і кипіння –0,65 та +149,9°С відповідно; із водою змішується у будь-яких співвідношеннях завдяки утворенню нових водневих зв'язків. Ця нестійка сполука здатна під дією світла повільно розкладатися на воду та молекулярний кисень:

$$2H_2O_2 \leftrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow.$$

Реакцію розкладу каталізує MnO_2, а також катіони важких металів (Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}). З цієї причини до розчинів H_2O_2, які виготовляються промисловістю, обов'язково додають стабілізатори. Зберігати гідроген пероксид необхідно з великою обережністю! У присутності каталізаторів під час розкладу гідроген пероксиду у середовищі молекулярного кисню іноді можливе утворення озону:

$$H_2O_2 + O_2 \longrightarrow H_2O + O_3\uparrow.$$

При дії концентрованого розчину гідроген пероксиду на гідроксиди металів в окремих випадках можливе утворення ***пероксидів***, наприклад:

$$H_2O_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2O_2 + 2H_2O;$$
$$H_2O_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaO_2\downarrow + 2H_2O.$$



Гідроген пероксид

У молекулі гідроген пероксиду Оксиген має проміжний ступінь окиснення (–1), тому він може виявляли властивості як окисника, так і відновника:

$$H_2O_2 + 2HI \longrightarrow I_2 + 2H_2O;$$

$$H_2O_2 + SO_2 \longrightarrow H_2SO_4;$$

$$4H_2O_2 + PbS \longrightarrow PbSO_4\downarrow + 4H_2O;$$

$$H_2O_2 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5OH + H_2O;$$

$$H_2O_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_4O + H_2O;$$

$$H_2O_2 + Ag_2O \longrightarrow 2Ag\downarrow + H_2O + O_2\uparrow;$$

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2\uparrow.$$

відновник $O_2^{2-} - 2e^- \longrightarrow O_2^0$ | 5

окисник $Mn^{7+} + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}$ 2

Гідроген пероксид – дуже слабка двохосновна кислота, що у водному розчині розпадається на іони:

$$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^- \ (K_1 = 2{,}6 \cdot 10^{-12});$$

$$HO_2^- \leftrightarrow H^+ + O_2^{2-}.$$



Біологічна роль сполук Гідрогену

Масова частка Гідрогену у живій матерії становить близько 64%. Він входить до складу води та молекул органічних речовин, забезпечує перебіг процесів відновлення. Живі організми одержують його завдяки розщепленню води. Гідроген є одним з основних елементів біосфери. Поширеність вільного Гідрогену у ній ще вивчено недостатньо, однак добре відомо, що він продукується багатьма шляхами: від ендогенного земного, якому надається все більше значення, до біогенного – як результат бактеріального розкладання органічних речовин до продуктів окиснення, а також радіолізу води та Гідрогену, що надходить із космічного простору. А.А. Успенський визначив середній вміст Гідрогену у складі органічної речовини рослинних організмів (%): у деревині – 6,1, травах та рослинах-торфоутворювачах – 6,1, квіткових рослинах і донних водоростях – 6,2, планктонних водоростях – 7,7.

Біологічна роль води. Однією із найважливіших та найрозповсюдженіших на Землі хімічних сполук Гідрогену є вода. Гідроген у складі води є головним біологічним компонентом і складає основний обсяг живої речовини. У ґрунтах вміст води є досить мінливим і залежить від багатьох факторів, у першу чергу – від кліматичних і сезонних, а також від складу ґрунту та рельєфу місцевості. Зазвичай у ґрунтах, незалежно від їх складу, міститься більше 20% вологи.



Біологічна роль сполук Гідрогену

Вміст води у живій речовині переважає над усіма компонентами і знаходиться у деякій залежності від вологості навколишнього середовища та ґрунтів. У рослин пустель і степів він становить 35 – 65%, лісостепу – 70 – 85%, хвойних лісів – до 90%. Усі живі організми є чутливими до зміни концентрації іонів Гідрогену (H+) у воді, тобто pH середовища. Активність фітопланктону знижується при pH ≤ 6, а при pH 5 зелені водорості поступово витісняються синьозеленими. Зниження вмісту води у ґрунті ***(аридизація),*** як і зайве її накопичення ***(заболоченість)*** є найважливішими негативними факторами для життєдіяльності більшості організмів і призводить до зміни видового складу рослинних угрупувань (рис. 3). За річної кількості опадів ~ 250 мм і менше виникають пустелі.



а



б

Рис. 3. Аридизація (а) і заболоченість (б) ґрунтів



Біологічна роль сполук Гідрогену

Виключно важливе значення для колообігу води на суші має поглинання атмосферних опадів біотою – ***транспірація.*** На неї раніше припадало близько 2/3 від усього випаровування опадів на суші, що забезпечувало замкненість колообігу води. Антропогенний вплив у вигляді заміни лісів агроценозами майже вдвічі скоротив транспірацію. Не менш важливим показником ґрунту є його pH, оскільки для більшості рослин сприятливим залишається саме нейтральне середовище. Разом із тим, у багатьох випадках pH водної витяжки може знижуватися до 5,5 або, навпаки, підвищуватися, що у свою чергу призводить до деградації рослинності та вимагає нейтралізації. Підвищена кислотність зазвичай стосується підзолистих, дерново-підзолистих та деяких торф'яних, рідше – сірих лісових ґрунтів і червоноземів.

Водневі зв'язки, які утворюють атоми Гідрогену із атомами Оксигену, Нітрогену, Сульфуру, підтримують вторинну структуру білків, забезпечують точне копіювання молекул ДНК, а також розпізнавання ферментами (біокаталізаторами) окремих сполук, реакції яких прискорюють здатність води розчиняти інші речовини. Гідроген у складі води бере активну участь у переміщенні біологічних рідин (крові, лімфи), процесах забезпечення організму киснем. Найважливішим показником ***гомеостазу*** організму є концентрація іонів Гідрогену (H^+) у клітинах, плазмі та інших позаклітинних середовищах.



Біологічна роль сполук Гідрогену

Остання впливає на конформацію макромолекул біополімерів, фізико-хімічний і структурний стан мембран, інтенсивність утворення активних форм кисню і пероксидів, збуджуваність, лабільність та провідність окремих тканин, особливо нервових структур, чутливість рецепторів до фармацевтичних препаратів, гормонів, медіаторів, активність ферментативних реакцій та ін. Водневий показник крові є важливою гомеостатичною константою, що знаходиться у межах від 7,35 до 7,45. Таким чином, кров є слабко лужним середовищем. При pH 7,4 концентрація іонів (H^+) у позаклітинній рідині становить близько $4 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Навіть незначні відхилення цього показника від оптимального рівня на 0,1 – 0,2 од. pH призводять до швидких і суттєвих змін метаболічних процесів, діяльності центральної нервової системи, гемодинаміки, дихання, діяльності різних тканин, органів та систем організму. Відхилення pH на 0,3 – 0,4 од. від норми призводить до тяжких розладів або навіть розвитку коми. Відхилення понад 0,4 од. зазвичай сприяє повній загибелі організму.

Кількість іонів (H^+) у певному середовищі організму визначає його **кислотно-лужний стан *(КЛС)* або кислотно-лужну рівновагу (КЛР).** Величина КЛС залежить від вмісту у крові кислот, основ та буферних систем. Інтегральним показником КЛС вважається величина pH, що є негативним десятковим логарифмом молярної концентрації йонів Гідрогену. При цьому, чим більшою є концентрація йонів (H^+) у певному середовищі, тим меншою є величина pH.



Біологічна роль сполук Гідрогену

Сталість КЛС внутрішнього осередку живого організму, що визначає оптимум активності ферментів та інших процесів життєдіяльності у досить вузькому діапазоні pH, є однією з обов'язкових умов нормального метаболізму та функціонування різних рівнів організації живого організму.

Гідроген є одним з шести елементів-органогенів, які становлять 97,4% від маси людського організму. Він входить до складу різноманітних органічних і неорганічних речовин, що відіграють важливу біологічну роль в організмі людини. Гідроген є дуже важливим елементом, а саме:

– входить до складу води, яка є рідким середовищем організму, складаючи не менше 60% від його маси;

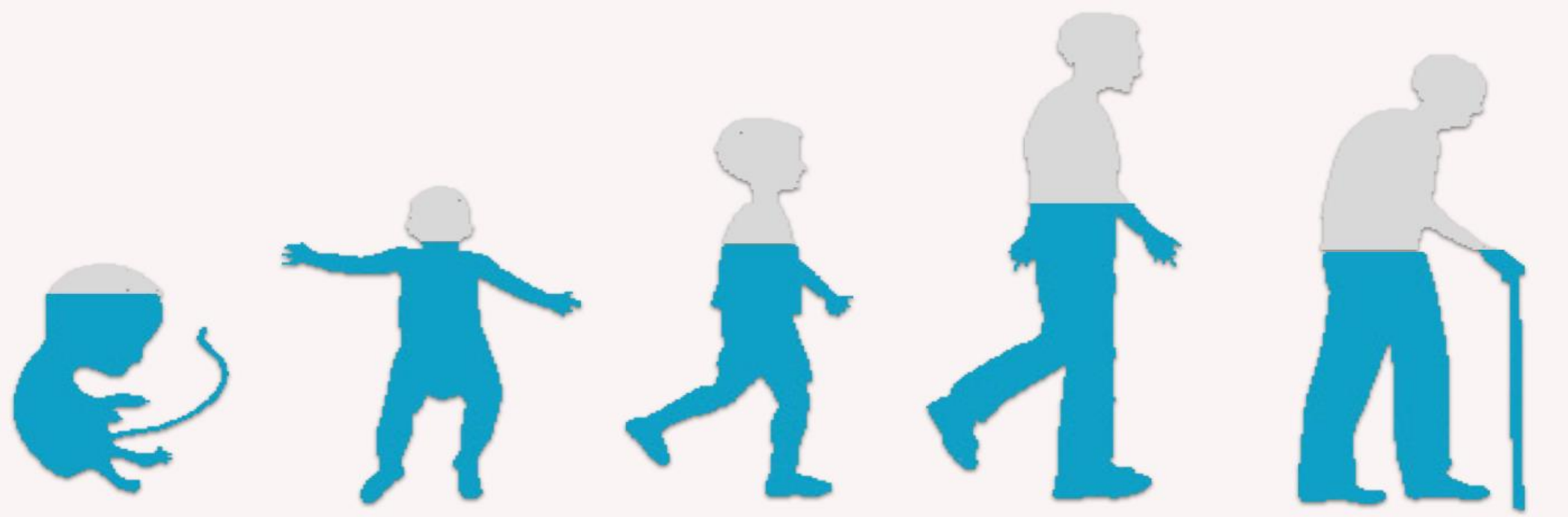
– входить до складу жирів (4,9%), білків (10%), вуглеводів (6,18%), нуклеїнових кислот та інших біоорганічних сполук;

– є необхідним реагентом для здійснення окисно-відновних реакцій, а також джерелом йонів Гідрогену (H^+).

За Ю.І. Москалевим, в організм людини Гідроген надходить переважно у формі води та їжі (в середньому, до 350 г на добу), причому вміст цього елементу у вигляді води помітно знижується із віком: від 90% для ембріону до 55% для людей похилого віку (рис. 4).



Біологічна роль сполук Гідрогену



Ембріон	Немовлята	Діти	Дорослі	Люди похилого віку
90%	80%	75%	65–70%	55%

Рис. 4. Вміст води в організмі людини в залежності від віку



Біологічна роль сполук Гідрогену

У живих організмах вода виконує роль не лише “універсального розчинника”, але й виступає активним учасником різноманітних реакцій обміну, гідролізу, гідратації, а також набрякання. Вона є основою транспортної системи, що забезпечує перенесення поживних речовин, ензимів, продуктів метаболізму, газів, антитіл. Вода є необхідною для утворення численних секретів та екскретів, а також як елемент забезпечення тургору живих тканин.

У різних органах, тканинах та біологічних рідинах людського організму вміст води є неоднаковим (табл. 2): найбільше її міститься у слині (99,4%) та шлунковому соку (99,5%), а найменше – у зубній емалі (0,2%). При цьому середньостатистична доросла людина на 65–70% складається з води.

Головний мозок:	–	Шкіра	72
– сіра речовина	83	Печінка	70
– біла речовина	70	Скелет	46
Спинний мозок	75	Зубна емаль	0,2
Нирки	82	Плазма крові	92
Серце	79	Скловидне тіло ока	99
Легені	79	Слина	99,4
М’язи	75	Шлунковий сік	99,5

Таблиця 2. Вміст води в окремих органах, тканинах та біологічних рідинах людського організму (%)



Біологічна роль сполук Гідрогену

Втрата організмом більше 10% цієї життєдайної рідини може становити серйозну небезпеку та призвести до загибелі ! Добова потреба дорослої людини у воді становить близько 3 л. У дітей ця норма є значно вищою, особливо, якщо брати до уваги перерахунок на 1 кг маси тіла. У цьому випадку матимемо для дорослої людини майже 40 г води на кожен кілограм живої ваги, а для дитини – вже 150–160 г. Хронічна нестача води є причиною багатьох захворювань. Вода забезпечує процеси життєдіяльності, що перебігають у нашому організмі, а саме:

– зволожує кисень, який ми вдихаємо;
– регулює температуру тіла за рахунок потовиділення;
– забезпечує обмін речовин та сприяє засвоєнню вітамінів і мінералів;
– виводить токсини з організму;
– забезпечує водно-сольовий баланс.

Ось чому протягом дня слід постійно поповнювати нестачу води. Якщо її рівень в організмі людини знижується всього на 2%, то вже спостерігається суттєве погіршення самопочуття, з’являється нудота, сонливість; при зневодненні на 6–10% виникає головний біль, задуха, порушення мислення та концентрації уваги; при втраті води на 11–20% погіршується слух та зір, можливий спазм окремих м’язів.



Біологічна роль сполук Гідрогену

Суха шкіра та зморшки також говорять про порушення водного балансу внутрішньо-клітинної та позаклітинної рідини. В результаті зневоднення клітини тіла швидше старіють, окиснюються та відмирають.

Розчин гідроген пероксиду H_2O_2 із масовою часткою 2,7–3,3% широко застосовується у медичній практиці як фармацевтичний препарат, переважно завдяки високій окиснювальній здатності та нешкідливості продукту його відновлення – води. У клітинах під дією ферментів (пероксидази, каталази) гідроген пероксид розщеплюється на воду та кисень, що має протимікробні, дезодоруючі та депігментуючі властивості. Гідроген пероксид виявляє місцеву кровоспиняючу, а у більших концентраціях – й припальну дію. У зв'язку із цим розчин H_2O_2 з масовою часткою 3% застосовується як дезинфікуючий (антисептичний) та кровоспиняючий засіб у стоматології, отоларингології та як депігментуючий засіб у дерматології. Гідроген пероксид використовують також й в агрономії для захисту деяких городніх культур. Іноді його застосовують для знезараження насіннєвого матеріалу та стимуляції росту рослин.



Тестові завдання

1. Який з наведених нижче елементів є найпоширенішим у Всесвіті?

A Гелій; **C** Силіцій;

B Оксиген; **D** Гідроген.

2. Серед наведених нижче тверджень про хімічний елемент Гідроген єдиним правильним є таке:

A Гідроген є найлегшим газом; **C** Гідроген реагує з киснем;

B Гідроген входить до складу молекул води та гідроксидів; **D** Гідрогеном наповнюють повітряні та метеорологічні кулі.

3. Для одержання водню у лабораторії зазвичай застосовують взаємодію:

A CH_4 та H_2O; **C** Fe та H_2O;

B Zn та HCl; **D** Cu та HNO_3.

4. Взаємодія металічного цинку з хлоридною кислотою є реакцією:

A сполучення; **C** заміщення;

B обміну; **D** розкладу.



Тестові завдання

5. У промисловості водень не одержують взаємодією:

A $CH_4 + H_2O$ (пара) $\rightarrow CO + 3H_2$; **C** $Zn + 2HCl$ (р-н) $\rightarrow ZnCl_2 + H_2$;

B $Fe + H_2O$ (пара) $\rightarrow FeO + H_2$; **D** $2H_2O$ (ел.струм) $\rightarrow 2H_2 + O_2$.

6. Просту речовину водень зазвичай застосовують:

A у скафандрах водолазів; **C** для зварювання та різки металів;

B для наповнення повітряних куль та зондів; **D** всього вищезазначеного.

7. Повітря не застосовується як сировина у промисловому виробництві:

A кисню; **C** азоту;

B водню; **D** аргону.

8. Яку з наведених нижче простих речовин застосовують для добування металів у промисловості?

A водень; **C** алюміній;

B вуглець; **D** все вищезазначене.



Тестові завдання. Інтерактивна вправа

9. Маса 11,2 л водню за н.у. складає:

A 1 г; **C** 0,5 г;

B 2 г; **D** 0,1 г.

10. Водень можна зібрати:

A витісненням повітря, оскільки він важчий за повітря;

B витісненням води, оскільки він погано розчиняється у воді;

C витісненням повітря, оскільки він легший за повітря;

D витісненням води

11. Який об’єм водню витратиться на взаємодію із 40 л кисню?

A 60 л; **C** 20 л;

B 80 л; **D** 40 л.

Хімія сполук Гідрогену

Хімія сполук Карбону





План лекції

1. Загальна характеристика сполук Карбону
2. Алотропні модифікації Карбону
3. Одержання і властивості сполук Карбону
3. Біологічна роль сполук Карбону
4. Тестові завдання
5. Інтерактивна вправа



Список використаних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. Біонеорганічна хімія. (2005). Дн-ськ: “Пороги”. С. 264-269.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 377-391.

3. Карнаухов О.І. , Мельничук Д.О. , Чеботько К.О., Копілевич В.А. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 337-367.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В., Бойко Ю.В. Хімія біогенних елементів. Частина ІІ. Елементи-органогени. (2021). Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 48-72.

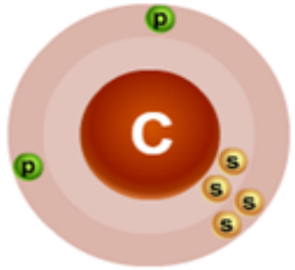
4. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 201-205.

5. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 211-217.



Карбон

Карбон належить до IVA-підгрупи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Його атом має на зовнішньому енергетичному рівні $2s^2 2p^2$ валентні електрони (рис. 1), а у збудженому стані $2s^1 2p^3$, тому характерними ступенями окиснення Карбону є такі: (–4), (+2) та (+4) (табл. 1).



$1s^2\,2s^2\,2p^2$

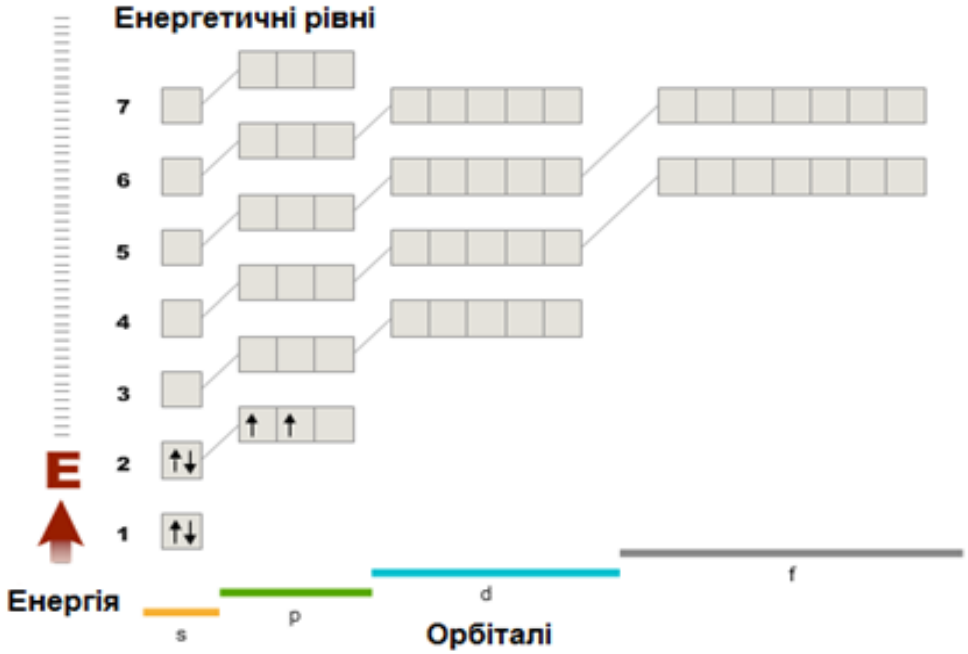


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Карбону



Карбон

На відміну від усіх інших елементів IVA-підгрупи, у будь-якому гібридному стані атом Карбону використовує усі свої валентні електрони та орбіталі. При цьому у чотиривалентного Карбону немає власних неподілених електронних пар та вільних орбіталей, що є однією з основних причин великої стійкості одинарного σ-зв'язку. Дійсно, більшість сполук Карбону, й насамперед вуглеводні, мають яскраво виражений ковалентний характер. Міцність простих, подвійних та потрійних зв'язків між атомами Карбону, їх здатність утворювати стійкі ланцюги та цикли обумовлюють існування величезної кількості карбоновмісних сполук, що є предметом вивчення органічної хімії.

Таблиця 1. Властивості Карбону

Вміст у земній корі, мас. %	0,1
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^2$
Радіус атома, нм	0,077
Енергія іонізації, еВ	11,25
Спорідненість до електрона, еВ	1,27
Електронегативність (шкала Полінга)	2,55
Густина (графіт), г/см^3	2,25
Ступені окиснення	–4, 0, +2, +4



Карбон

Домінуючим є стабільний ізотоп Карбону ^{12}C, що становить близько 99% від маси усіх природних ізотопів цього елемента. Другий за розповсюдженістю стабільний ізотоп ^{13}C є малопоширеним (1%). Поміж радіоактивних ізотопів найважливіше значення має ^{14}C, період піврозпаду якого складає 5720 років.

Карбон у вільному вигляді, зокрема, у формі вугілля, кіптяви та сажі відомий людству дуже давно: близько 100 тис. років тому, коли наші предки оволоділи вогнем, вони щодня мали справу з вугіллям та сажею. Ймовірно, у дуже ранній період люди познайомилися із алотропними видозмінами Карбону – алмазом і графітом, а також із викопним кам’яним вугіллям. Зовсім не дивно, що горіння карбоновмісних речовин було одним із перших хімічних процесів, які зацікавили людину. Оскільки згоряюча речовина “зникала”, поїдаючись вогнем, горіння розглядали як процес розкладання речовини, й тому вугілля (або Карбон) не вважали елементом. Першоосновою був саме вогонь – явище, що супроводжує горіння; у вченнях давнини вогонь зазвичай фігурував у якості одного з важливих елементів.



Карбон

На межі XVII–XVIII ст. виникла теорія флогістону, висунута Й. Бехером та Г. Шталем (1703 р.). Ця теорія визнавала наявність у кожному горючому тілі особливої елементарної речовини – невагомого флогістону, що вивільнюється у процесі горіння. Оскільки після згоряння великої кількості вугілля залишається лише трохи золи, флогістики вважали, що вугілля – це і є майже чистий флогістон. Саме цим пояснювали, зокрема, здатність вугілля відновлювати метали із руд. Пізні флогістики вже почали розуміти, що вугілля є елементарною речовиною. Проте, вперше “чистий вуглець” було визнано елементом лише А.Л. Лавуазьє, що досліджував процес спалювання у повітрі та кисні вугілля та інших речовин. У відомій книзі “Метод хімічної номенклатури” Гітона де Морво (1787 р.) вперше з’явилася назва *“Карбон” (carbone)* замість французького *“чисте вугілля”* (*charbone pur*). Під цією ж назвою елемент фігурує у “Таблиці простих тіл” в “Елементарному підручнику хімії” А.Л. Лавуазьє. У 1791 р. англійський хімік С. Теннант першим отримав вільний вуглець: він пропускав пари фосфору над прожареною крейдою, у результаті чого утворювався кальцій фосфат та вуглець. Те, що алмаз за умов сильного нагрівання згоряє без залишку, було відомо досить давно. Ще у 1694 р. флорентійські академіки захотіли сплавити кілька невеликих алмазів, щоб одержати один великий, і нагріли їх у фокусі великої оптичної лінзи: при цьому алмази жевріли, немов розжарені вуглини, і врешті згоріли.



Карбон

У 1751 р. французький король Франц I погодився дати алмаз та рубін для дослідів зі спалювання, після чого ці досліди навіть увійшли у моду. Виявилося, що згоряє лише алмаз, а рубін (алюміній оксид із невеликими домішками хрому) витримує без пошкоджень тривале нагрівання у фокусі запальної лінзи. А.Л. Лавуазьє поставив нові досліди зі спалювання алмазу за допомогою великої запальної машини, й також дійшов висновку про те, що алмаз являє собою кристалічний вуглець.

Карбон у природі зустрічається як у вільному стані (алмаз, графіт, карбін і лонсдейліт, фулерен, вуглецеві нанотрубки), так й у вигляді різноманітних сполук. Середній вміст вуглецю у земній корі становить 2,3·10–2 (%); при цьому основна маса Карбону концентрується в осадових гірських породах. Вуглець переважно накопичується у верхніх шарах земної кори, де його присутність пов’язана із живою речовиною, у вигляді горючих копалин – антрациту (94–97% С), бурого (64–80%) та кам’яного вугілля (76–95%), горючих сланців (56–78%), нафти (82–87%), природного газу (до 99% метану), торфу (53–56%) та природних карбонатів (вапняки, доломіти), а також бітумів.



Карбон

Загалом відомо понад 100 мінералів Карбону, серед яких найбільш поширеними є карбонати Кальцію, Магнію та Феруму (рис.): ***мармур, крейда, вапняк*** – $CaCO_3$, ***доломіт*** – $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, ***магнезит*** – $MgCO_3$, ***малахіт*** – $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ та ін. У природі зустрічається також мінерал шунгіт, у якому окрім вуглецю (25%), міститься також силіцій діоксид (до 35%).



а



б



в



г

Рис. 2. Природні мінерали Карбону: мармур (а), доломіт (б), магнезит (в), шунгіт (г)



Карбон

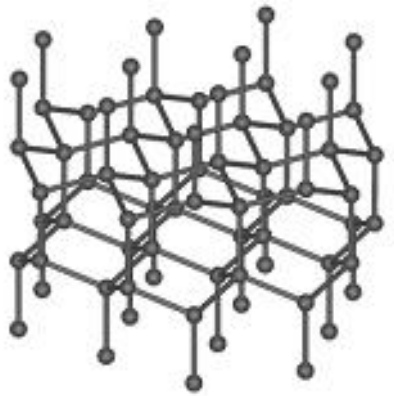
В атмосфері Карбон перебуває у вигляді вуглекислого газу повітря (0,046% CO_2 за масою); у гідросфері (во́ди річок, морів та океанів) його міститься приблизно у 60 разів більше. Важливу роль Карбон відіграє у космосі: на Сонці він є четвертим за розповсюдженістю елементом після Гідрогену, Гелію та Оксигену; ядра Карбону беруть активну участь у численних процесах нуклеосинтезу. У вигляді сполук з Нітрогеном та Гідрогеном, Карбон виявлений в атмосфері багатьох планет Сонячної системи, а також міститься у кам’яних і залізних метеоритах. Деякі з найстаріших зірок містять величезні кількості Карбону, а їх ядра можуть бути представлені у вигляді алмазів розміром з планету!



Алотропні модифікації Карбону

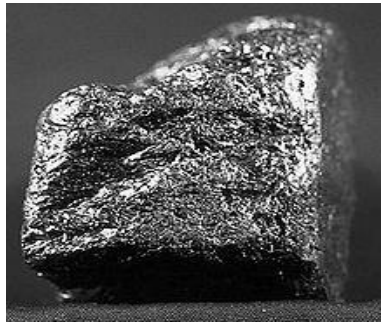
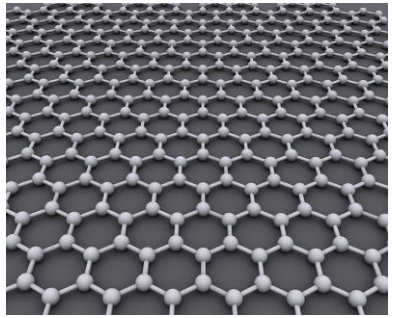
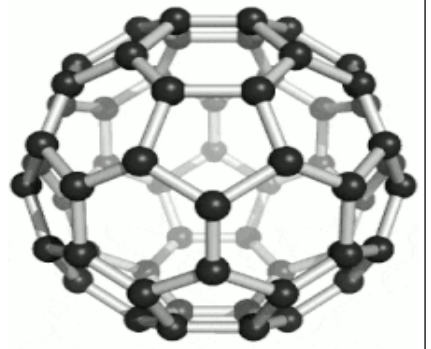
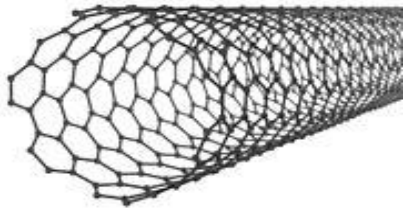
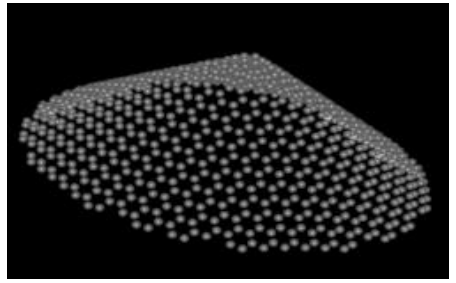
Карбон утворює кілька алотропних модифікацій. Серед них природними є *алмаз, графіт, лонсдейліт, фулерен та вуглецеві нанотрубки*. До штучних видозмін Карбону належить *карбін, графен*, а також *аморфний вуглець у вигляді сажі і деревного вугілля*. Вони відрізняються тим, у який спосіб поєднуються між собою окремі атоми Карбону у їх структурі (табл. 2).

Таблиця 2. Алотропні модифікації Карбону

sp^3-форми	Алмаз 	Лонсдейліт 

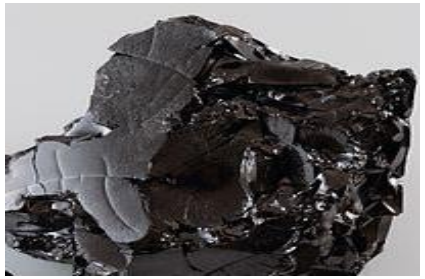
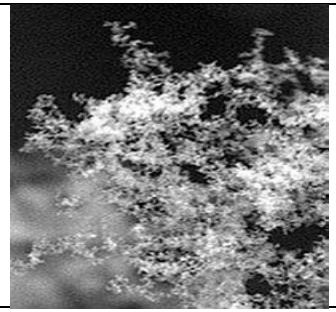


Алотропні модифікації Карбону

<table>
<tr><td rowspan="2">sp²-форми</td><td>Графіт
  </td><td>Графен
  </td><td>Фулерени
  </td></tr>
<tr><td colspan="2">Вуглецеві нанотрубки
  </td><td>Вуглецеві наноконуси
  </td></tr>
<tr><td>sp-форми</td><td colspan="3">Карбін – складається з вуглецевих фрагментів із потрійними –C≡C–C≡C– чи подвійними кумульованими =C=C=C=C= Карбон-карбоновими зв’язками</td></tr>
</table>

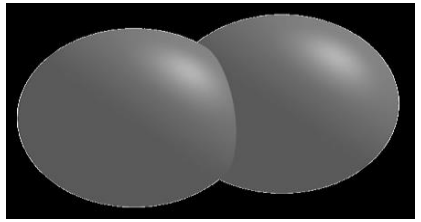
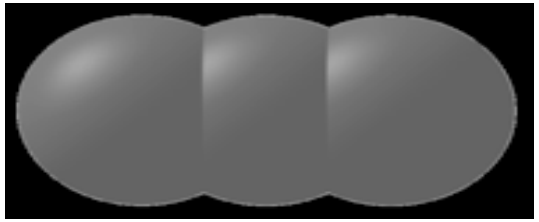
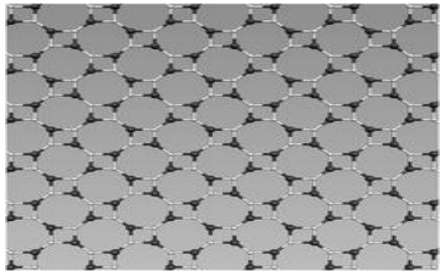
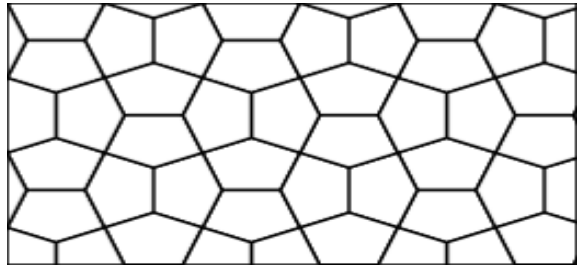
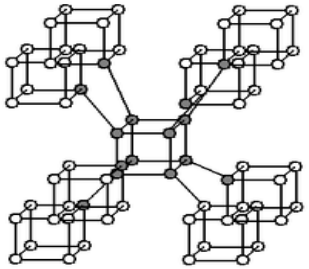
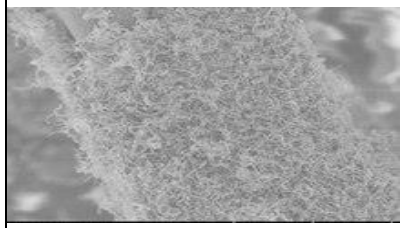
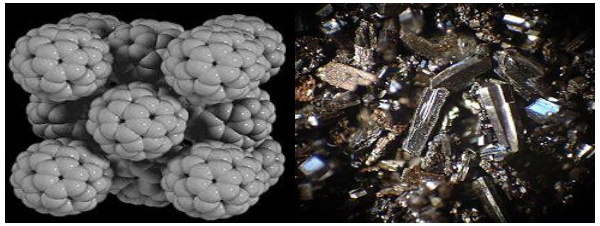


Алотропні модифікації Карбону

Змішані sp^3/sp^2-форми	Склоподібний вуглець – твердий матеріал, що поєднує властивості графіту (висока електропровідність) та скла (висока твердість)  Скловуглець  Скловуглецеві тиглі
	Аморфний вуглець – стан вуглецю з нерегулярною структурою – (сажа, кокс); вуглецеві нанобруньки, гексагоніт
	Вуглецева нанопіна 

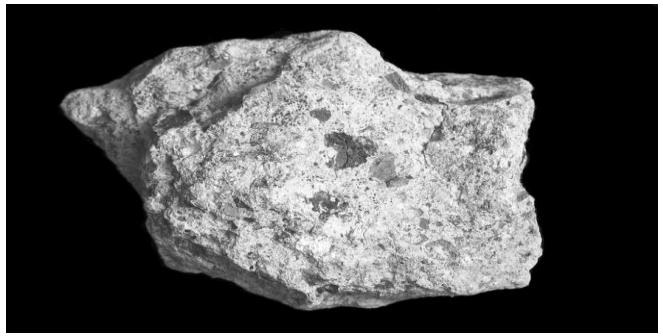
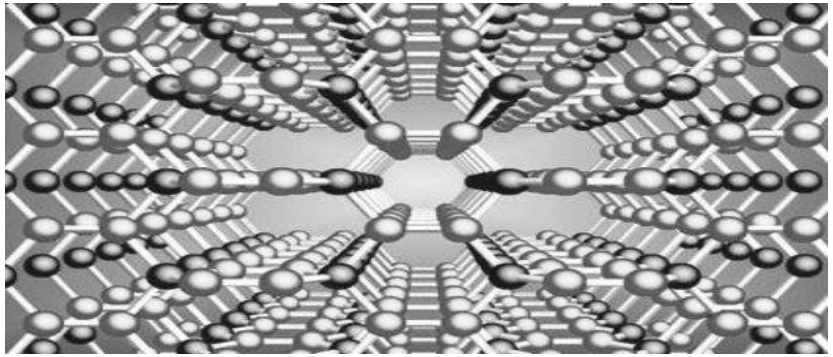
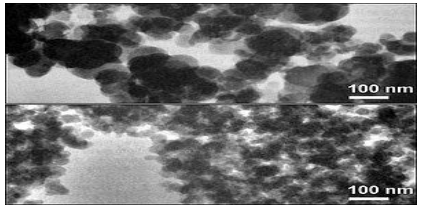
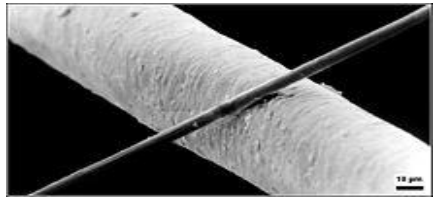
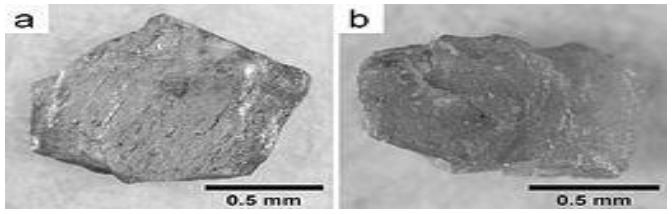
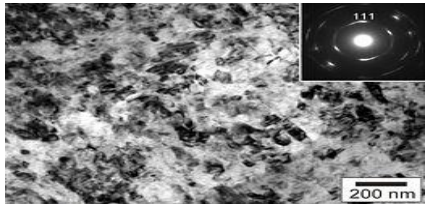


Алотропні модифікації Карбону

Інші форми	С – атомарний карбон (моно-карбон)	C_2 – дикарбон :C=C: 	C_3 – трикарбон :C=C=C: 
	Гекеліт 		Пента-графен 
	8 кубічний Карбон 	Нановолокна 	Фулерит 



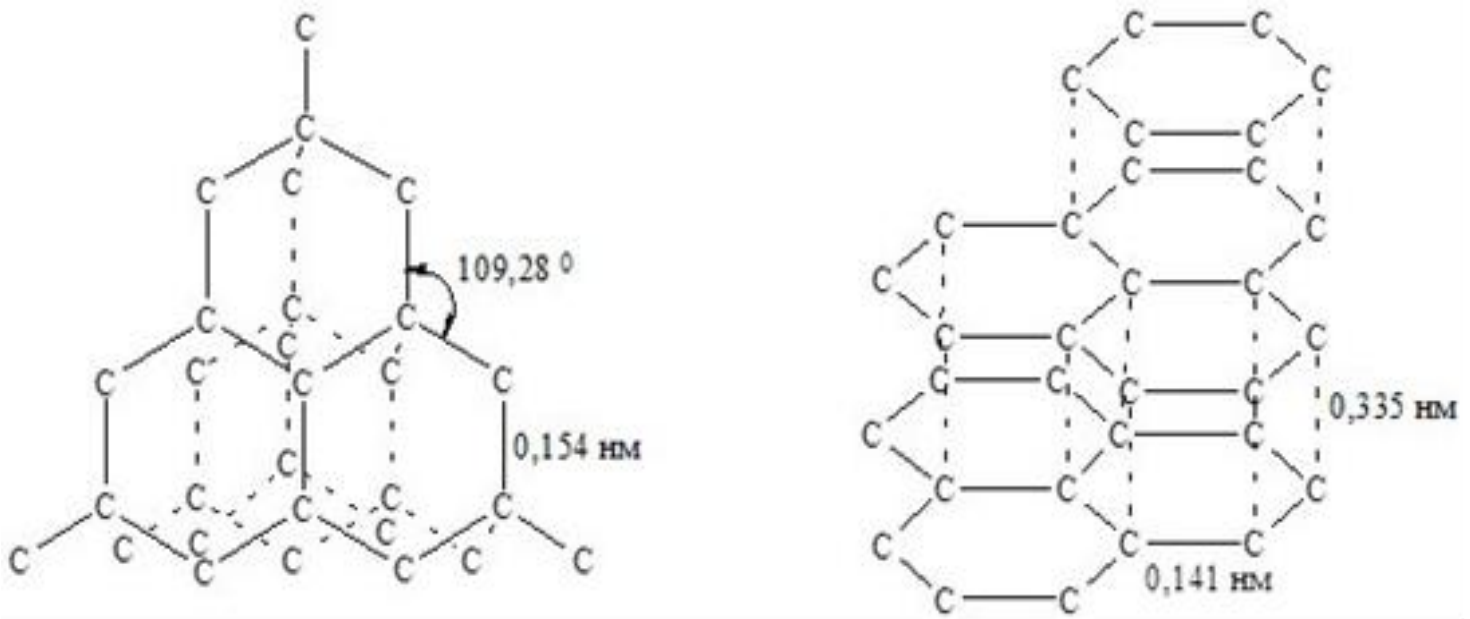
Алотропні модифікація Карбону

Зв'язані форми	Чаоїт 	Металічний вуглець 	
	Активоване вугілля 	Технічний вуглець 	Деревне вугілля 
	Вуглецеве волокно 	Гіпералмаз 	Наноалмази 



Алмаз. Графіт

Різна кристалічна будова алмазу та графіту (рис. 3), а також карбіну обумовлює відмінність їх фізико-хімічних властивостей.



а **б**

Рис. 3. Кристалічні ґратки алмазу (а) та графіту (б)



Алмаз. Графіт

Алмаз – це зазвичай безбарвний, прозорий мінерал класу самородних неметалів; відноситься до коштовних каменів; може бути як природного, так й синтетичного походження. Алмаз є хімічно дуже стійким. На нього діють лише фтор та кисень, в атмосфері яких за температури вище 800°С він згоряє з утворенням карбон тетрафториду та вуглекислого газу відповідно (рис. 3а).

Графіт – сіро-чорна речовина з металічним блиском; дуже м'який, добре проводить електричний струм, тугоплавкий, хімічно інертний матеріал. Графіт має шарувату кристалічну ґратку (рис. 3б). При цьому зв'язки між атомами Карбону у межах одного шару є міцними, а між шарами – навпаки, надзвичайно слабкі. Графіт у формі вугілля завдяки пористій структурі має високу адсорбційну здатність. В атмосфері кисню він порівняно легко згоряє з утворенням карбон(IV) оксиду. Слід зауважити, що сажа та деревне вугілля за своєю будовою є невпорядкованими різновидами графіту. При цьому найвищу адсорбційну здатність має саме активоване вугілля, що знаходить широке використання для очищення повітря у протигазах, при видаленні отруйних речовин з організму людини, у справі доочищення питної води та ін.



Карбін. Сажа

Карбін – це чорна дрібно-кристалічна речовина; у природі не зустрічається, тому є цілком штучним матеріалом. При каталітичному окисненні ацетилену у 1963 р. В.В. Коршак разом зі співробітниками отримали синтетичні різновиди карбіну – α- (***поліїн***) та β- (***полікумулен***), що являють собою тверді чорні речовини, побудовані з лінійних полімерних ланцюгів Карбону. Пізніше також було відкрито ще одну алотропну модифікацію вуглецю – ***фулерен***, сферичні поверхні якого містять від 60 до 84 атомів Карбону.

Сажа являє собою найчистіший аморфний вуглець. За способом виробництва сажі поділяють на три групи: канальні, пічні та термічні. Канальні (або дифузійні) сажі отримують при неповному спалюванні природного газу або його суміші з мастилом (наприклад, антраценовим) у так званих пальникових камерах, всередині яких розташовані охолоджувальні поверхні, на яких осідає сажа з полум’я. Пічні сажі одержують при неповному спалюванні мастила, природного газу або їх суміші у факелі, створеному спеціальним пристроєм у реакторах (печах).



Деревне і активоване вугілля. Скловуглець

Сажа у вигляді аерозолю виноситься з реактора продуктами згоряння і уловлюється спеціальними фільтрами. Термічні сажі отримують за умов термічного розкладу природного газу без доступу повітря:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2\uparrow.$$

Деревне вугілля добувають шляхом нагрівання дерева без доступу повітря у спеціальних печах в умовах піролізу.

Активоване (активне) вугілля являє собою пористу речовину, яку одержують із різних вуглецевмісних матеріалів органічного походження: деревного вугілля, кам'яновугільного або нафтового коксу, коксового вугілля та ін.

Скловуглець одержують шляхом карбонізації високомолекулярних вуглеводнів. Зазвичай для цього використовують спеціальні термореактивні полімери, яким надають форму потрібного виробу, а потім обробляють при температурі близько 2000°С у вакуумі або інертній атмосфері.



Вуглецева нанопіна. Кокс. Нанотрубки

Вуглецеву нанопіну одержують лазерною абляцією скловуглецю у середовищі аргону під тиском від 1 до 100 торр. При цьому вуглець нагрівається до 10000°С та застигає у формі нанопіни.

Кокс (*від нім. koks та англ. coke*) – це назва цілого ряду речовин, які одержують промисловими методами. При цьому розрізняють такі види коксу:

– кам’яновугільний кокс (твердий, пористий продукт сірого кольору, який одержують коксуванням кам’яного вугілля);

– нафтовий кокс (твердий залишок вторинної переробки нафтопродуктів);

– пековий кокс (багатий на вуглець твердий залишок, який одержують при розкладанні кам’яновугільного пеку);

– торф’яний кокс (твердий продукт термічного розкладання торфу);

– напівкокс.

Нанотрубки. Розроблено кілька методів для одержання цієї модифікації Карбону у значних кількостях – це, насамперед, електродуговий синтез, лазерна абляція, піроліз карбон(II) оксиду за умов високого тиску, а також хімічне осадження парів. При цьому наростання трубок може відбуватися й у вакуумі або при атмосферному тиску.



Нановолокна. Астралени.Нанобруньки

Нановолокна одержують шляхом каталітичного газофазного осадження або простим хімічним осадженням у різних варіантах, зокрема у плазмі. При цьому молекули, що перебувають у газовій фазі, розкладаються за умов надзвичайно високих температур, а утворений вуглець осідає у присутності каталізаторів, представлених частіше за все перехідними металами, на особливу підложку, де відбувається подальше зростання волокон навколо частинок каталізатора. У загальному випадку, цей процес включає у себе окремі етапи, такі як розкладання газу, осадження вуглецю, зростання волокна, його утовщення, графітизацію та очищення. Слід відзначити, що діаметр утворюваних нановолокон у значній мірі залежить від розміру часток самого каталізатора.

Астралени. Зразки такого типу було виділено з продуктів переробки графітових стрижнів у квазістаціонарному режимі в умовах дугового розряду. При цьому є цілком можливим виділення окремих вуглецевих наночастинок з вуглецевмісних матеріалів. Сутність методу полягає у тому, що в результаті електролізу, наприклад з метою одержання алюмінію, іноді може утворюватися вуглецева піна (переважно за рахунок електроерозії вугільних електродів), з якої надалі витягують фтористі солі, аморфний вуглець та вуглецеві наноструктури.

Нанобруньки синтезують в аерозольному реакторі безперервної дії.



Графен. Атомарний Карбон

Графен. Його окремі шматочки одержують за умов механічного впливу на високоорієнтований піролітичний графіт або кишграфіт. Спочатку плоскі шматки графіту розміщують між липкими стрічками скотчу та розщеплюють раз за разом, створюючи достатньо тонкі шари (серед багатьох плівок можуть траплятися навіть одно- та двошарові). Після злущування скотч із тонкими плівками графіту притискають до підложки з окисненого силіцію. При цьому досить важко одержати плівку заздалегідь визначеного розміру чи форми або у чітко фіксованих частинах підложки, оскільки горизонтальні розміри плівок зазвичай складають не більше 10 мкм.

Атомарний Карбон – це дуже нестійка форма вуглецю, що існує протягом нетривалого проміжку часу; він утворюється шляхом передачі струму високої енергії між двома вуглецевими електродами при генеруванні електричної дуги. Цей метод тісно пов’язаний з утворенням фулеренів C_{60}, хоча й вимагає застосування набагато глибшого вакууму.



Дикарбон. Трикарбон

Дикарбон – це двохатомні молекули Карбону (C_2), що утворюються у випарах вуглецю, наприклад в електричній дузі, у кометах, зоряних атмосферах та міжзоряному просторі, а також у синьому вуглеводневому полум'ї. Він також може бути одержаний з графіту в умовах електричного дугового розряду. Іноді його ідентифікують як один із продуктів реакції тетрахлоретилену з металічним натрієм. Молекула C_2 не здатна до існування за звичайних умов, оскільки вуглець є значно стійкішим у інших формах (алмазу, графіту або фулерену).

Трикарбон вперше ідентифікували за допомогою спектроскопічних методів у хвості однієї з комет ще на початку ХХ ст. Згодом він був визначений у деяких зоряних атмосферах. Малі кластери такого типу, як C_3 можна розглядати як прекурсори на шляху до утворення промислових алмазів та фулеренів.

За звичайних умов Карбон є хімічно інертним, хоча за високих температур він здатний до взаємодії з багатьма елементами, виявляючи сильні відновні властивості.



Сполуки Карбону

Хімічна активність різних форм Карбону закономірно зменшується у ряду: аморфний вуглець, графіт, алмаз; на повітрі вони спалахують при температурах, вищих за 500, 700 та 1000°С відповідно. При нагріванні вуглець реагує з багатьма неметалами (H_2, F_2, O_2, N_2, S), металічними елементами, оксидами та кислотами; за температури 900°С безпосередньо взаємодіє лише із фтором (з іншими галогенами не реагує):

$$C + 2F_2 \xrightarrow{t} CF_4$$

З сіркою реакція відбувається з утворенням ***карбон дисульфіду*** (1000°С):

$$C + 2S \xrightarrow{t} CS_2$$

Карбон дисульфід CS_2 – це безбарвна рідина з отруйними випарами. У техніці вона застосовується як розчинник для багатьох смол, жирів, фарб, а також деяких неорганічних речовин (зокрема, сірки, брому та йоду).

При дії електричного розряду на суміш графіту та азоту утворюється ***диціан***:

$$2C + N_2 \xrightarrow{t} C_2N_2$$



Сполуки Карбону

Диціан C_2N_2 – це безбарвний отруйний газ, який подразнює слизові оболонки дихальних шляхів; реагує з воднем, утворюючи ціанідну кислоту:

$$H_2 + C_2N_2 \longrightarrow 2HCN.$$

Ціанідна кислота HCN – безбарвна, летка рідина із запахом гіркого мигдалю; надзвичайно отруйна (її летальна доза становить менше 0,05 г). Механізм отруйної дії полягає в утворенні стійких комплексних сполук, особливо із двовалентним катіоном Феруму, який входить до складу молекул гемоглобіну. Ось чому навіть мінімальна кількість ціанідної кислоти, а також її солей – ***ціанідів***, здатна викликати параліч дихальних шляхів. Ціанідна кислота є дуже слабкою, завдяки чому вона легко витісняється зі своїх солей навіть під дією вуглекислого газу у присутності води:

$$KCN + CO_2 + H_2O \longrightarrow HCN\uparrow + KHCO_3.$$

Калій ціанід KCN, натрій ціанід NaCN застосовуються при добуванні золота. За умов кип’ятіння цих розчинів із сіркою утворюються ***тіоціанати***:

$$KCN + S \longrightarrow KSCN.$$



Сполуки Карбону

На відміну від ціанідів, тіоціанати є неотруйними: вони відіграють роль лігандів у координаційних сполуках та застосовуються в аналітичній хімії.

За умов високих температур або наявності каталізатора (Ni/Pt) Карбон реагує з воднем, утворюючи різноманітні за своїм характером вуглеводні:

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4\uparrow \text{ (600–1000°C);}$$

$$2C + H_2 \longrightarrow C_2H_2\uparrow \text{ (1500–2000°C).}$$

З кремнієм при нагріванні утворюється силіцій карбід:

$$C + Si \xrightarrow{t} SiC.$$

З металічними елементами Карбон утворює численні карбіди:

$$4Al + 3C \xrightarrow{t} Al_4C_3;$$

$$Ca + 2C \xrightarrow{t} CaC_2.$$

Останні бувають солеподібного типу (Al_4C_3, Be_2C, CaC_2), а також ковалентні (SiC, B_4C_3) та металоподібні (Fe_3C). При дії води на солеподібні карбіди виділяється метан або ацетилен:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow;$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow.$$



Сполуки Карбону

Ковалентні карбіди є хімічно інертними та дуже твердими речовинами; металоподібні аналоги – тверді та жаростійкі матеріали, що під дією кислот утворюють метан і водень:

$$Fe_3C + 6HCl \longrightarrow 3FeCl_2 + CH_4\uparrow + H_2\uparrow.$$

Карбон реагує також з багатьма складними речовинами:

$$3C + S + 2KNO_3 \xrightarrow{t} K_2S + 3CO_2\uparrow + N_2\uparrow;$$

$$5C + 4KNO_3 \longrightarrow 2K_2CO_3 + 3CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow;$$

$$C + 2KNO_3 \longrightarrow 2KNO_2 + CO_2\uparrow;$$

$$3C + BaSO_4 \longrightarrow BaS + 2CO\uparrow + CO_2\uparrow.$$

Вуглець окиснюється концентрованою сульфатною або нітратною кислотою при 100°C з утворенням вуглекислого газу:

$$C + 2H_2SO_4\ (конц.) \longrightarrow CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O;$$

$$\text{відновник}\ \ C^0 - 4e^- \longrightarrow C^{4+} \quad 4 \quad 1$$

$$\text{окисник}\ \ S^{6+} + 2e^- \longrightarrow S^{4+} \quad 2 \quad 2$$



Сполуки Карбону

$$C + 4HNO_3\ (конц.) \longrightarrow CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O.$$

відновник $C^0 - 4e^- \rightarrow C^{4+}$ 4 1

окисник $N^{5+} + 1e^- \rightarrow N^{4+}$ 1 4

Карбон відновлює оксиди металічних та неметалічних елементів:

$$FeO + C \longrightarrow Fe + CO\uparrow;$$

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO\uparrow.$$

Іноді при цьому утворюються карбіди:

$$2Al_2O_3 + 9C \longrightarrow Al_4C_3 + 6CO\uparrow;$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{t} CaC_2 + CO\uparrow;$$

$$SiO_2 + 3C \longrightarrow SiC + 2CO\uparrow.$$

Метод відновлення оксидів вугіллям у металургії ще називають ***карботермією***. Розпечений до червоного кольору вуглець реагує з водяною парою із утворенням ***водяного газу:*** $C + H_2O \xrightarrow{t} CO\uparrow + H_2\uparrow.$



Метан

З воднем вугілля за наявності нікелевого каталізатора та за умов нагрівання утворює ***метан*** – основну складову частину природних горючих газів:

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4\uparrow.$$

Метан – це газ, що не має ані кольору, ані запаху; майже нерозчинний у воді. Він постійно накопичується у кам'яновугільних шахтах, тому його ще називають рудниковим газом. Суміш метану із повітрям є вкрай вибухонебезпечною, особливо у співвідношенні (1:10). Метан горить майже безбарвним полум'ям з виділенням значної кількості теплоти (879 кДж/моль). Він з вибухом реагує зі фтором, за звичайних умов повільно взаємодіє із хлором та ще повільніше з бромом; з йодом реакція майже не відбувається взагалі.

Важливого значення набуває також каталітична конверсія метану за температури 800–900°C:

$$2CH_4 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2CO_2\uparrow + 6H_2\uparrow.$$



Оксигеновмісні сполуки Карбону. Карбон (II)оксид

Оксигеновмісні сполуки Карбону. З киснем Карбон утворює стійкі сполуки – карбон(II) та карбон(IV) оксиди.

Карбон(II) оксид (чадний газ). Атом Карбону у молекулі CO перебуває у основному енергетичному стані та має одну вакантну *p*-орбіталь, а тому здатний до утворення одразу двох ковалентних полярних зв'язків між атомами C та O, а також ще одного зв'язку – за донорно-акцепторним механізмом (рис. 4).

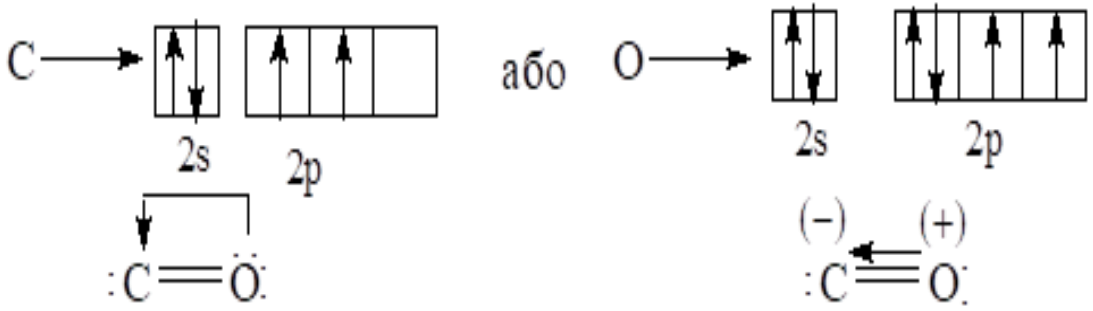


Рис. 4. Схема утворення зв'язків у молекулі карбон(II) оксиду

Отже, валентність Карбону у молекулі CO насправді дорівнює трьом та не співпадає із формальним ступенем окиснення (+2).



Карбон (II) оксид

Карбон(II) оксид – це газ без запаху та кольору, майже не розчиняється у воді; набагато легший за повітря, отруйний. Цей оксид утворює з гемоглобіном крові міцну сполуку ***карбоксигемоглобін***, яка перешкоджає перенесенню кисню від легенів до тканин організму. Основним засобом проти отруєння чадним газом є свіже повітря. Карбон(II) оксид утворюється при спалюванні вуглецю або його сполук в умовах недостатньої для повного згоряння кількості кисню, а також внаслідок взаємодії карбон(IV) оксиду із розжареним вугіллям:

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO\uparrow;$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO\uparrow.$$

У лабораторних умовах карбон(II) оксид добувають із форміатної кислоти при дії концентрованою сульфатною кислотою за умов нагрівання (100°C):

$$HCOOH \longrightarrow CO\uparrow + H_2O.$$



Властивості карбон (II) оксиду

Карбон(II) оксид є несолетворним оксидом: він не взаємодіє з водою, лугами та кислотами; у реакціях виявляє сильні відновні властивості, наприклад, відновлює метали з їх оксидів:

$$CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2\uparrow.$$

В основі доменного виробництва чавуну лежать реакції відновлення металічного заліза з його оксидів:

$$CO + 3Fe_2O_3 \longrightarrow CO_2\uparrow + 2Fe_3O_4;$$
$$CO + Fe_3O_4 \longrightarrow CO_2\uparrow + 3FeO;$$
$$CO + FeO \longrightarrow CO_2\uparrow + Fe.$$

Карбон(II) оксид також відновлює солі благородних металів (Ag, Pd, Pt, Au). Реакцію взаємодії паладій(II) хлориду із чадним газом використовують для виявлення CO за утворенням чорного осаду металічного паладію:

$$PdCl_2 + CO + H_2O \longrightarrow Pd\downarrow + CO_2\uparrow + 2HCl.$$



Властивості карбон (II) оксиду

З твердим натрій гідроксидом чадний газ взаємодіє під тиском, утворюючи натрій форміат:

$$CO + NaOH \longrightarrow HCOONa.$$

При нагріванні під тиском суміші карбон(II) оксиду з амоніаком, утворюється ціанідна кислота:

$$CO + NH_3 \longrightarrow HCN + H_2O.$$

Чадний газ також взаємодіє із сіркою, утворюючи ***карбоніл сульфід:***

$$CO + S \longrightarrow COS.$$

При опроміненні світлом або у присутності каталізатора CO взаємодіє з хлором, утворюючи ***оксохлорид (фосген):***

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2.$$

Останній енергійно взаємодіє з амоніаком, утворюючи суміш карбаміду та амоній хлориду, а також гідролізує у присутності води:

$$COCl_2 + 4NH_3 \longrightarrow (NH_2)_2CO + 2NH_4Cl;$$

$$COCl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2CO_3 + 2HCl.$$



Властивості карбон (II) оксиду

Ці реакції використовуються для експресвиявлення фосгену: зі змоченого розчином амоніаку ватного тампону у присутності цієї речовини починає помітно виділятися білий дим.

Карбон(II) оксид відновлює також сульфур(IV) оксид:

$$2CO + SO_2 \longrightarrow 2CO_2\uparrow + S\downarrow.$$

З перехідними металами він утворює горючі та отруйні сполуки координаційного типу – ***карбоніли***: $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$, $Ni(CO)_4$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Co_2(CO)_9$ та ін.

При взаємодії CO та H_2 за температури 250°C під тиском 7МПа за участю каталізатора (суміш оксидів цинку та купруму) утворюється метиловий спирт:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH.$$

Карбон(II) оксид горить синім полум’ям з утворенням вуглекислого газу:

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2\uparrow.$$



Карбон (IV) оксид

Карбон(IV) оксид (вуглекислий газ) – безбарвний газ, що у півтора рази важчий за повітря. Якщо його охолодити до температури –72°С, він кристалізується та стає схожим на сніг. Тому вуглекислий газ у твердому стані іноді ще називають ***“сухим льодом”*** (рис. 5). Під дією високого тиску (5,11 МПа) за температури +20°С він повільно перетворюється на безбарвну рідину.



Рис. 5. Сухий лід

Близько 0,03% CO_2 входить до складу повітря. Він утворюється при горінні вугілля, а також під час окиснення усіх органічних речовин (процеси дихання, бродіння, гниття), міститься у багатьох мінеральних водах. Карбон(IV) оксид не горить та не підтримує горіння, тому його активно застосовують для гасіння пожеж. Зазвичай, вогнегасник містить у своєму складі рідкий CO_2 або цей газ генерується внаслідок взаємодії натрій карбонату із сульфатною кислотою: $Na_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$.



Карбон (IV) оксид

У промисловості вуглекислий газ одержують випалюванням вапняку:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2\uparrow,$$

а у лабораторних умовах – дією хлоридної кислоти на мармур в апараті Кіппа:

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Карбон(IV) оксид є слабким окисником, тому лише дуже активні метали здатні реагувати із ним, утворюючи вуглець:

$$2Mg + CO_2 \longrightarrow 2MgO + C.$$

Під тиском вуглекислий газ безпосередньо взаємодіє з амоніаком. При цьому утворюється біла кристалічна речовина, добре розчинна у воді, яку називають ***карбамідом*** або ***сечовиною***:

$$CO_2 + 2NH_3 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O.$$

Остання є кінцевим продуктом білкового обміну у живих організмах, тому її одержання у лабораторних умовах (Ф. Велер, 1828 р.) завдало серйозного удару по теорії віталізму, яка довгий час панувала у хімії.



Карбонатна кислота

Згодом сечовина знайшла широке застосування у сільському господарстві як висококонцентроване азотне добриво, а також добавка до корму жуйних тварин. У промисловості карбамід застосовують для виробництва пластиків.

За хімічною природою вуглекислий газ є кислотоутворюючим оксидом. При розчиненні CO_2 у воді утворюється нестійка ***карбонатна кислота***, для якої встановлюється ступінчаста рівновага дисоціації:

$$H_2CO_3 \longleftrightarrow H^+ + HCO_3^- \ (K_1 = 4{,}5 \cdot 10^{-7});$$

$$HCO_3^- \longleftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \ (K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}).$$

Карбонатна кислота утворює середні солі (карбонати) та кислі (гідрогенкарбонати). Усі вони погано розчиняються у воді, окрім солей лужних металів та амонію. Як правило, їх одержують при дії вуглекислого газу на розчини лугів або шляхом обмінних реакцій:

$$KOH + CO_2 \longrightarrow KHCO_3;\ KHCO_3 + KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O;$$

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaCl.$$



Солі карбонатної кислоти

Під дією мінеральних та органічних кислот усі карбонати розкладаються із виділенням карбон(IV) оксиду:

$$CaCO_3 + 2CH_3COOH \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Взаємодію солей карбонатної кислоти із сильними кислотами використовують для того, щоб відрізнити карбонати та гідрогенкарбонати від інших солей. Внаслідок такої взаємодії іони Гідрогену зв’язуються так само ефективно, як й у типових рекціях нейтралізації.

Гідрогенкарбонати є термічно нестійкими сполуками. Під час нагрівання вони легко перетворюються на відповідні карбонати або оксиди:

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O;$$

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaO + 2CO_2\uparrow + H_2O.$$

Якщо крізь розчин натрій карбонату або суспензію кальцій карбонату у воді пропускати надлишок карбон(IV) оксиду, вони з легкістю перетворюються на вихідні гідрогенкарбонати (зворотний процес):

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3;$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2.$$



Солі карбонатної кислоти

Одним із основних продуктів хімічної промисловості є ***натрій карбонат (технічна сода).*** Її використовують для одержання скла, мила, паперу, тканин, а також у нафтопереробній галузі. В основі виробництва скла лежить добре відома реакція витіснення леткого карбон(IV) оксиду нелетким кремнеземом. При цьому процес перебігає в умовах спікання суміші вихідних речовин: $Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$.

Натрій гідрогенкарбонат (питна сода) являє собою білий кристалічний порошок, який розчиняється у воді значно гірше за відповідний карбонат; останній також має більш яскраво виражений лужний характер середовища. Питна сода широко застосовується у медицині як розчин для промивання слизових оболонок та шкіри, а у харчовій промисловості виконує роль розпушувача тіста під час випікання хліба.

Калій карбонат (поташ) – це гігроскопічний порошок, який розпливається на повітрі внаслідок активного поглинання водяних парів; утворює сильнолужні розчини, у зв’язку із чим знаходить своє застосування під час виготовлення мила, скла та інших технічних продуктів.



Біологічна роль сполук Карбону

Карбон є одним із найважливіших елементів, що неодмінно входить до складу усіх живих організмів: кожна складна біомолекула побудована на основі карбонового скелету. Атоми Карбону постійно мігрують з однієї частини біосфери в іншу. На прикладі колообігу цього елемента (рис. 6) можна простежити всю картину життя на нашій планеті. При цьому основні резерви Карбону на Землі представлено у вигляді вуглекислого газу, що міститься в атмосфері, а також у Світовому океані.

Важливу роль у колообігу Карбону відіграє саме карбон(IV) оксид, що входить до складу атмосфери Землі, куди він потрапляє внаслідок багатьох різноманітних процесів: від виверження вулканів, горіння палива та розкладання вапняку до дихання усіх живих істот разом із процесами бродіння та гниття.

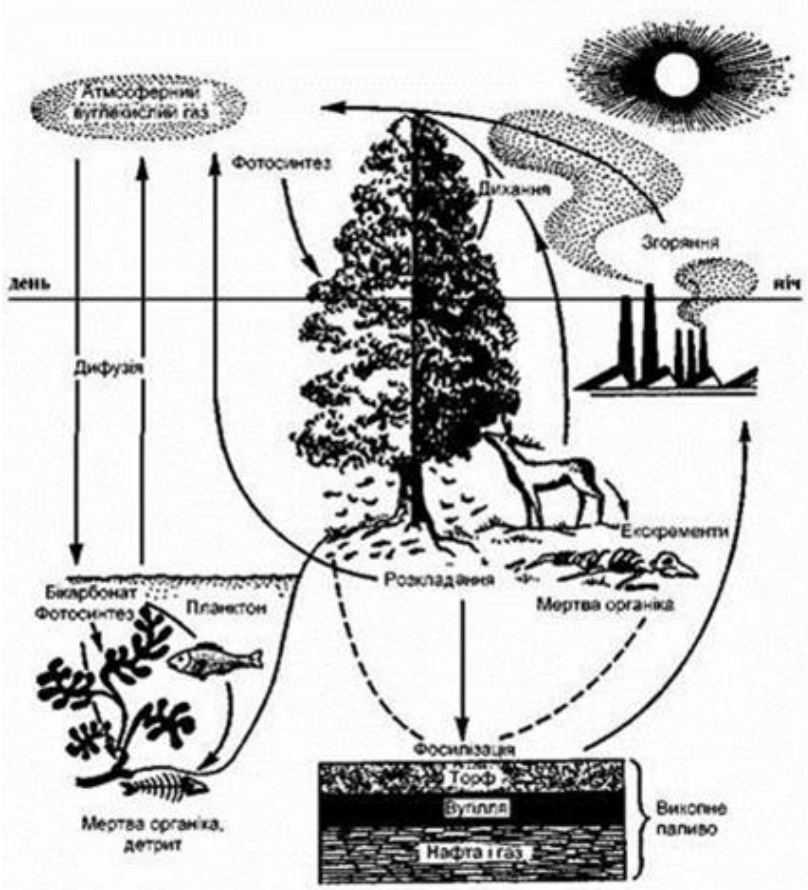


Рис. 6. Колообіг Карбону у природі



Біологічна роль сполук Карбону

З повітря вуглекислий газ у значних кількостях поглинається наземними рослинами та фітопланктоном Світового океану. Процес поглинання CO_2 відбувається лише на світлі (фотосинтез), внаслідок чого утворюються численні органічні сполуки. Із рослин, які поїдаються тваринами, Карбон переходить до організму останніх. Тварини виділяють його у вигляді вуглекислого газу під час дихання. Живі організми згодом відмирають, а утворені рештки починають перегнивати, окиснюватись й частково перетворюватись на CO_2, який повертається у повітря та знову поглинається рослинами. Лише частково рослинні та тваринні рештки у ґрунті здатні перетворюватись на горючі копалини – буре та кам'яне вугілля, нафту, природний газ, торф. Їх використовують як паливо, внаслідок згоряння якого CO_2 знову повертається до атмосфери.

Вуглекислий газ повітря здатний до поглинання водами Світового океану, де він повільно реагує з мінералами в умовах їх руйнування. У такий спосіб утворюються осадові породи – вапняки та доломіти, а усе розмаїття геологічних процесів забезпечує постійний характер колообігу Карбону.



Біологічна роль сполук Карбону

Проте, через різке збільшення обсягів спалювання викопних порід, вміст вуглекислого газу в атмосфері продовжує збільшуватись, а кисню – навпаки, зменшуватись. Порушення рівноваги між вмістом цих газів в атмосфері може призвести до так званого “парникового ефекту”, оскільки CO_2 відіграє таку саму роль, як й скло у теплиці: вуглекислий газ вільно пропускає на Землю випромінювання від Сонця, однак сильно затримує тепло від поверхні самої планети. У зв’язку із цим порушується нормальна тепловіддача у космічний простір, що у свою чергу сприяє значному потеплінню клімату.

Карбон є структурною одиницею величезної кількості органічних сполук, що беруть участь у побудові живих організмів та забезпечують перебіг їх прижиттєвих процесів. Станом на 1999 р., загальна кількість відомих органічних сполук, що існують у природі або утворені синтетичним шляхом, нараховувала більше 18 млн. (!) До них належить й значна кількість біоорганічних молекул – білків, нуклеїнових кислот, вуглеводів, жирів, ферментів, гормонів, вітамінів, а також фізіологічно-активних речовин. Ось чому саме Карбону належить най-головніша роль в утворенні біосистем!



Біологічна роль сполук Карбону

Атоми Карбону, завдяки особливостям будови зовнішньої електронної оболонки, утворюють міцні та енергомісткі зв’язки – прості, подвійні або потрійні. Вони з’єднуються між собою, утворюючи лінійні, розгалужені або циклічні структури, у тому числі й за участю гетероатомів. Як відомо, серед гетероциклічних сполук існує величезна кількість біологічно активних речовин. Атоми Карбону у межах однієї сполуки здатні виконувати роль як акцептора, так й донора електронної густини. З біологічної точки зору, дуже важливим є той факт, що усі хімічні зв’язки, утворені атомами Карбону, є не лише міцними, але й водночас здатні до розриву в умовах численних біохімічних процесів. Оскільки атоми Карбону можуть мати зовсім різні ступені окиснення навіть у межах однієї й тієї ж молекули, то це також слугує додатковою причиною зростання різноманіття хімічних сполук, утворених цим елементом.

Карбон входить до складу рослинних та тваринних організмів у кількості, що не перевищує 18% за масою. При цьому найпотужнішим механізмом для його засвоєння у формі вуглекислого газу залишається процес фотосинтезу, що перебігає у зелених частинах рослин.



Біологічна роль сполук Карбону

Щороку у такий спосіб асимілюється близько 100 млрд. т (!) карбон(IV) оксиду. Рослини поглинають вуглекислий газ із повітря, виділяючи в атмосферу еквівалентний об'єм кисню. У присутності хлорофілу CO_2 взаємодіє з водою, перетворюючись на більш складні органічні сполуки, зокрема вуглеводи. Схематично процес їх утворення може бути представлений за допомогою сумарного рівняння реакції:

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2\uparrow.$$

Більшість тварин споживає Карбон у вигляді вже готових органічних речовин. Окрім основної функції – джерела Карбону, вуглекислий газ, розчинений у природних водах та біологічних рідинах, бере активну участь у підтриманні оптимальної для життєвих процесів кислотності середовища. У складі кальцій карбонату Карбон утворює зовнішній кістяк багатьох безхребетних тварин, а також міститься у коралах, шкаралупі пташиних яєць та ін. Такі сполуки, як HCN, CO та CCl4, що переважали за своїм вмістом у первісній атмосфері Землі, надалі, у процесі біологічної еволюції, перетворилися на сильні антиметаболіти обміну речовин.



Біологічна роль сполук Карбону

В організм людини Карбон надходить із їжею у кількості близько 300 г на добу. При цьому загальний вміст Карбону становить 21%. Цей біоелемент складає 2/3 від маси всієї м’язової тканини та майже 1/3 від маси кісток. Карбон виводиться із організму з повітрям, що видихається через легені у формі вуглекислого газу, а також із сечею через вивідну систему. Окиснення сполук Карбону під дією кисню слугує для організму важливим джерелом енергії.

З усіх сполук Карбону у медицині для інгаляцій застосовують вуглекислий газ (5–7%) у суміші з киснем (карбоген). Він має прямий та рефлекторний стимулюючий вплив на центр дихання, є його специфічним збуджувачем у багатьох фізіологічних процесах. Вуглекислий газ у суміші з киснем призначається у випадку шокового стану, пригнічення дихального центру, асфіксії новонароджених та різноманітних отруєннях. Напої, що містять вуглекислий газ, підвищують секреторну, моторну та всмоктувальну здатність харчового каналу. Рідкий вуглекислий газ за кімнатної температури та нормального тиску поглинає значну кількість теплоти, перетворюючись на білу кригоподібну масу.



Біологічна роль сполук Карбону

Ці властивості використовуються при заморожуванні тканин у гістології; у дерматології “вуглекислий сніг” застосовується місцево при лікуванні червоної вовчанки, прокази, бородавок та ін. ***Натрій гідрогенкарбонат*** разом із його калієвим аналогом у присутності карбонатної кислоти утворює в організмі буферну систему, що сприяє регулюванню кислотно-лужної рівноваги. Він нейтралізує хлоридну кислоту шлункового соку, тобто має антацидні властивості; підвищує лужні резерви крові та знімає явище ацидозу; при виділеннях слизовими оболонками дихальних шляхів сприяє розрідженню мокротиння. Питну соду також застосовують при гіперацидному гастриті, виразковій хворобі шлунку та дванадцятипалої кишки; зовнішньо – у вигляді розчинів в отоларингології, стоматології та офтальмології; для нейтралізації кислот, що потрапляють на слизові оболонки та шкіру. ***Активоване вугілля*** як важливий адсорбуючий засіб має розгалужену поверхню та здатне адсорбувати гази, алкалоїди, токсини; призначається при метеоризмі, харчових інтоксикаціях, отруєннях солями важких металів. ***Ціанід-іони*** у мікро-кількостях утворюються в організмі та використовуються ним для побудови деяких біологічних структур, зокрема ціанокобаламіну (вітаміну В12). У цій молекулі ціанід-іони виконують роль лігандів у складі хелатного комплексу.



Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. Позначте число електронів на зовнішньому рівні атома Карбону:

A 1; **C** 2;
B 4; **D** 6.

Хімія сполук Карбону

2. Укажіть хімічну формулу вапняку:

A $CaCO_3$; **C** Na_2CO_3;
B $NaHCO_3$; **D** $(NH_4)_2CO_3$.

3. Позначте алотропну модифікацію, утворену Карбоном, яка проявляє найбільшу твердість:

A графіт; **C** алмаз;
B фулерен; **D** лонсдейліт.

4. Позначте фізичну властивість, притаманну графіту:

A при нагріванні легко переходить у газуватий стан; **C** не проводить електричний струм;
B проводить електричний струм; **D** розчиняється у воді.



Тестові завдання

5. Укажіть причину, завдяки якій алмаз має високу твердість:

A складається з атомів Карбону; **C** має атомні кристалічні гратки;

B не має забарвлення; **D** має високу температуру плавлення.

6. Опишіть властивості, які характерні для Карбону:

A окисні; **C** відновні;

B окисні і відновні; **D** кислотні.

7. З якою з наведених речовин буде реагувати вуглець:

A HCl; **C** KOH;

B CO; **D** CuO.

8. Укажіть кількість спільних ковалентних пар у молекулі вуглекислого газу:

A 2; **C** 4;

B 6; **D** 8.

9. Вкажіть мінімальний та максимальний ступені окиснення Карбону:

A -2, 0; **C** -2, +4;

B -2, +3; **D** -4, +4.



Тестові завдання

10. Стан, у якому Карбон проявляє найвищу адсорбційну здатність:

A графіт; **C** сажа;

B активоване вугілля; **D** алмаз.

11. Електронна формула атома Карбону має закінчення:

A $2s^2 2p^2$; **C** $2s^2 2p^1 3d^1$;

B $2s^2 2p^4$; **D** $2s^2 2p^3$.

12. Яка алотропна форма Карбону утворюється при неповному його згорянні:

A сажа; **C** фулерен;

B графіт; **D** алмаз.

13. Як добувають карбон(IV) оксид у лабораторних умовах:

A прожарюванням крейди; **C** дією хлоридної кислоти на кальцій карбонат;

B взаємодією повітря з розжареним коксом; **D** спалюванням органічних сполук.

Хімія сполук Нітрогену





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки
3. Отримання і властивості сполук Нітрогену
4. Біологічна роль сполук сполук Нітрогену
5. Тестові завдання
6. Інтерактивне завдання



Список використаних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. Біонеорганічна хімія. (2005). Дн-ськ: “Пороги”. С. 246-252.
2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 342-355.
3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 300-334.
4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В., Бойко Ю.В. Хімія біогенних елементів. Частина ІІ. Елементи-органогени. (2021). Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 73-96.
5. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. Загальна та неорганічна хімія. (2016). Дн-ськ: “Пороги”. С. 217-226.
6. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 217-222.



Нітроген

Нітроген розташований у VA-підгрупі періодичної системи Д.І. Менделєєва. Атом цього елемента має п’ять валентних електронів, з яких два знаходяться на s-підрівні та три на p-підрівні зовнішнього енергетичного рівня - s^2p^3 (рис. 1).

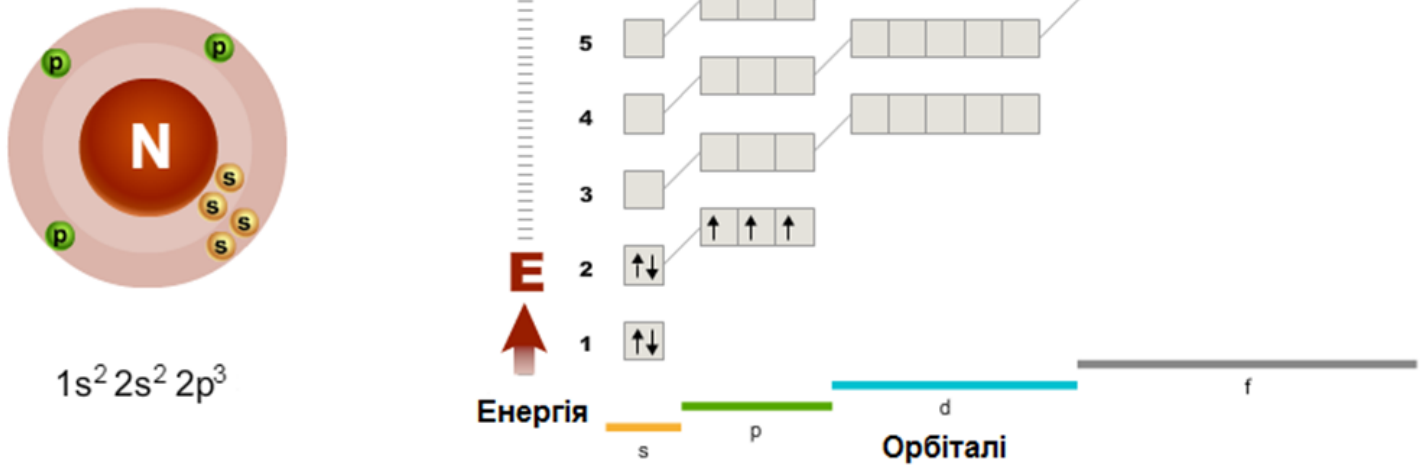


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Нітрогену



Нітроген

Ступінь окиснення Нітрогену в його сполуках змінюється в широких межах: від -3 до +5, найбільш поширені: +3 і +5. У більшості сполук Нітрогену хімічний зв'язок між атомами є ковалентним, тому ступінь окиснення Нітрогену та його валентність, як правило, не співпадають.

-3	-2	0	+1	+2	+3	+4	+5
NH_3, NH_4^+	$NH_2 – NH_2$	N_2	N_2O	NO	N_2O_3, HNO_2	NO_2, N_2O_4	N_2O_5, HNO_3



Природні сполуки Нітрогену

Основна маса Нітрогену зосереджена в атмосфері у вигляді простої речовини – молекулярного азоту (78 % за об'ємом). Загальний вміст Нітрогену в поверхневих оболонках Землі складає близько 0,04 мас. %. Зв'язаний Нітроген утворює мінерали у формі нітратів та солей амонію: ***чилійська селітра*** $NaNO_3$, ***індійська селітра*** KNO_3, ***норвезька селітра*** $Ca(NO_3)_2$ та ***амонійна селітра*** NH_4NO_3. У вигляді незначних домішок Нітроген входить до складу вугілля та нафти; цей елемент міститься в усіх без винятку живих організмах у вигляді білкових сполук, нуклеїнових кислот, алкалоїдів та ін.

У перекладі з грецької "*Нітроген*" означає "*нежиттєдіяльний*". Таку назву він одержав за принципову нездатність підтримувати горіння. У своїй праці "Хімічний трактат про повітря і вогонь" шведський хімік К.В. Шеєле описав одержання та властивості "вогняного повітря" й зазначив, що в атмосфері, крім останнього, міститься також його "флогістований" різновид. У 1772 р. просту речовину азот під назвою "зіпсованого повітря" описав Д. Резерфорд, який опублікував магістерську дисертацію, де зазначив його основні властивості. Тому саме цей вчений вважається першовідкривачем азоту.



Отримання і властивості азоту

Азот N_2 – головна складова частина повітря (78 об. %). Його одержують із рідкого повітря при перегонці. Це газ без кольору та запаху, мало розчинний у воді. В лабораторії азот отримують розкладом амоній нітриту при нагріванні: $NH_4NO_2 \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$

У молекулі азоту N_2 атоми Нітрогену пов'язані потрійним ковалентним зв'язком і енергія зв'язку атома велика (946 кДж/моль), тому азот – хімічно малоактивна речовина. Азот не підтримує горіння та дихання, тварини у атмосфері азоту гинуть внаслідок відсутності кисню. За кімнатної температури він реагує лише з літієм з утворенням літій нітриду:

$$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$$

Нітроген – неметал. За високих температур і в присутності каталізаторів Нітроген взаємодіє з неметалами (киснем, вуглецем, бором, кремнієм), досить легко сполучається з деякими металами (Mg, Ca, Ti) з утворенням нітридів:

з неметалами:

$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO\uparrow$

$2B + N_2 \rightarrow 2BN$

$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$

з металами:

$N_2 + 3Mg \rightarrow Mg_3N_2$

$N_2 + 3Ca \rightarrow Ca_3N_2$



Амоніак. Нашатирний спирт

Взаємодією азоту з воднем в умовах підвищених температури і тиску (T = 450-500°C, P = 30 мПа) в присутності залізного каталізатора в промисловості синтезують амоніак:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

За звичайних умов ***амоніак*** – безбарвний газ із різким характерним запахом, добре розчинний у воді. Водний розчин амоніаку з масовою часткою 10 % відомий під назвою ***нашатирного спирту***.

У хімічному відношенні амоніак доволі активний, ступінь окиснення Нітрогену у складі NH_3 дорівнює -3, тому амоніак виявляє лише відновні властивості:

$$2NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6HCl$$

На повітрі амоніак не горить, але в атмосфері кисню окиснюється до вільного азоту:

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O.$$

У присутності каталізатора (платина) окиснення амоніаку проходить до утворення нітроген(II) оксиду:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O.$$



Амоній гідроксид. Солі амонію

Амоніак легко розчиняється у воді з утворенням амоній гідроксиду – слабкої основи:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH.$$

З аніонами кислот іон амонію утворює тверді кристалічні добре розчинні речовини – солі амонію:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl.$$

Сухі амонійні солі при нагріванні розкладаються на амоніак і кислоту; цей процес називають ***термічною дисоціацією:***

$$(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_3\uparrow + H_2SO_4.$$

В медицині застосовують ***рідкий азот*** для зберігання клітин, органів і тканин за допомогою кріоконсервації; для кріодеструкції (руйнування уражених ділянок тканин і органів), наприклад, для видалення бородавок, для косметичної процедури “кріованна” (вплив холодом на шкіру).

Нашатирний спирт застосовується при запамороченнях (для збудження дихання), зовнішньо: при невралгіях, укусах комах, для обробки рук хірурга. За неправильного застосування може викликати опіки стравоходу та шлунку (у разі вживання нерозбавленого розчину), рефлекторну зупинку дихання (при вдиханні у високій концентрації).



Нітроген оксиди. Нітроген (I) оксид

З Оксигеном Нітроген утворює ряд оксидів: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 та N_2O_5. Оксиди N_2O і NO – несолетворні, інші – солетворні, кислотні оксиди. При звичайних умовах усі нітроген оксиди, окрім N_2O_5, газоподібні речовини; N_2O_5 – тверда речовина. Всі вони, за виключенням N_2O, токсичні по відношенню до живих організмів.



Нітроген(I) оксид N_2O отримують термічним розкладом амоній нітриту:

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2O\uparrow + 2H_2O.$$

Це безколірний газ із слабким приємним запахом і солодкуватим смаком. Нітроген(I) оксид стійкий лише при кімнатній температурі, при підвищених температурах розкладається на азот і кисень:

$$2N_2O \rightarrow 2N_2\uparrow + O_2.$$

Цей оксид називають ***“веселильним газом”*** і використовують як наркотичний засіб у складі так званого штучного повітря – 20% N_2O і 80% O_2. Оскільки N_2O більш леткий, ніж хлороформ, ефір тощо, він швидко виводиться з організму і виявляє меншу побічну дію.



Нітроген (II) та (III) оксиди

Нітроген(II) оксид NO – безколірний, малорозчинний у воді газ. Він є несолетворним оксидом, тому з водою не реагує. Утворюється в атмосфері під час громових розрядів. Нітроген(II) оксид легко окиснюється киснем з утворенням NO_2: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

Нітроген(III) оксид N_2O_3 при низьких температурах має вигляд темно-синьої рідини, яка кристалізується при температурі нижче 171 К, кипить при 276,5 К, розкладаючись на нітроген(II) оксид і нітроген(IV) оксид: $N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$.

При взаємодії з водою нітроген(III) оксид утворює нітритну кислоту, яку також отримують дією на її солі розбавленої сульфатної кислоти:

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2;$$

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_2 + Na_2SO_4.$$

Нітритна кислота HNO_2 – кислота середньої сили, яка існує лише в дуже розведених водних розчинах. При нагріванні ця кислота розкладається: $2HNO_2 \rightarrow NO_2 + NO + H_2O$.

Оскільки Нітроген в їх молекулі знаходиться в проміжному ступені окиснення +3 нітритна кислота і її солі нітрити мають окисно-відновні властивості.



Нітроген (IV) і нітроген (V) оксиди

Нітроген(IV) оксид NO_2 – буро-червоний, отруйний газ із характерним запахом. Утворюється внаслідок розкладу концентрованої нітратної кислоти:

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2.$$

Нітроген(IV) оксид добре розчиняється у воді, утворюючи нітратну і нітритну кислоти:

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2.$$

При температурі 261,8 К нітроген(IV) оксид перетворюється в димер N_2O_4 – безколірну кристалічну речовину: $2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$.

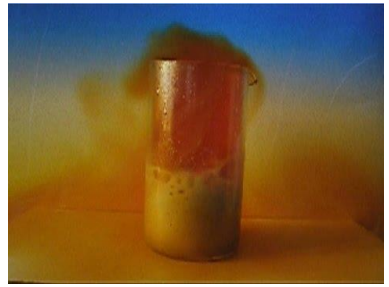


Рис. 2. Бурий газ

Нітроген(V) оксид N_2O_5 – біла кристалічна речовина, термічно нестійка, легко розкладається на нітроген(IV) оксид і кисень: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$.

Нітроген(V) оксид N_2O_5 – найбільш сильний окисник серед усіх оксидів Нітрогену. При розчиненні у воді утворює нітратну кислоту: $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$.

Чиста ***нітратна кислота HNO_3*** – безбарвна рідина, на повітрі вона, подібно до концентрованої хлоридної кислоти, “димить”, оскільки пара її утворює з вологою повітря дрібні краплі туману. Нітратна кислота нестійка: під впливом світла вона поступово розкладається і жовтіє внаслідок утворення бурого газу: $4HNO_3 \rightarrow 4NO_2\uparrow + O_2 + 2H_2O$.

Ця кислота належить до найсильніших кислот, характерною її властивістю є окисна здатність.



Властивості нітратної кислоти

Нітратна кислота в залежності від її концентрації та активності металу, може відновлюватись до сполук:

$$HNO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_2 \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \rightarrow NH_3(NH_4NO_3).$$

Вона реагує з оксидами та гідроксидами, з солями і неметалами:

$$2HNO_3 + CaO \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O$$
$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$
$$2HNO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$5HNO_3 + P \rightarrow H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$$
$$6HNO_3 + S \rightarrow 6NO_2\uparrow + H_2SO_4 + 2H_2O$$
$$4HNO_3 + 3C \rightarrow 4NO + 3CO_2 + 2H_2O$$



Золото і платина розчиняються в суміші концентрованих нітратної і хлоридної кислот (у співвідношенні 1 : 3 за об'ємом ***– "царська горілка"***).



Біологічна роль Нітрогену

Нітроген — органоген, вміст в організмі становить 3,1 %. Він є складовою частиною більшості органічних сполук організму: амінокислот, білків, ліпідів, вітамінів, гормонів, ферментів і т. ін. Нітроген необхідний всім живим організмам для синтезу нітрогенвмісних будівельних блоків - амінокислот і азотистих основ, з яких утворюються білки і нуклеїнові кислоти. Фізіологічна роль Нітрогену в організмі асоціюється, перш за все, з білками і амінокислотами, їх метаболізмом, участю в життєво важливих процесах і впливом на ці процеси. Амінокислоти є вихідними сполуками при біосинтезі гормонів, вітамінів, медіаторів, пігментів, пуринових і піримідинових основ і т. ін. Людина може відчувати такі симптоми нестачі азоту в організмі: зміна кольору шкіри та висип на шкірі; діарея; зменшення м’язової маси, нездатність набирати вагу й нормально рости; втома і загальна слабкість; набряки і припухлості; млявість, апатія, дратівливість підвищена сприйнятливість до тяжких інфекцій через зниження імунітету. Щоб усунути ці симптоми необхідно: забезпечити організм достатньою кількістю калорій у вигляді вуглеводів, жирів і простих цукрів, приймати вітаміни і мінеральні добавки, людині з дефіцитом азоту рекомендується їсти повільно, для того щоб ефективно заповнювати недолік поживних речовин і дефіцит азоту.



Біологічна роль Нітрогену

Нітроген є важливою складовою частиною ДНК, ензимів та інших компонентів, необхідних для життєдіяльності рослин, які засвоюють більшу частину Нітрогену у вигляді нітрат-іонів (NO_3^-) та іонів амонію (NH_4^+), особливо на ранніх стадіях розвитку. Нестача Нітрогену суттєво гальмує ріст рослин, що виявляється у вигляді ***хлорозу***: листя стає світло-зеленим, дрібним та передчасно жовтіє з кінчиків. У зернових культур сповільнюється кущіння, стебла стають короткими, спостерігається погіршення цвітіння та раннє опадання зав'язі (рис. 3).





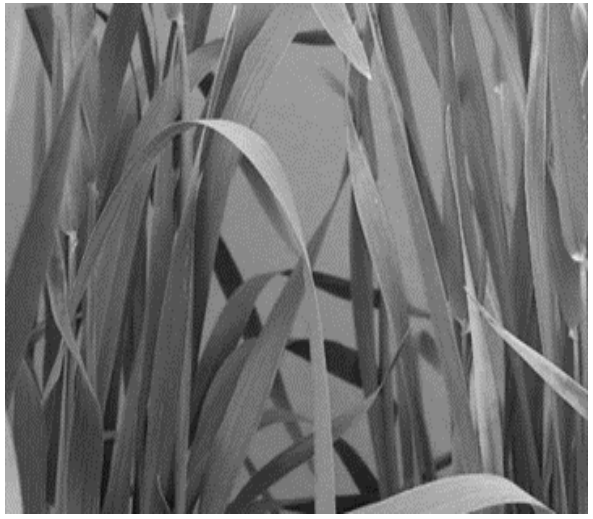


Рис. 3. Ознаки нестачі Нітрогену у рослин



Біологічна роль Нітрогену

У процесі мінералізації органічних решток Нітроген стає доступним для засвоєння рослинами. При гідролізі білків утворюються вільні амінокислоти, які в подальшому дезамінуються з утворенням амоніаку, він або поглинається рослинами, або окиснюється до нітратів та нітритів. При цьому кругообіг Нітрогену є одним із найбільш складних, але водночас й найбільш довершених кругообігів у біосфері (рис. 4). Газоподібний азот виникає в результаті реакції окиснення амоніаку, який утворюється при виверженні вулканів та розкладанні біологічних відходів.

Незважаючи на те, що азот становить 78 об. % атмосферного повітря, у більшості випадків він не може бути безпосередньо засвоєний рослинами. Втручання живих істот у кругообіг Нітрогену підпорядковується суворій ієрархії, зокрема лише певні категорії організмів можуть справляти суттєвий вплив на окремі фази цього циклу. Газоподібний азот безупинно надходить до атмосфери в результаті життєдіяльності деяких бактерій, тоді як інші з них, навпаки, є фіксаторами азоту й постійно поглинають його із подальшим перетворенням на нітрати. Неорганічним шляхом ці сполуки утворюються й в атмосфері в результаті електричних розрядів, наприклад під час грози.



Біологічна роль Нітрогену

Найбільш активні споживачі азоту – це бульбочкові бактерії, що містяться на кореневій системі бобових рослин, причому кожному з їх видів притаманні свої особливі мікроорганізми, що перетворюють атмосферний азот на нітрати.

У процесі біологічного циклу нітрат-іони (NO_3^-) та іони амонію (NH_4^+), що поглинаються рослинами з ґрунтовою вологою, перетворюються на білки та нуклеїнові кислоти. Потім утворяться відходи у вигляді загиблих організмів, що є об’єктами життєдіяльності інших бактерій та грибів, які перетворюють їх на амоніак. У такий спосіб виникає новий цикл кругообігу.

Нітроген належить до шести елементів-органогенів (C, H, O, N, P та S), які складають основну масу тіла людини (97,4 %). Загальний вміст його в організмі людини становить 3,1 мас. %. Нітроген відіграє важливу роль у прижиттєвих процесах обміну речовин. Він є обов’язковою складовою частиною білків (від 15 до 17,6 %), а також вітамінів, гормонів та інших біологічно активних сполук. Цей елемент утворює міцні ковалентні зв’язки, які здатні під впливом біологічних каталізаторів (ферментів) легко розриватися, створюючи належні умови для перебігу біохімічних реакцій.



Біологічна роль Нітрогену

Слід також відзначити ще одну важливу властивість Нітрогену – його розчинність у біологічних рідинах. Присутність азоту у крові людини може бути причиною розвитку кесонної хвороби. Різке зняття тиску, наприклад, за умов швидкого спливання водолазів з глибини на поверхню, може викликати виділення у крові бульбашок молекулярного азоту, і якщо не вжити термінових заходів, тобто не помістити людину до барокамери, це може призвести до розвитку паралічу та загибелі.

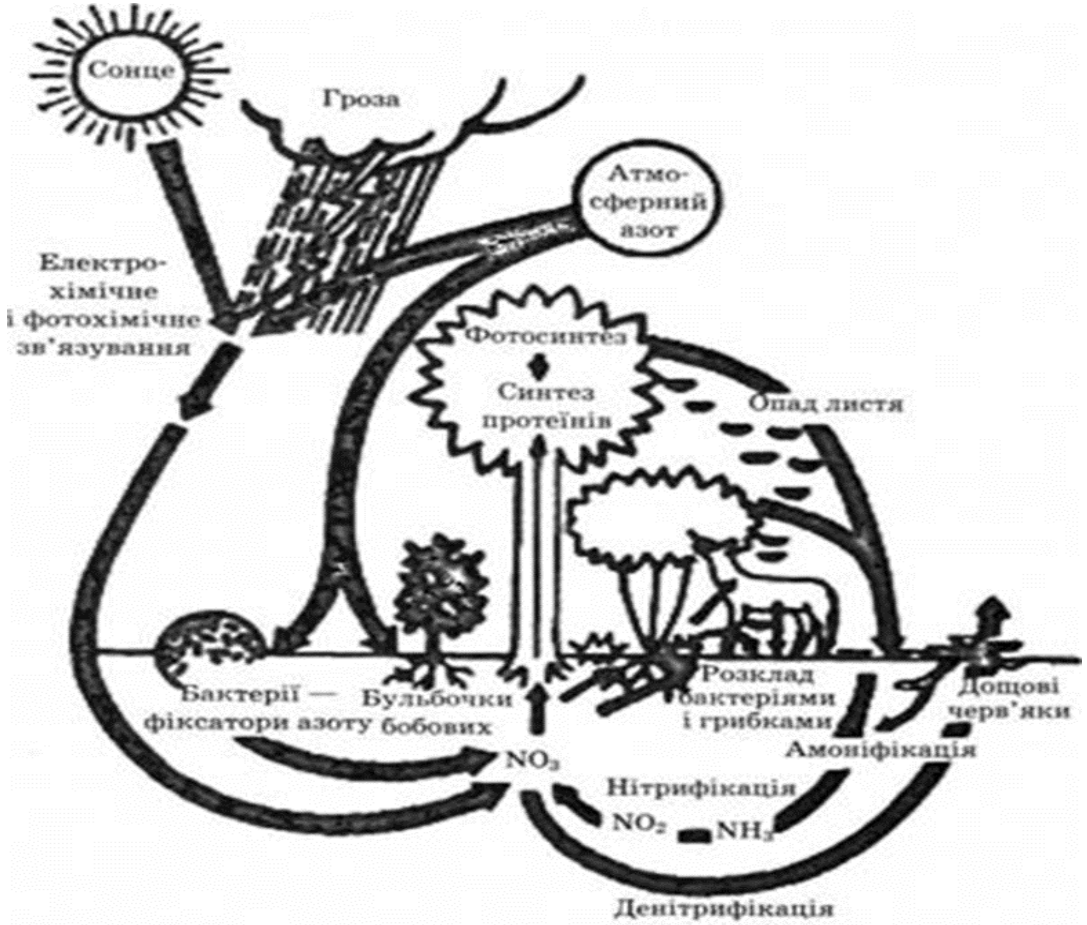


Рис. 4. Колообіг Нітрогену у біосфері



Біологічна роль сполук Нітрогену

Нітроген та його сполуки знаходять широке практичне застосування в медицині та ветеринарії, зокрема:

– ***рідкий азот*** є ефективним засобом для лікування деяких захворювань шкіри та слизових оболонок (бородавок, родимих плям, папілом тощо);

– ***нітроген(II) оксид*** у суміші з киснем утворює легкий наркоз, що не подразнює дихальні шляхи. Пробудження починається через 2–3 хв після припинення вдихання суміші. Нітроген(II) оксид застосовують під час хірургічних операцій, для профілактики травматичного шоку та як інгаляційний наркоз при інфаркті міокарда;

– ***нашатирний спирт*** містить 9,5–10,5 % амоніаку та широко застосовують у медичній практиці. При вдиханні парів цієї речовини спостерігається подразнення рецепторів верхніх дихальних шляхів, а також збуджувальна та протимікробна дії амоніаку. Препарат застосовують при запамороченому стані, алкогольному сп’янінні, а також у хірургії для миття рук як дезінфікуючий засіб;



Біологічна роль сполук Нітрогену

– ***натрій нітрит*** є активним спазмолітичним препаратом, судинно-розширюючий ефект якого розвивається поступово, протягом 15 хв, та продовжується 1–2 год. Призначається при хронічній коронарній недостатності для профілактики та лікування стенокардії, а також як антидот при отруєнні ціанідами та Карбон(II) оксидом;

– ***амоній хлорид*** використовують як сечогінний засіб при набряках, обумовлених серцевою недостатністю; інколи його застосовують для посилення дії меркурієвих сечогінних препаратів, крім того, його використовують як активний відхаркувальний засіб;

– ***натрій та калій тіоціанати*** застосовують у медицині для лікування гіпертонічної хвороби;

– ***нітратну кислоту*** застосовують зовнішньо для припікання бородавок та мозолів, а у практиці лабораторно-клінічних досліджень – для кількісного визначення білка в сечі та в інших біологічних рідинах;

– ***радіоактивний нуклід ^{15}N*** застосовують у біології та медицині в наукових цілях, зокрема за його допомогою було встановлено здатність деяких організмів використовувати амонійні сполуки для синтезу білкових молекул.



Тестові завдання

1. Позначте оксид Нітрогену, що має характерне буре забарвлення:

A N_2O; **C** NO;

B NO_2; **D** N_2O_5.

2. Які реакції найбільш характерні для амоніаку?

A окиснення і приєднання; **C** заміщення;

B обміну; **D** відновлення.

3. Оберіть формули сполук, які утворюються при розкладі нітратної кислоти під дією сонячного світла:

A NH_3 та O_2; **C** NO та NO_2;

B NO_2 та O_2; **D** NO_2 та N_2O.

4. Оберіть формулу нітроген оксиду, який називають “веселильним газом”:

A N_2O_3; **C** NO_2;

B N_2O; **D** N_2O_5.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

5. В результаті термічного розкладу нітритної кислоти утворюються:

A N_2O_3 і O_2; **C** NO_2 і H_2O;

B NO і H_2O; **D** NO_2 і NO.

6. Який газ утворюється в результаті грозових розрядів:

A NO_2; **C** N_2O_3;

B NO; **D** N_2O.

7. При взаємодії нітратної кислоти з сіркою утворюється нітроген оксид:

A N_2; **C** NO_2;

B N_2O; **D** NO.

8. Вкажіть ступінь окиснення та валентність атомів Нітрогену в молекулі азоту:

A 0 і III; **C** +5 і V;

B -3 і V; **D** 0 і I.

9. Лакмус у розчині нітратної кислоти:

A не змінює забарвлення; **C** набуває синього кольору;

B набуває рожевого кольору; **D** знебарвлюється.

Хімія сполук Нітрогену

Хімія сполук Фосфору





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки
3. Отримання і властивості сполук Фосфору
4. Біологічна роль сполук сполук Фосфору
5. Тестові завдання
6. Інтерактивне завдання



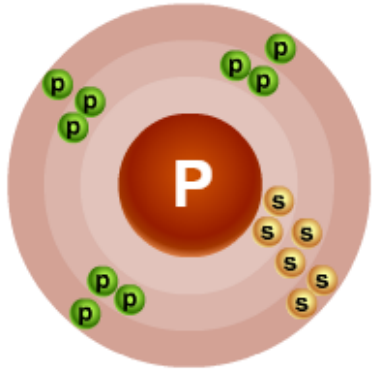
Список використаних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. Біонеорганічна хімія. (2005). Дн-ськ: “Пороги”. С. 246-252.
2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 342-355.
3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 300-334.
4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В., Бойко Ю.В. Хімія біогенних елементів. Частина ІІ. Елементи-органогени. (2021). Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 97-116.
5. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 226-231.
6. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 217-224.



Фосфор

Фосфор розташований у VA-підгрупі періодичної системи Д.І. Менделєєва. Атом цього елемента має п’ять валентних електронів (рис. 1), з яких два знаходяться на s-підрівні та три на p-підрівні зовнішнього енергетичного рівня (s^2p^3). Унаслідок наявності у Фосфору вакантних 3d-орбіталей з’являється можливість для переходу *3s*-електрона на 3d-підрівень (у так званому збудженому стані). З усіх можливих ступенів окиснення Фосфору, а саме (+5), (+3), (+1) та (–3), найбільш характерним є перший та максимально можливий.



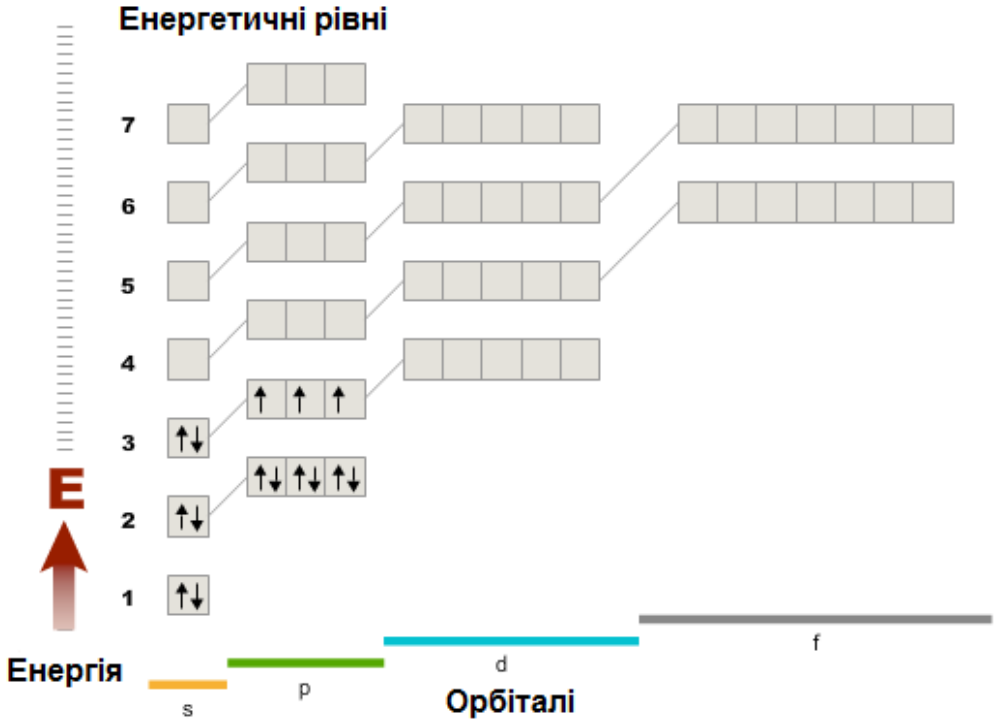


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Фосфору



ФОСФОР

У вільному його одержують відновленням кальцій фосфату:

$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 \rightarrow 3CaSiO_3 + P_2O_5$; $P_2O_5 + 5C \rightarrow 2P + 5CO\uparrow$

Фосфор утворює декілька алотропних модифікацій, найважливіші з них: ***білий*** (отруйний, самозаймається на повітрі), ***червоний і чорний*** фосфор (рис. 2). Фосфор – типовий неметал. При взаємодії з металами він виявляє окисні властивості:

$$3Ca + 2P \rightarrow Ca_3P_2.$$

В реакціях з активними неметалами (киснем, галогенами, сіркою) Фосфор виступає як відновник.



а ***б*** ***в***

Рис. 2. Алотропні модифікації Фосфору: а – білий фосфор; б – червоний фосфор; в – чорний фосфор

$4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$ $\quad$ $2P + 3S \rightarrow P_2S_3$

$2P + 5Cl_2 \rightarrow 2PCl_5$ $\quad$ $2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$

З воднем фосфор безпосередньо не взаємодіє. При дії хлоридної кислоти на фосфіди можна отримати отруйну речовину з різким запахом гнилої риби – газ ***фосфін PH_3***:

$$Mg_3P_2 + 6HCl \rightarrow 2PH_3 + 3MgCl_2.$$

Фосфін – сильний відновник. На повітрі окиснюється до ортофосфатної кислоти: $PH_3 + 2O_2 \rightarrow H_3PO_4$.



Фосфор (III) оксид. Фосфітна кислота

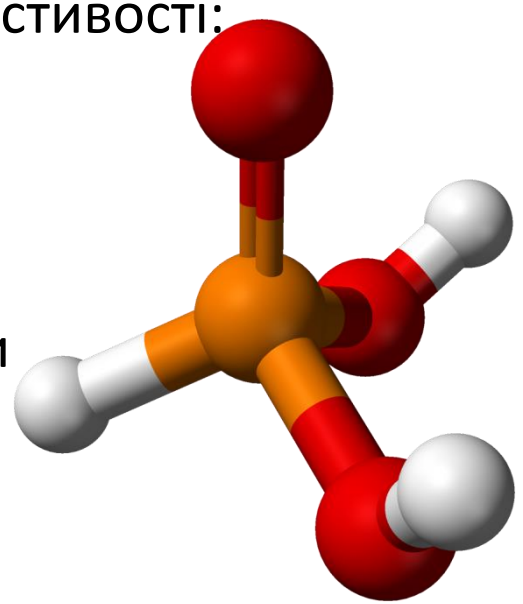
Фосфор утворює з киснем ряд оксидів, серед яких головними є P_2O_3 і P_2O_5. Фосфор (III) оксид P_2O_3 – кислотний оксид, який при взаємодії з водою утворює ***фосфітну кислоту***:

$$P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$$

Фосфітна кислота – кислота середньої сили, що має окисно-відновні властивості:

$$H_3PO_3 + 3Zn + 3H_2SO_4 \rightarrow PH_3 + 3ZnSO_4 + 3H_2O$$

$$H_3PO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2HCl$$



Фосфітна кислота утворює два типи солей – кислі (гідрогенфосфіти та дигідрогенфосфіти) та середні (фосфіти). Більшість солей фосфітної кислоти нерозчинні у воді. Фосфітна кислота використовується для отримання фосфітів, що застосовуються як стабілізатори при виробництві полівінілхлоридних смол; органічні похідні, фосфонати, використовуються як гербіциди, очисники води та компоненти лікарських засобів.



Фосфор (V) оксид. Фосфатна кислота

Фосфор (V) оксид P_2O_5 – біла снігоподібна маса, що утворюється під час горіння фосфору на повітрі або у кисні. У хімічному відношенні – це кислотний оксид, типовий ангідрид групи фосфорних кислот:

$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$ – метафосфатна кислота

$P_2O_5 + 2H_2O \rightarrow H_4P_2O_7$ – дифосфатна кислота

$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$ – ортофосфатна кислота

Найважливішою з усіх кислот фосфору є ***ортофосфатна кислота*** – кислота середньої сили, яка утворює середні солі (фосфати) та кислі (гідрогенфосфати і дигідрогенфосфати):

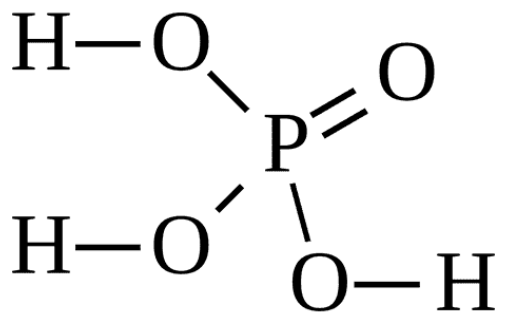
$H_3PO_4 + 3CaO \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O$

$H_3PO_4 + KOH \rightarrow KH_2PO_4 + H_2O$

$H_3PO_4 + 2KOH \rightarrow K_2HPO_4 + 2H_2O$

$H_3PO_4 + 3KOH \rightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$

$3CaCO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O + 3CO_2\uparrow$





Біологічна роль сполук Фосфору

Фосфор належить до елементів-органогенів і відіграє дуже важливу роль у обміні речовин. Він входить до складу протоплазми живої клітини, хромосом, вітамінів, ферментів людини і тварин. Фосфор слугує для виробництва енергії і бере участь практично в кожній реакції організму. Він входить до складу ДНК і РНК, бере участь у білковому синтезі, обміні вуглеводів, білків і жирів. Разом з Кальцієм і Магнієм Фосфор підтримує кісткову структуру. У медичній практиці застосовують такі сполуки фосфору: ***натрію аденозинтрифосфат*** (***АТФ***) — при порушенні м'язової діяльності та хронічній серцевій недостатності; ***розчин натрію фосфату*** — для ін'єкцій; мічений фосфором-32 — для діагностики і лікування злоякісних пухлин. Симптомами нестачі Фосфору є загальне нездужання, слабкість, апатичність, депресія, фізичне і розумове виснаження. Він міститься в багатьох доступних продуктах харчування: горіхах, морепродуктах (особливо в рибі), в сирі, капусті, моркві, часнику, курячих яйцях (особливо в жовтку). Особливо багато фосфору є в волоських горіхах, яловичій печінці, гречці та ікрі риб сімейства осетрових.



Біологічна роль Фосфору

Фосфор є важливим біогенним елементом живої природи. Рослини поглинають його із ґрунту у вигляді мінеральних солей. Рослинна їжа у свою чергу є джерелом Фосфору для тварин. До організму людини Фосфор надходить разом із продуктами харчування. Після відмирання усі органічні рештки потрапляють у ґрунт, де органічні сполуки Фосфору перетворюються на мінеральні – фосфати. У такий спосіб здійснюється колообіг Фосфору у природі (рис. 3).

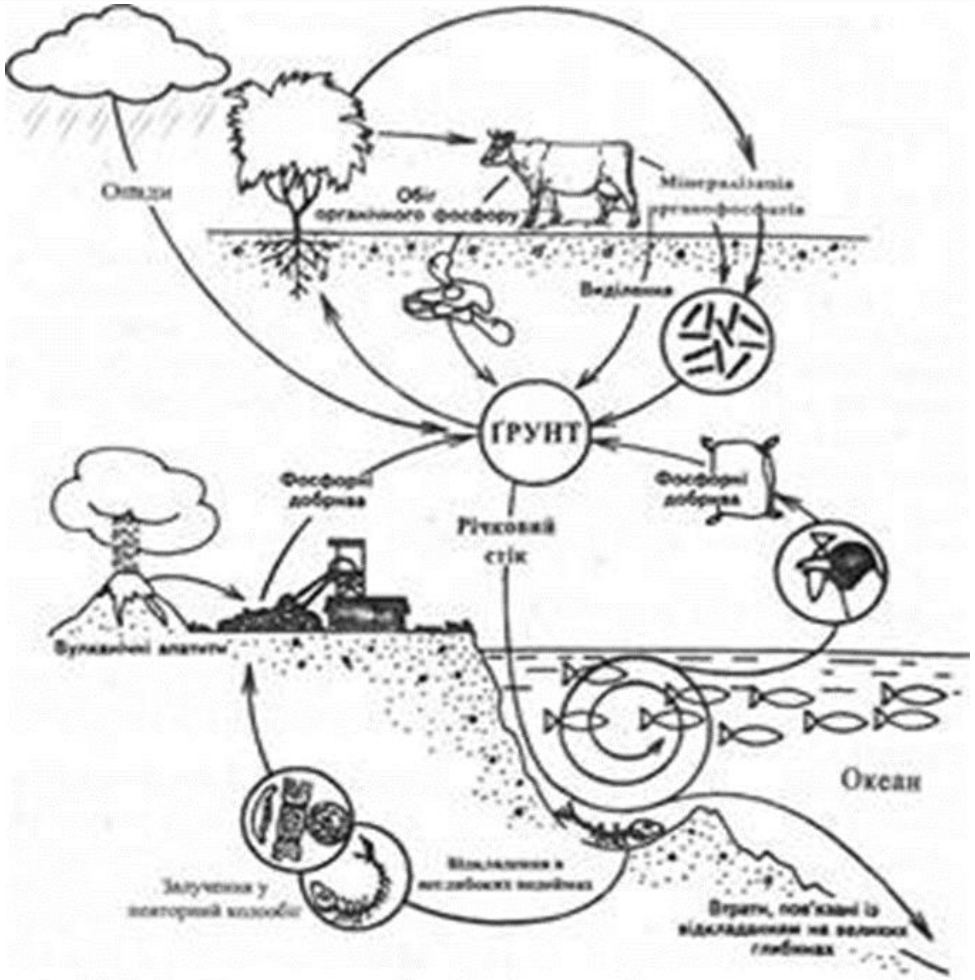


Рис. 3. Колообіг Фосфору у природі



Біологічна роль Фосфору

Оптимальне фосфорне живлення рослин стимулює усі процеси, пов’язані із заплідненням квіток, зав’язуванням, формуванням і достиганням плодів. Надмірна забезпеченість Фосфором призводить до передчасного розвитку і відмирання листкового апарату, раннього достигання плодів, унаслідок чого рослини не встигають сформувати належний врожай. Нестача Фосфору, навпаки, виявляється в затримці росту та розвитку рослин (рис. 4).



Рис. 4. Ознаки нестачі Фосфору у рослин



Біологічна роль Фосфору

Основним джерелом живлення рослин Фосфором є аніони ортофосфатної кислоти – $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, однак рослини можуть частково засвоювати й мета- та поліфосфати, а також деякі органічні сполуки Фосфору.

Фосфор послаблює шкідливий вплив Алюмінію на кислих ґрунтах унаслідок зв’язування його рухомих форм, а також фіксує їх у кореневій системі, тим самим поліпшуючи вуглеводний та азотний обмін у рослинах. Існує тісний зв’язок між нітратним та фосфатним живленням. Фосфор відіграє роль супутника Нітрогену та білкових сполук. У рослинах його у 2–3 рази менше ніж Нітрогену. За нестачі Фосфору сповільнюється біосинтез білків та накопичується більше нітратів, тому норми нітратних та фосфатних добрив мають бути збалансованими.

Особливе значення Фосфору полягає також у тому, що цукри та жирні кислоти не можуть бути використані клітинами як джерела енергії, якщо вони попередньо не були фосфорильовані.



Біологічна роль Фосфору

Багато сполук утворюють із Фосфором складні біологічно активні комплекси, зокрема нуклеопротеїди, фосфопротеїди, фосфатні етери вуглеводів та ін. Фосфор у вигляді моно-, ди- та трифосфатів входить до складу активних груп ферментів – носіїв Гідрогену, а також речовин, що акумулюють енергію у процесах обміну. Остання утворюється при переході електронів від окиснюваних у клітинах харчових речовин до кисню повітря. За рахунок цього процесу відбувається біосинтез АТФ з АДФ та фосфату. При цьому організм покриває свої енергетичні витрати (синтез білка, м'язова робота тощо), використовуючи реакцію гідролізу АТФ, у результаті якої знову утворюється АДФ та вивільнюється необхідна клітині енергія.

Фосфор необхідний для підтримки нормальної функції нирок – він допомагає виводити з організму токсини та інші шкідливі речовини. Фосфор необхідний для нормального засвоєння вітамінів та мінералів. Крім того, він підтримує метаболізм та важливі функції травлення, нормалізує процеси обміну. Після потрапляння до організму Фосфор сприяє регуляції кислотно-лужного балансу, впливає на роботу м'язів, а його нестача може призвести до загальної слабкості та поганого самопочуття. Фосфор необхідний для нормальної роботи мозку.



Біологічна роль Фосфору

Без Фосфору не можуть існувати й тварини: його нестача в організмі обумовлює затримку росту, слабкість, прогресуюче схуднення, що зрештою може призвести до загибелі. Додавання до раціону тварин навіть незначної кількості Фосфору (близько 1,5 мг на день) сприяє покращенню апетиту, збільшенню ваги, зростанню кількості еритроцитів у крові, а також зміцненню кісток.

Зі сполук Фосфору, які знаходять широке практичне застосування в медицині та ветеринарії, перш за все слід відзначити такі:

– ***ортофосфатна кислота***, яка бере активну участь в обміні білків, жирів, вуглеводів та вітамінів. В організмі вона разом із фосфатами утворює буферні системи, що регулюють pH середовища у тканинах. Кількісне визначення ортофосфатної кислоти у вигляді мінеральних солей, які містяться в сечі, відіграє важливу роль у клінічному аналізі;

– ***натрій аденозинтрифосфат*** **-** часто застосовується при дистрофії та атрофії м’язів, міокардіодистрофії, стенокардії, а також легкій формі гіпертонічної хвороби тощо;



Біологічна роль Фосфору

– ***натрій фосфат*** у вигляді розчину для ін’єкцій, міченого ізотопом ^{32}P, застосовується із лікувальною метою при хронічному лейкозі, а також для діагностики злоякісних пухлин. Нукліди Фосфору часто використовуються у біологічних дослідженнях, і вони виконують роль мічених атомів;

– ***натрій гідрогенфосфат*** – входить до складу лікарського препарату “Уродан”, активно застосовується для лікування сечокам’яної хвороби. Слабко-лужне середовище, яке створюється внаслідок гідролізу цієї солі, сприяє розчиненню каменів, утворених сечовою кислотою;

– ***кальцій гліцерофосфат*** – посилює анаболічні процеси та нормалізує функцію нервової системи. Призначається за умов перевтомлення та неврастенії, а також дистрофії та інших станів;

– ***амоній фосфат*** – як складова частина вогнетривкої маси ”Кристосил-2”, що використовується для виготовлення зубопротезних виробів. Ортофосфатна кислота, а також її солі (фосфати) входять до складу пломбувальних рідин, які застосовуються у стоматологічній практиці.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

1. Позначте та вкажіть кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні у атома Фосфору:

A 1; **C** 5;
B 3; **D** 6.

2. Вкажіть кількість валентних p-електронів у атома Фосфору:

A 2; **C** 4;
B 3; **D** 5.

3. Визначте валентність Фосфору в сполуці P_2O_3:

A II; **C** IV;
B III; **D** V.

4. Вкажіть кількість атомів у молекулі білого Фосфору:

A 1; **C** 3;
B 2; **D** 4.

5. Ортофосфатна кислота вступає в реакцію з речовиною:

A хлоридною кислотою; **C** сульфур(IV) оксидом;
B натрій гідроксидом; **D** карбонатною кислотою.

Фосфор – елемент чи проста речовина ?



Тестові завдання

6. Яка кислота відповідає ангідриду P_2O_3:

A H_3PO_4; **C** $H_4P_2O_7$;

B HPO_3; **D** H_3PO_3.

7. Позначте алотропну модифікацію Фосфору, що займається на повітрі:

A червоний фосфор; **C** чорний фосфор;

B білий фосфор; **D** фіолетовий фосфор.

8. Ортофосфатна кислота утворює солі:

A тільки фосфати; **C** фосфати і гідрогенфосфати;

B фосфати, гідрогенфосфати і дигідрогенфосфати; **D** не утворює солей.

9. Максимально низький ступінь окиснення Фосфору в сполуці:

A P_2O_3; **C** P;

B PH_3; **D** P_2O_5.

10. Позначте формулу преципітату:

A $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; **C** $Ca(H_2PO_4) \cdot 2CaSO_4$;

B $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$; **D** $NaNO_3$.

Хімія сполук Сульфуру





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки
3. Одержання і властивості сполук Сульфуру
4. Біологічна роль сполук Сульфуру
5. Тестові завдання
6. Інтерактивне завдання



Список використаних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. Біонеорганічна хімія. (2005). Дн-ськ: “Пороги”. С. 264-269.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 377-391.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 337-367.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В., Бойко Ю.В. Хімія біогенних елементів. Частина ІІ. Елементи-органогени. (2021). Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 117-138.

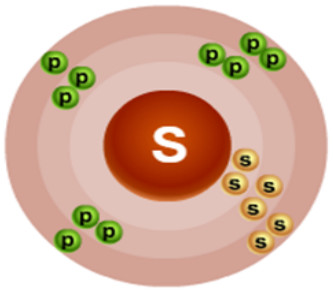
4. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. Загальна та неорганічна хімія. (2016). Дн-ськ: “Пороги”. С. 247-253.

5. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 117-139.



Сульфур

Сульфур – це хімічний елемент VIA-підгрупи, III періоду періодичної системи Д.І. Менделєєва. Конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атома Сульфуру в незбудженому стані $3s^2 3p^4$ (рис. 1). При цьому валентна електронна оболонка також містить незаповнений 3d-підрівень, й внаслідок збудження атома розпаровані електрони можуть переходити на нього. Відповідно до кількості неспарених електронів, атом Сульфуру може виявляти ступені окиснення (–2), (0), (+4) та (+6).



$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^4$

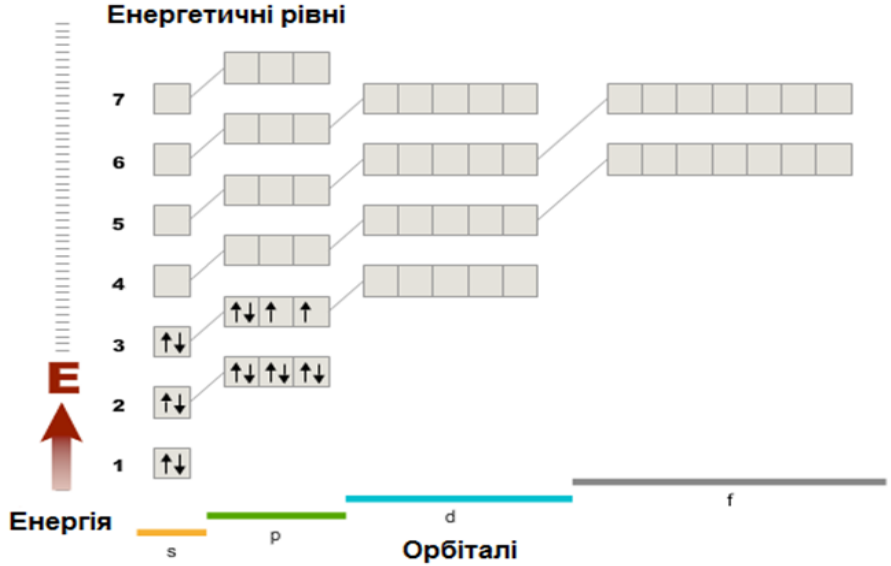


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Сульфуру



Сульфур

Елементарну природу сірки вперше встановив А.Л. Лавуазьє у своїх дослідах зі спалювання цієї речовини. Природний Сульфур складається із суміші одразу чотирьох стійких ізотопів з масовими числами ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S та ^{36}S; штучно одержано ще сім радіоактивних ізотопів, з яких лише ^{32}S та ^{36}S є цілком стабільними. Вміст Сульфуру в земній корі складає 0,05 % за масою (табл. 1). При цьому він може перебувати як у самородному стані, так й у вигляді сполук: сульфідів (FeS_2 – ***пірит***, PbS – ***галеніт*** або ***свинцевий блиск***, ZnS – ***цинкова обманка***, Cu_2S – ***мідний блиск***) та сульфатів ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – ***гіпс***, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – ***глауберова сіль***, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – ***гірка сіль***). Сульфур міститься в кам'яному вугіллі та нафті. В останньому випадку він може бути присутнім у різноманітних формах – від елементарної сірки та гідроген сульфіду до сульфурорганічних сполук і меркаптанів.

Таблиця 1. Властивості Сульфуру

Вміст у земній корі, мас. %	0,05
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Радіус атома, нм	0,104
Енергія іонізації, еВ	10,35
Електронегативність (шкала Полінга)	2,58
Густина, г/см^3	2,07
Температура плавлення, °С: ромбічна модифікація; моноклінна модифікація.	 112,8 119,0
Температура кипіння, °С	444,6
Ступені окиснення	–1, –2, 0, +1, +2, +4, +6



Властивості Сульфуру

Сульфур знаходиться у VIA групі, III періоді періодичної системи. Може мати ступені окиснення: –2 (H_2S), 0 (S), +2($H_2S_2O_3$), +4 (H_2SO_3), +6 (H_2SO_4). За високих температур взаємодіє з усіма елементами, за винятком N, Au і Pt.

Окисні властивості. Під час взаємодії з менш електронегативними елементами (металами, Гідрогеном, Карбоном, Фосфором) Сульфур проявляє властивості окисника, віднов-люючись до ступеня окиснення –2. З деякими металами вона взаємодіє під час нагрівання, утворюючи солі – сульфіди: $Fe + S \rightarrow FeS$; $2Cu + S \rightarrow Cu_2S$; $2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$; $Zn + S \rightarrow ZnS$.

За t = 900–1000°C утворює сірковуглець: $2S + C \rightarrow CS_2$.

Відновні властивості. Взаємодіючи з більш електронегативними елементами (Оксигеном і галогенами) виявляє властивості відновника, окиснюючись до позитивних ступенів. На повітрі сірка горить блакитним полум’ям з утворенням сульфур(IV) оксиду – безбарвного газу з різким запахом:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2.$$

Сірка взаємодіє з галогенами – фтором (без нагрівання) і хлором (під час нагрівання):

$$S + 2F_2 \rightarrow SF_4.$$

У вільному стані сірка – це крихка кристалічна речовина жовтого кольору.



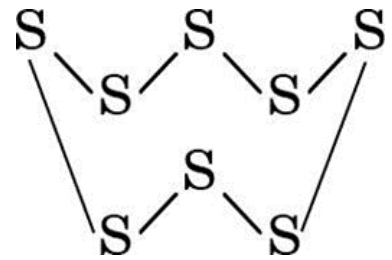
Отримання і властивості сірки

Деяку кількість сірки добувають також із газів, що утворюються під час коксування та газифікації вугілля. З підземних родовищ самородну сірку вилучають гарячою водою. За підвищеного тиску перегріту воду закачують у сірконосний шар, й розплавлена сірка (119,8 °С) під тиском гарячого повітря піднімається на поверхню. У країнах, які не мають власної самородної сірки, її одержують із H_2S та SO_2 (природний газ, продукти випалювання сульфідних руд). Сірку високого ступеня чистоти одержують перекристалізацією із сірковуглецю CS_2.

Чиста сірка – це крихка кристалічна речовина жовтого кольору, добре розчинна в бензені та сірковуглеці, погано розчинна у воді (рис. 2). Сірка виявляє типові неметалічні властивості: вона не має металічного блиску, не проводить електричний струм та тепло. Якщо потерти шматочок сірки сухою долонею або вовняною тканиною, вона електризується. За нормальних умов сірка утворює молекули S_8, що складаються з восьми атомів, зв’язаних між собою зигзагоподібними ковалентними зв’язками (рис. 2).



а



б

Рис. 2. Зовнішній вигляд самородної сірки (а) та будова її молекули (б)



Алотропні модифікації сірки

Сірка існує у двох алотропних модифікаціях (рис. 3): **кристалічна** (**ромбічна** та **моноклінна**) і **аморфна** (або **пластична**). Кожна з них має певну температуру плавлення, густину та будову кристалічної ґратки. У ромбічній та моноклінній модифікаціях, як уже зазначалося раніше, молекули сірки складаються з восьми атомів, що утворюють кільце, а у пластичній – ланцюги.

За кімнатної температури стійкою є саме ромбічна сірка. Поступове нагрівання до 94,5 °С перетворює її на моноклінну. Кристали ромбічної та моноклінної сірки відрізняються взаємною орієнтацією у просторі кільцевих молекул S_8.



Рис. 3. Алотропні модифікації сірки



Властивості Сульфуру

При нагріванні випари сірки набувають змін, які можна описати наступними рівновагами:

$$S_8 \leftrightarrow S_6 \leftrightarrow S_4 \leftrightarrow S_2 \leftrightarrow S.$$

Сульфур є досить активним неметалом. Він взаємодіє з галогенами (крім йоду), утворюючи сполуки різного складу: сульфур(VI) флуорид SF_6 та сульфур(IV) хлорид SCl_4:

$$S + 3F_2 \rightarrow SF_6;$$

$$S + 2Cl_2 \xrightarrow{t} SCl_4.$$

Під час взаємодії з менш електронегативними елементами (Гідрогеном, Карбоном, Фосфором, деякими металами) Сульфур виявляє властивості окисника, відновлюючись до ступеня окиснення (–2).

За температури 900–1000 °С сірка з вуглецем утворює сірковуглець, який використовується як органічний розчинник:

$$2S + C \xrightarrow{t} CS_2.$$



Властивості Сульфуру

При взаємодії з фосфором сірка утворює сульфіди різного складу:

$$3S + 2P \rightarrow P_2S_3;$$

$$5S + 2P \rightarrow P_2S_5,$$

що належать до класу тіоангідридів, які легко розкладаються водою з утворенням гідроген сульфіду та відповідних фосфоровмісних кислот:

$$P_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2H_3PO_3 + 3H_2S\uparrow;$$

$$P_2S_5 + 8H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + 5H_2S\uparrow.$$

У результаті взаємодії з лугами утворюються солі:

$$P_2S_5 + 16NaOH \rightarrow 2Na_3PO_4 + 5Na_2S + 8H_2O.$$

З металами сірка взаємодіє під час нагрівання, утворюючи сульфіди:

$$Fe + S \xrightarrow{t} FeS;$$

$$2Cu + S \xrightarrow{t} Cu_2S;$$

$$2Al + 3S \xrightarrow{t} Al_2S_3;$$

$$Zn + S \xrightarrow{t} ZnS.$$



Властивості Сульфуру

Із металічною ртуттю сірка взаємодіє вже за кімнатної температури:

$$Hg + S \rightarrow HgS.$$

Сірку широко застосовують у хімічній промисловості, зокрема для перетворення каучуку на гуму: свої цінні властивості перший набуває лише після змішування із цією речовиною та нагрівання до певної температури. Такий процес називають ***вулканізацією***. Каучук зі значним вмістом сірки (***ебоніт***) є гарним електроізолятором. Сірку використовують для знищення деяких шкідників рослин, при виготовленні сірників та ультрамарину, а також під час одержання цінних хімічних сполук, зокрема гідроген сульфіду. У країнах, багатих на викопні родовища сірки, вона є сировиною для добування сульфатної кислоти.



Гідроген сульфід

Гідроген сульфід (сірководень) H_2S – безбарвний газ з характерним запахом тухлих яєць, розчинний у воді. Сірководень отруйний, його вдихання у великій кількості призводить до смерті.

Сірководень можна одержати безпосереднім сполученням сірки з воднем, повільно пропукаючи водень у пробірку:

$$H_2 + S \rightarrow H_2S.$$

У лабораторії його добувають у апараті Кіппа дією хлоридної кислоти на ферум(II) сульфід:

$$FeS + 2HC1 \rightarrow FeCl_2 + H_2S \uparrow.$$

H_2S – сильний відновник. На повітрі він горить блакитним полум'ям з утворенням сульфур(IV) оксиду – сірчистого газу:

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O.$$

У разі неповного згоряння утворюється сірка:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S$$

Водний розчин сірководню – слабка двоосновна ***сульфідна кислота H_2S.***



Гідроген полісульфід

Гідроген полісульфід (персульфід) H_2S_2 є аналогом гідроген пероксиду, а BaS_2 – аналогом BaO_2. Персульфіди, як і пероксиди, виявляють відновні та окисні властивості. Вони також застосовуються в медицині.

Водний розчин гідроген сульфіду утворює два типи солей: середні – ***сульфіди*** та кислі – ***гідрогенсульфіди***. У воді розчинними є лише сульфіди лужних та лужноземельних металів, а також амонію. Як правило, вони гідролізуються за типом солей, утворених сильною основою та слабкою кислотою із утворенням лужного середовища:

$$Na_2S + H_2O \leftrightarrow NaHS + NaOH.$$

Деякі сульфіди (Al_2S_3, Cr_2S_3, Fe_2S_3) гідролізуються необоротно із утворенням слабкої нерозчинної у воді основи та гідроген сульфіду:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$



Сульфур (IV) оксид

В лабораторії сульфур(IV) оксид SO_2 одержують:

- дією хлоридної або сульфатної розведеної кислоти на сульфіти:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow;$$

- взаємодією концентрованої сульфатної кислоти з міддю під час нагрівання:

$$Cu + H_2SO_4(конц.) \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2\uparrow.$$

У промисловості його добувають прожарюванням піриту (залізного колчедану) або цинк сульфіду:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow;\ \ ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2\uparrow.$$

Сульфур(IV) оксид – безбарвний газ з різким запахом, отруйний. Це кислотний оксид. Розчиняється у воді з утворенням ***сульфітної кислоти*****:** $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$.

Ця кислота взаємодіє з основними оксидами та лугами з утворенням сульфітів:

$$CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3;\quad 2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O.$$

В сульфур(IV) оксиді Сульфур має проміжний ступінь окиснення. Тому залежно від умов він може проявляти як окисні, так і відновні властивості. За наявності сильних відновників сульфур(IV) оксид виявляє властивості окисника: $2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S$.



Сульфур (VI) оксид. Сульфатна кислота

Сульфур(VI) оксид отримують окисненням киснем повітря сульфур(VI) оксиду: $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$.

Сульфур(VI) оксид – безбарвна рідина. Кислотний оксид. При взаємодії з водою утворює сильну ***сульфатну кислоту H_2SO_4***: $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$.

Сульфур(VI) оксид розчиняється у концентрованій сульфатній кислоті з утворенням ***олеуму***, що має формулу $H_2SO_4 \times SO_3$. Безводна ***сульфатна кислота H_2SO_4*** – важка, в'язка, безбарвна рідина без запаху, яка легко відщеплює воду від багатьох органічних речовин, легко розчиняється у воді, обвуглює органічні речовини, викликає опіки шкіри. Щоб розвести концентровану сульфатну кислоту, її вливають у воду (а не навпаки) тоненьким струменем, безперервно та енергійно перемішуючи розчин.

При взаємодії з малоактивними металами ця кислота утворює сіль та сульфур(IV) оксид:

$$Cu + 2H_2SO_4 \text{ (конц.)} \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

При взаємодії з активними металами утворює різні продукти (SO_2, S, H_2S):

$$Zn + 2H_2SO_4 \text{ конц.} \rightarrow ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O;$$

$$3Zn + 4H_2SO_4 \text{ конц.} \rightarrow 3ZnSO_4 + S + 4H_2O;$$

$$Zn + 5H_2SO_4 \text{ конц.} \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O.$$



Властивості концентрованої сульфатної кислоти

За кімнатної температури концентрована сульфатна кислота не взаємодіє з залізом (пасивує). Тому її можна зберігати і перевозити в стальній тарі.

Під час нагрівання концентрована сульфатна кислота активно взаємодіє з деякими неметалами, наприклад, із Сульфуром та Карбоном:

$$S + 2H_2SO_4\ (конц.) \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O;$$

$$C + 2H_2SO_4(конц.) \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O.$$

Концентрована сульфатна кислота – нелетка сполука. Тому вона може витісняти леткі кислоти з їх солей під час нагрівання. Такі реакції застосовують для добування хлоридної, нітратної та інших кислот у лабораторії:

$$2NaCl\ (сух.) + H_2SO_4(конц.) \rightarrow 2HCl\uparrow + Na_2SO_4.$$

Концентрована сульфатна кислота відщеплює воду від багатьох органічних речовин, що використовується при одержанні етерів, естерів та інших речовин:

$$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5–O–C_2H_5 + H_2O\ (поглинається\ H_2SO_4\ конц.),$$

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5–O–SO_2OH + H_2O.$$



Солі сульфатної кислоти. Тіосульфатна кислота

Багато солей сульфатної кислоти кристалізується із розчинів у вигляді кристалогідратів, які називаються ***купоросами***.

Мідний купорос $CuSO_4 \times 5H_2O$ має вигляд блакитних кристалів, ***залізний купорос*** $FeSO_4 \times 7H_2O$ – зеленуватих. Ці солі використовують для боротьби зі шкідниками та хворобами рослин.



Мідний купорос

Сульфатна кислота утворює подвійні солі – ***галуни***:

$$K_2SO_4 \times Al_2(SO_4)_3 \times 24H_2O, \quad \text{або} \quad KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O.$$

Галуни застосовують у медицині, косметології (як натуральний дезодорант), а також як кровоспиняючий і дезинфікуючий засіб у вигляді олівця.



Залізний купорос

Тіосульфатна кислота $H_2S_2O_3$ за своїм складом і будовою є похідною сульфатної кислоти, в якій один атом Оксигену заміщений на атом Сульфуру. Тіосульфатна кислота малостійка, але її солі лужних металів – ***тіосульфати*** – більш міцні, вони добре розчиняються у воді і є сильними відновниками. Наприклад, натрій тіосульфат $Na_2S_2O_3$ окиснюється до вільної сірки:

$$Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow S + Na_2SO_4 + 2HCl.$$



Біологічна роль Сульфуру

Сульфур є важливим біогенним елементом, необхідним для синтезу сульфуровмісних амінокислот (метіоніну та цистеїну), вітаміну В1, а також деяких ферментів. У живленні рослин він посідає третє місце після Нітрогену та Фосфору. Кругообіг Сульфуру у природі (рис. 4) включає перетворення, що відбуваються у гідросфері, літосфері та атмосфері. Резервний фонд Сульфуру переважно утворений осадовими породами, мінералами та горючими копалинами. Основними доступними формами цього елемента для хімічних перетворень є гідроген сульфід та сульфати. У вигляді останніх Сульфур поглинають рослини та фіксують його у складі органічних сполук. Через рослинну їжу Сульфур потрапляє до організму тварин.

Основні біотичні перетворення здійснюються за участю бактерій: хемо-синтезуючі аеробні сіркобактерії та фотосинтезуючі анаеробні пурпурні сірко-бактерії використовують сірководень як джерело Гідрогену, а сульфато-відновлювальні бактерії перетво-рюють сполуки Сульфуру на сульфати, які знову використовуються рослинами, або гідроген сульфід, що надходить до атмосфери.

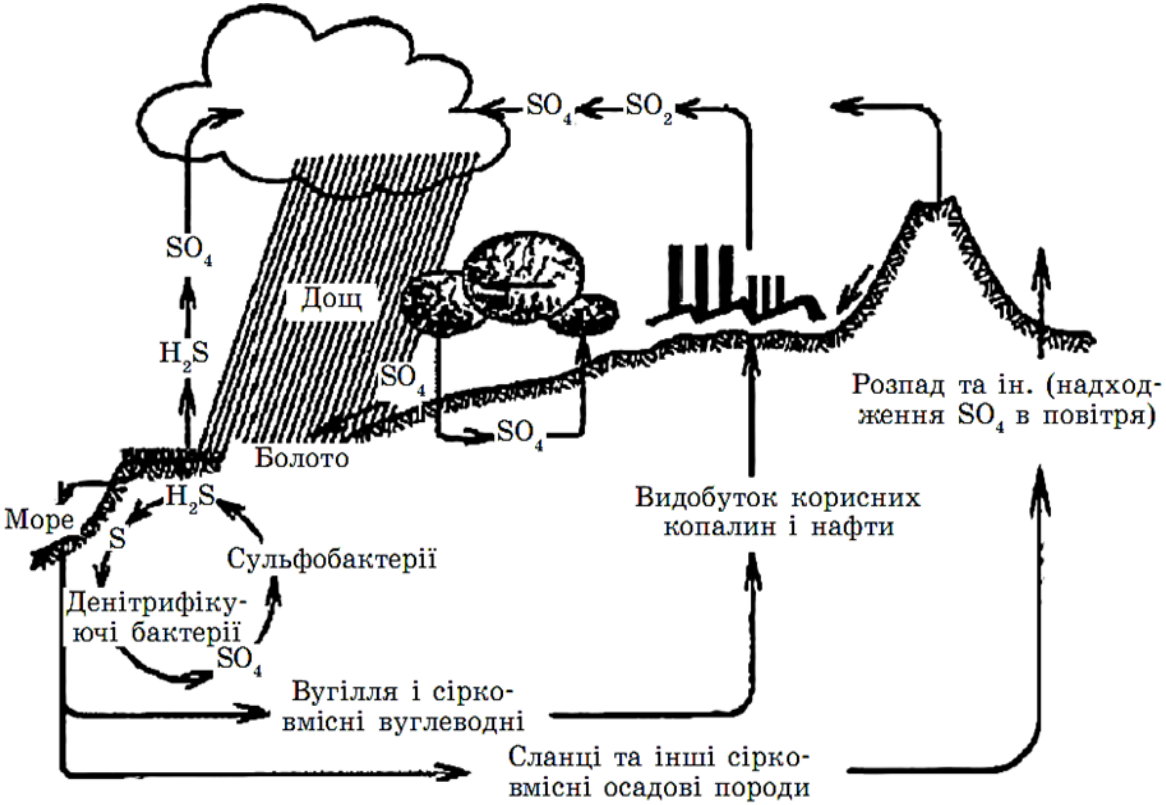


Рис. 4. Кругообіг Сульфуру у природі



Біологічна роль Сульфуру

Основна частина поглинутого рослинами Сульфуру входить до складу біоорганічних сполук, і лише невелика його кількість знаходиться в тканинах у мінеральній формі, переважно у вигляді $CaSO_4$. Найбільше Сульфуру містять такі сільськогосподарські культури, як ріпак, соняшник, соя, горох, кукурудза; значно менше його в зернових та картоплі. У насінні та листі Сульфуру міститься більше, ніж у стеблах і коренях (бульбах).

Візуальні ознаки нестачі цього елемента (рис. 5) є подібними до симптомів дефіциту Нітрогену: з’являється хлороз у молодих листків або некроз верхівок, спостерігається невисокий та веретеноподібний (кволий) зріст, виникає загальна затримка розвитку рослини та її стиглості, а також погано утворюються бульбочки в бобових, що як правило супроводжується неповним дозріванням плодів.



Рис 5. Ознаки нестачі Сульфуру у рослин



Біологічна роль Сульфуру

Найбільш ефективним способом нейтралізації дефіциту Сульфуру є підживлення сульфуровмісними добривами, обираючи які, необхідно зважати на форму присутніх елементів живлення. Насамперед, вони повинні легко дисоціювати, тобто повністю розчинятися у воді, не містити шкідливих домішок та вільної сульфатної кислоти. Це дасть змогу рослинам швидше засвоїти Сульфур, відновити їх фізіологічні та біохімічні процеси. Саме такі властивості має, наприклад, ***магній сульфат*.** Це добриво випускається у двох формах: кристалічне (MgO – 16 %, SO_3 – 30 %), яке використовується для позакореневого підживлення рослин, та гранульоване (MgO – 17 %, SO_3 – 35 %), яке застосовується для внесення у ґрунт. За надлишку Сульфуру листя рослин поступово жовтіє з країв та скручується, підвертаючись усередину, а потім буріє та відмирає. Іноді воно набуває бузкового відтінку (рис. 6).



Рис. 6. Ознаки нестачі Сульфуру у рослин



Біологічна роль Сульфуру

Сульфур є важливим біогенним елементом для нормального розвитку тварин. Він входить до складу таких амінокислот, як метіонін, цистеїн та цистин, а також деяких вітамінів (тіаміну та біотину). Мікроорганізми, що живуть у шлунку овець та кіз, потребують Сульфур для здійснення нормального обміну речовин.

Сульфур, як органоген, входить до складу багатьох органічних речовин, у тому числі: білків та амінокислот (цистину, цистеїну, метіоніну), гормонів (інсуліну), вітамінів (вітаміну В), багато сірки в кератині волосся, шерсті, кістках, нервовій тканині і т.ін. В організмі Сульфур окиснюється з утворенням сульфатної кислоти, яка бере участь у знешкодженні отруйних сполук, утворених у кишківнику людини і тварин з амінокислот (фенол, крезол, скатол, індол), а також чужорідних сполук, наприклад, лікарських препаратів і т.ін.



Біологічна роль Сульфуру та його сполук

В медицині знаходять застосування як сірка у вільному стані, так і її сполуки. ***Сірку очищену*** застосовують як протиглистний і легкий послаблюючий засіб для тварин. Її застосовують для покращення обміну речовин, прискорення росту рогів, копит у жуйних тварин, прискорення росту вовни у овець, при аптеріозі (відсутності пера), птахів, випаданні пір'я у курей. У дерматології сірку застосовують для лікування корости, екземи, дерматитів, фурункульозу, та інших уражень шкіри у формі мазей (10-30%). Сірку інколи призначають протиотруту при гострих хронічних отруєннях препаратами ртуті, свинцю і іншими важкими металами, при цьому у кишківнику утворюються нерозчинні сірчисті сполуки з солями важких металів. Як відхаркувальний засіб - при захворюваннях легенів і дихальних шляхів спільно з іншими відхаркувальними засобами. Як неспецифічний дратівний засіб колоїдні розчини сірки застосовують при хронічних поліартритах, паралічах нервів, ревматичному запаленні м'язів. Сірка є складовою частиною багатьох сучасних протипаразитарних і антгельмітних засобів.



Біологічна роль Сульфуру та його сполук

Сірка осаджена (фармакопейний препарат) при прийомі всередину з органічними речовинами утворює сульфіди і пентатіонову кислоту, які і мають протимікробну і протипаразиторну дію. Застосовують в дерматології.

Сульфозін (розчин сірки в персиковій олії з масовою часткою 1%) викликає пірогенну реакцію. Застосовується при лікуванні шизофренії, прогресивного паралічу, алкоголізму.

Сульфур(IV) оксид слугує дезинфікуючим засобом, який знищує багато мікроорганізмів. Ним обкурюють сирі підвали та погреби, винні діжки, бродильні чани і т. ін. для того, щоб знищити плісневі гриби.

Натрій тіосульфат $Na_2S_2O_3$ і ***розчин натрій тіосульфату*** з масовою часткою 30% для ін'єкцій є фармакопейними препаратами. Застосовується як детоксикуючий, протизапальний, протипаразитарний і протиалергійний засоби. Натрій тіосульфат застосовується також як протиотруйний засіб при отруєннях важкими металами, ціанідною кислотою, галогенами, арсеном, меркурієм, з якими він утворює нешкідливі чи менш отруйні сполуки, які виводяться з організму.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

1. Напишіть електронну формулу атома Сульфуру.

Скільки неспарених електронів на зовнішньому шарі цього атома?

A 4; **C** 1;

B 2; **D** 0.

2. Вкажіть характер оксиду SO_2:

A основний; **C** несолетворний;

B амфотерний; **D** кислотний.

3. Позначте формулу гіпсу:

A $2CaSO_4 \cdot H_2O$; **C** $CuSO_4 \cdot 5H_2O$;

B $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; **D** $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

4. У якій з наведених формул валентність Сульфуру дорівнює IV?

A $CaSO_4$; **C** SO_3;

B $BaSO_3$; **D** FeS_2.

Хімія сполук Сульфуру



Тестові завдання

5. Позначте сполуку, з якою за звичайних умов реагує сульфатна кислота:

A калій хлорид; **C** алюміній хлорид;

B натрій хлорид; **D** барій хлорид.

6. Позначте метал, який не реагує з розчином купрум(II) сульфату:

A Mg; **C** Ag;

B Fe; **D** Zn.

7. Вкажіть продукти взаємодії цинку з розбавленою сульфатною кислотою:

A цинк сульфат і вода; **C** цинк сульфат і водень;

B цинк сульфіт і водень; **D** цинк сульфіт і вода.

8. Виберіть формулу солі, яка утворюється в результаті реакції $H_2SO_4 + NaOH \rightarrow$:

A Na_2SO_4; **C** Na_2SO_3;

B $NaHSO_3$; **D** $Na_2S_2O_7$.



Тестові завдання

9. Магній сульфат застосовується у медицині як заспокійливий, спазмолітичний та проносний засіб. Обчисліть ступінь окиснення Сульфуру в $MgSO_4$:

A –2; **C** +6;

B +2; **D** +7.

10. Порахуйте кількість протонів і електронів в іоні Сульфуру S^{2-}:

A 16 протонів і 18 електронів; **C** 16 протонів і 14 електронів;

B 18 протонів і 16 електронів; **D** 16 протонів і 16 електронів.

11. Оберіть властивості, що характерні для гідроген сульфіду:

A окисні; **C** окисні і відновні;

B відновні; **D** основні.

12. Визначте метал, який не реагує з концентрованою сульфатною кислотою:

A Cu; **C** Al;

B Mg; **D** Ag.

Хімія сполук Оксигену





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки
3. Отримання і властивості сполук Оксигену
4. Біологічна роль сполук Оксигену
5. Тестові завдання
6. Інтерактивне завдання



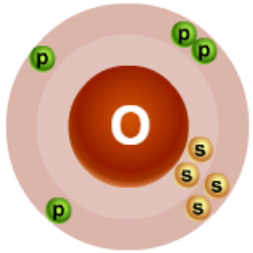
Список використаних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. Біонеорганічна хімія. (2005). Дн-ськ: “Пороги”. С. 264-269.
2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 377-391.
3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 337-367.
4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В., Бойко Ю.В. Хімія біогенних елементів. Частина ІІ. Елементи-органогени. (2021). Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 28-47.
4. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. Загальна та неорганічна хімія. (2016). Дн-ськ: “Пороги”. С. 242-246.
5. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 228-232.



Оксиген

Оксиген – це хімічний елемент 2-го періоду VIA-підгрупи періодичної системи Д.І. Менделєєва. Атом Оксигену має електронну будову (рис. 1) зовнішнього енергетичного рівня (s^2p^4), яка поступово наближається до будови завершального у періоді інертного елементу (s^2p^6). Оксиген майже у всіх своїх сполуках має ступінь окиснення (–2). Виключення складають численні пероксиди (H_2O_2, Na_2O_2), у складі яких він має ступінь окиснення (–1), а також оксиген фторид (OF_2), де його ступінь окиснення дорівнює (+2). За величиною електронегативності Оксиген поступається лише Флуору.



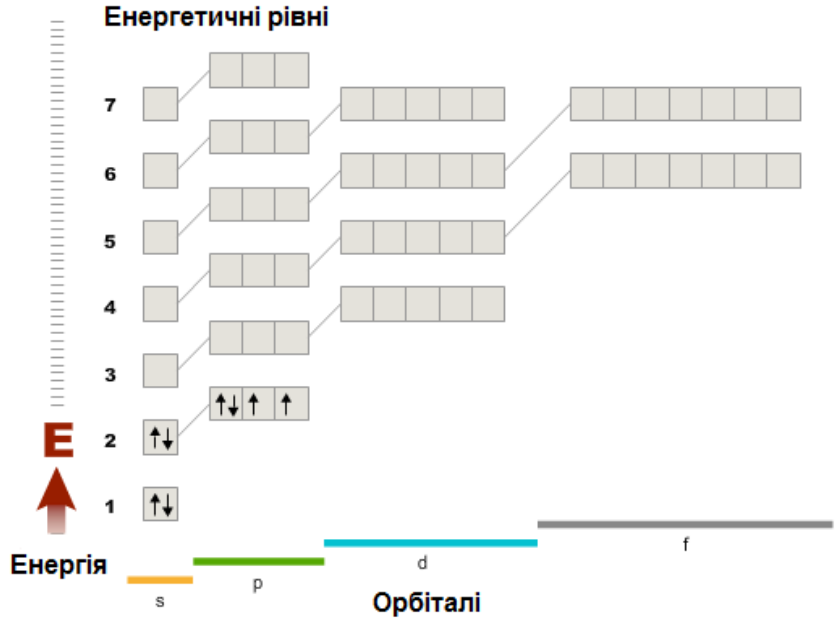


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Оксигену



Природні сполуки Оксигену

Оксиген є одним з найбільш розповсюджених елементів на Землі: його вміст у земній корі становить 49,4% за масою (переважно у формі оксидів); у повітрі кисню міститься близько 20,9% (за об'ємом). Окрім ***кисню,*** повітря у верхніх шарах атмосфери також містить й іншу алотропну модифікацію Оксигену – ***озон.*** Вода, яка вкриває більшу частину поверхні Землі, на 88% складається з Оксигену. У Всесвіті Оксиген є третім за розповсюдженістю хімічним елементом після Гідрогену та Гелію. Оксиген зустрічається як у вільному стані, так й у вигляді різноманітних сполук: він входить до складу більш ніж 1400 мінералів, що становить майже 50% від маси земної кори. Переважно – це карбонати та силікати Кальцію, Феруму, Алюмінію, а також оксиди Феруму, Алюмінію, Стануму та Мангану. Найбільш важливими серед них є: ***вапняк*** $CaCO_3$, ***пісок*** SiO_2, ***магнетит*** Fe_3O_4, ***каолін*** $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, ***піролюзит*** MnO_2, ***доломіт*** $CaMg(CO_3)_2$, ***барит*** $BaSO_4$. Оксиген входить до складу ґрунтів та клітин усіх рослинних і тваринних організмів. Атоми Оксигену входять до складу білків, жирів, вуглеводів та інших біомолекул, важливих для усіх живих істот на Землі.



Способи отримання кисню

Різноманітність хімічних сполук, що містять Оксиген, дозволяє одержувати його багатьма способами. Слід зауважити, що на сьогоднішній день лабораторні методи одержання кисню неспроможні цілком задовольнити потреби хімічної промисловості та є не рентабельними з економічної точки зору, через що втратили своє технічне призначення. Тому усі сучасні технологічні процеси забезпечуються киснем, який одержують двома способами:

– у промислових масштабах кисень добувають з повітря, яке спочатку зріджують шляхом охолодження до температури нижче –200°С, а потім піддають ректифікації. Оскільки температура переходу азоту у газоподібний стан складає –195,8°С, то вже при температурі близько –190°С він повністю перейде у газоподібний стан, а кисень буде перебувати у рідкому стані з незначними домішками інертних газів. Водяна пара та вуглекислий газ, які у невеликих кількостях містяться у повітрі, за таких умов будуть перебувати у твердому стані;



Рис. 2. Установка для виробництва кисню методом електролізу води



Способи отримання кисню

– кисень підвищеної чистоти добувають електролізом води під впливом електричного струму:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

У лабораторії кисень одержують за рахунок термічного або каталітичного розкладу сполук, багатих на Оксиген. Значна кількість цих реакцій належить до категорії внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення:

– розкладанням нітратів лужних, лужноземельних та інших активних металів за умов нагрівання (К.В. Шеєле, 1772 р.): $Mg(NO_3)_2 \rightarrow Mg(NO_2)_2 + O_2\uparrow$;

– розкладанням при нагріванні меркурій(II) оксиду (Дж. Прістлі, 1774 р.):

$$2HgO \rightarrow 2Hg + O_2\uparrow;$$

– розкладанням калій хлорату (бертолетової солі) за умов нагрівання у присутності каталізатора MnO_2: $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2\uparrow$;

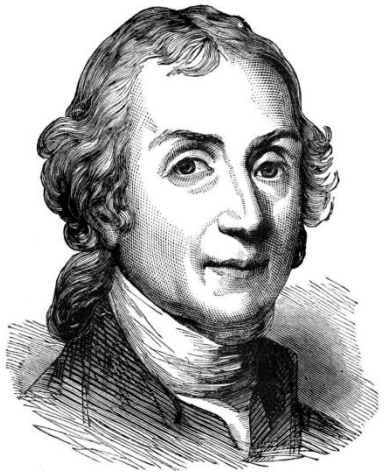
– розкладанням калій перманганату:

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow;$$

– розкладанням гідроген пероксиду у присутності каталізатора MnO_2:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow;$$

– розкладанням манган(IV) оксиду, а також хроматів і дихроматів у присутності концентрованої сульфатної кислоти: $2MnO_2 + 2H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$.



Дж. Прістлі (1733-1804 рр.)



Властивості Оксигену

У вільному стані Оксиген утворює дві алотропні модифікації: ***кисень O_2*** та ***озон O_3***. Кисень – це безбарвний газ, без запаху та смаку, трохи важчий за повітря. За температури –183,0°С він скраплюється у рідину блакитного кольору, яка за температури –218,7°С замерзає у синю кристалічну массу.

Молекула кисню складається з двох атомів Оксигену. Хімічний зв'язок у ній за своїм характером є ковалентним неполярним. Спрощено структуру молекули O_2 можна уявити як O=O з енергією дисоціації 494 кДж/моль.

За хімічною активністю Оксиген поступається лише Флуору, взаємодіючи з багатьма елементами, особливо під час нагрівання з утворенням оксидів, у яких виявляє ступінь окиснення (–2). Він не взаємодіє безпосередньо із галогенами, інертними газами та благородними металами, проте оксиди цих елементів існують й утворюються у непрямий спосіб.

Деякі метали (зокрема, залізо та магній) здатні до горіння в атмосфері кисню. При цьому магній горить яскравим засліплюючим полум'ям із виділенням теплоти та світла (рис. 3). Цю реакцію використовують у фейєрверках.



Рис. 3. Горіння магнію



Властивості Оксигену

З металами Оксиген утворює основні оксиди, а з неметалами – кислотні:

$$2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO;$$

$$Se + O_2 \rightarrow SeO_2;$$

$$4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5.$$

Взаємодією Оксигену з елементами, що за хімічною природою займають проміжне положення між основними та кислотними, утворюються амфотерні оксиди, наприклад:

$$2Sn + O_2 \rightarrow 2SnO;$$

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2.$$

У більшості хімічних реакцій з простими та складними речовинами кисень O_2 відновлюється до ступеня окиснення (–2). Однак з деякими активними металами, такими як натрій та барій, а також їх оксидами кисень здатний до утворення ***пероксидів,*** у яких атоми Оксигену мають ступінь окиснення (–1):

$$2BaO + O_2 \rightarrow 2BaO_2.$$

При гідролізі барій пероксиду утворюється гідроген пероксид:

$$BaO_2 + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2O_2.$$



Властивості Оксигену

Ще більш незвично реагує Оксиген із Калієм. Останній легко віддає електрон, який приєднується до молекули кисню без порушення її цілісності:

$$K + O_2 \rightarrow KO_2.$$



Утворюється ***калій супероксид*** – речовина яскраво-жовтого кольору.

Вільний кисень виявляє окиснювальну дію по відношенню до цілого ряду сполук, наприклад:

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4;$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3.$$

Особливо інтенсивно окиснювальна дія кисню використовується за умов високих температур, зокрема як початковий процес у металургії при випалюванні природних руд:

$$4FeS + 7O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4SO_2\uparrow.$$

Кисень є головним окисником органічних сполук при спалюванні природного газу, нафтопродуктів, а також у реакціях органічного синтезу:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2\uparrow + 2H_2O;\ \ C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2\uparrow + 3H_2O.$$



Застосування кисню

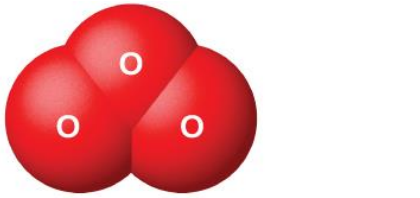
У промисловості кисень застосовують для інтенсифікації металургійних процесів при виплавленні чавуну, сталі та кольорових металів. Заміна повітряного дуття на кисневе набагато збільшує продуктивність металоплавильних агрегатів. На сьогодні лише чорна металургія поглинає понад 60% кисню, що виробляється. Кисень також застосовується для одержання високих температур шляхом спалювання у ньому різних горючих газів (водень, ацетилен). У спеціальних пальниках досягається температура до 3000°С, яку використовують для різання та зварювання металів. Кисень знаходить широке застосування й у хімічній промисловості. На потреби цієї галузі витрачається близько 30% кисню, що виробляється. Зокрема, заміна повітря на кисень у процесі виробництва сульфатної кислоти контактним способом підвищує продуктивність у 5–6 разів. Чистий кисень дозволяє одержати 100% сульфур(VI) оксиду без додаткових трудомістких операцій, що необхідні при використанні повітря. При добуванні нітратної кислоти шляхом каталітичного окиснення амоніаку, як окисник також використовується кисень. Якщо вміст його у повітрі підвищити до 25%, продуктивність виробництва зростає у 2 рази. За участю кисню у процесі термо-окисного крекінгу у великих масштабах одержують ацетилен, який використовується для органічного синтезу та в ацетиленових пальниках:

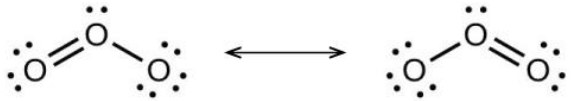
$$6CH_4 + 4O_2 \rightarrow C_2H_2\uparrow + CO_2\uparrow + 3CO\uparrow + 8H_2\uparrow + 3H_2O.$$



Озон

Озон. Цю алотропну модифікацію Оксигену можна розглядати як сполуку на базі кисню, що містить три однакові атоми, які утворюють рівнобедрений трикутник. При цьому центральний атом Оксигену знаходиться у стані sp^2-гібридизації, а його зв'язки з двома крайніми атомами не є рівноцінними: один з них – простий, а інший – подвійний. Між трьома атомами Оксигену у молекулі озону в цілому можливі два варіанти розміщення електронів:







Однак жодна з цих формул не відображає точного розподілу електронної густини у реальних молекулах, яке вважають проміжним між цими крайніми положеннями.

За звичайних умов озон – це блакитний газ, у рідкому стані – темно-синя, непрозора рідина, а у твердому – темно-фіолетові кристали. Озон має характерний запах, який відчувається при вмісті його у повітрі близько 10^{-7}–10^{-8} (%).



Озон

У природі озон утворюється з кисню повітря під час грози, а також у розрідженій атмосфері на висоті 20–30 км під дією ультрафіолетових променів. Озоновий шар має неоціненне значення для розвитку життя на Землі: поглинаючи ультрафіолетові промені, він захищає усе живе від згубної дії зовнішнього γ-випромінювання, а також сприяє поглинанню хвиль інфрачервоного діапазону, що йдуть від поверхні Землі, таким чином перешкоджаючи її охолодженню. При повільному окисненні смоли хвойних дерев також утворюється озон. Тому у хвойних лісах відчувається такий самий запах, як у повітрі під час грози, коли має місце утворення деякої кількості озону. Основним методом одержання озону у промисловості є електросинтез у “тихому” розряді, що здійснюється у спеціальних приладах – озонаторах. За таких умов лише 10% кисню здатні перетворитися на озон. З хімічної точки зору озон характеризується певною нестійкістю, особливо при наявності домішок та за умов нагрівання до температур вище 100°С. Він є надзвичайно сильним окисником, дія якого може виявлятися по-різному, наприклад, за рахунок лише одного або усіх трьох атомів Оксигену одночасно. За звичайних умов озон не діє на водень та азот, але йод, сірка та різні модифікації фосфору можуть утворювати з озоном оксиди, а у присутності води – й відповідні кислоти: $2P + 5O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + 5O_2\uparrow$.







Озон

Вологий озон реагує з усіма металами, за винятком золота та платини. При цьому утворюються пероксидні сполуки. Навіть такий стійкий до окиснення метал, як срібло, під дією озону перетворюється на арґентум пероксид:

$$2Ag + 2O_3 \rightarrow Ag_2O_2 + 2O_2\uparrow.$$

Галогеноводні та гідроген сульфід реагують з озоном із утворенням вільного елементу – простої речовини та води:

$$6HBr + O_3 \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O.$$

Сульфур(IV) оксид та нітроген(IV) оксид окинюються вологим озоном, утворюючи, відповідно, сульфатну та нітратну кислоти:

$$3SO_2 + O_3 \rightarrow 3SO_3; \qquad SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4;$$
$$6NO_2 + O_3 \rightarrow 3N_2O_5; \quad N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3.$$

У реакції з гідроген пероксидом озон виступає як відновник:

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow H_2O + 2O_2\uparrow.$$

Якісною реакцією на озон є взаємодія з калій йодидом, в результаті якої виділяється молекулярний йод. При дії озону на вологий йодкрохмальний папір останній набуває яскраво-синього забарвлення:

$$2KI + O_3 + H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2\uparrow.$$



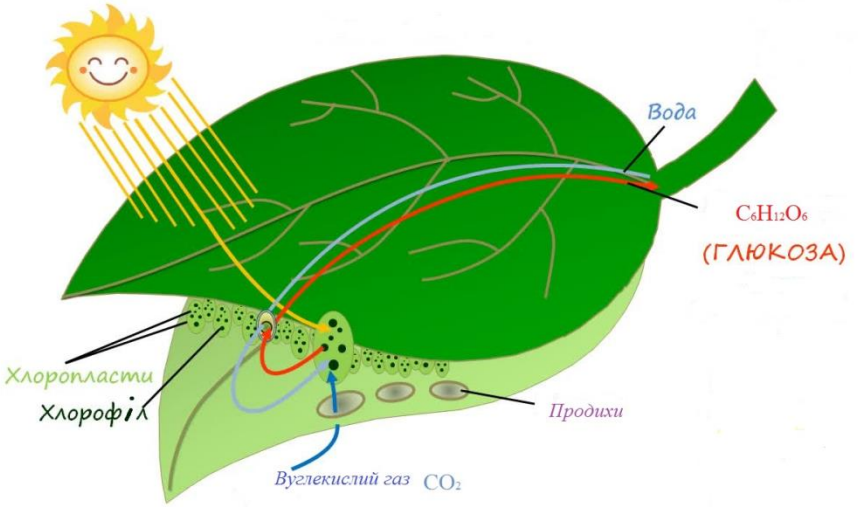
Біологічна роль Оксигену

Оксиген у цілому становить 30–85% від маси тваринних та рослинних тканин. Він входить до складу білків, жирів, вуглеводів та нуклеїнових кислот. Особлива біологічна роль Оксигену пов’язана із його здатністю підтримувати дихання усіх живих істот та розкладати продукти їхньої життєдіяльності під час процесів гниття. У клітинах за участю Оксигену відбувається окиснення вуглеводів та жирів, які є основним джерелом енергії, що необхідна організмам для підтримки їх життєдіяльності. В організм людини та тварин більша частина Оксигену надходить через органи дихання, а також із водою. Людина під час дихання протягом однієї хвилини у середньому споживає до 0,5 л кисню, протягом доби – близько 720 л, а протягом року – до 262,8 м^3 кисню! Проте, не лише живі організми є споживачами кисню атмосфери. Велика кількість Оксигену витрачається під час гниття та горіння різних речовин, особливо при виникненні лісових пожеж або виверженнях вулканів. Слід зауважити, що за останні 100 років загальне споживання Оксигену людством сильно зросло: теплові електростанції, автомобілі, літаки та інші види транспорту використовують його величезну кількість для спалювання палива. Так, середній автомобіль на 100 км пробігу витрачає близько 21 м^3 кисню. Цієї кількості вистачило б одній людині для дихання протягом цілого місяця! Із такими об’ємами споживання кисню його вміст потребує постійного поповнення.



Біологічна роль Оксигену

Основний постачальник кисню на Землі – це зелені рослини. Вони виділяють його в атмосферу у процесі фотосинтезу. При цьому найбільший внесок становлять тропічні ліси та водорості Світового океану. Останнім часом завдяки своїй бурхливій діяльності людина у величезних кількостях вирубує ліси, що призводить до катастро-фічного зменшення кількості кисню в атмо-сфері. За сучасних обсягів витрат кисню весь його запас дуже швидко би вичерпався, якби не відбувалося його постійне відновлення. Як відомо, фотосинтез здійснюється із використанням енергії сонячного світла.

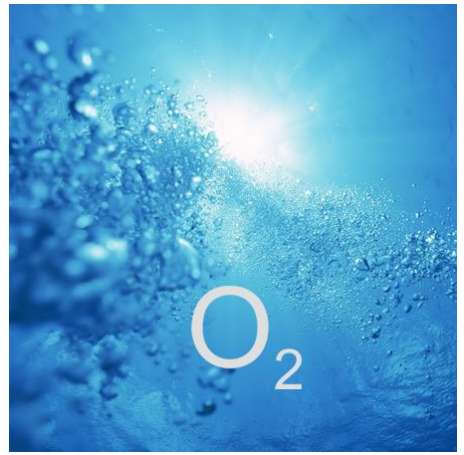


При цьому рослини поглинають вуглекислий газ з атмосфери та воду з ґрунту, а вже з них синтезують прості і складні цукри, а також кисень. Фотосинтез, як і дихання, за своїм характером є дуже складним процесом й охоплює величезну кількість біохімічних реакцій. У процесі фотосинтезу атоми Оксигену з молекул вуглекислого газу та води частково переходять у молекули кисню. У такий спосіб вони здійснюють свій колообіг у природі. Зазвичай у ньому беруть участь також атоми Карбону, Гідрогену та деяких інших елементів. Колообіг Оксигену супроводжується одночасним поглинанням та виділенням енергії: у результаті фотосинтезу енергія Сонця переходить в енергію хімічних зв'язків у молекулі глюкози: $\mathbf{6CO_2 + 6H_2O + h\nu \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2\uparrow}$.



Біологічна роль Оксигену

Глюкоза, зазнаючи перетворень у живих організмах, вивільнює цю енергію для потреб їх життєдіяльності. Тобто колообіг Оксигену у природі забезпечує транспортування енергії Сонця до живих організмів. При цьому кисень є необхідним й для розкладу решток загиблих тварин і рослин: під час цього процесу складні органічні сполуки перетворюються на більш прості та знову надходять у загальний колообіг речовин. Оксиген є типовим елементом-органогеном, який разом із Карбоном та Гідрогеном забезпечує можливість існування життя на нашій планеті! Усі реакції окиснення-відновлення в організмі людини відбуваються за участю Оксигену. У кількості 21,5–23,5% він входить до складу таких біологічно важливих сполук як білки, амінокислоти, вуглеводи, ліпіди, нуклеїнові кислоти, вітаміни, гормони та ін. Фагоцитарні функції організму також у значній мірі визначаються рівнем Оксигену, зниження якого призводить до численних порушень у роботі імунної системи. Кисень разом із карбон(IV) оксидом збуджує дихальний та судинно-рушійний центри, у зв'язку із чим знаходить широке застосування при лікуванні серцево-судинних, інфекційних та інших захворювань у вигляді ***оксигенотерапії*** або ***оксигенобаротерапії***. В анестезіології кисень застосовується разом із інгаляційними наркотичними речовинами.





Біологічна роль Оксигену

Радіоактивний ізотоп Оксигену ^{15}O (з періодом піврозпаду $T_{1/2}$ = 123 с) використовується для визначення вмісту кисню в окремих органах та тканинах. У такий спосіб можна визначати фармакологічну дію судинно-розширювальних лікарських препаратів, уточнювати їх дозування, а також реєструвати типові ознаки “звикання” за умов довготривалої терапії.

Звичайний шлях надходження Оксигену в організм проходить через легені, де цей біоелемент проникає у кров, зв’язується з гемоглобіном та утворює сполуку, яка легко дисоціює – оксигемоглобін, а потім з крові надходить в усі органи і тканини. Оксиген може потрапляти до організму також й у зв’язаному стані, зокрема у вигляді води. У тканинах кисень переважно витрачається на окиснення різних речовин у процесах метаболізму. Надалі майже весь Оксиген метаболізується до карбон(IV) оксиду та води, й виводиться з організму через легені та сечовивідну систему. За умов недостатнього постачання кисню або при порушенні його утилізації може розвиватися явище гіпоксії (кисневого голодування). Оксиген є незамінним, тому при його нестачі ефективним засобом може бути лише відновлення нормального постачання кисню. Навіть короткочасне (до декількох хвилин) припинення надходження Оксигену до організму може викликати важкі порушення його функціонування або спричинити смерть.



Біологічна роль озону

Важливою сполукою Оксигену є ***озон.*** У біологічному відношенні він є важливим фізіологічним газом, який виявляє сильну бактерицидну дію, у зв'язку із чим застосовується для знезараження (озонування) води та дезінфекції повітря. При вдиханні суміші повітря з озоном (***озонотерапії***) покращується обмін речовин, робота нирок, посилюються захисні функції організму, покращується апетит, сон та загальне самопочуття. Тому озонування широко застосовується при багатьох захворюваннях серця, нирок, органів травлення, шкіри, при лікуванні туберкульозу та ін.

Практичне застосування озону ґрунтується на його окисній та стерилізуючій дії. Під впливом O_3 гинуть не тільки бактерії, але й грибкові утворення та віруси. Озонованим повітрям користуються також для дезінфекції приміщень (холодильних складів), усунення неприємних запахів (у кімнатах для куріння), кондиціювання повітря та проведення деяких інших окиснювальних процесів.

Можливим також є вживання озону у вигляді розчину цього газу у питній воді. Однак слід пам'ятати й про отруйність цієї речовини, адже гранично допустимий вміст O_3 у повітрі становить всього лише 10^{-5} (%). За такої концентрації ще добре відчувається його запах. Довге перебування в атмосфері з підвищеним вмістом озону викликає нервозність, відчуття знемоги та головний біль. За більш високих концентрацій до цих симптомів додається нудота, кровотеча з носа та запалення очей. У виробничих умовах озон може утворюватись скрізь, де проходять електричні розряди чи діє короткохвильове випромінювання. Підвищений вміст озону виявляється навіть у рентгенівських кабінетах. Токсичну дію озону та надлишку Оксигену пов'язують з утворенням у тканинах великої кількості радикалів, що виникають у результаті розриву хімічних зв'язків. У невеликих кількостях радикали утворюються й за звичайних умов, як проміжний продукт клітинного метаболізму.



Тестові завдання

1. Чому дорівнює протонне число Оксигену?

A 6;
B 10;
C 16;
D 8.

2. Яку роль відіграє манган(IV) оксид в реакції розкладу гідроген пероксиду?

A каталізатор;
B інгібітор;
C учасник реакції;
D сповільнює реакцію.

3. Виберіть речовину, з якої можна добути кисень:

A MnO_2;
B $KClO_3$;
C HNO_3;
D Na_2O.

4. Правильне твердження стосовно фізичних властивостей кисню – це:

A безбарвний газ, важкіший за повітря;
B газ, важкіший за повітря, з різким запахом;
C газ бурого кольору, добре розчинний у воді;
D безбарвний газ, легший за повітря.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

5. Вкажіть ознаку наявності кисню у посуді:

A скіпка горить та призводить до вибуху;

B жевріюча скіпка призводить до вибуху;

C жевріюча скіпка гасне;

D жевріюча скіпка спалахує.

6. Позначте умови горіння:

A речовина повинна бути газоподібною;

B спрямувати на речовину струмінь вуглекислого газу;

C потрібно залити речовину водою;

D наявність кисню.

7. Назву хімічному елементу Оксигену дав:

A К. Шеєлє;

B Дж. Дальтон;

C А.Л. Лавуазьє;

D М.В. Ломоносов.

8. У лабораторії кисень можна зібрати методом:

A витіснення повітря;

B витіснення води;

C обома вищеназваними методами;

D жодним з названих методів.

Хімія сполук Оксигену



Тестові завдання

9. Який вміст кисню у складі повітря?

A 21%;
B 78%;
C 16%;
D 4%

10. Кисень виділяється в результаті:

A гниття відмерлих частин рослин;
B фотосинтезу;
C дихання людини і тварин;
D бродіння фруктових соків.

11. Позначте, де у виразі йдеться про просту речовину, а не про хімічний елемент:

A кисень входить до складу повітря;
B входить до складу води;
C Оксиген сприяє колообігу інших елементів;
D входить до складу вуглекислого газу.

12. Вкажіть рядок, де наведені оксиди:

A CO, H_2SO_3, N_2O, N_2O_4, HNO_3;
B CO, SO_2 , N_2O, Na_2SO_4, SiO_2;
C CO, SO_3, N_2O, Na_2O, BaO;
D H_2O, H_2SiO_3, H_2S, SO_2, N_2O_5.

Хімія сполук Натрію





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки Натрію
3. Отримання і властивості сполук Натрію
4. Біологічна роль сполук Натрію
5. Запитання для самоконтролю
6. Тестові завдання
7. Інтерактивне завдання



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. Біонеорганічна хімія. (2005). Дн-ськ: “Пороги”. С. 287-293.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 294-299.

3. Карнаухов О.І. , Мельничук Д.О. , Чеботько К.О. , Копілевич В.А. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 407-417.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В. Хімія біогенних елементів. Частина І. Біометали і біонеметали. (2020). Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 4-14.

5. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 194-197.

6. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 196-200.



Загальна характеристика

Натрій належить до ІА-підгрупи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва.

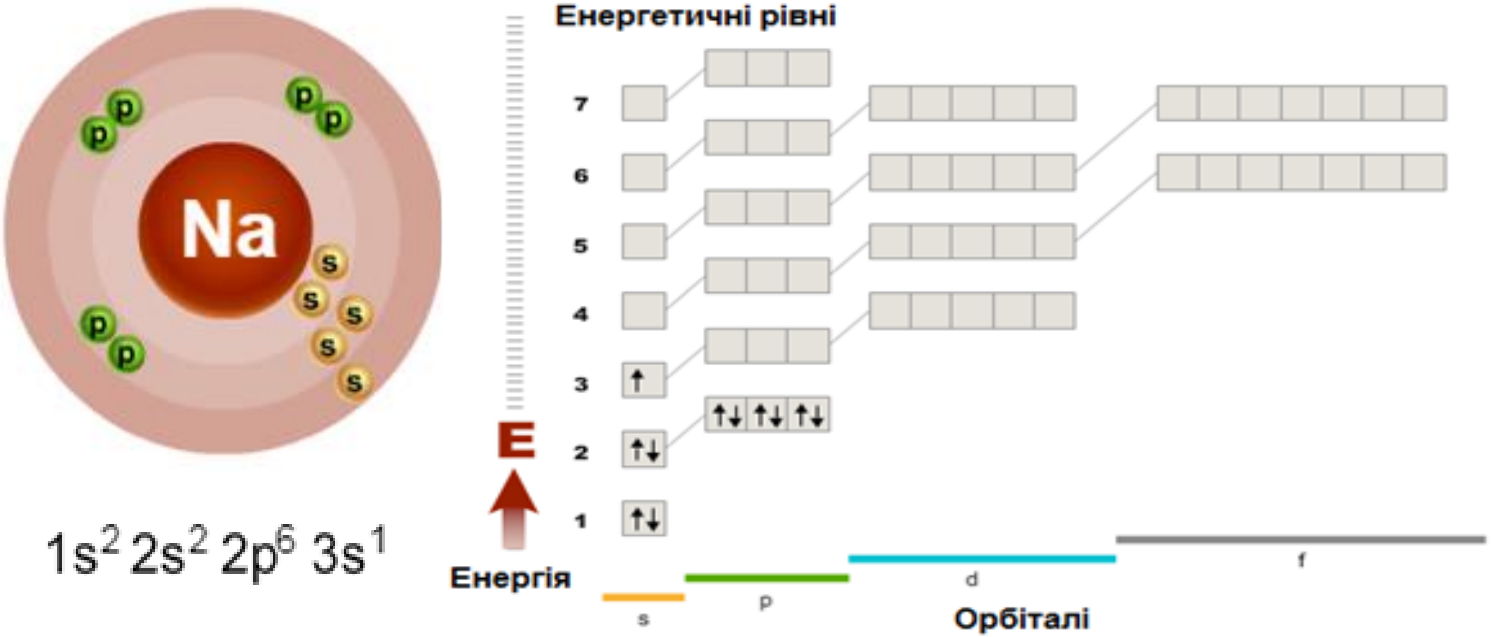
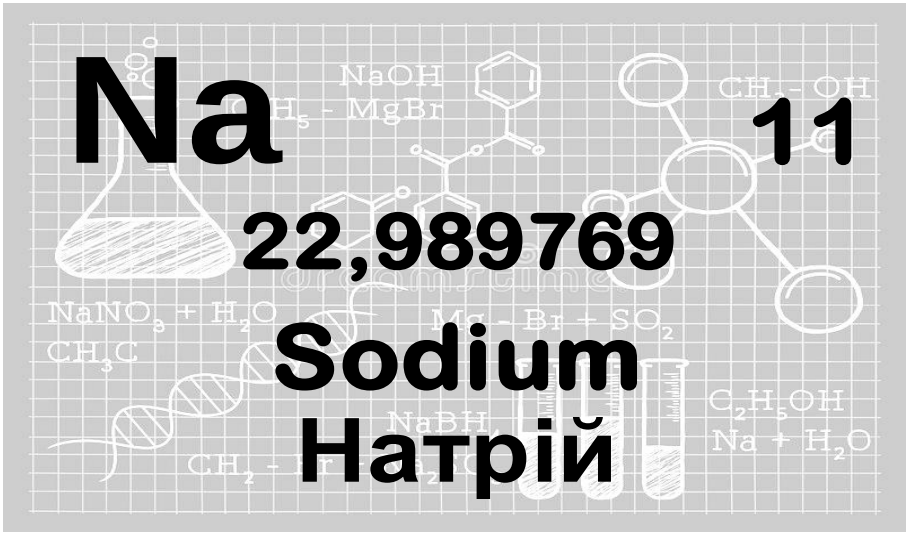


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Натрію



Його атом має на зовнішньому енергетичному рівні один 3s-електрон, який він легко втрачає та перетворюється на йон із позитивним зарядом +1 (рис. 1).



Загальна характеристика

Сполуки Натрію людство застосовувало із давніх часів. Наприклад, содою природного походження користувалися ще у Стародавньому Єгипті. Відтоді елемент стали називати *содій* (*sodium*), а у наш час – Натрієм (від лат. *natrium* – сода). Останню назву було запропоновано шведським хіміком Й.Я. Берцеліусом. Природний Натрій має один ізотоп із масовим числом, що дорівнює 23. Відомі також шість інших (радіоактивних) ізотопів цього елемента, причому два із них мають важливе значення для науки. Так, ізотоп ^{22}Na, розпадаючись, випромінює позитрони – позитивно заряджені частинки, які є аналогами електронів. Цей ізотоп із періодом напіврозпаду 2,58 років використовують як позитронне джерело. Деякі найважливіші властивості Натрію наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Властивості Натрію

Вміст у земній корі, мас. %	2,64
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Радіус атома, нм	0,190
Енергія іонізації, еВ	5,14
Густина, г/см^3	0,971
Температура плавлення, °С	97,8
Температура кипіння, °С	883
Стандартний електродний потенціал Na/Na$^+$, В	–2,714
Ступені окиснення	0, +1



Природні сполуки Натрію

Внаслідок високої хімічної активності Натрій зустрічається у природі лише у вигляді сполук, зокрема, таких як: NaCl – ***кухонна сіль***, $NaCl \cdot KCl$ – ***сильвініт***, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – ***глауберова сіль***, $NaNO_3$ – ***чилійська селітра***, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – ***бура***. За розповсюдженістю у літосфері Натрій посідає шосте місце серед інших елементів періодичної системи. Доведено його присутність у атмосфері Сонця та космічному просторі. Сполуки Натрію входять до складу рослинних та тваринних організмів, причому в останньому випадку – переважно у вигляді натрій хлориду. У крові людини йони Na^+ містяться у кількості 0,32%, у кістках – 0,6%, а у м'яких тканинах – 0,6–1,5%.

Вперше металічний натрій вдалося отримати англійському хіміку Г. Деві у 1807 р., застосувавши для цього електроліз розплаву натрій гідроксиду. У 1924 р. Г. Даунс (США) запропонував добувати натрій електролізом більш дешевших хлоридів.



Отримання натрію

Зараз у промисловості металічний натрій одержують електролізом розплавів його солей (найчастіше хлоридів із додаванням $CaCl_2$) або гідроксиду:

$$2NaCl \xrightarrow{\text{електроліз}} 2Na + Cl_2\uparrow;$$

$$4NaOH \xrightarrow{\text{електроліз}} 4Na + 2H_2O + O_2\uparrow.$$

Катод (–): $Na^+ + \bar{e} \rightarrow Na$; Анод (+): $4OH^- - 4\,\bar{e} \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$.

Останній спосіб дає можливість одержати натрій більш високої чистоти, ніж під час електролізу хлоридів, проте він є дорожчим, оскільки для цього потребує попереднього видобутку відповідного гідроксиду. Крім того, Натрій отримують наступними методами:

– металотермією у вакуумі за температури 300°С:

$$3Na_2O + 2Al \xrightarrow{t} Al_2O_3 + 6Na;$$

– термолізом складних речовин:

$$2NaN_3 \xrightarrow{t} 2Na + 3N_2\uparrow;$$



Отримання і властивості натрію

– відновленням соди:

$$Na_2CO_3 + 2C \xrightarrow{t} 2Na + 3CO\uparrow;$$

– методом Грейсхейма із використанням кальцій карбіду:

$$2NaCl + CaC_2 \xrightarrow{t} 2Na + CaCl_2 + 2C.$$

Натрій є дуже активним металом. Легко втрачаючи свій єдиний валентний електрон, атом натрію проявляє сильні відновні властивості. В електрохімічному ряду напруг натрій посідає друге місце зліва. За фізичними властивостями – це сріблясто-білий, м'який, легкоплавкий метал (рис. 2). При контакті із повітрям металічний натрій вкривається плівкою, що складається з оксиду, пероксиду та карбонату, тому цей метал зберігають у герметичному посуді під шаром гасу або мінерального мастила, що захищає його від контакту із повітрям.



Рис. 2. Металічний натрій



Властивості натрію

За умов високих температур натрій може легко відновлювати алюміній оксид чи силіцій(IV) оксид до речовин у вільному стані:

$$Al_2O_3 + 6Na \rightarrow 2Al + 3Na_2O;$$

$$SiO_2 + 4Na \rightarrow Si + 2Na_2O.$$

Натрій за м’яких умов реагує з усіма неметалами (окрім благородних газів), виявляючи при цьому винятково відновні властивості.

Натрій згоряє в атмосфері фтору чи хлору, утворюючи солі галогеноводневих кислот:

$$2Na + F_2 \rightarrow 2NaF;$$

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl.$$

За незначного нагрівання взаємодіє із сіркою, бромом, воднем та іншими неметалами, утворюючи відповідні бінарні сполуки:

$$2Na + S \rightarrow Na_2S;$$

$$2Na + Br_2 \rightarrow 2NaBr;$$

$$2Na + H_2 \rightarrow 2NaH.$$



Властивості натрію

З рідким бромом він сполучається навіть із вибухом. Натрій реагує із азотом при дії електричного розряду, утворюючи натрій нітрид:

$$6Na + N_2 \longrightarrow 2Na_3N.$$

При взаємодії натрію із кислотами-неокисниками утворюється відповідна сіль та виділяється водень:

$$2Na + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2\uparrow.$$

При взаємодії з кислотами-окисниками, зокрема нітратною та сульфатною, водень не утворюється, а натомість виділяються різноманітні продукти відновлення:

$$8Na + 10HNO_{3\ (розб.)} \longrightarrow 8NaNO_3 + NH_4NO_3 + 3H_2O;$$

$$\text{відновник } Na^0 - 1\bar{e} \longrightarrow Na^+ \quad 8$$

$$\text{окисник } N^{5+} + 8\bar{e} \longrightarrow N^{3-} \quad 1$$



Властивості натрію

$$8Na + 10HNO_{3\ (конц.)} \longrightarrow 8NaNO_3 + N_2O\uparrow + 5H_2O;$$

відновник $Na^0 - 1\bar{e} \longrightarrow Na^+$ 8

окисник $2N^{5+} + 8\bar{e} \longrightarrow 2N^-$ 1

$$8Na + 5H_2SO_{4\ (конц.)} \longrightarrow 4Na_2SO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O.$$

відновник $Na^0 - \bar{e} \longrightarrow Na^+$ 8

окисник $S^{6+} + 8\ \bar{e} \longrightarrow S^{2-}$ 1

З рідким амоніаком металічний натрій утворює аміди:

$$2Na + 2NH_3 \longrightarrow 2NaNH_2 + H_2\uparrow.$$

У реакціях із ацетиленом натрій утворює ацетиленіди:

$$2Na + HC \equiv CH \longrightarrow Na–C \equiv C–Na + H_2\uparrow.$$



Отримання і властивості сполук Натрію

У сухому повітрі натрій енергійно взаємодіє із киснем та перетворюється на натрій пероксид:

$$2Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2.$$

Взаємодія натрій пероксиду із водою або кислотами призводить до утворення гідроген пероксиду:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2O_2;$$

$$Na_2O_2 + H_2SO_{4\ (розб.)} \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O_2.$$

Натрій оксид Na_2O одержують при термічному розкладі відповідного пероксиду або його взаємодією із металічним натрієм:

$$2Na_2O_2 \longrightarrow 2Na_2O + O_2\uparrow;$$

$$Na_2O_2 + 2Na \longrightarrow 2Na_2O.$$

Натрій оксид – це безбарвна речовина, яка інтенсивно реагує з водою, утворюючи ***натрій гідроксид***:

$$Na_2O + H_2O \longrightarrow 2NaOH.$$



Властивості сполук Натрію

У вологому повітрі металічний натрій легко перетворюється на відповідний гідроксид, іноді навіть із вибухом:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow.$$

Натрій гідроксид (їдкий натр) – це тверді білі гігроскопічні кристали (рис. 1.3), що роз'їдають шкіру, тканину та папір. Добре розчиняються у воді з виділенням значної кількості теплоти. Розчини їдкого натру зазвичай слизькі на дотик.



Рис. 1.3. Натрій гідроксид

Натрій гідроксид, взаємодіючи із вуглекислим газом повітря, перетворюється на ***натрій карбонат***:

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$



Отримання і властивості сполук Натрію

Натрій належить до родини лужних металів, оскільки його гідроксид добре розчиняється у воді з утворенням сильної основи – ***лугу***. Існують хімічні та електрохімічні методи отримання натрій гідроксиду. До перших належать вапняний та феритний їх різновиди:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NaOH + CaCO_3\downarrow;$$

$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 \longrightarrow 2NaFeO_2 + CO_2\uparrow;$$

$$2NaFeO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + Fe_2O_3 \cdot H_2O\downarrow.$$

Основу електрохімічного методу становить електроліз водного розчину ***натрій хлориду***:

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{електроліз}} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH.$$

Натрій гідроксид виявляє усі характерні властивості гідроксидів:

– реагує із кислотами (***реакція нейтралізації***) та кислотними оксидами, утворюючи відповідні солі: $NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$;

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$



Отримання і властивості сполук Натрію

– вступає у реакції обміну із солями:

$$2NaOH + CuSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + Cu(OH)_2\downarrow.$$

– реагує із амфотерними металами, оксидами та гідроксидами, утворюючи комплексні сполуки:

$$2NaOH + 2Al + 6H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow;$$

відновник $Al^0 - 3\bar{e} \longrightarrow Al^{3+}$ 2

окисник $2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2^0$ 3

$$2NaOH + ZnO + H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4];$$

$$3NaOH + Al(OH)_3 \longrightarrow Na_3[Al(OH)_6].$$

– взаємодіє із галогенами, причому в залежності від температурних умов, цей процес призводить до утворення різноманітних продуктів:

$$2NaOH + Cl_2 \longrightarrow NaClO + NaCl + H_2O \text{ (}\textbf{\textit{при охолодженні}}\text{)};$$

відновник $Cl_2^0 - 2\bar{e} \longrightarrow 2Cl^+$ 1

окисник $Cl_2^0 + 2\bar{e} \longrightarrow 2Cl^-$ 1



Властивості натрій гідроксиду

$$6NaOH + 3Cl_2 \longrightarrow NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$ ***(при нагріванні).***

відновник $Cl_2^0 - 10\,\bar{e} \longrightarrow 2Cl^{5+}$ 1

окисник $Cl_2^0 + 2\,\bar{e} \longrightarrow 2Cl^-$ 5

Натрій гідроксид – це токсична речовина, що руйнує слизові оболонки та шкіряні покриви. Опіки від натрій гідроксиду дуже повільно гояться, залишаючи рубці. Потрапляння речовини в очі найчастіше призводить до втрати зору. При попаданні лугу на шкіряні покриви слід промити уражені ділянки струменем води. При потраплянні всередину організму їдкий натр викликає опіки гортані, порожнини рота, шлунку та стравоходу. Усі роботи із натрій гідроксидом слід проводити у захисних окулярах та спецодязі.



Солі натрію

Більшість солей натрію добре розчиняються у воді. Найважливішими з них є такі як: ***натрій хлорид*** NaCl (технічна назва – кам'яна сіль), ***натрій карбонат*** Na_2CO_3 (кальцинована сода), ***натрій сульфат*** Na_2SO_4 та його кристалогідрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (***глауберова сіль***), а також ***натрій нітрат*** $NaNO_3$ (***чилійська селітра***). Особливо важливим технічним продуктом є сода, яку у промисловості одержують за методом Сольве. Для цього спочатку пропускають амоніак та вуглекислий газ крізь водний розчин натрій хлориду із подальшим прожарюванням утвореного ***натрій гідроген-карбонату*** (***питної соди***), що призводить до одержання кінцевого продукту – Na_2CO_3:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl;$$
$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O.$$



Біологічна роль сполук Натрію

Натрій поглинається із ґрунту рослинами та накопичується в усіх їх органах і тканинах: більше – у стеблах та листі, менше – у коренях. Вміст Натрію у рослинах у значній мірі залежить від типу ґрунту і коливається у межах від 0,001 до 3–4% на суху масу. Із польових культур найбільш багатими на Натрій є буряк, фуражна морква, цикорій, ріпа. Для більшості культурних рослин Натрій не є необхідним елементом для їх харчування, і лише для деяких рослин введення натрієвих солей у ґрунт має позитивний ефект. Встановлено, що натрій хлорид підсилює ріст і розвиток, а також сприяє швидкостиглості рослин. Є відомості про те, що Натрій активізує переміщення Калію до молодих частин рослини та разом із Нітрогеном та іншими поживними елементами підвищує ефективність його засвоєння.

Слід зауважити, що ознаки нестачі Натрію виявляються лише у деяких рослин, наприклад, у буряку, мангольда та турнепсу. Їх листя стає темно-зеленим і тьмяним, швидко в’яне в умовах посухи та росте у горизонтальному напрямку.



Біологічна роль сполук Натрію

По краях листів можуть з’являтися бурі плями у вигляді опіків (рис. 4). В організмі тварин та людини Натрій відіграє дуже важливу роль. Загальна частка цього елементу становить 0,14% або близько 100 г.

Натрій хлорид у концентрації 0,9% міститься у плазмі крові, підтримуючи на постійному рівні осмотичний тиск. Натрій належить до макробіогенних елементів, які відіграють важливу роль у регуляції метаболізму живих клітин. При надлишку іонів Na^+ підвищується ламкість судин, порушується водний баланс організму. За своєю дією на серцевий м’яз Натрій є антагоністом Калію, оскільки він розслабляє, а Калій, навпаки, скорочує міокард. Нормальна робота серцевого м’яза (ритм) здійснюється при співвідношенні Натрію та Калію (0,5 : 1) при pH крові 7,0–7,4.



Рис. 4. Ознаки нестачі Натрію у рослин



Біологічна роль сполук Натрію

Натрій впливає на діяльність ферментів та бере участь у регуляції водного обміну. Він має різко виявлену здатність підсилювати набрякання білків. Натрій хлорид є джерелом для утворення хлоридної кислоти у шлунковому соку, переважно за рахунок ферментативних процесів. Буферні солі – натрій гідрогенкарбонат, а також натрій гідроген- і дигідрогенфосфат підтримують кислотно-основний стан біологічних рідин на постійному рівні.

Тварини зазвичай живляться рослинним кормом, у якому міститься більше Калію, ніж Натрію, тому їх потреби у останньому не завжди покриваються. За помірної недостачі цього елементу погіршується апетит, з’являється млявість, прагнення лизати різні предмети, а за умов цілковитої відсутності шерсть втрачає свій блиск, розвиваються захворювання суглобів, погіршується засвоєння корму, знижується продуктивність тварин.



Біологічна роль сполук Натрію

Йони Натрію постійно виводяться із організму у вигляді солей мінеральних (ортофосфатної, хлоридної) та органічних (сечової, молочної) кислот, проте натрієва недостача у людини зазвичай не спостерігається. Добре відомо, що середньостатистичний європеєць споживає близько 15 г, а японець до 60 г натрій хлориду на добу, переважно у вигляді кухонної солі, води та продуктів харчування, особливо тваринного походження.

Водний розчин натрій хлориду, що містить стільки ж цієї речовини, що і плазма крові, називають ***ізотонічним***. Використовують його при значних втратах рідини в організмі внаслідок блювання, діареї, шоку, опіків, а також до та після операцій для підтримки об'єму плазми крові. Розчини із більш високою концентрацією (від 5 до 10%) називають ***гіпертонічними*** та застосовують зовнішньо для вилучення гнійних ексудатів. ***Натрій гідрогенкарбонат*** ($NaHCO_3$) нейтралізує хлоридну кислоту шлункового соку, виявляючи антацидні властивості. Його використовують при захворюваннях, що супроводжуються вираженим ацидозом, а також при хірургічних втручаннях.



Біологічна роль сполук Натрію

Натрій нітрит ($NaNO_2$) належить до серцево-судинних засобів, які виявляють антиангінальну дію; його інколи застосовують внутрішньо при стенокардії та спазмах судин мозку.

Препарати, що містять ***натрій бромід*** (NaBr), виявляють седативну дію. Як і солі Калію та амонію, у низьких дозах ця речовина концентрується у корі головного мозку та посилює процеси гальмування.

Натрій йодид (NaI) використовують при пізніх сифілітичних змінах здорового нерва, при актиномікозі легень тощо.

Натрій сульфід (Na_2S) застосовують при гіпопротеїнемії, опіках, травмах, променевій хворобі та оперативних втручаннях.

Головними джерелами Натрію для організму людини залишаються сіль та сода, а також продукти харчування, що їх містять.



Біологічна роль сполук Натрію

У значних кількостях цей елемент зустрічається у всіх видах морепродуктів (креветки, морська капуста, мідії, кальмари, краби та ін.), тваринних субпродуктах (серце, нирки, мозок), різних видах риб (осетер, камбала, а також в анчоусах), курячих яйцях та молочних продуктах, таких як сир та молоко (рис. 5). Є також рослинні продукти, що багаті на Натрій – це бобові, крупи (гречана, вівсяна, рисова), овочі (капуста, селера, томати, буряк) та зелень.



Рис. 5. Натрій у продуктах харчування



Біологічна роль сполук Натрію

Нестача Натрію у людини може бути викликана дієтою без вживання солі (так званий ***безсольовий режим***), а також харчовими отруєннями та порушеннями виділення вільної води нирками. Такий стан спричиняє зниження апетиту, появу висипів на шкірі, зниження імунітету, шлункові спазми та посилення втомлюваності. Для того, щоб запобігти дефіциту Натрію в організмі людини слід вживати профілактичних заходів, що спрямовані, у першу чергу, на збалансованість харчування. Це є особливо важливим для спортсменів та людей, чиє життя пов’язане зі значними фізичними навантаженнями. Надлишок Натрію в організмі може бути спровокований вживанням надмірної кількості кухонної солі, цукровим діабетом та захворюванням нирок. Цей стан можна охарактеризувати такими симптомами, як часте сечовипускання, надмірна пітливість, набряки, спрага та алергія.



Запитання для самоконтролю

1. Які хімічні елементи відносять до родини лужних металів? Охарактеризуйте їх положення у періодичній системі.

2. Складіть повну та скорочену електронні конфігурації атома Натрію. Який ступінь окиснення для нього є найбільш характерним?

3. Наведіть приклади мінералів, що містять Натрій. Які з них мають важливе промислове значення з точки зору видобутку цього металу?

4. Чому металічний натрій зазвичай підлягає зберіганню під шаром гасу або мінерального мастила? Порівняйте його реакційну здатність із металічним калієм. Який із цих металів є більш активним?

5. Наведіть приклади типових бінарних сполук Натрію.



Запитання для самоконтролю

6. Складіть рівняння реакцій, що відповідають наведеній нижче схемі перетворень, та дайте назви утвореним сполукам:

$$Na \rightarrow Na_2O_2 \rightarrow Na_2O \rightarrow NaOH \rightarrow Na_2CO_3.$$

7. Які хімічні процеси лежать в основі промислового одержання їдкого натру та кальцинованої соди? Відповідь поясніть.

8. Яку роль відіграє йон Натрію у перебігу фізіологічних процесів? Чи є цей елемент життєво важливим для рослин та тварин?

9. Наведіть приклади харчових продуктів, що містять у своєму складі Натрій. Якою є денна норма його споживання людиною у перерахунку на натрій хлорид?

10. У чому полягає сутність безсольового режиму харчування та за якого функціонального стану організму його можуть призначати?



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

1. Символ та формула вищого оксиду елемента, електронна конфігурація атома якого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$:

A Cr та CrO_3; **C** Na та Na_2O;

B K та K_2O; **D** Se та SeO_3.

2. У ряду хімічних елементів металічні властивості:

Na → K → Rb → Cs

A посилюються; **C** послаблюються;

B не змінюються; **D** змінюються періодично.

3. Сполукою з йонним типом хімічного зв'язку є:

A SO_2; **C** CO;

B HBr; **D** NaCl.

4. Взаємодія натрій гідроксиду із нітратною кислотою є реакцією:

A сполучення; **C** заміщення;

B обміну; **D** розкладу.

Хімічні властивості натрію



Тестові завдання

5. Формула речовини “X” у наведених нижче схемах перетворень відповідає:

$Na + H_2O \rightarrow X + H_2$; $X + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$

A Na_2O; **C** NaOH;

B Na_2O_2; **D** NaH.

6. При кип’ятінні водного розчину питної соди вона розкладається з утворенням:

A натрій карбонату; **C** води;

B вуглекислого газу; **D** всього вищезазначеного.

7. Речовина, при дисоціації якої утворюється суміш йонів Na^+ та HCO_3^-, за своєю природою є:

A середньою сіллю; **C** кислою сіллю;

B кислотою; **D** лугом.



Тестові завдання

8. Для підтримки певного значення pH середовища використовують буферні розчини. Вкажіть склад карбонатного буферу:

A $NH_4Cl + NH_4OH$; **C** $Na_2CO_3 + NaHCO_3$;

B $CH_3COOH + CH_3COONa$; **D** $Na_2HPO_4 + KH_2PO_4$.

9. Хімічними елементами, що входять до складу фізіологічного розчину та беруть участь у здійсненні осмотичного тиску клітин, є:

A Натрій та Хлор; **C** Кальцій та Фосфор;

B Ферум та Цинк; **D** Калій та Магній.

10. Хімічними елементами, що беруть участь у проведенні нервових збуджень та скороченні м'язових волокон, є:

A Натрій та Калій; **C** Магній та Хлор;

B Ферум та Цинк; **D** Йод та Флуор.

Хімія сполук Калію





План лекції

1. Загальна характеристика елемента.
2. Природні сполуки
3. Отримання і властивості сполук Калію
4. Біологічна роль Калію
5. Запитання для самоконтролю
6. Тестові завдання
7. Інтерактивне завдання



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 287-293.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 294-299.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 407-417.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В. Хімія біогенних елементів. Частина І. Біометали і біонеметали. (2020). Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 15-27.

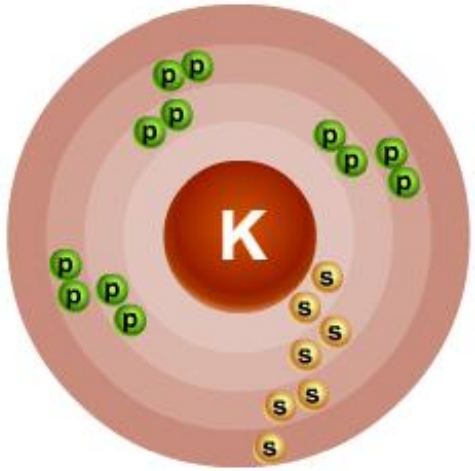
5. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 182-185.

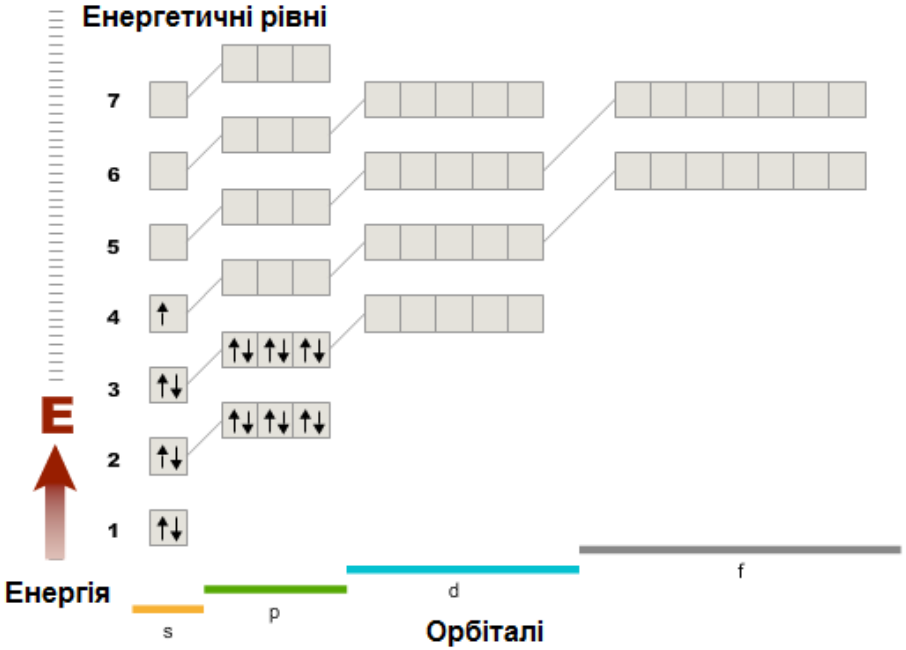
6. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 196-201.



Загальна характеристика. Природні сполуки

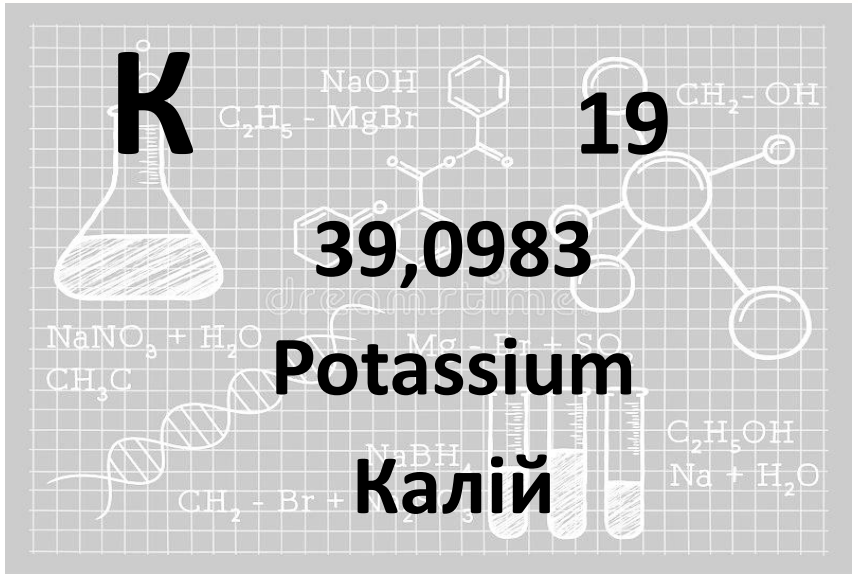
Калій належить до головної підгрупи першої групи періодичної системи Д.І. Менделєєва.





$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Рис. 1. Електронна конфігурація атома Калію



Його атом має на зовнішньому енергетичному рівні лише один електрон (рис. 1), який він легко втрачає та перетворюється на йон K^+. Тому у своїх сполуках Калій буває лише одновалентним.



Загальна характеристика. Природні сполуки

Через свою надмірну активність калій не підходить для застосування у металургії, проте його солі мають для нас надзвичайно важливе значення. Століттями людина використовувала ***калієву селітру*** для виготовлення пороху, ***поташ*** – для приготування мила та скла, а ***алюмокалієві галуни*** – при фарбуванні різноманітних тканин. У наш час ***тартрат натрію-калію*** входить до складу розпушувачів тіста, ***калій гідросульфіт*** додають у вино для припинення процесу бродіння дріжджів, а ***калій бензоат*** знайшов широке застосування як загальновідомий консервант.

Таблиця 1. Властивості Калію

Вміст у земній корі, мас. %	2,60
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Радіус атома, нм	0,236
Енергія іонізації, еВ	4,34
Густина, г/см^3	0,856
Температура плавлення, °С	63,55
Температура кипіння, °С	760
Стандартний електродний потенціал, К/К$^+$, В	–2,924
Ступені окиснення	0, +1



Природні сполуки

Калій міститься у мінеральних добривах, головним джерелом для виробництва яких є мінерал ***сильвін*** (калій хлорид). Цей елемент у вигляді ***надпероксиду*** також застосовують на підводних човнах та космічних кораблях як регенератор кисню. Калій відіграє важливу роль у біологічних процесах, зокрема бере участь у роботі нервової системи. Природний Калій складається із двох стабільних ізотопів: $^{39}_{19}\text{K}$(93,259%) та $^{41}_{19}\text{K}$ (6,729%), а також радіоактивного ізотопу $^{40}_{19}\text{K}$ ($T_{1/2}$ = 1,32·10^9 років).

Калій був вперше отриманий англійським хіміком Г. Деві електролізом твердого ***їдкого калі***; виділений метал він назвав *потассієм.* У 1809 р. Л.В. Гільберт запропонував назву *“калій”* (від араб. *аль-калі – поташ*). Деякі найважливіші властивості Калію наведено у табл. 1.



Природні сполуки. Отримання калію

Вміст Калію у земній корі становить 2,6%; це сьомий за розповсюдженістю елемент, який у природі міститься лише у зв'язаному стані у мінералах, морській воді, рослинних та тваринних організмах. Основними мінералами Калію є: ***сильвін*** (KCl), ***сильвініт*** ($KCl \cdot NaCl$), ***карналіт*** ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), ***ортоклаз (калієвий польовий шпат)*** – ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), ***каїніт*** ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$); ***лангбейніт*** ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) тощо. У вільному стані Калій одержують електролізом розплавленого хлориду або гідроксиду. Процеси, що при цьому відбуваються на електродах, можна зобразити наступними схемами:

$$2KCl \xrightarrow{\text{електроліз}} 2K + Cl_2\uparrow;$$

$$4KOH \xrightarrow{\text{електроліз}} 4K + 2H_2O + O_2\uparrow.$$

Катод (+)		Анод (–)
$2K^+ + 2\bar{e} \longrightarrow 2K^0$	(KCl)	$2Cl^- - 2\bar{e} \longrightarrow Cl_2^0$
$4K^+ + 4\bar{e} \longrightarrow 4K^0$	(KOH)	$4OH^- - 4\bar{e} \longrightarrow 2H_2O + O_2^0$



Отримання і властивості

Калій добувають також вакуум-термічним відновленням хлориду за допомогою кальцій карбіду:

$$2KCl + CaC_2 \rightarrow 2K + 2C + CaCl_2$$

або взаємодією розплавленого калій гідроксиду із рідким натрієм у реакційній колонні, що виготовлена із нікелю:

$$KOH + Na \rightarrow NaOH + K.$$

Калій можна отримати пропусканням парів натрію при 800°С через розплавлений калій хлорид:

$$KCl + Na \rightarrow NaCl + K.$$

Калій – це сріблястий метал із характерним блиском на свіжосформованій поверхні (рис. 2), дуже легкий та легкоплавкий, відносно добре розчиняється у ртуті, утворюючи амальгами.



Рис. 2. Металічний калій



Властивості калію

Калій (а також його сполуки) забарвлюють полум’я пальника у характерний рожево-фіолетовий колір. Калій є дуже активним металом. Легко втрачаючи свій валентний електрон, він виявляє властивості сильного відновника. В електрохімічному ряду напруг металів калій займає перше місце зліва. На повітрі свіжий зріз металу швидко тьмяніє через утворення плівок оксиду та карбонату. За тривалого контакту із атмосферою здатний повністю зруйнуватися. Із водою реагує з вибухом. Зберігати його необхідно під шаром бензину, гасу або силікону, щоб виключити контакт повітря та води з його поверхнею. Із металічними натрієм, талієм, оловом, свинцем та вісмутом калій утворює інтерметаліди.

За високої температури калій може відновлювати алюміній оксид та силіцій(IV) оксид до вільних елементів:

$$Al_2O_3 + 6K \rightarrow 2Al + 3K_2O;$$

$$SiO_2 + 4K \rightarrow Si + 2K_2O.$$



Властивості калію

Калій за кімнатної температури реагує із киснем повітря та галогенами; практично не реагує з азотом (на відміну від літію та натрію). За помірного нагрівання (200–350°C) реагує з воднем, утворюючи ***калій гідрид:***

$$2K + H_2 \rightarrow 2KH.$$

У реакції з фосфором в інертній атмосфері утворює калій фосфід зеленого кольору (200°C):

$$3K + P \rightarrow K_3P.$$

Із сіркою за незначного нагрівання утворюється відповідний сульфід:

$$2K + S \rightarrow K_2S.$$

Із галогенами калій реагує дуже енергійно, даючи солі галогеноводневих кислот. З рідким бромом він сполучається навіть із вибухом:

$$2K + Br_2 \rightarrow 2KBr.$$



Властивості калію

Металічний калій розчиняється у рідкому амоніаку з утворенням темно-синього комплексного амоніакату (–50°C):

$$K + 6NH_3 \longrightarrow [K(NH_3)_6].$$

За помірного нагрівання із газоподібним NH_3 утворюється амід:

$$2K + 2NH_3 \longrightarrow 2KNH_2 + H_2\uparrow.$$

Калій за кімнатної температури активно реагує з водою та кислотами:

$$2K + 2H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2\uparrow;$$

$$2K + 2HCl \longrightarrow 2KCl + H_2\uparrow.$$

Розбавлені сульфатну та нітратну кислоти він відновлює з утворенням різноманітних продуктів:

$$8K + 6H_2SO_{4\ (розб.)} \longrightarrow 4K_2SO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + 6H_2O;$$

$$21K + 26HNO_{3\ (розб.)} \longrightarrow 21KNO_3 + NO\uparrow + N_2O\uparrow + N_2\uparrow + 13H_2O.$$



Властивості сполук Калію

При сплавленні металічного калію із лугами виділяється водень (450°С):

$$2K + 2KOH \longrightarrow 2K_2O + H_2\uparrow.$$

При згорянні калію на повітрі утворюється ***калій надпероксид*** KO_2 із незначною кількістю домішок K_2O_2:

$$K + O_2 \longrightarrow KO_2;$$

$$2K + O_2 \longrightarrow K_2O_2.$$

При дії на KO_2 розбавлених кислот або вуглекислого газу серед продуктів реакції, окрім гідроген пероксиду, можливе утворення також вільного кисню:

$$2KO_2 + H_2SO_{4\ (розб.)} \longrightarrow H_2O_2 + O_2\uparrow + K_2SO_4;$$

$$4KO_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2\uparrow.$$

У зв’язку із цим калій надпероксид широко застосовують як джерело кисню у регенераторних системах, що працюють у замкненому просторі, наприклад на підводних човнах чи космічних кораблях.



Калій оксид

Калій оксид K_2O може бути отриманий при нагріванні металу до температури не вище 180°С у середовищі, що містить дуже невелику кількість кисню, або при нагріванні суміші калій надпероксиду із металічним калієм:

$$4K + O_2 \rightarrow 2K_2O;$$

$$KO_2 + 3K \rightarrow 2K_2O.$$

Калій оксид має яскраво виражені основні властивості; він бурхливо реагує з водою, кислотами та кислотними оксидами:

$$K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH;$$

$$K_2O + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2O;$$

$$K_2O + SO_3 \rightarrow K_2SO_4.$$

Оксигеновмісні сполуки калію (K_2O_2 та KO_2) являють собою жовтувато-білі порошки, які добре розчиняються у воді з утворенням лугу.



Властивості сполук Калію

Також гідроген пероксиду або молекулярного кисню:

$$K_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2O_2;$$

$$4KO_2 + 2H_2O \rightarrow 4KOH + 3O_2\uparrow.$$

Пероксиди є сильними окисниками, тому їх застосовують для відбілювання тканин у текстильній промисловості. Відомий також ***калій озонід*** KO_3 оранжево-червоного кольору. Отримати його можна взаємодією калій гідроксиду із озоном за температури не вище 20°С:

$$4KOH + 4O_3 \rightarrow 4KO_3 + O_2\uparrow + 2H_2O.$$

Калій озонід є дуже сильним окисником. Добре відомо, що він здатний окиснювати елементарну сірку до суміші сульфату та дисульфату вже за температури 50°С:

$$6KO_3 + 5S \rightarrow K_2SO_4 + 2K_2S_2O_7.$$



Калій гідроксид

Із водою калій реагує з вибухом; ще більш активно він взаємодіє з кислотами. У вологому повітрі цей метал перетворюється на ***калій гідроксид***:

$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2\uparrow,$$

а останній, взаємодіючі з вуглекислим газом повітря, на відповідний карбонат:

$$2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O.$$

Калій гідроксид (рис. 3) являє собою тверді білі непрозорі, дуже гігроскопічні кристали, що плавляться при температурі 360°С. Калій гідроксид відноситься до лугів. Він добре розчиняється у воді з виділенням значної кількості теплоти. Розчинність їдкого калі при 20°С становить 112 г на 100 г води. У промисловості його отримують електролізом водних розчинів калій хлориду або взаємодією карбонату із кальцій гідроксидом:

$$2KCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{електроліз}} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2KOH;$$

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2KOH + CaCO_3\downarrow.$$



Властивості калій гідроксиду

Калій гідроксид взаємодіє з мінеральними кислотами та кислотними оксидами, утворюючи відповідні солі:

$$KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O;$$
$$2KOH + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O;$$
$$2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O;$$
$$2KOH + SO_3 \rightarrow K_2SO_4 + H_2O.$$

Ця сполука також взаємодіє із амфотерними оксидами та гідроксидами:

$$2KOH + Al_2O_3 \rightarrow 2KAlO_2 + H_2O;$$
$$KOH + Al(OH)_3 \rightarrow KAlO_2 + 2H_2O;$$
$$3KOH + Al(OH)_3 \rightarrow K_3[Al(OH)_6].$$



Рис. 3. Калій гідроксид



Властивості калій гідроксиду

При пропусканні крізь розчин калій гідроксиду газоподібного хлору, в залежності від температури, утворюються суміші різноманітних солей:

$$2KOH + Cl_2 \longrightarrow KClO + KCl + H_2O \text{ (}\textbf{\textit{при охолодженні}}\text{)};$$

відновник $Cl_2^0 - 2e^- \longrightarrow 2Cl^+$	1
окисник $Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	1

$$6KOH + 3Cl_2 \longrightarrow KClO_3 + 5KCl + 3H_2O \textbf{\textit{ (при нагріванні)}}$$

відновник $Cl_2^0 - 10e^- \longrightarrow 2Cl^{5+}$	1
окисник $Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	5

Окрім галогенів, калій гідроксид реагує також із сіркою та фосфором за окисно-відновними реакціями диспропорційного типу:

$$6KOH + 3S \longrightarrow 2K_2S + K_2SO_3 + 3H_2O;$$

відновник $S^0 - 4e^- \longrightarrow S^{4+}$	1
окисник $S^0 + 2e^- \longrightarrow S^{2-}$	2



Властивості калій гідроксиду

$$3KOH + 4P + 3H_2O \longrightarrow PH_3\uparrow + 3KH_2PO_2.$$

відновник $P^0 - 1e^- \longrightarrow P^+$ | 3

окисник $P^0 + 3e^- \longrightarrow P^{3-}$ | 1

При нагріванні калій гідроксид реагує також із деякими металами:

$$2KOH + 2Al + 2H_2O \longrightarrow 2KAlO_2 + 3H_2\uparrow;$$

відновник $Al^0 - 3e^- \longrightarrow Al^{3+}$ | 2

окисник $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2^0$ | 3

$$2KOH + 2Mg \longrightarrow 2K + 2MgO + H_2\uparrow.$$

відновник $Mg^0 - 2e^- \longrightarrow Mg^{2+}$ | 1

окисник $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2^0$ | 1



Застосування калій гідроксиду

Калій гідроксид широко використовується у різноманітних галузях промисловості, зокрема: для отримання рідкого мила, обробки бавовняних тканин з метою підвищення їх гігроскопічності, як осушувальний агент для рідин у синтетичній органічній хімії, як агент проти спінювання у виробництві паперу, як електроліт у лужних акумуляторах, як каталізатор у виробництві біопалива, а також для визначення концентрації кислот шляхом титрування.



Основними сполуками, що використовуються як добрива в агрономії, є калій хлорид, калій сульфат та калімагнезія. Значна кількість сполук Калію застосовується також як лікарські засоби, наприклад калій перманганат, хлорид, бромід та йодид.



Біологічна роль Калію

Вміст Калію у різних ґрунтах коливається від 0,5 до 3% і залежить від їх механічного складу. Більше міститься Калію у глинистій фракції ґрунту. Тому важкі глинисті та суглинні ґрунти більш збагачені Калієм (2–3%), ніж піщані та супіщані (1,5–2%). Дуже бідними на Калій є торф'янисті ґрунти (0,03–0,05%). У більшості суглинкових ґрунтів Калію міститься від 2 до 2,5%, тобто значно більше, ніж Нітрогену та Фосфору.

Калій є одним із основних елементів живлення рослин, разом із Нітрогеном та Фосфором. Функція Калію у рослинах, як й інших необхідних для них елементів, є достатньо специфічною. Зазвичай Калію значно більше у молодих життєздатних частинах і органах рослин, ніж у старих. Близько 80% Калію знаходиться у клітинному соку та може звідти легко вимиватися водою (наприклад, дощами або під час поливу). Молоді органи рослин містять Калію у 3–5 разів більше, ніж старі: його більше у тих органах і тканинах, де здійснюються інтенсивні процеси обміну речовин та поділу клітин.



Біологічна роль Калію

За нестачі Калію у живильному середовищі відбувається його відтік із більш старих органів та тканин у молоді та зростаючі органи, де він підлягає повторному використанню (реутилізації).

Фізіологічна роль Калію у рослинному організмі є достатньо різноманітною. Він позитивно впливає на фізичний стан колоїдів цитоплазми, підвищує їх обводнення, набряклість та в’язкість, що має велике значення для нормального обміну речовин у клітинах, а також для підвищення стійкості рослин до посухи. При нестачі Калію та посиленні процесів транспірації рослини швидше втрачають тургор і в’януть. Калій позитивно впливає на інтенсивність перебігу фотосинтезу, а також деяких окисних процесів, у тому числі й утворення органічних кислот, бере активну участь у вуглеводному обміні. За нестачі Калію в рослині гальмується біосинтез білка, і в результаті порушується увесь обмін Нітрогену. Недостатність Калію особливо сильно проявляється при харчуванні рослин амонійним Нітрогеном.



Біологічна роль Калію

Внесення високих норм цієї складової на фоні недостачі Калію призводить до накопичення у рослинах великої кількості не перетвореного амоніаку, який має шкідливу дію. Добре відомо, що за умов нестачі Калію затримується перетворення простих вуглеводів на складні.

Калій підвищує активність ферментів, що беруть участь у вуглеводному обміні, зокрема сахарази та амілази. Цим пояснюється позитивний вплив калійних добрив на накопичення крохмалю у бульбах картоплі, цукру у цукровому буряку та інших коренеплодах. Під впливом Калію підвищується морозостійкість рослин, що пов’язана із великим вмістом вуглеводів та збільшенням осмотичного тиску у клітинах. За достатнього калійного живлення підвищується стійкість рослин до різних захворювань, наприклад у зернових – до борошнистої роси та іржі, у овочевих культур, картоплі та коренеплодів – до збудників гнилі. Значно покращується лежкість плодів і овочів. Калій позитивно впливає на міцність стебел, тобто стійкість рослин до вилягання, а також на вихід та якість волокон льону і конопель.



Біологічна роль Калію

Відносний вміст елементів мінерального живлення в основній та побічній продукції різноманітних сільськогосподарських культур визначається, перш за все, їх видовими особливостями, а також у значній мірі залежить від сорту та умов вирощування. Зокрема, вміст Нітрогену та Фосфору є значно вищим у товарній частині врожаю – зерні, коренеплодах та бульбах, ніж у соломі та бадиллі, тоді як у випадку Калію спостерігається цілком зворотна тенденція. Культури, які більш за інші полюбляють Калій (цукровий та кормовий буряк, картопля, капуста, кукурудза, соняшник), споживають цей елемент у набагато більших кількостях, ніж зернові та зернобобові культури, а також льон та трави. Нестача Калію викликає безліч порушень обміну речовин. У результаті продуктивність рослин падає, а якість продукції знижується. Зовнішні ознаки калійного голодування виявляються, перш за все, у побурінні країв листових пластинок – “крайовому запалі” (рис. 4). Краї та кінчики листя набувають спаленого вигляду, а на пластинках з’являються дрібні іржаві цятки.



Біологічна роль Калію

При нестачі Калію клітини починають рости нерівномірно, що викликає явище гофрованості та куполоподібного закручування листя. У картоплі на листках може з'являтися також характерний бронзовий наліт.

Надмірне калійне живлення рослин також негативно позначається на їх зростанні та розвитку. Проявляється воно у виникненні між жилками листя блідих плям, які з часом буріють, а потім листя опадає. Тому оптимально розроблений план калійного живлення рослин у значній мірі буде впливати на продуктивність та якість врожаю.

Калій позитивно впливає на організм людини та тварин, переважно у вигляді солей. Від їх присутності цілком залежить регулювання водного балансу та ритму роботи серця.



Рис. 4. Ознаки нестачі Калію у рослин



Біологічна роль Калію



Рис. 5. Калій у продуктах харчування

При цьому важливо враховувати, що Калій завжди працює “у парі” із Натрієм. Порушення цього комплексу може призвести до проблем із м’язовими та нервовими тканинами, зокрема із виникненням судом. Відповідно до своєї біологічної ролі, Калій необхідний ниркам, печінці, клітинам та волокнам нервової системи, а також має важливе значення для серцевого м’яза та судин. Він є важливою складовою кісток, волосся, нігтів та зубів. Ще одним елементом, без якого Калій не зможе активно працювати, є Магній, що сприяє регуляції нервової та кровоносної систем.



Біологічна роль Калію

Калій бере участь у процесах насичення клітин киснем. Крім того, його функцією є очищення організму від токсичних речовин та контроль за рівнем артеріального тиску. Основними харчовими джерелами Калію (рис. 5) є рослинні продукти – банани, дині, усі цитрусові, виноград, абрикоси, огірки, спаржа, шпинат, боби та картопля. Також багатими на Калій є злаки (вівсянка, просо), сушені фрукти (особливо курага) і горіхи (кедрові та мигдаль). У тваринних продуктах Калій можна зустріти переважно у яловичині, молоці та рибі. Але не все так просто: рослинні продукти, багаті на Калій, здатні видаляти Натрій із організму, на відміну від аналогічних продуктів тваринного походження.

Слід відзначити, що передозування Калієм є не менш небезпечним, ніж його дефіцит, адже може викликати цілу низку захворювань, таких як розлад функціонування нирок та серцевого м’яза. Першими симптомами надлишку Калію є постійне відчуття спраги, неконтрольований запор чи діарея, дратівливість, надмірне збудження, кишкові розлади.



Біологічна роль Калію

Причинами підвищеного вмісту елементу у крові може бути гормональний збій, а також цукровий діабет та неадекватне харчування, за якого порушується баланс Калію, Натрію і Магнію.

Середньостатистична добова потреба дорослого населення у Калії складає близько 2,5 г; жінкам під час вагітності необхідно понад 3,5 г; у спортсменів ця доза може становити не менше 5 г; норма у підлітковому віці береться із розрахунку 20 мг на кожний кілограм ваги. Головними симптоми нестачі Калію є наступні: волосяна крихкість, нестабільна робота серця, коливання тиску, зниження імунітету, розлади шлунково-кишкового тракту, важкі форми гастриту та виразок, м’язова слабкість, утома, важке дихання та лущення шкіри. Щоб забезпечити організм Калієм, його необхідно вживати із їжею у достатній кількості. Проблеми із засвоєнням цього елементу іноді виникають при зловживанні цукром, кавою або алкогольними напоями.



Запитання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте будову атома Калію з точки зору положення цього елемента у періодичній системі.

2. Наведіть приклади калієвих сполук, які мають найбільше практичне застосування у повсякденній діяльності людини.

3. Які мінерали слід віднести до найважливіших сировинних джерел Калію? Чи є серед них сполуки із високою розчинністю у воді?

4. Порівняйте хімічну активність металічного калію із літієм та натрієм. Який із цих металів є найбільш активним, наприклад, у взаємодії з галогенами?

5. Розташуйте наведені нижче оксигеновмісні сполуки Калію у порядку збільшення масової частки металу у них: K_2O, K_2O_2, KO_2, KO_3.



Запитання для самоконтролю

6. Складіть рівняння реакцій, що відповідають наведеній нижче схемі перетворень, та дайте назви утвореним продуктам:

$$K \rightarrow KO_2 \rightarrow K_2O \rightarrow KOH \rightarrow K_2SO_4.$$

7. Які сполуки називають інтерметалідами? Чи залежить їх хімічний склад від методу одержання? Відповідь поясніть.

8. Наведіть приклади калійних добрив, які мають найбільше практичне застосування у агровиробництві. Які хімічні елементи, окрім Калію, є найважливішими з точки зору мінерального живлення рослин?

9. Яку фізіологічну роль відіграють іони Калію, Натрію та Магнію у організмі тварин і людини? Чи є ці елементи життєво необхідними?

10. Наведіть типові симптоми, які мають місце в умовах недостатньої та надлишкової кількості Калію у харчовому раціоні людини.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

1. Електронна формула атома найбільш активного металу:

A $1s^2 2s^1$; **C** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$;

B $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$; **D** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

2. З водою найбільш енергійно реагує метал:

A цинк; **C** калій;

B магній; **D** мідь.

3. Сполукою з йонним типом хімічного зв'язку є:

A H_2S; **C** CO_2;

B H_2O; **D** K_2O.

4. Фенолфталеїном можна розпізнати речовину:

A KOH; **C** H_2O;

B $Pb(OH)_2$; **D** H_2SiO_3.

5. Елементом "E" у схемі перетворень може бути: $E \rightarrow E_2O \rightarrow EOH$:

A K; **C** Al;

B Ca; **D** S.

Хімія сполук Калію



Тестові завдання

6. Суми всіх коефіцієнтів у повному та скороченому йонних рівняннях реакції між розчинами калій гідроксиду та хлоридної кислоти становлять:

A 7 та 4; **C** 9 та 4;
B 7 та 3; **D** 9 та 3.

7. Речовина, при дисоціації якої утворюється суміш йонів K^+ та Cl^-, за своєю природою є:

A середньою сіллю; **C** кислою сіллю;
B кислотою; **D** лугом.

8. При пропусканні вуглекислого газу крізь водний розчин калій карбонату утворюється:

A калій гідроксид; **C** калій гідрогенкарбонат;
B калій оксид; **D** карбонатна кислота.

9. В результаті гідролізу калій карбонату середовище водного розчину стає:

A лужним; **C** слабкокислим;
B сильнокислим; **D** нейтральним.

10. Для підтримки певного значення pH середовища використовують буферні розчини. Вкажіть склад фосфатного буферу:

A $NH_4Cl + NH_4OH$; **C** $Na_2CO_3 + NaHCO_3$;
B $CH_3COOH + CH_3COONa$; **D** $K_2HPO_4 + KH_2PO_4$.

Хімія сполук Кальцію





План лекції

1. Загальна характеристика елемента.
2. Природні сполуки
3. Добування і властивості сполук Кальцію
4. Біологічна роль сполук Кальцію
5. Запитання для самоконтролю
6. Тестові завдання
7. Інтерактивне завдання



Список використаних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 302-307.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 300-309.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 418-430.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В. (2020). Хімія біогенних елементів. Частина І. Біометали і біонеметали. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 39-56.

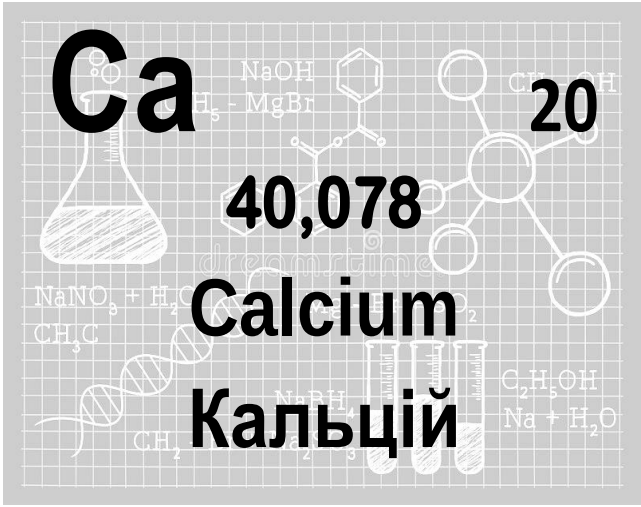
5. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 186-191.

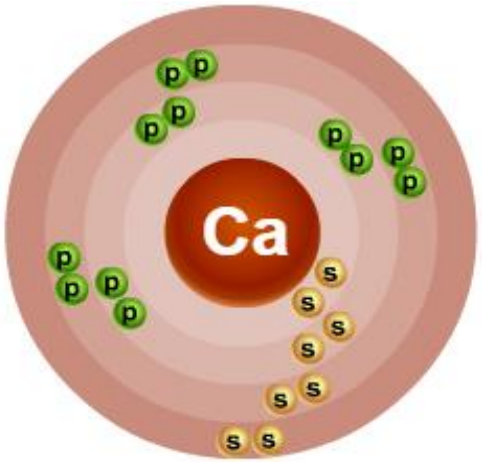
6. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Курс лекцій. Дніпро: ВТК “Друкар”. С. 200-205.



Загальна характеристика

Кальцій – це елемент головної підгрупи II групи 4-го періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Він належить до родини лужно-земельних металів. На зовнішньому енергетичному рівні атома Кальцію міститься два спарених s-електрони (рис. 1), які він здатен енергійно віддавати в умовах хімічних взаємодій. Таким чином, Кальцій є відновником та у своїх сполуках виявляє ступінь окиснення +2.





$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

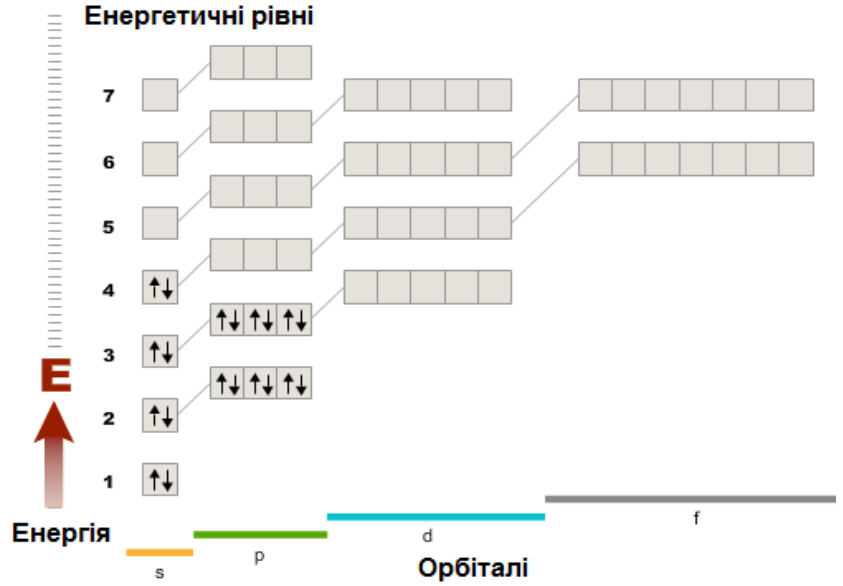


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Кальцію



Загальна характеристика

Кальцій зустрічається у природі у вигляді суміші шести ізотопів, зокрема: $^{40}_{20}$Ca, $^{42}_{20}$Ca, $^{43}_{20}$Ca, $^{40}_{20}$Ca, $^{44}_{20}$Ca та $^{48}_{20}$Ca, серед яких найбільш поширеним є $^{40}_{20}$Ca. Із шести природних ізотопів Кальцію п’ять є цілком стабільними. Шостий ізотоп $^{48}_{20}$Ca – найважчий та дуже рідкісний (його ізотопна поширеність становить всього лише 0,187%). Деякі найважливіші властивості Кальцію наведені у табл. 1.

Назва елемента походить від лат. *calx* (у родовому відмінку *calcis*) – “вапно”, “м’який камінь” та була запропонована англійським хіміком Г. Деві.

Таблиця 1. Властивості Кальцію

Вміст у земній корі, мас. %	3,4
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
Радіус атома, нм	0,197
Енергія іонізації, еВ	6,11
Густина, г/см^3	1,55
Температура плавлення, °С	851
Температура кипіння, °С	1482
Стандартний електродний потенціал Ca/Ca^{2+}, В	–2,866
Ступені окиснення	0, +2



Отримання Кальцію. Природні сполуки

У 1808 р. він виділив металічний кальцій електролітичним методом, для чого піддавав електролізу суміш вологого гашеного вапна $Ca(OH)_2$ із меркурій(II) оксидом HgO на платиновій пластині, яка була анодом. Катодом слугував платиновий дріт, занурений у рідку ртуть. У результаті електролізу утворилась амальгама кальцію. Відігнавши із неї ртуть, Г. Деві отримав метал, названий кальцієм.

Кальцій належить до числа найбільш поширених елементів у природі. Його масова частка у земній корі становить 3,4%. Через високу хімічну активність Кальцій у вільному стані у природі не зустрічається, а представлений він лише у вигляді сполук. Більша частина Кальцію міститься у складі силікатів та алюмосилікатів різних гірських порід (граніти, гнейси тощо), особливо у польовому шпаті – ***анортиті*** $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Широко розповсюдженими є такі мінерали Кальцію, як ***доломіт*** $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, ***гіпс*** $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ***флюорит*** CaF_2, ***фосфорити*** та ***апатити*** $Ca_3(PO_4)_2$, ***ангідрит*** $CaSO_4$, ***азбест*** $Mg_3Ca(SiO_3)_4$, ***полігапіт*** $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ***тахгідрит*** $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ (рис. 2).



Природні сполуки

У вигляді осадових порід сполуки Кальцію представлені крейдою і вапняками, що складаються переважно із мінералу кальциту $CaCO_3$. Інша його кристалічна форма – ***мармур*** зустрічається у природі набагато рідше.

Кальцій енергійно мігрує у земній корі, накопичується у різних геохімічних системах та утворює близько 385 різних мінералів, займаючи за цією ознакою четверте місце серед інших елементів. Кальцій накопичується у печерах у вигляді ***сталактитів та сталагмітів*** (рис. 3). Слово *“сталактит”* у перекладі з грецької означає *“той, що натік по краплі”*.



а



б



в



г

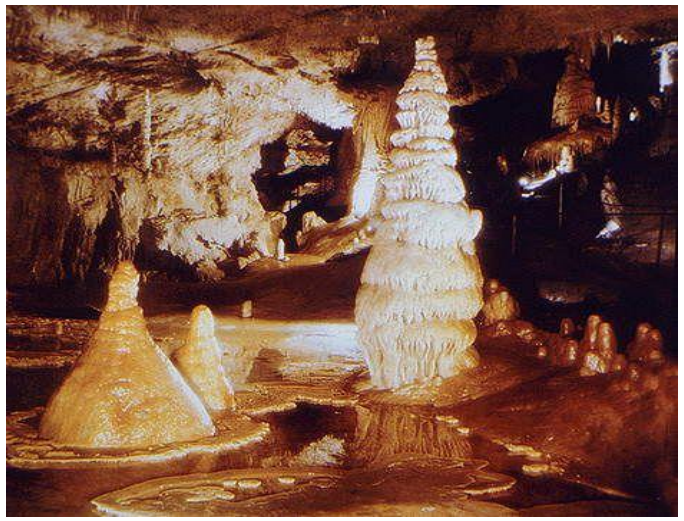
Рис. 2. Природні сполуки Кальцію: мармур (а), вапняк (б), гіпс (в), фосфорит (г)



Природні сполуки



а



б

Рис. 3. Кальцій у природі у вигляді сталактитів (а) та сталагмітів (б)

Як відомо, навіть дуже високі кам’яні гори на нашій планеті не є суцільним монолітом – у них присутні мікротріщини, крізь які вода просочується із поверхні гори у печери. При цьому вода проходить крізь товщу порід дуже повільно – окремими краплями, які поступово вимивають Кальцій. Саме у такий спосіб утворюються сталактити.



Природні сполуки

Крапаючи на підлогу печери, вода приносить із собою кристали кальцієвих солей, які починають вибудовувати сталагміт. Останні зазвичай бувають навіть більш товстими, ніж сталактити, оскільки вода під час падіння схильна до розбризкування, за якого окремі кристали розсипаються довкола.

У природній міграції Кальцію істотну роль відіграє “карбонатна рівновага”, пов’язана із оборотною реакцією взаємодії кальцій карбонату з водою та вуглекислим газом із утворенням розчинного гідрогенкарбонату:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \leftrightarrow Ca(HCO_3)_2^-;\ Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- .$$

Рівновага зміщується ліворуч чи праворуч в залежності від концентрації вуглекислого газу. У біосфері сполуки Кальцію перебувають практично у всіх тваринних і рослинних тканинах. Значна кількість Кальцію входить до складу живих організмів. Наприклад, гідроксилапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ є основою для побудови кісткової тканини хребетних, у тому числі й людини; із кальцій карбонату $CaCO_3$ складаються раковини та панцирі багатьох безхребетних, а також яєчна шкаралупа тощо.



Колообіг Кальцію у природі

Кальцій у розчиненому вигляді надходить до організму рослин через коріння. Тварини його одержують під час споживання води та їжі, а згодом повертають цей елемент у ґрунт при розкладанні мертвих організмів. Як уже відмічалося раніше, Кальцій входить до складу скелетів і раковин у вигляді кальцій карбонату. Після відмирання тварин раковини та панцирі накопичуються на дні ставків, озер і морів та зрештою перетворюються на материнську породу. Далі поверхневі та ґрунтові води розчиняють сполуки Кальцію, і цикл повторюється знову. При цьому вивільнення Кальцію тісно пов’язане із аналогічними процесами, властивими для Карбону, оскільки Кальцій зазвичай трапляється у вигляді саме кальцій карбонату. У живих тканинах людини і тварин міститься від 1,4 до 2% Кальцію за масою; у тілі середньостатистичної людини вагою 70 кг вміст цього елементу становить близько 1,7 кг (переважно у складі міжклітинної речовини кісткової тканини). Кальцій є необхідним елементом для підтримки процесів життєдіяльності організму. Його йони беруть активну участь в обміні речовин. Добова потреба людини у Кальції становить близько 0,7 г.



Отримання кальцію

Кальцій отримують електролізом розплавленого кальцій хлориду у суміші із флюсами – кальцій фторидом чи калій хлоридом (їх присутність є необхідною для зниження температури плавлення):

$$\text{Катод (–): } Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca;$$

$$\text{Анод (+): } 2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2\uparrow,$$

а також алюмотермічним відновленням:

$$2Al + 6CaO \longrightarrow Ca_3(AlO_3)_2 + 3Ca.$$

Для отримання металічного кальцію використовують також процеси термічної дисоціації:

$$CaH_2 \longrightarrow Ca + H_2\uparrow;$$

$$CaC_2 \longrightarrow Ca + 2C.$$

Кальцій високої чистоти отримують у техніці шляхом нагрівання кальцій хлориду із металічним алюмінієм. Алюміній хлорид, що утворюється при цьому, підлягає видаленню, а кальцій – подальшому очищенню у вакуумі.



Властивості і застосування кальцію

Чистий кальцій являє собою білий, блискучий, твердий та ковкий метал, який на повітрі вкривається оксидною плівкою. За звичайних умов кальцій взаємодіє із киснем та галогенами, а із азотом повітря може реагувати навіть за звичайної температури, утворюючи кальцій нітрид:

$$2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO;$$
$$Ca + Cl_2 \rightarrow CaCl_2;$$
$$3Ca + N_2 \rightarrow Ca_3N_2.$$

Останній легко розкладається водою із виділенням амоніаку:

$$Ca_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2NH_3\uparrow.$$

Металічний кальцій використовують у металургії для видобування таких металів як уран, торій, ванадій, хром, цирконій, гафній та ін. Сплави кальцію зі свинцем використовують для виготовлення акумуляторних пластин. Добавки кальцію до алюмінієвих сплавів підвищують їх електропровідність. Сплави кальцію із цинком та алюмінієм застосовують як антикорозійні протектори.



Отримання і властивості сполук Кальцію

Більшість сполук Кальцію мають йонну будову. Кальцій легко витісняє водень із розбавлених кислот (окрім нітратної). Він безпосередньо з'єднується із Фосфором, Карбоном та Гідрогеном, утворюючи відповідні фосфіди, карбіди та гідриди, наприклад:

$$3Ca + 2P \longrightarrow Ca_3P_2;$$

$$Ca + 2C \longrightarrow CaC_2;$$

$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2.$$

Кальцій гідрид легко розкладається водою із виділенням водню:

$$CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow.$$

Кальцій сульфід CaS – це тверда речовина білого кольору. Його одержують технічною переробкою природних сульфатів за температури близько 800°C:

$$CaSO_4 + 3C \longrightarrow CaS + CO_2\uparrow + 2CO\uparrow.$$

Ця сполука є дуже стійкою до нагрівання за умов відсутності кисню повітря. Із кислотами реагує з утворенням сірководню:

$$CaS + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2S\uparrow.$$



Отримання і властивості сполук Кальцію

Галогеніди кальцію схильні до утворення кристалогідратів, чим пояснюється їх висока гігроскопічність. Зокрема, кальцій хлорид $CaCl_2$ застосовується як активний зневоднюючий засіб. У прокаленому вигляді він жадібно поглинає воду. Кальцій фторид CaF_2 є вихідною сировиною для добування фторидної (плавикової) кислоти:

$$CaF_2 + 2H_2SO_4\ (конц.) \rightarrow Ca(HSO_4)_2 + 2HF\uparrow,$$

а також застосовується як флюс у чорній та кольоровій металургії.

Окрім галогенідів відомі й інші солі Кальцію. Більшість із них є малорозчинними: сульфати, карбонати, фосфати, арсенати, оксалати. Кальцій нітрат містить кристалізаційну воду – $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; кальцій сульфат кристалізується із двома молекулами води – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Останній слугує сировиною для отримання в'яжучих речовин на основі гіпсу.

Найбільше практичне значення має кальцій карбонат $CaCO_3$. Із вапняку та кальциту, що включають цю речовину, отримують різні сорти вапна – повітряне, гідравлічне, негашене, гашене. Кальцій карбонат є сировиною для виробництва багатьох сортів цементу (портландцементу, глиноземистого, романцементу та ін.).



Отримання і властивості сполук Кальцію

Кальцій карбонат та доломіт $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ є основними речовинами для хімічної меліорації ґрунтів, завдання якої полягає у ліквідації надлишкової кислотності ґрунтового розчину (вапнування) або усунення його надлишкової лужності (гіпсування).

Вапнування полягає у взаємодії кальцій карбонату із катіонами H^+ ґрунтового вбирального комплексу (ГВК):

$$ГВК^{H^+}_{H^+} + CaCO_3 \rightarrow ГВК\ Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Гіпсування полягає у внесенні у ґрунт гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Внаслідок його часткової розчинності відбувається реакція:

$$ГВК^{H^+}_{H^+} + CaSO_4 \rightarrow ГВК\ Ca^{2+} + H_2SO_4.$$

Кальцій карбонат CaCO3 при дії надлишку карбон(IV) оксиду легко переходить у гідрокарбонат:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2,$$

який є добре розчинним у воді та викликає її ***тимчасову твердість***.



Отримання і властивості сполук Кальцію

При нагріванні кальцій карбонату відбувається його термічна дисоціація:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow.$$

У результаті реакції утворюється кальцій оксид CaO (негашене вапно) – біла тугоплавка речовина (рис. 4а). Цей оксид має основний характер та енергійно взаємодіє із водою з утворенням кальцій гідроксиду $Ca(OH)_2$ (гашене вапно):

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2.$$

Цей процес має назву “гасіння” вапна. Кальцій гідроксид (рис. 4б) – сильна основа, добре розчинна у воді.

При розкладанні $CaCO_3$ в умовах вакууму за температур 450–750°C отримують кальцій оксид із особливо високою реакційною здатністю, що обумовлена, перш за все, розвиненою внутрішньою поверхнею зразків, пористість яких становить більше 50%.

Якщо при гасінні вапна замінити воду розчином натрій гідроксиду, то утворюється так зване натронне вапно (суміш $Ca(OH)_2$ із NaOH), що застосовується для активного поглинання вуглекислого газу. Кальцій оксид при взаємодії із кислотами утворює відповідні солі.



Отримання і властивості сполук Кальцію





а *б*

Рис. 4. Кальцій оксид (а) та кальцій гідроксид (б)

При взаємодії кальцій оксиду із вугіллям утворюється

Кальцій карбід: $CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO\uparrow$.

Ця реакція відбувається із поглинанням значної кількості теплоти.

Її зазвичай проводять в електричних печах за температури вище 2000°С.

Кальцій карбід розкладається водою із виділенням ацетилену:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow.$$



Отримання і властивості сполук Кальцію

При згорянні ацетилену у кисні температура полум’я становить близько 3150°С. Цей ефект активно використовується при різанні та зварюванні металів. Крім того, кальцій карбід знаходить широке практичне застосування як ефективний відновник у високотемпературних металургійних процесах.

Кальцій гідроксид $Ca(OH)_2$ – це сильна основа, добре розчинна у воді. Суспензію кальцій гідроксиду ще називають вапняним молоком та використовують у будівництві як в’яжучий матеріал для скріплення цегли і штукатурки. Кальцій гідроксид активно поглинає вуглекислий газ із повітря та перетворюється на кальцій карбонат:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Із часом міцність кладки зростає внаслідок взаємодії кальцій гідроксиду із піском з утворенням відповідного силікату:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3\downarrow + H_2O.$$

Прозорий розчин кальцій гідроксиду називають також ***вапняною водою***.



Біологічна роль сполук Кальцію

У біологічному колообігу сполуки Кальцію посідають чільне місце. Цей елемент бере участь у процесах ґрунтоутворення, покращує структуру ґрунтів, впливає на активну реакцію їх середовища та рухомість деяких важливих елементів. Він сприяє фіксації атмосферного азоту, мінералізації органічних сполук та вивільненню з них різноманітних поживних речовин. Цей елемент бере участь у синтезі білків, сприяє утворенню хлорофілу, впливає на переміщення асимілятів у рослинах. Кальцій нейтралізує щавлеву (оксалатну) кислоту, що утворюється при розкладанні білків, переводячи її у нерозчинну форму – ***кальцій оксалат*** CaC_2O_4.

Кальцій потрібен для нормального росту надземних органів та коренів рослин. Потреба у ньому виникає вже у фазі проростання. За умов сильного дефіциту Кальцію, особливо у тих випадках, коли у ґрунтовому розчині переважають одновалентні катіони (H^+, Na^+, K^+) або катіони Mg^{2+}, порушується фізіологічна рівновага.



Біологічна роль сполук Кальцію

При цьому корені зупиняють свій ріст та потовщуються, кореневі волоски руйнуються, а стінки клітин слизнуть – живі тканини перетворюються на ослизлу безструктурну масу. Таким чином, Кальцій забезпечує розвиток кореневої системи, сприяє формуванню кореневих волосків, за допомогою яких із ґрунту до рослин надходить основна маса води і розчинених у ній поживних речовин. Кальцій потрібен рослині постійно. Він накопичується переважно у старих листках і не може повторно використовуватися, через що молоді листки іноді вкриваються світло-жовтими плямами (хлороз) та можуть загинути.

Роль Кальцію тісно пов’язана із процесами фотосинтезу, оскільки цей макроелемент поліпшує синтез зеленого пігменту – хлорофілу. Кальцій активує ферменти, посилює обмін речовин, позитивно впливає на процеси перетворення нітрогеновмісних сполук. Важлива роль належить Кальцію в утворенні клітинних оболонок та підтриманні кислотно-лужної рівноваги (буферності) рослинних організмів.



Біологічна роль сполук Кальцію

Кальцій впливає на обмін вуглеводів і білків, забезпечуючи більш активне їх транспортування, входить до складу пектинових речовин та деяких інших органічних сполук. Цей макроелемент нейтралізує важкі метали ґрунтів, підвищує в'язкість цитоплазми, сприяє кращій посухостійкості рослин.

У рослинних організмах Кальцій, як правило, перебуває у формі солей ***пектинової кислоти*** – сульфатів, карбонатів, фосфатів, а також кальцій оксалату.

При цьому значна кількість Кальцію (від 20 до 65%) перебуває у розчинній формі. За наявності нітратів у ґрунтовому розчині зростає проникність цього елемента до рослин, а у присутності амоніачного Нітрогену (NH_4^+), навпаки, знижується внаслідок антагонізму між катіонами. Заважають надходженню Кальцію також йони Гідрогену, особливо у випадку їх надмірної концентрації.



Біологічна роль сполук Кальцію

Різні культури мають значні відмінності щодо кількості споживання Кальцію. Найбільше Кальцію потребують капуста, люцерна, конюшина. Ці культури характеризуються дуже високою чутливістю до підвищеної кислотності ґрунту. Але потреба рослин у Кальції та рівень їх здатності до сприйняття кислотності ґрунтів не завжди збігаються. Наприклад, зернові культури мало засвоюють Кальцію, проте жито і овес добре витримують кислу реакцію ґрунту, тоді як ячмінь і пшениця – дуже погано. У той же час картопля і люпин є нечутливими до високої кислотності, хоча Кальцію споживають дуже багато. При цьому втрати елемента відбуваються не стільки внаслідок винесення із урожаєм (у насінні Кальцію міститься менше, ніж Магнію, і він повертається у ґрунт із листками та стеблами), скільки в результаті процесів вилуговування. При внесенні фізіологічно кислих мінеральних добрив в умовах вологого клімату втрати Кальцію можуть становити від 0,6 до 2 ц/га і більше.



Біологічна роль сполук Кальцію

Нестача Кальцію спричиняє:

– втрату гумусу, внаслідок чого погіршуються фізичні, фізико-хімічні та біологічні властивості ґрунтів, зокрема, збільшується його питома щільність; погіршується структура, буферність; зменшується забезпеченість елементами мінерального живлення та ступінь насиченості основами; збільшується кислотність; знижується інтенсивність біологічних процесів; сповільнюється розкладання рослинних решток;

– погіршується стійкість проти грибкових захворювань;

– зменшується ефективність мінеральних добрив на 30–50% у залежності від рівня кислотності ґрунту;

– зменшується ефективність мінеральних добрив на 30–50% у залежності від рівня кислотності ґрунту;

– знижується врожайність культур.



Біологічна роль сполук Кальцію

Симптомами нестачі Кальцію у рослин є наступні (рис. 5):

– буріють жилки на листках, тому що провідні пучки забиваються бурими продуктами розпаду клітковини;

– характерним є скручування листків по краях та ушкодження бруньок;

– затримується ріст листків, на них з’являються світло-жовті плями (хлороз), після чого молоді листки відмирають;

– старі листки залишаються нормальними, проте Кальцій не реутилізується, тобто не піддається повторному використанню, оскільки він майже не рухається із нижньої частини рослин до точок росту.





Рис. 5. Ознаки нестачі Кальцію у рослинах



Біологічна роль сполук Кальцію

Овочеві культури концентрують у собі Кальцій у 20–30 разів більше, ніж злакові, особливо це стосується зелених культур, таких як шпинат, салат та щавель. Переміщення Кальцію у середині рослин є обмеженим, тому цей елемент відносять до малорухомих та таких, що не підлягають реутилізації.

Кальцій міститься у всіх тканинах та рідинах як тваринних, так і рослинних організмів і впливає на переважну більшість біохімічних процесів. За своїми властивостями у живих системах цей біометал є універсальним.

У порівнянні з іншими металами, Кальцію у живих організмах міститься значно більше. Майже 99% усієї його кількості міститься у кістковій тканині та зубах, інших тканинах та органах (0,07–0,14%), крові (2,25–2,5 ммоль/л або 90 мг/л), із них 40–45% зв’язані із білками плазми, 8–10% знаходяться у вигляді комплексів (наприклад, із цитрат-йонами) та 45–50% – у вигляді катіону Ca^{2+}.



Біологічна роль сполук Кальцію

Добова потреба у Кальції для дорослих складає 800 мг, дітей – 1 г, підлітків – 1,4 г, вагітних та лактуючих жінок – 1,5–2 г. Потреба зростає при підвищенні потовиділення, тривалому споживанні гормональних засобів, захворюваннях крові, кишківника, нирок, ендокринних залоз, алергічних захворюваннях та за умов підвищеної рухової активності. Нестача спричиняє важкі нервові розлади, які супроводжуються судомами, підвищенням збудливості, розм'якшенням кісток (рахіт), остеопорозом, захворюваннями паращитовидних залоз та наднирників. Надлишок Кальцію спричиняє сечокам'яну хворобу, гіперкальціємію, що супроводжується нудотою, втратою апетиту, судомами та частим сечовиділенням, може спостерігатися утворення пухлин у легенях та молочних залозах.

Кальцій відіграє надзвичайно важливу роль для усіх форм життя і є основним елементом кісткової тканини $Ca_5(PO_4)_3OH$ та зубів $Ca_5(PO_4)_3F$, що посилює їх міцність та сприяє відновленню клітин усього організму, оскільки є важливим компонентом ядра, клітинних та тканинних рідин, а також спричиняє "злипання" клітин при утворенні тканини.



Біологічна роль сполук Кальцію

Завдяки високій біологічній активності Кальцій виконує в організмі функції регулятора внутрішньоклітинних процесів, сприяє проникності клітинних мембран, нервовій провідності та м'язовим скороченням; забезпечує нормалізацію роботи ендокринних залоз, підвищення стійкості організму до інфекцій, підтримку стабільної серцевої діяльності (збудження та регуляція), формування кісткової тканини, мінералізацію зубів, участь у процесах зсідання крові.

Кальцій входить до складу багатьох біомолекул, утворюючи зв'язки із аніонами фосфатної, карбонатної та органічних кислот. Обмін Кальцію в організмі відбувається під впливом біологічно активних речовин, серед яких найбільш важливими вважають вітаміни групи D ***(кальциферолі***), які утворюються із провітаміну (форма I, рис. 6), що міститься у шкірі людини, під дією ультрафіолетових променів (процес утворення засмаги). Основна функція вітаміну D – це підтримка в організмі постійної концентрації іонів Ca^{2+} та Фосфору, що здійснюється завдяки участі у регулюванні процесів всмоктування цих елементів у кишківнику, мобілізації Кальцію із скелету шляхом розсмоктування передутвореної кісткової тканини та реабсорбції у ниркових канальцях.



Біологічна роль сполук Кальцію

За недостатнього вмісту в організмі цього вітаміну сповільнюється надходження Кальцію у кісткову тканину, що призводить до розвитку рахіту та інших порушень, пов’язаних із розм’якшенням кісток.

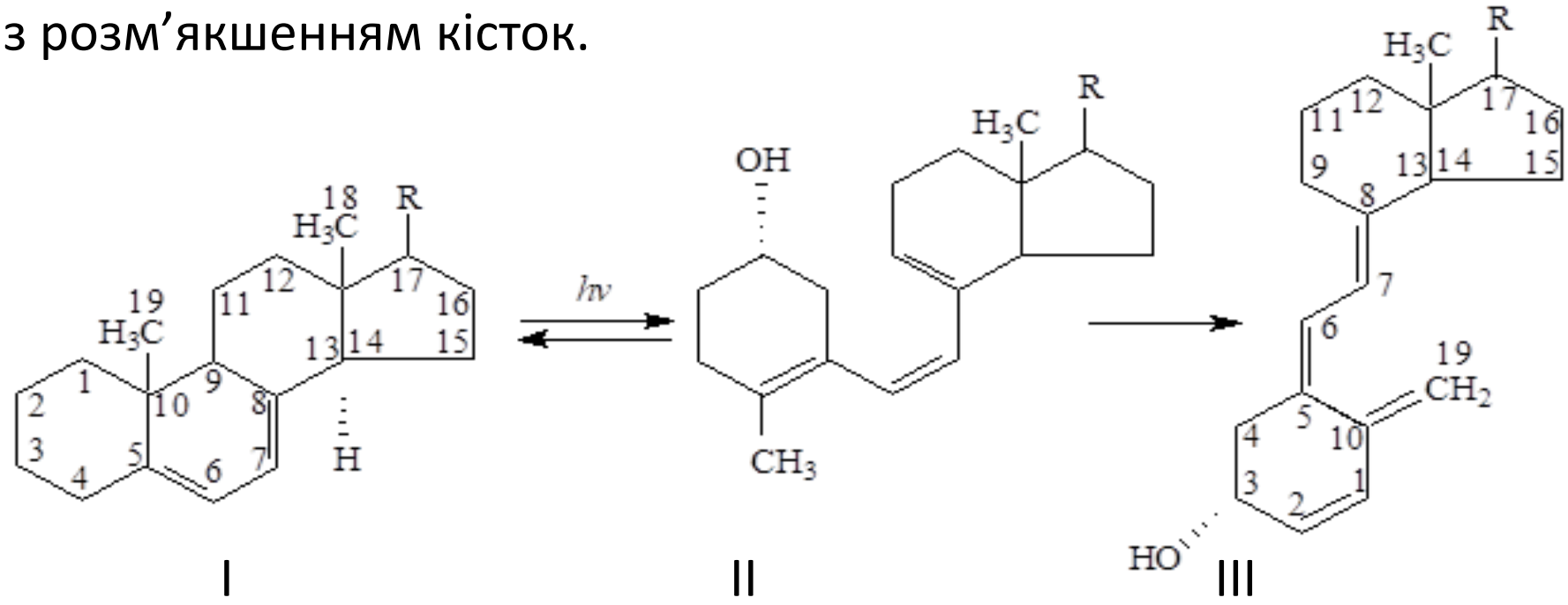


Рис. 6. Синтез кальциферолів (III) із провітамінів (I) через стадію утворення відповідних інтермедіатів (II)



Біологічна роль сполук Кальцію

Стійкість скелету залежить також від дії на нього сили гравітації, що є абсолютно природною у земних умовах і порушується в умовах невагомості. У поєднанні із нестачею рухової активності у космосі порушується фосфорнокальцієвий обмін, а тому до меню космонавтів включають спеціальні компоненти, збагачені Кальцієм. Особлива роль належить Кальцію у механізмі м'язового скорочення. Цей процес відбувається при взаємодії двох основних м'язових білків – ***міозину*** та ***актину***. У результаті приєднання іонів Кальцію актин здатний взаємодіяти із міозином з утворенням актоміозину, який виконує роль каталізатора розщеплення АТФ. У результаті цього процесу вивільнюється енергія для м'язового скорочення.

Сполуки Кальцію широко застосовують у фармації та медицині. Дрібнодисперсний синтетичний ***кальцій карбонат*** використовують у виробництві косметичних засобів. Осаджений $CaCO_3$ має виражену антацидну активність, підсилює секрецію шлункового соку, входить до складу зубних порошків.



Біологічна роль сполук Кальцію

Кальцій хлорид $CaCl_2$ у вигляді 10%-вих водних розчинів застосовують при станах, пов'язаних із посиленим виведенням Кальцію із організму (наприклад, при тривалій іммобілізації хворих), при алергічних захворюваннях та ускладненнях, пов'язаних із прийомом деяких ліків (сироваткова хвороба, кропивниця, сінна лихоманка, ангіоневротичний набряк), при васкулітах (для зменшення проникності судинних стінок), при отруєннях солями Магнію, токсичних ураженнях печінки, недостатній функції паращитовидних залоз, що супроводжуються тетанією або спазмофілією.

Природний гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ використовують для одержання алебастру $2CaSO_4 \cdot H_2O$ або напівводного гіпсу, який при змішуванні з водою легко твердне, перетворюючись знову на гіпс, що використовують при накладанні гіпсових пов'язок. Кальцій глюконат та кальцій лактат за дією на організм є близькими до кальцій хлориду, хоча і мають меншу місцево-подразнювальну дію (їх застосовують внутрішньо у тих же випадках, що і кальцій хлорид). Кальцій глутамат використовують при психічних розладах.



Біологічна роль сполук Кальцію

Кальцій глюконат, лактат, глутамат та гліцерофосфат застосовують як загальнозміцнюючі засоби при недостатньому харчуванні, перевтомі, виснаженні нервової системи, рахіті. Кальцій пангамат (вітамін B_{15}) сприятливо впливає на метаболізм, покращує ліпідний обмін, збільшує засвоєння кисню тканинами, підвищує вміст креатин-фосфату у м'язах, глікогену у печінці та є одним із засобів комплексної терапії атеросклерозу, хронічного гепатиту, хронічної алкогольної інтоксикації, сверблячого дерматиту. Штучні радіоактивні ізотопи Кальцію використовують при вивченні обміну цього макроелементу.

Кальцій у великих кількостях міститься у багатьох харчових продуктах та щодня надходить в організм із їжею. Значна його кількість міститься у молочних продуктах (вершки, молоко, сир). У менших концентраціях він присутній у городній зелені (петрушка, шпинат), овочах (боби, квасоля, цибуля), горіхах, рибі (сардини, лосось), гречаній та вівсяній крупах, насінні соняшника, сухофруктах (рис. 7)



Біологічна роль сполук Кальцію

Добова потреба організму (800–1500 мг), як правило, покривається за рахунок їжі. Біологічна засвоюваність Кальцію становить 25–40%. При цьому він практично не втрачається із кулінарною обробкою, хоча і може самочинно вимиватись із кісткової тканини (до 700 мг на добу). При виготовленні кальційвмісних лікарських препаратів та дієтичних добавок до їжі використовують солі кальцію: цитрати, гліцерофосфати, аспартати або їх комбінацію із вітаміном D. Останній разом із продуктами, що створюють кисле середовище у кишківнику (квашена капуста, лимонний сік), сприяє засвоюванню Кальцію.



Рис. 7. Кальцій у продуктах харчування



Біологічна роль сполук Кальцію

Навпаки, запобігає цьому процесу надлишок Фосфору, Магнію, Феруму, а також продукти харчування із великим вмістом жирів, смажене м’ясо, злаки, щавель, шпинат, какао, висівки.

До факторів, що стримують засвоєння Кальцію, належить фітинова кислота, на яку багаті хлібні злаки – жито, пшениця, овес. Аналогічно діють і сполуки Фосфору. Оптимальне співвідношення Кальцію і Фосфору повинно становити не менше (1:1). Стримує засвоєння Кальцію і щавлева кислота, на яку багаті шпинат та ревінь. Саме тому ці рослини, навіть маючи загальний вміст Кальцію у 70–100 мг/100 г, не можуть бути надійним його джерелом для організму людини. Антагоністом Кальцію може стати і надлишок Калію. Але особливу небезпеку для створення кальцієвого дефіциту становить ненормоване споживання жирів, що призводить до переведення Кальцію у форму нерозчинних солей.



Біологічна роль сполук Кальцію

Овочі не належать до продуктів із високим вмістом органічного Кальцію, за винятком капусти листової, савойської, броколі, кропу, петрушки, хрону, селери, проростків насіння різних рослин та цибуліпорей.

Достатньо велика кількість Кальцію знаходиться у стиглому насінні бобових – гороху, сої, квасолі. Найменше його у цибулі, буряку столовому, помідорах, кукурудзі цукровій. Незважаючи на невеликі кількості Кальцію, в овочах він знаходиться переважно в органічній формі та оптимальному поєднанні з іншими макро- та мікроелементами. Окрім вмісту Кальцію, важливо знати також і ступінь його засвоєння організмом. Найкраще Кальцій засвоюється із броколі та листової капусти (58–62%), тоді як із капусти білокачанної уже на 53%. У більшості овочів цей показник не перевищує 20–40%, хоча існують рослини із дуже низьким ступенем засвоєння, наприклад, у шпинату – лише 5,1%.



Запитання для самоконтролю

1. Які хімічні елементи відносять до лужноземельних металів та який ступінь окиснення для них є найбільш характерним?

2. Складіть повну електронну конфігурацію атома Кальцію. До якої електронної родини слід віднести цей елемент?

3. Наведіть приклади типових мінералів та гірських порід, що містять у своєму складі Кальцій. Які з них мають найбільше промислове значення?

4. Що таке флюси та яке функціональне призначення вони мають у чорній та кольоровій металургії? Наведіть приклади.

5. Що таке твердість води? Наявністю яких солей вона обумовлена? Перелічіть основні методи, якими слід скористатися для її усунення.



Запитання для самоконтролю

6. Чому для Кальцію майже не властиве утворення комплексних сполук? Наведіть приклади природних хелатуючих агентів, здатних до активного зв’язування йонів Ca^{2+}.

7. Яку роль відіграють йони кальцію у процесах життєдіяльності людини, рослин та тварин? Відповідь поясніть.

8. Яким є середній вміст Кальцію у продуктах харчування рослинного та тваринного походження? Наведіть денну норму споживання людиною цього макроелементу.

9. Які види технологічної обробки сировини та харчових продуктів сприяють втраті Кальцію та яких заходів слід вжити для попередження цих процесів?

10. Наведіть приклади взаємодій Кальцію із вітамінами, які мають принципове значення з точки зору їх біологічної ролі в організмі людини.



Тестові завдання

1. Найменший радіус атома серед наведених нижче має хімічний елемент:

A Ca; **C** Ba;

B Sr; **D** Ra.

2. Природною сировиною для промислового виробництва негашеного вапна може бути:

A вапняк; **C** апатит;

B гіпс; **D** доломіт

3. Формули основного, кислотного та амфотерного оксидів утворюють відповідну послідовність:

A CaO, CO_2, BeO; **C** Fe_2O_3, SO_3, P_2O_5;

B MgO, K_2O, Al_2O_3; **D** CO_2, SO_3, ZnO

4. Для отримання вуглекислого газу у лабораторії зазвичай застосовують реакцію:

A термічного розкладу вапняку; **C** горіння деревного вугілля;

B окиснення карбон(II) оксиду; **D** взаємодії крейди з хлоридною кислотою.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

5. При кип'ятінні водного розчину $Ca(HCO_3)_2$ причиною появи каламуті є:

A зменшення розчинності кальцій гідрогенкарбонату у воді

B виділення вуглекислого газу;

C утворення нерозчинного кальцій карбонату;

D випаровування води.

Хімія сполук Кальцію

6. При пропусканні вуглекислого газу крізь водну суспензію кальцій карбонату утворюється:

A кальцій гідроксид; **C** кальцій гідрогенкарбонат;

B кальцій оксид; **D** карбонатна кислота.

7. Елементом "Е" у схемі перетворень $E \rightarrow EO \rightarrow E(OH)_2$ може бути:

A Zn; **C** Al;

B Na; **D** Ca.



Тестові завдання

8. Реакція йонного обміну перебігає до кінця в результаті виділення газу в умовах взаємодії:

A $Cu(OH)_2$ та H_2SO_4; **C** $CaCO_3$ та HCl;

B KOH та $Zn(NO_3)_2$; **D** Na_2CO_3 та $CaCl_2$.

9. Суми всіх коефіцієнтів у повному та скороченому йонних рівняннях реакції між розчинами кальцій хлориду та арґентум нітрату становлять:

A 9 та 4; **C** 12 та 4;

B 9 та 3; **D** 12 та 3.

10. Присутність у водному розчині кальцій гідроксиду можна довести за допомогою:

A лакмусу та HNO_3; **C** фенолфталеїну та HCl;

B лакмусу та CO_2; **D** фенолфталеїну та NH_3.

Хімія сполук Магнію





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки
3. Отримання і властивості сполук Магнію
4. Біологічна роль Магнію
5. Запитання для самоконтролю
6. Тестові завдання
7. Інтерактивне завдання



Список літературних джерел

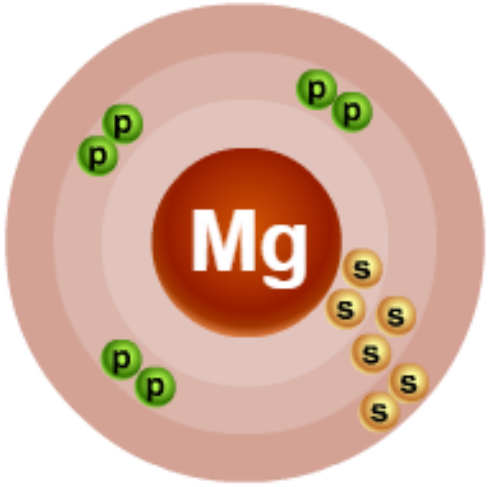
1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 287-293.
2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 294-299.
3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 407-417.
4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В. (2020). Хімія біогенних елементів. Частина І. Біометали і біонеметали. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 28-38.
5. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 182-185.

Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 200-202.



Загальна характеристика. Природні сполуки

Магній – це хімічний елемент IIA-підгрупи третього періоду періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва.



$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2$

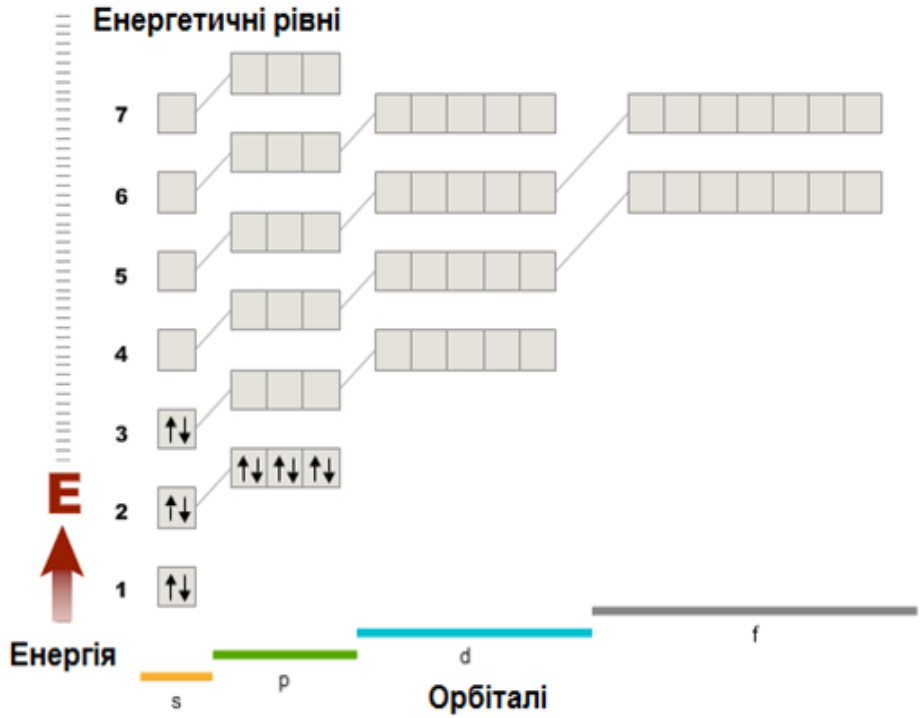
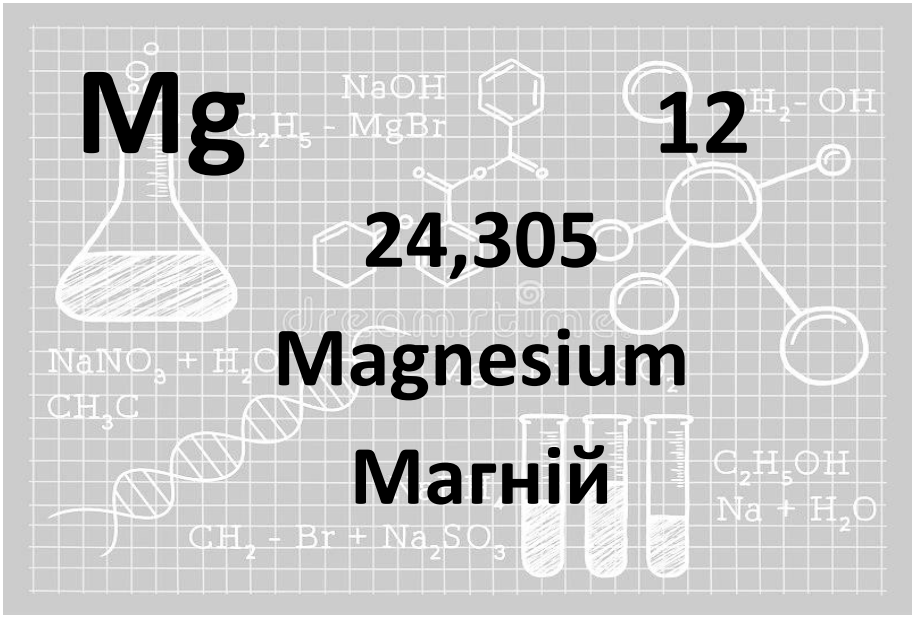


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Магнію



Атом Магнію на останньому енергетичному рівні має два неспарених електрони, тому у сполуках він проявляє ступінь окиснення +2 (рис. 1).



Загальна характеристика. Природні сполуки

Йон Mg^{2+} має значну поляризуючу дію та здатний до утворення як йонних, так і ковалентних полярних зв'язків, а за рахунок вільної 3d-орбіталі – ще й координаційних (за донорно-акцепторним механізмом). В останньому випадку координаційне число Магнію дорівнює 6.

Магній – це восьмий за розповсюдженістю елемент земної кори (2,35% за масою). Відомо понад 100 мінералів, до складу яких входить Магній. Він зустрічається у вигляді ***магнезиту*** $MgCO_3$, ***доломіту*** $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, ***карналіту***, ***каїніту*** $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$, ***бішофіту*** $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Таблиця 1. Властивості Магнію

Вміст у земній корі, мас. %	2,35
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Радіус атома, нм	0,16
Енергія йонізації, еВ	7,64
Густина, г/см^3	1,738
Температура плавлення, °С	651
Температура кипіння, °С	1107
Стандартний електродний потенціал, Mg/Mg^{2+}, В	–2,363
Ступені окиснення	0, +2



Загальна характеристика. Природні сполуки

До складу основних порід також входять силікати – ***тальк*** $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, ***азбест*** $3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ тощо. Багато Магнію міститься у морській воді (0,12–0,13%), причому саме іон Mg^{2+} надає їй гіркого присмаку. Цей біоелемент входить до складу хлорофілу (2,7%), у ґрунтах зустрічається у вигляді хлоридів, сульфатів, карбонатів та алюмосилікатів. Деякі найважливіші властивості Магнію наведені у табл. 1.

У 1808 р. англійський хімік Г. Деві електролізом злегка зволоженої білої магнезії із ртутним катодом отримав амальгаму нового металу, що містила до 3% магнію. Останній він виділив відгонкою ртуті та назвав *магнезієм*. З тих пір у всіх європейських мовах цей елемент називається саме так, і лише у східних слов'ян – Магнієм: так його назвав Г.І. Гесс у своєму підручнику з хімії, виданому у 1831 р. Металічний магній зміг виділити також французький хімік А. Бюссі (1829 р.). Відомі три стабільні природні ізотопи Магнію: $^{24}_{12}\mathrm{Mg}$(78,6%), $^{25}_{12}\mathrm{Mg}$(10,1%) та $^{26}_{12}\mathrm{Mg}$(11,3%).



Отримання і властивості

Магній переважно одержують електролізом магній хлориду або зневодненого карналіту ($MgCl_2 \cdot KCl$) у присутності деяких хлоридів та фторидів. Широко застосовують також реакції карботермічного відновлення: $MgO + C \longrightarrow Mg + CO\uparrow$ ($t > 200°C$);

$2MgO + CaO + Si \longrightarrow CaSiO_3 + 2Mg$ ($t > 1200°C$);

$MgO + CaC_2 \longrightarrow Mg + CaO + 2C$ ($t > 1200°C$).

Хімічні властивості Магнію визначаються здатністю його атома легко віддавати зовнішні електрони та виявляти сильні відновні властивості, поступаючись за своєю активністю лише лужним металам. При цьому більшість бінарних сполук Магнію може бути одержана синтезом із відповідних простих речовин. Такі сполуки містять переважно йонні зв’язки, хоча Магній у деяких випадках схильний до утворення їх ковалентних аналогів. Це сріблясто-білий легкий метал (рис. 2), який на повітрі згоряє сліпучим полум’ям із виділенням ультрафіолетових променів: $2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO + h\nu$.



Властивості і застосування

Магній застосовується для виготовлення освітлювальних ракет, трасуючих куль, а також створення “магнієвих спалахів” при фотозйомках. Магній у вигляді стрічки згоряє в атмосфері вуглекислого газу:

$$2Mg + CO_2 \rightarrow 2MgO + C.$$

Завдяки високій відновній активності та доступності магнію, він широко застосовується для отримання багатьох простих речовин, наприклад, бору:

$$3Mg + B_2O_3 \rightarrow 3MgO + 2B.$$

Магній за звичайних умов дуже повільно реагує із водою з виділенням водню; реакція значно прискорюється при застосуванні гарячої води чи водяної пари в умовах кипіння:

$$Mg + H_2O \rightarrow MgO + H_2\uparrow.$$

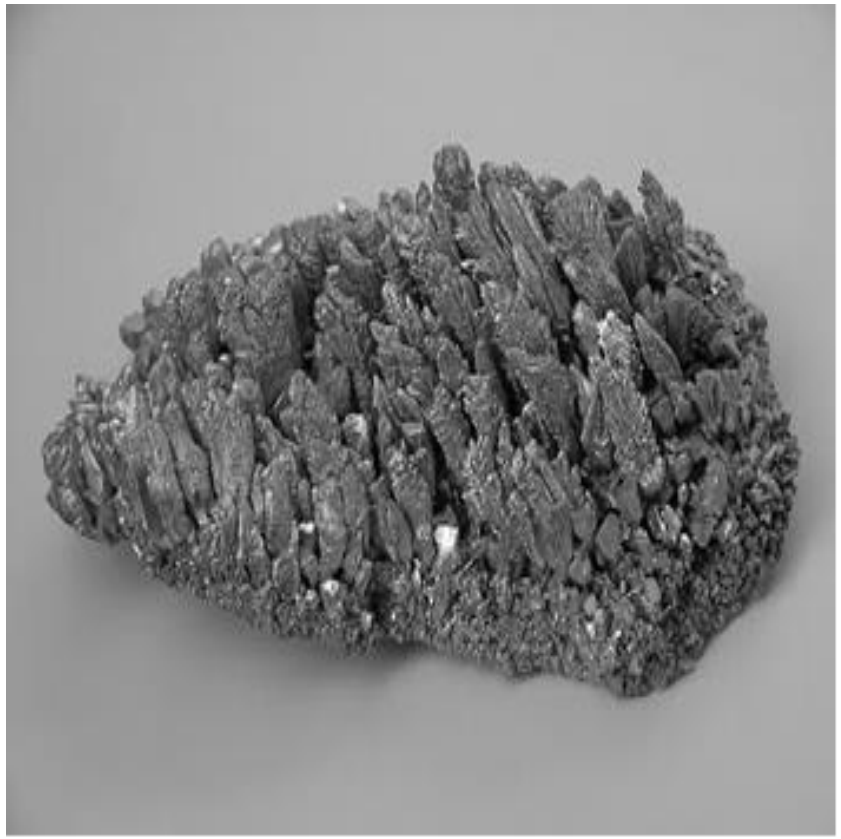


Рис. 2. Металічний магній



Властивості магнію

Металічний магній легко розчиняється у розбавлених мінеральних кислотах (окрім фторидної):

$$Mg + 2HCl_{(розб.)} \longrightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow,$$

концентровану сульфатну кислоту відновлює до сульфур(IV) оксиду, із лугами не взаємодіє:

$$Mg + 2H_2SO_{4\ (конц.)} \longrightarrow MgSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

$$\begin{array}{rl|l} \text{відновник} & Mg^0 - 2\bar{e} \longrightarrow Mg^{2+} & 1 \\ \text{окисник} & S^{6+} + 2\bar{e} \longrightarrow S^{4+} & 1 \end{array}$$

За умов високих температур магній реагує із галогенами, азотом, сіркою, фосфором, вуглецем, кремнієм, утворюючи відповідні галогеніди, нітриди, сульфіди, фосфіди, карбіди та силіциди:

$$Mg + Cl_2 \longrightarrow MgCl_2; \qquad 3Mg + 2P \longrightarrow Mg_3P_2;$$
$$3Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2; \qquad 2Mg + 3C \longrightarrow Mg_2C_3;$$
$$Mg + S \longrightarrow MgS; \qquad 2Mg + Si \longrightarrow Mg_2Si.$$



Властивості сполук Магнію

Бінарні сполуки Магнію при взаємодії з водою необоротно гідролізуються:

$$MgS + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + H_2S\uparrow;$$

$$Mg_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2\downarrow + 2PH_3\uparrow.$$

Магній при нагріванні легко окиснюється воднем з утворенням гідриду MgH_2. Реакція відбувається за високого тиску та наявності каталізаторів. Водневі сполуки Магнію є твердими безбарвними нелеткими речовинами із яскраво вираженим солеподібним характером. Як і гідриди лужних металів, магній гідрид не є у повній мірі йонною сполукою, а складається переважно із молекул $(MgH_2)_n$ полімерного типу, займаючи проміжне положення між йонними та ковалентними гідридами.

Магній карбід можна одержати в електричних печах при прожарюванні суміші магній оксиду із вугіллям. В результаті гідролізу магній карбіду утворюється відповідний гідроксид та виділяється ацетиленовий вуглеводень:

$$2MgO + 5C \rightarrow Mg_2C_3 + 2CO\uparrow;$$

$$Mg_2C_3 + 4H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2\downarrow + CH_3{-}C{\equiv}CH\uparrow.$$



Отримання і властивості



Магній оксид MgO (***палена магнезія***) – це білий тугоплавкий порошок, який одержують прожарюванням магній карбонату (***магнезиту***):

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2\uparrow.$$

Магній оксид завдяки високій температурі плавлення (~ 3000°С) застосовують як вогнетривкий матеріал для футерування печей, виготовлення труб, тиглів, цегли тощо. Хімічно чистий магній оксид використовують у медицині як внутрішній препарат проти підвищеної кислотності шлункового соку, при отруєнні кислотами та як проносний засіб. У вигляді присипок на виразки застосовують тальк.

Суміш магній оксиду із концентрованим розчином магній хлориду здатна до твердднення з утворенням міцної поліруючої маси – ***магнезіального цементу Сореля***, із якого виготовляють, наприклад, точильне каміння:

$$MgO + MgCl_2 + H_2O \rightarrow 2Mg(OH)Cl.$$



Магній гідроксид. Солі Магнію

Магній гідроксид $Mg(OH)_2$ отримують дією лугів на розчинні солі Магнію:

$$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl.$$

Ця сполука проте здатна до взаємодії з кислотами та насиченими розчинами амонійних солей:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow MgCl_2 + 2NH_4OH.$$

Солі магнію завжди містяться у природних водах і обумовлюють їх твердість. Магній сульфат у вигляді кристалогідрату $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ використовується у текстильній та паперовій промисловості як протруювач тканин перед фарбуванням, а також у медицині як проносний засіб (***гірка англійська сіль***). Напіввипалений доломіт $MgO \cdot CaCO_3$ є засобом для очищення води. Штучно виготовлений магній гідроксокарбонат $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ застосовують у парфумерії для виготовлення пудри, зубних порошків, як наповнювач для фарб, паперу, білих каучуків. Магній хлорид $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ може використовуватись як сировина для одержання магнію, магнезіального цементу та холодильних сумішей.



Застосування сполук Магнію

Карналіт $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ є важливою сировиною для виробництва магнію, а також застосовується як добриво. У вигляді синтетичного препарату має медичне призначення (входить до складу лікувальних купелей); використовується у міському побутовому господарстві як засіб для боротьби із ожеледицею. Природні магній силікати є цінними промисловими матеріалами, зокрема ***азбест*** $3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ – мінерал, що має волокнисту структуру. Його використовують як термостійку та хімічно інертну речовину у лабораторній практиці та хімічній промисловості. Із азбесту виготовляють вогнезахисні простирадла, сітки, технічні діафрагми. Азбестовий пил викликає професійне захворювання легень. ***Тальк*** $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ є м'яким, жирним на дотик мінералом. Застосовується у вигляді пудри як мастило, протидіє злипанню гумових виробів, входить до складу косметичних засобів, наповнювачів для паперу та як носій для отрутохімікатів.







Біологічна роль Магнію

Магній бере активну участь у ґрунтоутворюючих процесах та засвоюється рослинами переважно у вигляді йонів Mg^{2+}. Слід зазначити, що вміст цього елементу у рослинних організмах є значно меншим порівняно із Нітрогеном, Фосфором та Калієм, проте він входить до складу молекул хлорофілу (рис. 3). Крім того, Магній представлений також у структурах ***фітину*** та ***пектинів***. Він активує ферменти, стимулює надходження і засвоєння рослинами Фосфору із ґрунту, разом із Кальцієм та Манганом забезпечує стабільність структури хромосом у клітинах. Магній підвищує захисні реакції рослин, наприклад, посухостійкість. Нестача цього елементу призводить до затримки формування генеративних органів рослин.

Магній належить до основних елементів живлення. Його фізіологічна роль пов’язана із впливом на активність багатьох ферментів. Він виконує важливу функцію у процесах фотосинтезу, бере участь в утворенні АТФ – головного носія енергії рослин, що застосовується для одержання глюкози як першої ланки складного фотосинтетичного ланцюга.



Біологічна роль Магнію

Магній впливає на всі процеси у клітинах рослин, де відбувається передача хімічної енергії або її акумуляція (дихання, гліколіз тощо). Він не лише задіяний у синтезі вуглеводів, але і забезпечує їх транспортування у підземну частину рослин, завдяки чому формується добре розвинена коренева система, а в озимих культур зростає вміст цукрів та підвищується морозостійкість. Також це важлива складова хлорофілу (рис. 3), який містить від 15 до 20% усього Магнію, що засвоюється рослиною. Центральне місце у молекулі хлорофілу належить йону Mg^{2+}, з яким пов'язані різні функціональні групи.

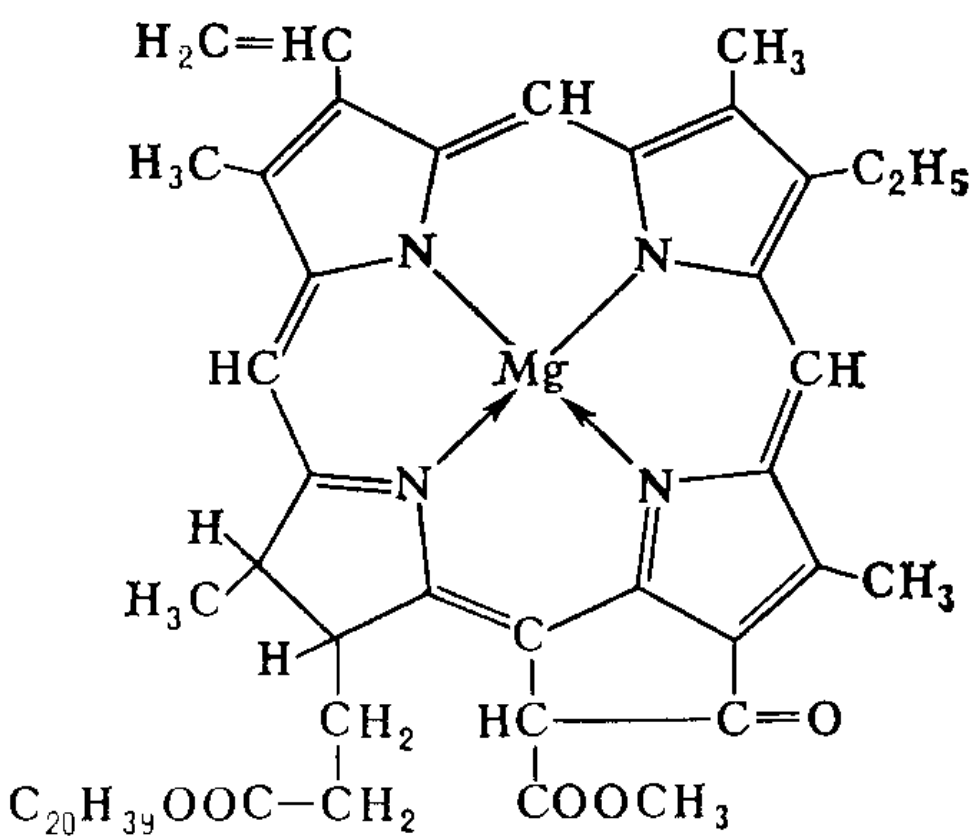


Рис. 3. Структура хлорофілу



Біологічна роль Магнію

Середній вміст Магнію у рослинах становить від 0,5 до 1%. Магній у вигляді йонів у клітинному соку підтримує осмотичний потенціал. Засвоюється цей елемент лише у формі йонів Mg^{2+}. Він разом із Фосфором накопичується у молодих органах рослин та насінні. На відміну від Кальцію, Магній є більш рухомим і може повторно використовуватися рослиною. Зі старих листків він надходить у молоді, а після цвітіння відбувається відтік Магнію у насіння, де він концентрується переважно у зародку. Тут Магнію міститься більше, а у листках менше, ніж Кальцію. Брак Магнію більш різко позначається на врожаї насіння, коренів та бульб, ніж соломи чи гички.

За дефіциту Магнію у рослин погіршується ріст та репродукційний процес, сповільнюється синтез нітрогеновмісних сполук, знижується якість продукції, зменшується вміст хлорофілу та стійкість до хвороб. Проявляється це у вигляді своєрідного міжжилкового хлорозу. Листки при цьому стають плямистими (мармуровість), блідими та жовтуватими. Цей процес починається із країв нижніх листків.



Біологічна роль Магнію

У злаків з’являються хлорозні смугасті плями вздовж листкової пластинки. Магній у рослин є дуже мобільним та здатним до реутилізації, тому спочатку ці ознаки з’являються на старих листках. Пізніше між жилками проступають бурі плями, тоді як самі жилки залишаються зеленими, на відміну від проявів дефіциту Сульфуру. За сильної нестачі Магнію листки взагалі відмирають і опадають, рослина може не плодоносити. Ознаки нестачі Магнію найчастіше проявляються у другій половині вегетації (рис. 4).

Значну потребу у Магнії мають зернові культури, особливо овес, озиме жито та ріпак. Магній сприяє транспортуванню цукрів восени із листя до коренів, внаслідок чого формується потужна коренева система.



Рис. 4. Ознаки нестачі Магнію у рослин



Біологічна роль Магнію

Оптимальне живлення цим елементом сприяє накопиченню жирів та ефірних олій. Чутливі до його нестачі цукрові буряки, картопля та бобові культури, кукурудза, просо, коноплі, сорго. У зернових культур брак Магнію призводить до зниження врожайності, гальмування синтезу білків, зменшення їх вмісту та погіршення якості. У кукурудзи брак Магнію проявляється за несприятливих ґрунтових та кліматичних умов, а також у разі неналежної структури ґрунту і негативно впливає на процеси цвітіння та запилення, що обмежує зав’язування качанів і формування зерна. У цукрових буряків причиною зниження врожайності може бути брак Магнію, що гальмує накопичення у коренеплодах сахарози та підвищує вміст розчинного Нітрогену. Внесення магнієвих добрив сприяє зростанню вмісту цукру у коренеплодах на 1%. Магній має вирішальне значення у формуванні врожаю бульб картоплі. Він збільшує їх кількість та посилює синтез крохмалю. Належне забезпечення Магнієм знижує негативний вплив надлишкового живлення Нітрогеном.



Біологічна роль Магнію

У ґрунті Магнію міститься у 5–10 разів менше, ніж Кальцію і Сульфуру. Особливо бідними на Магній є сильно опідзолені кислі ґрунти легкого механічного складу. Слід відзначити, що цього елементу не вистачає для нормального росту й отримання високих врожаїв навіть на родючих чорноземах і темно-сірих опідзолених ґрунтах. Підвищений вміст Магнію характер-ний лише для глинистих ґрунтів. Піщані ж ґрунти є ще біднішими на цей елемент, оскільки Магній із них легко видаляється шляхом вимивання. Цей елемент найкраще засвоюється рослинами на нейтральних ґрунтах. Добре відомо, що дефіцит Магнію посилюється за внесення калійних добрив, оскільки ці елементи є взаємними антагоністами: за збільшеного вмісту Калію у ґрунтовому розчині рослина менше вбирає Магнію.

Дефіцит Магнію обумовлюється також зменшенням обсягів внесення органічних добрив та використанням високоефективних мінеральних концентратів. Цю проблему частіше за все вирішують за рахунок вапнування ґрунтів.



Біологічна роль Магнію

Оскільки Магній позитивно впливає на ріст рослин, то найбільше його потребують саме молоді рослини, а отже, цей елемент слід вносити в основне удобрення, а не лише у формі листкового підживлення. При цьому глибина внесення у ґрунт становить 10–20 см.

Іноді нестача Магнію може бути пов’язана із низьким вмістом Фосфору у рослині. І навіть якщо немає видимих ознак браку Магнію, все частіше спостерігається висока ефективність удобрення цим елементом. Візуальні ж ознаки дефіциту виявляються лише за великої нестачі, проте набагато раніше від їх проявів спостерігається зниження врожайності та якості сільськогосподарської продукції.

Магній виявляє важливі біологічні ефекти в організмі тварин та людини. Зокрема, харчування з низьким вмістом Магнію може сприяти підвищеному тиску. Цей елемент відіграє важливу роль у численних процесах, зокрема підтримує оптимальний рівень Калію та Кальцію. Гостра нестача Магнію може призводити до появи оніміння, поколювання і навіть до м’язових судом, оскільки Магній бере участь у функціонуванні м’язів та нервової системи.



Біологічна роль Магнію



Рис. 5. Магній у продуктах харчування

Як правило, достатній обсяг Магнію в їжі дозволяє підтримувати більш високу щільність кісткової тканини, адже близько 60% Магнію перебуває саме у кістках. При гострому дефіциті цього елемента спостерігається підвищена їх ламкість та уповільнення росту скелету, помірна ж недостача може призводити до погіршення стану кісток. До продуктів харчування, що містять найбільше Магнію, належать: шпинат, насіння гарбуза, йогурт або кефір, мигдаль, квасоля, авокадо, м'ята, кавун, кедрові горішки, бразильський горіх, какао, насіння соняшника, кріп, базилік, броколі, насіння льону, зелена цибуля, лосось, коріандр та козиний сир (рис. 5).

Численні медичні дослідження свідчать про те, що дієта із високим вмістом Магнію може знизити ризик виникнення інсульту на 8%, а серцевого нападу – на 38%. Збільшення кількості Магнію у харчовому раціоні покращує роботу імунної системи. Споживання Магнію може значно знизити ризик розвитку цукрового діабету другого типу, тому що Магній відіграє важливу роль у метаболізмі глюкози. Для цього достатньо збільшити кількість Магнію до споживання на 100 мг/добу.



Запитання для самоконтролю

1. Чому Магній не відносять до лужноземельних металів? Який ступінь окиснення для нього є найбільш характерним?

2. Наведіть хімічний склад типових мінералів Магнію: а) магнезиту; б) доломіту; в) карналіту; г) каїніту; д) тальку; е) азбесту. Чи є серед них розчинні у воді сполуки?

3. У чому полягає сутність карботермічного відновлення магнію? Охарактеризуйте загальні способи одержання цього металу у промисловості.

4. Порівняйте властивості та реакційну здатність металічних магнію та кальцію. Який із цих металів є хімічно більш активним?

5. Складіть рівняння реакцій утворення та гідролізу магній нітриду. Яких продуктів слід очікувати в результаті перебігу останнього процесу?



Запитання для самоконтролю

6. Як можна пояснити здатність магній гідроксиду до взаємодії з насиченим розчином амоній хлориду з точки зору розчинності обох продуктів реакції? Чи є серед них слабкі електроліти?

7. Що таке тимчасова та постійна твердість води? Наявністю яких солей магнію та кальцію вона обумовлена?

8. Чому для Магнію майже не властиве утворення комплексних сполук? Яким є його координаційне число у молекулі хлорофілу?

9. Наведіть приклади типових зовнішніх ознак магнієвої недостатності у рослин. Яких заходів слід ужити для її попередження? Відповідь поясніть.

10. Яку біологічну роль відіграють йони Магнію у процесах життєдіяльності людини та тварин? Наведіть денну норму споживання цього макроелементу.



Тестові завдання

1. Найменший радіус атома серед наведених нижче має хімічний елемент:

A Ca; **C** Ba;

B Sr; **D** Mg.

2. Взаємодія металічного магнію з сульфатною кислотою є реакцією:

A сполучення; **C** заміщення;

B обміну; **D** розкладу.

3. Із розбавленою сульфатною кислотою взаємодіють обидві речовини:

A $BaCl_2$ та CO_2; **C** H_3PO_4 та NaCl;

B Mg та Na_2CO_3; **D** Cu та AgCl.

4. З утворенням солі та виділенням водню перебігає взаємодія:

A Cu та $H_2SO_{4\ (конц)}$; **C** Mg та $H_2SO_{4\ (конц.)}$;

B Cu та $HCl_{\ (розб.)}$; **D** Mg та $HCl_{\ (розб.)}$.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

5. Концентрована сульфатна кислота за кімнатної температури реагує з обома речовинами:

A Al та Al_2O_3; **C** Mg та MgO;

B Fe та Fe_2O_3; **D** C та CO_2.

6. Реакція йонного обміну перебігає до кінця в результаті випадіння осаду нерозчинної у воді речовини в умовах взаємодії:

A $Al_2(SO_4)_3$ та NaCl; **C** $CaCl_2$ та HNO_3;

B $MgSO_4$ та NaOH; **D** K_2CO_3 та HCl.

7. Реакція йонного обміну перебігає до кінця в результаті утворення води в умовах взаємодії:

A $Ba(OH)_2$ та $MgSO_4$; **C** $ZnSO_4$ та HCl;

B $Mg(OH)_2$ та H_2SO_4; **D** Na_2CO_3 та KNO_3.

Хімія сполук Магнію



Тестові завдання

8. Скорочене йонне рівняння відповідає взаємодії речовин:

$$Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$$

A розчинної солі магнію та розчину кислоти; **C** магній гідроксиду та розчину кислоти;

B розчинної солі магнію та лугу; **D** нерозчинної солі магнію та лугу.

9. Формула речовини “X” у наведених нижче схемах перетворень відповідає:

$$Mg + HCl \rightarrow X + H_2$$

$$X + NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + NaCl$$

A $MgCl_2$; **C** Mg;

B MgO; **D** MgH_2.

10. Коефіцієнт перед формулою відновника у наведеному нижче рівнянні реакції дорівнює:

$$Mg + HNO_{3\ (конц.)} \rightarrow Mg(NO_3)_2 + N_2O + H_2O$$

A 4; **C** 8;

B 6; **D** 10.

Хімія сполук Мангану





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки
3. Одержання і властивості сполук Мангану
4. Біологічна роль сполук Мангану
5. Запитання для самоконтролю
6. Тестові завдання
7. Інтерактивне завдання



Список використаних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”, С. 314-317.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “Нова книга”. С. 424-432.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “ Нова книга ”. С. 436-447.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В. (2020). Хімія біогенних елементів. Частина І. Біометали і біонеметали. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 57-75.

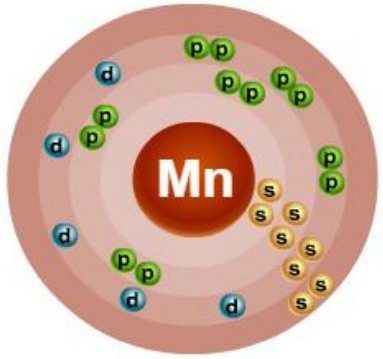
5. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 296-301.

6. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 244-249.



Загальна характеристика

Манган належить до побічної підгрупи VII групи 4-го періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Він є представником родини d-елементів.



$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^5$

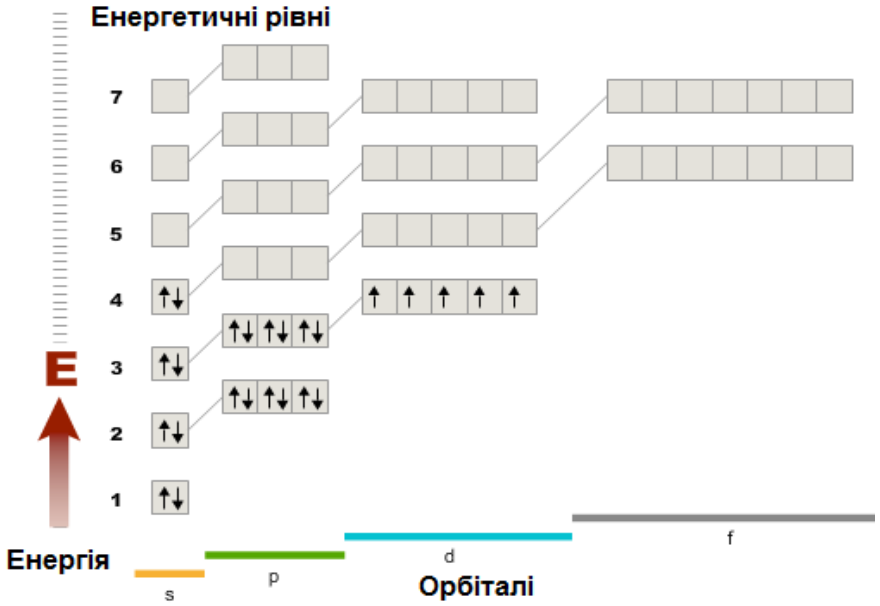
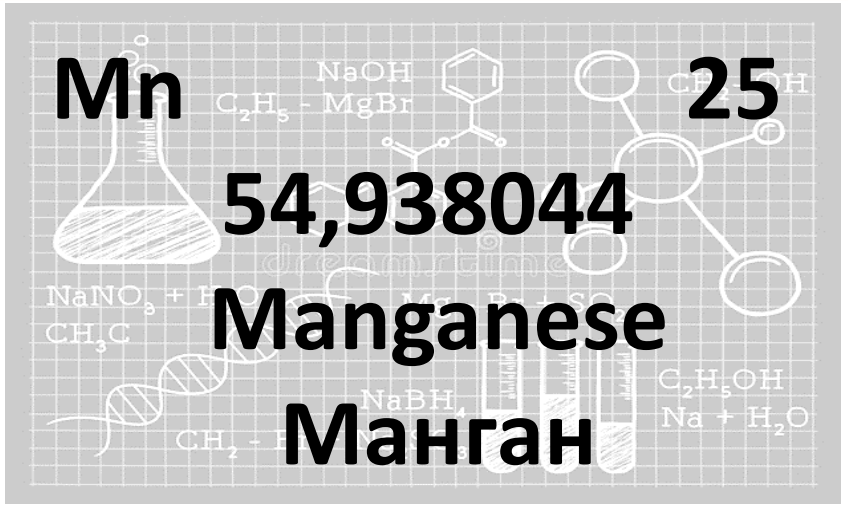


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Мангану



На зовнішньому енергетичному рівні атома Мангану знаходиться два s-електрони, а на передзовнішньому відбувається заповнення d-підрівня (рис. 1). Валентними у нього є $(n–1)d^5ns^2$-електрони.



Загальна характеристика. Природні сполуки

Найбільш характерними ступенями окиснення Мангану є такі: +2, +4 та +7, хоча існують також і менш стійкі сполуки цього елемента, де він має ступені окиснення +3 та +6.

У природі Манган зустрічається у вигляді одного стабільного ізотопу $^{55}_{25}\mathrm{Mn}$. Із штучних радіоактивних ізотопів Мангану найважливішим вважається $^{52}_{25}\mathrm{Mn}$ ($T_{1/2}$ = 2,57 год.).

У вільному стані у природі Манган не зустрічається. Він входить до складу значної кількості мінералів, переважно окисного типу. З них найбільш розповсюдженими є: ***піролюзит*** MnO_2, ***брауніт*** MnO_3, ***гаусманіт*** $MnCO_3$, ***марганцевий блиск*** MnS, ***манганіт*** MnO(OH).





Загальна характеристика. Природні сполуки

В Україні є Нікопольське родовище марганцевої руди із загальним вмістом MnO до 55%, що вважається одним з найбільших у світі. Деякі найважливіші властивості Мангану наведені у табл. 1.

У вільному компактному стані марганець являє собою сріблясто-білий метал, досить крихкий, зовні нагадує залізо, але твердіший. При температурі до 1150°C існує у вигляді чотирьох алотропних модифікацій.

Таблиця 1. Властивості Мангану

Вміст у земній корі, мас. %	0,09
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
Радіус атома, нм	0,130
Енергія іонізації, еВ	7,81
Густина, г/см^3	8,96
Температура плавлення, °C	1245
Температура кипіння, °C	2130
Стандартний електродний потенціал Mn/Mn^{2+}, В	–1,05
Ступені окиснення	0, +2, +3, +4, +6, +7



Добування марганцю

Раніше металічний марганець отримувати відновленням манган(IV) оксиду вуглецем:

$$MnO_2 + 2C \rightarrow Mn + 2CO\uparrow,$$

але отриманий у такий спосіб метал завжди мав домішки манган карбіду Mn_3C.

Наприкінці XIX ст. широкого розповсюдження набув алюмотермічний метод одержання марганцю, однак за таких умов піролюзит взаємодіяв із металічним алюмінієм надто активно, що викликало певні технологічні ускладнення. Тому спочатку руду прожарювали з метою утворення змішаного манган(II, IV) оксиду - Mn_3O_4 ($2MnO \cdot MnO_2$):

$$3MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 + O_2\uparrow,$$

а вже далі здійснювали реакцію відновлення:

$$3Mn_3O_4 + 8Al \rightarrow 4Al_2O_3 + 9Mn.$$

Однак і за такого способу одержання чистота марганцю не перевищувала 95%, а для його очищення потрібно було застосовувати додаткову перегонку в електричних печах за умов розрідження. Ця операція вимагала значних енергетичних витрат.



Добування і застосування манганцю

На сьогоднішній день дуже чистий марганець добувають шляхом електролізу водних розчинів сульфатів або хлоридів цього металу.

Основним споживачем марганцю є металургійна промисловість. Введення його у сталь сприяє її десульфурації та деоксидації, підвищує міцність. Із таких сталей виготовляють залізничні стрілки, танкову броню тощо. Марганець входить до складу багатьох сплавів, що вирізняються високою міцністю: ***марганцеві сталі*** (до 1–2% Mn), ***марганцеві тверді сталі*** (до 10–15% Mn), ***феромарганець*** (80% Mn + 20% Fe), ***дзеркальний чавун*** (6–20% Mn + 4–6% C + 1% Si + 73–89% Fe), а також сильними магнітними властивостями, як у ***гейслерових сплавів*** (59% Cu + 26,5% Mn + 14,4% Al). Електричний опір сплаву ***манганіну*** (82–84% Cu + 12–15% Mn + 2–4% Ni) майже не залежить від температури. Марганець використовують також для створення антикорозійних захисних плівок на поверхнях багатьох металів.



Властивості марганцю

Манган відноситься до активних металів. У порошкоподібному стані при нагріванні він взаємодіє з галогенами, сіркою, азотом, фосфором, кремнієм, утворюючи бінарні сполуки, у яких має ступінь окиснення (+2): $Mn + Cl_2 \rightarrow MnCl_2$; $Mn + S \rightarrow MnS$;

$3Mn + N_2 \rightarrow Mn_3N_2$; $3Mn + 2P \rightarrow Mn_3P_2$;

$2Mn + Si \rightarrow Mn_2Si$.

Металічний марганець за певних умов може відновлювати деякі метали із їх оксидів, наприклад: $CuO + Mn \rightarrow MnO + Cu$.

У ряду напруг металів Манган знаходиться набагато лівіше від Гідрогену (між Алюмінієм та Цинком), тому він здатний витісняти водень із води та кислот.



Властивості марганцю

Із холодною водою марганець взаємодіє дуже повільно, але під час нагрівання реакція значно пришвидшується:

$$Mn + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow.$$

Марганець легко розчиняється у воді у присутності амоній хлориду:

$$Mn + 2H_2O + 2NH_4Cl \rightarrow MnCl_2 + 2NH_4OH + H_2\uparrow.$$

Із розбавленими кислотами (окрім нітратної) марганець взаємодіє з виділенням водню:

$$Mn + 2HCl_{\text{(розб.)}} \rightarrow MnCl_2 + H_2\uparrow;$$

$$Mn + H_2SO_{4\ \text{(розб.)}} \rightarrow MnSO_4 + H_2\uparrow.$$

Із концентрованими сульфатною та нітратною кислотами мають місце наступні взаємодії:

$$Mn + 2H_2SO_{4\ \text{(конц.)}} \rightarrow MnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O;$$

відновник $Mn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$ 2 1

окисник $S^{6+} + 2\bar{e} \rightarrow S^{4+}$ 2 1



Властивості сполук Мангану

$$3Mn + 8HNO_{3\ (конц.)} \rightarrow 3Mn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

відновник $Mn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$ 2 3

окисник $N^{5+} + 3\bar{e} \rightarrow N^{2+}$ 3 2

Ці реакції відбуваються лише за умов нагрівання, оскільки на холоду концентровані кислоти пасивують метал, тобто вкривають його поверхню щільною плівкою оксиду. При взаємодії з солями металів, які знаходяться у ряду напруг правіше від нього, Манган витісняє останні:

$$Mn + FeSO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe\downarrow;$$

$$Mn + CuCl_2 \rightarrow MnCl_2 + Cu\downarrow.$$

Манган утворює ряд сполук з Оксигеном –оксиди та гідроксиди, деякі характеристики яких наведено у табл. 2. Їх властивості у значній мірі залежать від ступеня окиснення металу:



Властивості сполук Мангану

зростання кислотних властивостей

$Mn^{2+}O$ $Mn_2^{3+}O_3$ $Mn^{4+}O_2$ $(Mn^{6+}O_3)$ $Mn_2^{7+}O_7$

зростання основних властивостей



У повній відповідності із властивостями оксидів знаходяться і властивості гідроксидів:

зростання кислотних властивостей

$Mn^{2+}(OH)_2$ $Mn^{3+}(OH)_3$ $Mn^{4+}(OH)_4 \leftrightarrow H_4Mn^{4+}O_4$ $H_2Mn^{6+}O_4$ $HMn^{7+}O_4$

$Mn^{4+}O(OH)_2 \leftrightarrow H_2Mn^{4+}O_3$

зростання основних властивостей





Оксигеновмісні сполуки Мангану

Таблиця 2. Оксигеновмісні сполуки Мангану

Оксид	Тип оксиду	Гідроксид	Тип гідроксиду	Назва кислоти	Назва солей
MnO	основний	$Mn(OH)_2$	малорозчинна основа	–	–
Mn_2O_3	основний	$Mn(OH)_3$	малорозчинна основа	–	–
MnO_2	амфотерний	$Mn(OH)_4$ H_4MnO_4	амфотерний	ортоманганітна	ортоманганіти
		$MnO(OH)_2$ H_2MnO_3	амфотерний	метаманганітна	метаманганіти
MnO_3	кислотний (у вільному стані не виділений)	H_2MnO_4	кислота (у вільному стані не виділена)	манганатна	манганати
Mn_2O_7	кислотний	$HMnO_4$	кислота	перманганатна	перманганати



Манган (II) оксид

Манган(II) оксид MnO одержують при відновленні вищих оксидів Мангану:

$$MnO_2 + H_2 \rightarrow MnO + H_2O,$$

а також при прожарюванні манган(II) гідроксиду, карбонату або оксалату в інертному середовищі:

$$Mn(OH)_2 \rightarrow MnO + H_2O;$$

$$MnCO_3 \rightarrow MnO + CO_2\uparrow;$$

$$MnC_2O_4 \rightarrow MnO + CO_2\uparrow + CO\uparrow.$$

При нагріванні на повітрі марганець залишається стійким до окиснення завдяки утворенню на його поверхні захисної плівки оксиду Mn_2O_3. При значному нагріванні метал згоряє з утворенням манган(II, IV) оксиду:

$$3Mn + 2O_2 \rightarrow Mn_3O_4.$$

Манган(II) оксид – це основний оксид зеленого кольору, на повітрі з часом окиснюється, легко розчиняється у кислотах з утворенням солей мангану(II):

$$2MnO + O_2 \rightarrow 2MnO_2;$$

$$MnO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O.$$



Манган (II) гідроксид

Манган(II) гідроксид $Mn(OH)_2$ утворюється у вигляді білого осаду при дії лугів чи розчину амоніаку на розчинні солі мангану(II):

$$MnSO_4 + 2KOH \rightarrow K_2SO_4 + Mn(OH)_2\downarrow.$$

Цей гідроксид швидко окиснюється киснем повітря і переходить у більш стійкий манган(IV) гідроксид бурого кольору:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2;$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn(OH)_4.$$

Усі сполуки мангану(II) виявляють лише відновні властивості:

$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow MnO(OH)_2 + H_2O.$$

відновник $Mn^{2+} - 2\bar{e} \rightarrow Mn^{4+}$ 2 1

окисник $2O^{-} + 2\bar{e} \rightarrow 2O^{2-}$ 2 1

Окиснення сполук мангану(II) до MnO_2 у значних масштабах відбувається й у природі. Зокрема, вони у величезних кількостях вимиваються із гірських порід та виносяться річками в океани у вигляді гідрокарбонатів.



Властивості сполук Мангану

За рахунок розчиненого у морській воді кисню відбувається окиснення мангану(II) до MnO_2, який згодом осаджується на дно:

$$2Mn(HCO_3)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 4CO_2\uparrow + 2H_2O.$$

відновник $Mn^{2+} - 2\bar{e} \rightarrow Mn^{4+}$ 2 2

окисник $2O^0 + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{2-}$ 4 1

У різних місцях в океані накопичується надзвичайно велика кількість мінералів округлої форми, так званих конкрецій, вміст Мангану у яких іноді досягає 45%. Можна вважати, що родовища морських конкрецій, збагачені Манганом, у недалекому майбутньому стануть новим джерелом сировини для добування цього важливого металу.

Під дією сильних окисників йони Mn^{2+} окиснюються до стану Mn^{7+}:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O;$$

відновник $Mn^{2+} - 5\bar{e} \rightarrow Mn^{7+}$ 5 2

окисник $Pb^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow Pb^{2+}$ 2 5



Властивості і застосування сполук Мангану

$$2Mn(NO_3)_2 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \rightarrow 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 5H_2SO_4 + 4HNO_3.$$

відновник $Mn^{2+} - 5\bar{e} \rightarrow Mn^{7+}$ 5 2

окисник $2O^{-} + 2\bar{e} \rightarrow 2O^{2-}$ 2 5

У останніх двох реакціях розчин забарвлюється у рожево-фіолетовий колір внаслідок утворення перманганат-йонів.

Ці реакції застосовують в аналітичній хімії для якісного визначення йонів Mn^{2+} у розчині. Слід відзначити, що більшість сполук мангану(II) – нітрати, сульфати, хлориди, ацетати тощо, добре розчиняються у воді; малорозчинними є MnO, MnS, MnF_2, $Mn(CN)_2$, $MnCO_3$ та $Mn_3(PO_4)_2$.

Зі сполук мангану(II) широко застосовуються: ***манган(II) нітрат*** $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H2O$ – як барвник при виготовленні фарфору; ***манган(II)-алюміній сульфат*** $MnSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ – для фарбування тканин; ***манган(II) карбонат*** $MnCO_3$ – як компонент дуже стійкої та майже не розчинної у воді фарби; ***манган(II) стеарат*** $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$ – як сикатив для оліфи, що прискорює висихання олійних фарб.



Манган (III) оксид

Манган(III) оксид Mn_2O_3 – це основний оксид чорного кольору, погано розчинний у воді та кислотах. У лабораторних умовах його одержують при поступовому прожарюванні MnO_2 до температури 600°С:

$$4MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + O_2\uparrow.$$

На холоду при дії на манган(III) оксид концентрованої хлоридної та сульфатної кислот утворюються відповідні солі:

$$Mn_2O_3 + 6HCl_{\ (конц.)} \rightarrow 2MnCl_3 + 3H_2O;$$

$$Mn_2O_3 + 3H_2SO_{4\ (конц.)} \rightarrow Mn_2(SO_4)_3 + 3H_2O.$$

Із розчинів солей мангану(III) при охолодженні луги осаджують малорозчинний ***манган(III) гідроксид*** $Mn(OH)_3$ коричневого кольору. Переважна більшість сполук мангану(III) є дуже нестійкими та не мають практичного значення. З точки зору окисно-відновних процесів сполуки мангану(III) повинні виявляти як окисні, так і відновні властивості, але із переважанням останніх.



Манган (IV) оксид

Найбільше значення серед усіх оксидів має ***манган(IV) оксид*** MnO_2 – це тверда речовина із забарвленням від темно-сірого до чорного, що зустрічається у природі у вигляді мінералу піролюзиту. Він є найбільш стійким серед усіх оксидів Мангану. У лабораторії MnO_2 можна одержати під час нагрівання на повітрі як вищих, так і нижчих оксидів до 350°С. Вище зазначеної температури MnO_2 відновлюється до оксиду Mn_3O_4. Манган(IV) оксид можна одержати також шляхом термічного розкладу манган(II) нітрату або пропусканням кисню у розчин манган(II) хлориду:

$$Mn(NO_3)_2 \rightarrow MnO_2 + 2NO_2\uparrow;$$
$$2MnCl_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 4HCl.$$

Манган(IV) оксид – це тверда речовина чорного кольору, яка має слабко виражені амфотерні властивості. У воді він практично не розчиняється, при нагріванні із концентрованими хлоридною та сульфатною кислотами діє як окисник:

$$MnO_2 + 4HCl_{(конц.)} \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O;$$
$$2MnO_2 + 2H_2SO_{4\ (конц.)} \rightarrow 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O.$$



Властивості манган (IV) оксиду

При прожарюванні MnO_2 з основними оксидами та основами утворюються солі–***манганіти***, які є нестійкими сполуками:

$$MnO_2 + CaO \rightarrow CaMnO_3;$$

$$MnO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaMnO_3 + H_2O.$$

Манган(IV) оксид та його похідні проявляють як окисні, так і відновні властивості.

У кислому середовищі MnO_2 є сильним окисником:

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O;$$

відновник $2O^- - 2\bar{e} \rightarrow O_2^0$ 2 1

окисник $Mn^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$ 2 1

$$MnO_2 + 2NaI + 2H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + MnSO_4 + I_2\downarrow + 2H_2O.$$

відновник $2I^- - 2\bar{e} \rightarrow I_2^0$ 2 1

окисник $Mn^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$ 2 1





Властивості сполук Мангану

При взаємодії сполук мангану(IV) із більш сильними окисниками утворюються похідні мангану(VI) та (VII):

$$MnO_2 + KNO_3 + 2KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O;$$

відновник $Mn^{4+} - 2\bar{e} \rightarrow Mn^{6+}$ | 2 | 1

окисник $N^{5+} + 2\bar{e} \rightarrow N^{3+}$ | 2 | 1

$$2MnO_2 + 3PbO_2 + 6HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

відновник $Mn^{4+} - 3\bar{e} \rightarrow Mn^{7+}$ | 3 | 2

окисник $Pb^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow Pb^{2+}$ | 2 | 3

Манган(IV) гідроксид $Mn(OH)_4$ може утворюватися при самовільному окисненні манган(II) гідроксиду киснем повітря:

$$MnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4;$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn(OH)_4.$$



Манган (IV) гідроксид

Формула манган(IV) гідроксиду $Mn(OH)_4$ є умовною, оскільки гідрат оксиду, який йому відповідає, насправді має вигляд: $MnO_2 \cdot 2H_2O$. Гідратованому манган(IV) оксиду відповідають дві кислоти – ***метаманганітна H_2MnO_3*** та ***ортоманганітна H_4MnO_4,*** яким у свою чергу відповідають солі – ***манганіти***.

Манган(IV) гідроксид проявляє амфотерні властивості; із сильними кислотами він утворює солі мангану(IV), які легко відновлюються:

$$Mn(OH)_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Mn(SO_4)_2 + 4H_2O;$$

$$2Mn(SO_4)_2 + 2H_2O \rightarrow 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2SO_4.$$

При взаємодії манган(IV) гідроксиду з концентрованою сульфатною кислотою утворюється сіль мангану(II) та виділяється кисень:

$$2Mn(OH)_4 + 2H_2SO_{4\ (конц.)} \rightarrow 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 6H_2O.$$

З лугами манган(IV) гідроксид утворює солі двох типів – ***ортоманганіти*** та ***метаманганіти,*** завдяки тому, що ортоманганітна кислота H_4MnO_4 частково втрачає воду і переходить у метаманганітну кислоту H_2MnO_3:



Гідроксиди Мангану

$$H_4MnO_4 \rightarrow H_2MnO_3 + H_2O;$$
$$2H_4MnO_4 + 6NaOH \rightarrow Na_4MnO_4 + Na_2MnO_3 + 7H_2O.$$

Аналізуючи хімічні властивості гідроксидів Мангану у різних ступенях окиснення, можна зробити висновок про те, що зі збільшенням умовного заряду на атомі Мангану спостерігається пропорційне зменшення його іонного радіуса. Це призводить до суттєвого зміцнення зв'язку (Mn–O) і, навпаки – до помітного ослаблення зв'язку (O–H), що неодмінно впливає на збільшення кислотних властивостей. Так само закономірно змінюється й окисно-відновний характер сполук Мангану. Зокрема, у нижчому ступені окиснення (+2) вони мають переважно відновні властивості:

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

відновник $Mn^{2+} - 5\bar{e} \rightarrow Mn^{7+}$ | 5 | 2

окисник $Pb^{4+} + \bar{e} \rightarrow Pb^{2+}$ | 2 | 5



Властивості сполук Мангану

У лужному середовищі продуктами окиснення сполук мангану(II) є відповідні солі – манганати:

$$3MnSO_4 + 2KClO_3 + 12KOH \rightarrow 3K_2MnO_4 + 2KCl + 3K_2SO_4 + 6H_2O.$$

$$\text{відновник } Mn^{2+} - 4\bar{e} \rightarrow Mn^{6+} \mid 6 \mid 3$$

$$\text{окисник } Cl^{5+} + 6\bar{e} \rightarrow Cl^{-} \mid 4 \mid 2$$

Оксигеновмісні сполуки мангану(VI) вважаються похідними від манганатної кислоти H_2MnO_4, ангідридом якої повинен бути манган(VI) оксид. Проте, ані кислоту, ані оксид у вільному стані одержано не було. Солі манганатної кислоти утворюються при сплавленні MnO_2 з лугами або карбонатами у присутності окисників:

$$2MnO_2 + 2K_2CO_3 + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2CO_2\uparrow;$$

$$\text{відновник } Mn^{4+} - 2\bar{e} \rightarrow Mn^{6+} \mid 2 \mid 2$$

$$\text{окисник } O_2^{0} + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{2-} \mid 4 \mid 1$$



Властивості сполук Мангану

$$3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 \rightarrow 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O.$$

відновник $Mn^{4+} - 2\bar{e} \rightarrow Mn^{6+}$ | 2 | 3

окисник $Cl^{5+} + 6\bar{e} \rightarrow Cl^{-}$ | 6 | 1

Манганати забарвлюють розчин у зелений колір. Із часом забарвлення розчину змінюється від зеленого до синього і навіть фіолетового внаслідок повільного гідролізу:

$$K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow H_2MnO_4 + 2KOH.$$

Манганатна кислота (продукт гідролізу) одразу підлягає необоротній дисмутації:

$$3H_2MnO_4 \rightarrow 2HMnO_4 + MnO_2\downarrow + 2H_2O,$$

відновник $Mn^{6+} - 1\bar{e} \rightarrow Mn^{7+}$ | 1 | 2

окисник $Mn^{6+} + 2\bar{e} \rightarrow Mn^{4+}$ | 2 | 1

внаслідок чого виникає фіолетове забарвлення. Ось чому для стабілізації манганатів, тобто зміщення рівноваги реакції гідролізу, у розчині обов’язково повинен бути надлишок лугу.



Властивості сполук Мангану

Манганати є сильними окисниками, відновлюючись у кислому середовищі до йонів Mn^{2+}, а у нейтральному та лужному – до MnO_2:

$$K_2MnO_4 + 2Na_2S + 4H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2S\downarrow + K_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 4H_2O;$$

відновник $S^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow S^0$	2	2
окисник $Mn^{6+} + 4\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$	4	1

$$K_2MnO_4 + Na_2S + 2H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + S\downarrow + 2KOH + 2NaOH.$$

відновник $S^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow S^0$	2	1
окисник $Mn^{6+} + 2\bar{e} \rightarrow Mn^{4+}$	2	1

При дії дуже сильних окисників манганати, навпаки, окиснюються до найвищого ступеня окиснення (+7):

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KMnO_4 + 2KCl.$$

відновник $Mn^{6+} - 1\bar{e} \rightarrow Mn^{7+}$	1	2
окисник $Cl_2^0 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^-$	2	1



Манган (VII) оксид. Перманганатна кислота

Вищу оксигеновмісну сполуку Мангану – ***манган(VII) оксид*** Mn_2O_7 можна одержати при дії холодної концентрованої сульфатної кислоти на кристалічний калій перманганат:

$$2KMnO_4 + H_2SO_{4\ (конц.)} \rightarrow K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O.$$

Це дуже сильна кислота, що лише у незначній мірі поступається за силою перхлоратній кислоті ($HClO_4$); її концентрація у водних розчинах сягає 20%.

Перманганати мають характерне фіолетове забарвлення, зазвичай є стійкими у водних розчинах та проявляють дуже сильні окисні властивості.

Манган(VII) оксид – це темно-зелена олійста рідина, яка є стійкою при температурі нижче 0°С; за звичайних умов вона легко розкладається з вибухом:

$$2Mn_2O_7 \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2\uparrow.$$

Манган(VII) оксид є дуже сильним окисником (у контакті із ним папір, спирти, етери самозаймаються), однак завдяки своїй нестійкості у лабораторній практиці він не застосовується. При взаємодії Mn_2O_7 з водою утворюється ***перманганатна кислота***:

$$Mn_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HMnO_4.$$



Калій перманганат

Найбільше значення у фармацевтичній практиці має ***калій перманганат*** $KMnO_4$ – сполука Мангану у вищому ступені окиснення (+7). Це темно-фіолетові кристали, малорозчинні у воді. Як сіль, утворена сильною основою і сильною кислотою, калій перманганат у водному розчині не гідролізується. У нейтральних розчинах розкладання відбувається достатньо повільно. Воно прискорюється під дією світла, тому приготовані розчини калій перманганату підлягають зберіганню у склянках із темного скла. Отримують цю сіль електролізом концентрованого розчину калій манганату – K_2MnO_4. Калій перманганат – це сильний окисник, який у залежності від pH середовища може утворювати різні продукти. Зокрема, у кислому розчині при надлишку відновників він перетворюється на майже безбарвний йон Mn^{2+}:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O.$$







Метод перманганатометрії

У нейтральному та слабколужному середовищі утворюється бурий осад манган(IV) оксиду: $MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \leftrightarrow MnO_2 + 4OH^-$,

а у сильнолужному – розчин набуває яскраво-зеленого забарвлення:

$$MnO_4^- + \bar{e} \leftrightarrow MnO_4^{2-}.$$

Розчин калій перманганату широко використовують в аналітичній хімії для кількісного визначення відновників титруванням ***(метод перманганатометрії)***. Кінцеву точку титрування визначають за появою рожевого забарвлення, обумовленого однією надлишковою краплею титранту – $KMnO_4$.

Калій перманганат, як сильний окисник, здатний до окиснення багатьох органічних сполук. Так, суміш гліцерину із подрібненим калій перманганатом самозаймається на повітрі. Оксалатна кислота знебарвлює перманганат-йони, перетворюючись на вуглекислий газ та воду: $5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$.

відновник $2C^{3+} - 2\bar{e} \rightarrow 2C^{4+}$	2	5
окисник $Mn^{7+} + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$	5	2



Солі Мангану

При нагріванні калій перманганат розкладається:

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow.$$

Цю реакцію використовують у лабораторії для отримання чистого кисню.

Для Мангану здатність утворювати стійкі у твердому стані солі зменшується у ряду:

$$Mn(II) \rightarrow Mn(III) \rightarrow Mn(IV).$$

Із водних розчинів під час кристалізації солей мангану(II) найчастіше виділяють кристалогідрати: $MnSO_4 \cdot 7H_2O$; $MnBr_2 \cdot 4H_2O$; $MnI_2 \cdot 4H_2O$; $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$; $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$; $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Для Мангану комплексоутворення є менш характерним, ніж для будь-яких інших *d*-елементів. Проте, у водних розчинах йон Mn^{2+} утворює октаедричний аквакомплекс $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ рожевого кольору. Тому його слід розглядати як важливу складову структури стійких солей – кристалогідратів (рис. 2), де окрім води, роль лігандів відіграють кислотні залишки:

$$[Mn(H_2O)_6](NO_3)_2 \text{ або } Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O;$$
$$[Mn(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O \text{ або } MnSO_4 \cdot 7H_2O.$$



Солі Мангану

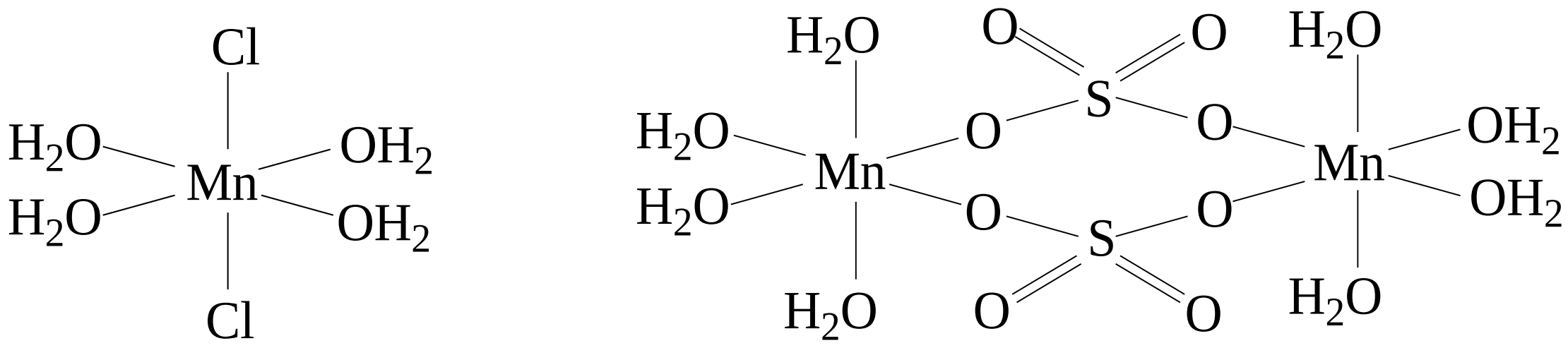


Рис. 2. Будова молекул $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ і $MnSO_4 \cdot 4H_2O$

Під дією амоніаку безводні солі мангану(II) перетворюються на амонійні комплекси, наприклад $[Mn(NH_3)_6]Cl_2$ або $[Mn(NH_3)_6](ClO_4)_2$, які руйнуються під впливом води:



Комплексні сполуки Мангану

$$[Mn(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl + 4NH_3\uparrow.$$

При дії ціанідів на солі, що містять йони Mn^{2+}, утворюються більш стійкі комплекси аніонного типу $[Mn(CN)_6]^{4-}$.

Як відомо, комплексоутворення сприяє стабілізації нестійких у водному розчині часток. Так, із розчинів солей мангану(II) під дією лугів випадає осад гідроксиду:

$$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + 6H_2O.$$

На відміну від $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, манган(II) гідроксид легко окиснюється розчиненим у воді киснем. Не зв'язаний у комплексну сполуку йон Mn^{3+}, також є нестійким у водних розчинах. Він окиснює воду з утворенням йонів Mn^{2+} та кисню. Із стійких солей мангану(III) одержано кристалогідрати $MnF_3 \cdot 2H_2O$, $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$, а також безводну сіль – $Mn_2(SO_4)_3$. У водних розчинах солі мангану(III) повільно розкладаються:



Комплексні сполуки Мангану

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2\downarrow + 4H^+;$$

відновник $Mn^{3+} - 1\bar{e} \rightarrow Mn^{4+}$ | 1

окисник $Mn^{3+} + 1\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$ | 1

$$4Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow 4Mn^{2+} + O_2\uparrow + 4H^+.$$

відновник $2O^{2-} - 4\bar{e} \rightarrow O_2^0$ | 4 | 1

окисник $Mn^{3+} + 1\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$ | 1 | 4

Проте, більшість комплексів мангану(III) є цілком стабільними, наприклад оксалатний комплекс $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ або ціанідний комплекс $[Mn(CN)_6]^{3-}$. Комплекси середньої стійкості утворюють йони Mn^{2+} та Mn^{3+} за участю полідентатних лігандів, таких як етилендіамін, оксалат-йон, етилендіамінтетраацетат-йон тощо.

Із солей мангану(IV) як приклад можна навести $Mn(SO_4)_2$, що легко гідролізується у воді з утворенням MnO_2:

$$Mn(SO_4)_2 + 2H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4.$$



Комплексні сполуки Мангану

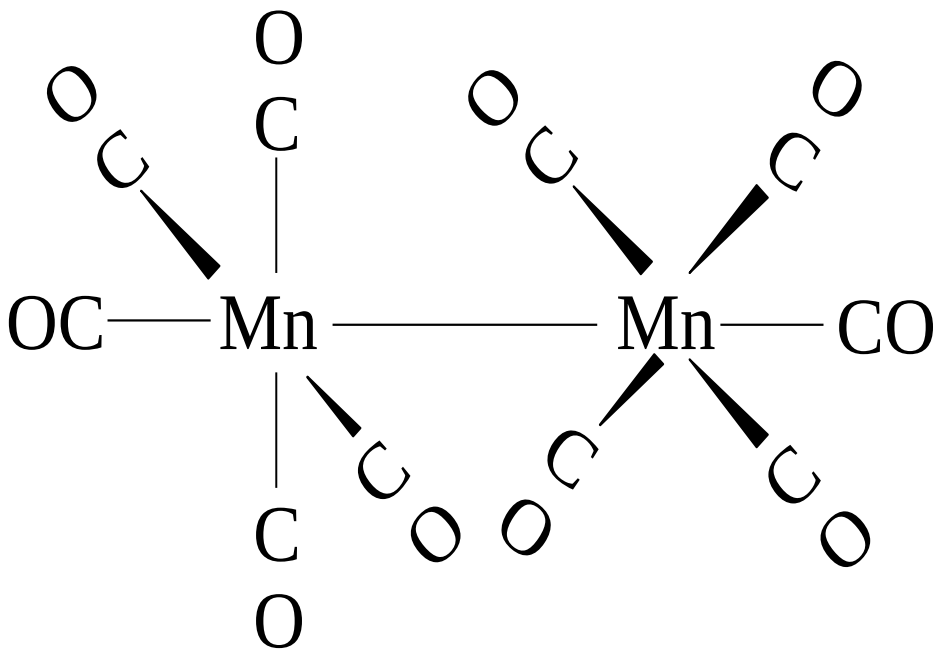


Рис. 3. Схема будови комплексу $Mn_2(CO)_{10}$

Комплексні сполуки типу $Me_2[MnX_6]$ (де X = F^-, Cl^-) утворюються під час відновлення $KMnO_4$ етером у середовищі концентрованої хлоридної або плавикової кислот.

Манган здатний також утворювати комплексні сполуки із молекулами CO, де формально його ступінь окиснення дорівнює нулю. При цьому манган карбоніл $Mn_2(CO)_{10}$ проявляє діамагнітні властивості, а хімічний зв'язок (Mn–C) включає як σ-, так і π-зв'язки (рис. 3).



Біологічна роль сполук Мангану

Манган – мікроелемент, який відіграє важливу біохімічну роль для живих організмів, активуючи ферменти.

Фізіологічна дія Мангану в живих організмах полягає у його здатності змінювати ступені окиснення і завдяки цьому приймати участь в окисно-відновних процесах, які можна зобразити загальною схемою:

$$\text{Відновлений субстрат} \underset{}{\overset{Mn^{3+};\ Mn^{4+}}{\rightleftharpoons}} \text{Окиснений субстрат}$$

Манган входить до складу ферментних систем, що обумовлюють окисно-відновні процеси внутрішньоклітинного обміну речовин. Встановлено, що в рослинах, в залежності від ступеня окиснення, Манган, з одного боку, сприяє виділенню кисню, приймаючи участь у відновних реакціях фотосинтезу, а з другого – активно приймає участь в окисненні карбонових кислот і, як наслідок, у процесі дихання рослин.



Біологічна роль сполук Мангану

Манган входить до складу більшості ґрунтів. Його вміст коливається в межах 20–200 мг/кг. В основному він знаходиться у мінеральній частині ґрунту та ґрунтовому розчині у вигляді простих і комплексних йонів, а також оксидів різного складу (рис. 4). Значення сполук Мангану для стану ґрунтів надзвичайно велике, бо вони приймають участь у регулюванні окисно-відновного потенціалу ґрунтів.

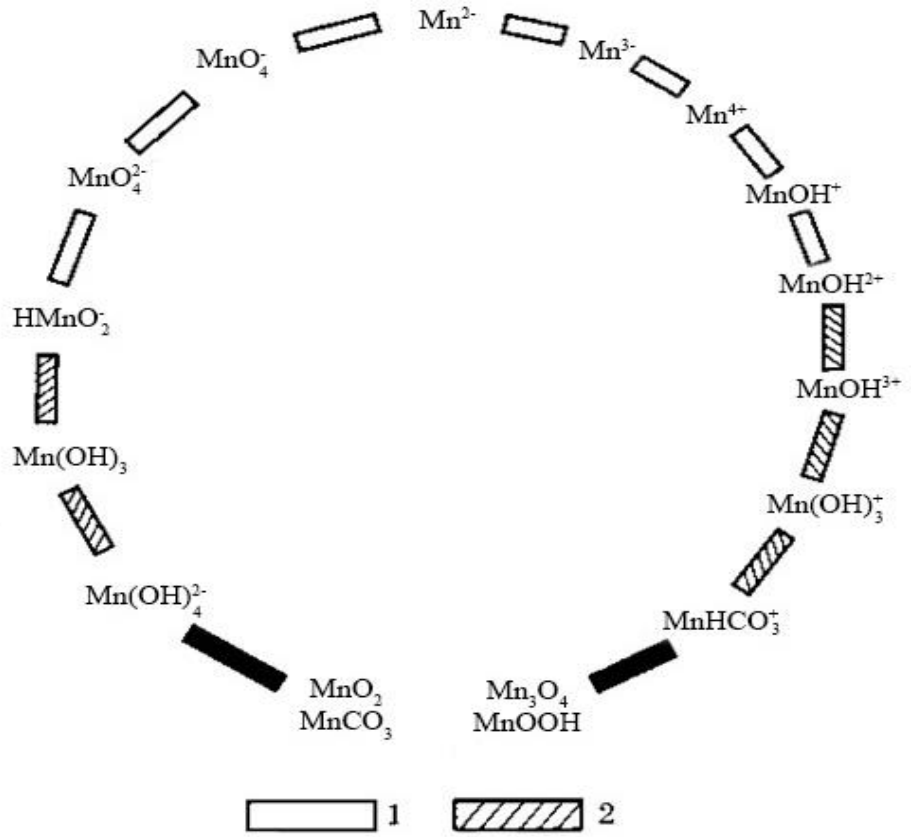


Рис. 4. Форми знаходження та трансформації сполук Мангану у ґрунтах: 1 – окисно-відновні реакції; 2 – реакції гідратації та окиснення-відновлення



Біологічна роль сполук Мангану

Нестача Мангану частіше проявляється на карбонатних, на торф’янистих, заплавних і лучно-чорноземних ґрунтах. При жорсткому дефіциті Мангану значно знижується вміст хлорофілу у листі, у хлоропластах зменшується вміст ліпідів. Порушення системи фотосинтезу призводить до різкого зменшення вмісту вуглеводів у рослині, особливо у кореневій частині. Це є ключовим фактором уповільнення зростання кореневої системи в умовах дефіциту Мангану. При нестачі Мангану вміст білка в рослинах майже не змінюється, одночасно збільшується вміст розчинних форм Нітрогену.

Загальні візуальні симптоми нестачі Мангану проявляються у хлорозі між жилками листа – на верхніх листках між жилками з’являється жовтувато-зелене або жовтувато-сіре забарвлення, жилки залишаються зеленими, що надає листу строкатий вигляд. Надалі ділянки хлорозних тканин відмирають, при цьому з’являються плями різної форми і забарвлення. Ознаки нестачі з’являються перш за все на молодих листках і в першу чергу біля основи листя, а не на кінчиках, як при недоліку Калію. У вівса спостерігається хлороз з наступним відмиранням тканин між жилками в нижній третині аркуша; лист в цій частині перегинається і опускається.



Біологічна роль сполук Мангану





Рис. 5. Ознаки нестачі Мангану у рослин

Прояви нестачі Мангану відрізняються по культурах (рис. 5). Так, у дводольних це межжілковий хлороз, у трав – зеленувато-сірі плями на базальних листочках (сіра плямистість), у буряка – темно-червоний колір листової пластинки з ураженими бурими ділянками.



Біологічна роль сполук Мангану

При гострій нестачі Мангану може спостерігатися повна відсутність плодоношення у капусти, редису, гороху, томату і інших культур. Манган сприяє прискоренню загального розвитку рослин. Чутливі до дефіциту Мангану культури: овес, пшениця, ячмінь, горох, вишня, цитрусові, соя, цукровий буряк, картопля.

Невеликі додатки сполук Мангану до звичайних добрив помітно покращують врожайність деяких сільськогосподарських культур (кукурудза, цукровий буряк, картопля та інші). Із сполук Мангану, що застосовують у сільському господарстві як мінеральне мікродобриво, головним чином використовують манган(II) сульфат $MnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Манган є важливим елементом для життєдіяльності усіх живих організмів. Загальна масова частка Мангану в організмі людини складає 1 10-5 %. Добова потреба людини у Мангані становить 5–7 мг. Він потрапляє в організм, головним чином, з рослинними харчовими продуктами.



Біологічна роль сполук Мангану



Рис. 6. Манган у продуктах харчування

Найбільша його кількість міститься у вівсяній, пшеничній крупі та рисі. Багато Мангану знаходиться у мигдальних горіхах, молочному шоколаді (рис. 6).

Біологічна дія Мангану обумовлена його здатністю до комплексоутворення з Оксиген- та Нітрогеновмісними лігандами ферментів, гормонів та вітамінів. Завдяки цьому він впливає на жировий, білковий та вуглеводний обмін. Нестача Мангану призводить до відкладення жиру в організмі, викликаючи патологічне ожиріння.



Біологічна роль сполук Мангану

Манган впливає на мінеральний обмін: солі Мангану сприяють засвоєнню Фосфору і Кальцію, приймають участь у засвоєнні Йоду та синтезі гормонів щитовидної залози. У комбінації з солями Купруму Манган стимулює процеси кровотворення.

Солі Мангану входять до складу багатьох полівітамінів з мікроелементами. Широке застосування у медичній практиці має ***калій перманганат***. Розчини калій перманганату з масовою часткою 0,01-0,1% використовують в урології та гінекології для полоскань і спринцювань, для промивання шлунку при отруєннях. Розчини більш високих концентрацій (0,1-0,5%) – для промивання ран. При опіках першого ступеня рекомендують обробляти поверхню розчином калій перманганату з масовою часткою 2,5–4%. Калій перманганат використовують також як протиотруту від ціанідів.



Запитання для самоконтролю

1. Наведіть електронну конфігурацію атома Мангану. До якої електронної родини слід віднести цей елемент?

2. Якими є типові ступені окиснення Мангану у його сполуках?

3. До складу яких гірських порід та мінералів входить Манган? Наведіть їх хімічний склад.

4. У чому полягає сутність алюмотермії як одного з головних методів одержання металічного марганцю? Які технологічні особливості слід враховувати при здійсненні цього процесу?

5. Як змінюються хімічні властивості оксидів Мангану при переході від сполуки зі ступенем окиснення (+2) до (+4) та (+7)? Який із них є амфотерним? Відповідь поясніть.



Запитання для самоконтролю

6. Наведіть приклади рівнянь реакцій, що підтверджують високу окиснювальну здатність калій перманганату. У якому середовищі вона є найбільшою?

7. У чому полягає сутність перманганатометричного визначення відновників у водному розчині ?

8. Дайте назви наведеним нижче комплексним сполукам Мангану та визначте їх тип: а) $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$; б) $[Mn(NH_3)_6]Cl_2$; в) $[Mn(H_2O)_6]SO_4$; г) $Na_4[Mn(CN)_6]$. Якою є просторова будова комплексної частки у кожному із наведених випадків?

9. Наведіть найбільш розповсюджені форми існування Мангану у ґрунтах.

10. Якою є біологічна роль Мангану у живих організмах? Наведіть приклади харчових продуктів, які є джерелом цього мікроелементу.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

1. Символ та формула вищого оксиду елемента, електронна конфігурація атома якого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$:

A Cr та CrO_3;

B K та K_2O;

C Mn та Mn_2O_7;

D Se та SeO_3.

2. До складу якого з природних мінералів входить Манган?

A перовскіт;

B піролюзит;

C халькопірит;

D пірит.

3. Серед наведених нижче оксидів Мангану амфотерним є:

A MnO;

B Mn_2O_3;

C MnO_2;

D Mn_2O_7.

Хімія сполук Мангану



Тестові завдання

4. Формули кислотного, основного та амфотерного оксидів утворюють відповідну послідовність:

A MnO_2, CO_2, Al_2O_3; **C** Mn_2O_7, CaO, ZnO;

B CaO, SO_2, BeO; **D** MnO, CuO, CO_2.

5. Скорочене йонне рівняння відповідає взаємодії речовин:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow$$

A розчинної солі мангану(II) та розчину лугу; **C** манган(II) гідроксиду та розчину кислоти;

B манган(II) оксиду та кислоти; **D** манган(II) оксиду та води.



Тестові завдання

6. Суми всіх коефіцієнтів у повному та скороченому йонних рівняннях реакції між розчинами натрій гідроксиду та манган(II) хлориду становлять:

A 10 та 3;

B 12 та 6;

C 10 та 4;

D 12 та 4.

7. Коефіцієнт перед формулою окисника у наведеному рівнянні реакції $Mn + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow MnSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$ **дорівнює:**

A 2;

B 4;

C 6;

D 8.



Тестові завдання

8. Коефіцієнт перед формулою відновника у рівнянні реакції металічного алюмінію з манган(III) оксидом дорівнює:

A 1; **C** 3;

B 2; **D** 4.

9. Серед наведених нижче сполук Мангану комплексною сіллю є:

A $[Mn(NH_3)_6]Cl_2$; **C** $2MnO \cdot MnO_2$;

B $MnO(OH)_2$; **D** $Mn(SO_4)_2$.

10. У якому середовищі переважно здійснюють перманганатометричне титрування?

A кислому; **C** лужному;

B нейтральному; **D** будь-якому.

Хімія сполук Феруму





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки
3. Одержання і властивості сполук Феруму
4. Біологічна роль сполук Феруму
5. Запитання для самоконтролю
6. Тестові завдання
7. Інтерактивне завдання



Список використаних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 319-323.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 433-443.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 448-464.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В. (2020). Хімія біогенних елементів. Частина І. Бометали і біонеметали: навч. посібник. Дніпро: “Середняк Т.К.”, С. 76-94.

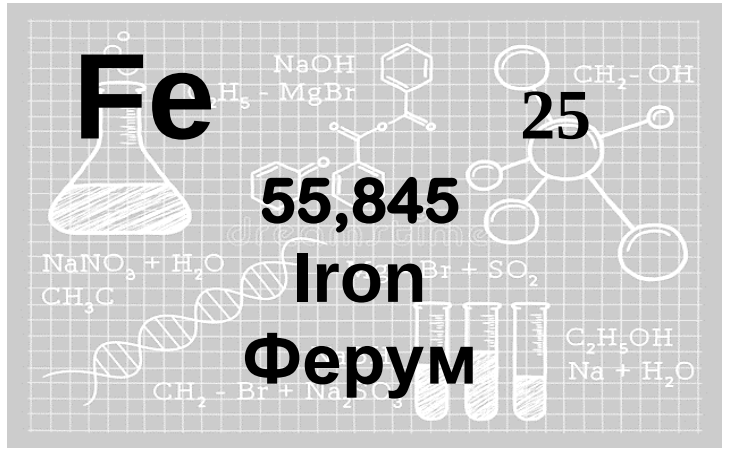
4. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 304-309.

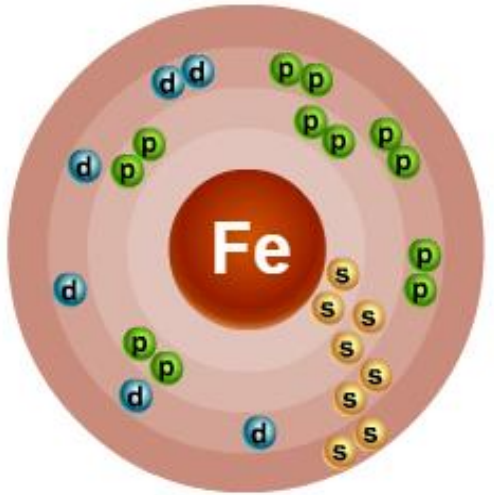
5. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 249-256.



Загальна характеристика

Ферум належить до VIIIB підгрупи групи 4-го періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Він є представником родини d-елементів.





$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^6$

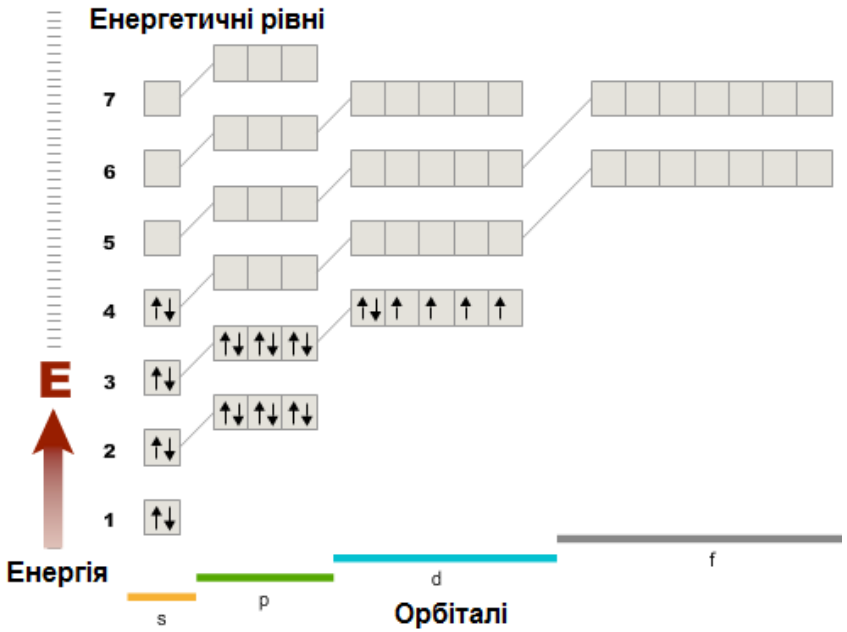


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Феруму

На зовнішньому енергетичному рівні атома Феруму знаходяться два s-електрони, а на передзовнішньому – відбувається заповнення d-підрівня (рис. 1).



Загальна характеристика

У своїх сполуках Ферум здатний проявляти ступені окиснення +2 та +3. В утворенні хімічних зв’язків у нього можуть бути задіяні $3d^6 4s^2$ електрони. Унаслідок низької електронегативності атом Феруму у своїх сполуках виявляє лише позитивні ступені окиснення. Під час його збудження один зі спарених 4s-електронів переходить у 4p-стан. Через таке переміщення в атома Феруму з’являється шість неспарених електронів: чотири на 3d-підрівні і по одному на 4s- і 4p-підрівнях. У цьому стані Ферум може виявляти валентність, що дорівнює шести, й у разі зміщення всіх неспарених електронів у бік більш електронегативних атомів ступінь окиснення Феруму фактично буде дорівнювати +6. Деякі найважливіші властивості Феруму наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Властивості Феруму

Вміст у земній корі, мас. %	5
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
Радіус атома, нм	0,126
Енергія іонізації, еВ	7,81
Густина, г/см^3	8,96
Температура плавлення, °С	1535
Температура кипіння, °С	2870
Стандартний електродний потенціал Fe/Fe^{2+}, В	–0,44
Ступені окиснення	0, +2, +3, +6



Загальна характеристика. Природні сполуки

У природі Ферум зустрічається у вигляді чотирьох стабільних ізотопів: $^{54}_{26}Fe$ (5,84 %); $^{56}_{26}Fe$ (91,68 %); $^{57}_{26}Fe$ (2,17 %) і $^{58}_{26}Fe$ (0,31 %). Із штучних радіоактивних ізотопів як мічені атоми застосовуються ($T_{1/2}$ = 2,94 роки) та ($T_{1/2}$ = 45,1 діб).

Ферум є одним із головних компонентів земної кори і складає приблизно 5 % від її маси, концентруючись переважно в основних серіях магматичних порід, у вільному стані зустрічається дуже рідко: значна кількість (до 30 %) самородного заліза має метеоритне походження або знаходиться на поверхні Місяця. Ферум займає четверте місце за розповсюдженістю у природі. Входить до складу багатьох мінералів, із яких складаються родовища залізних руд, зокрема: ***магнітний залізняк (магнетит)*** Fe_3O_4 або $FeO \cdot Fe_2O_3$ (73 % Fe); ***червоний залізняк*** або ***гематит*** Fe_2O_3 (70 % Fe); ***гідрогематит*** $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$; ***гетит*** FeOOH та ***гідрогетит (лимоніт)*** $FeOOH \cdot nH_2O$ (62 % Fe); ***сидерит*** $FeCO_3$(48 % Fe); ***пірит*** та ***марказит*** FeS_2 (45 % Fe); ***магнітний колчедан*** $mFeS \cdot nFe_2S_3$. З інших мінералів слід відзначити ***титановий залізняк*** $FeTiO_3$ ***(ільменіт); вівіаніт*** $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ та ***ярозит*** $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$.



Загальна характеристика. Природні сполуки

У ґрунтах Ферум присутній переважно у вигляді оксидів та гідроксидів, що знаходяться у формі невеликих часточок або зв’язані із поверхнею деяких мінералів. Рухомість цього елемента у ґрунтах здебільшого визначається розчинністю аморфних оксидів феруму(III) та (II). Однак у горизонтах, що багаті на органічні речовини, цей елемент знаходиться переважно у хелатній формі. У процесі розчинення ґрунтових мінералів відбуваються їх численні перетворення, серед яких найважливішими є гідроліз та комплексоутворення.

Кількість розчинного Феруму становить лише незначну частину від його загального вмісту у ґрунтах. Розчинні неорганічні форми, як правило, включають йони Fe^{3+}, $Fe(OH)_2^+$, $FeOH_2^+$, Fe^{2+}, $Fe(OH)_3^-$ та $Fe(OH)_4^{2-}$. У більшості випадків концентрація Феруму у ґрунтових розчинах за звичайних рівнів pH змінюється від 30 до 550 мкг/л.



Загальна характеристика. Природні сполуки

Хімічно чисте залізо – це м’який, сріблясто-білий метал, за зовнішнім виглядом нагадує платину (рис. 2). Від інших металів залізо відрізняється своїми магнітними властивостями. Залізо є дуже пластичним металом і легко піддається обробці.



Рис. 2. Залізо

Існує у вигляді чотирьох алотропних модифікацій: α-, β-, γ- та δ-, які можуть утворюватися одна із одної залежно від температурних умов,

$$\alpha\text{-Fe} \xrightarrow{768^\circ C} \beta\text{-Fe} \xrightarrow{912^\circ C} \gamma\text{-Fe} \xrightarrow{1394^\circ C} \delta\text{-Fe} \xrightarrow{1539^\circ C} \text{Fe (рідина)}.$$

Зі зниженням температури відбувається зворотний процес, причому лише α-модифікація Феруму має прояви магнітні властивості.



Добування і застосування заліза

У лабораторних умовах металічне залізо можна одержати шляхом відновлення оксидів або гідроксидів воднем під дією високих температур:

$$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O;$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O;$$

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 6H_2O.$$

Дуже чисте залізо можна одержати також шляхом розкладу ферум пентакарбонілу без доступу повітря

$$Fe(CO)_5 \rightarrow Fe + 5CO\uparrow,$$

а також під чса електролізу концентрованих водних розчинів ферум(II) сульфату із додаванням солей магнію або кальцію.

У промисловості залізо добувають відновленням залізних руд вуглецем у вигляді коксу в доменних печах. Висока температура, яка необхідна для перебігу відновних процесів, досягається спалюванням коксу. Таким чином, вуглець відіграє подвійну роль: як джерело тепла та як електронодонор для відновлення Феруму.



Доменний процес отримання чавуну

Доменна піч являє собою складну споруду висотою до 30 м, діаметром близько 6 м, із внутрішньою обкладкою із вогнетривкої цегли зі сталевим зовнішнім кожухом (для міцності). Верхня половина домни називається шахтою, а верхній отвір – колошником; найширша частина є розпаром, а нижня – горном. Домну через колошник завантажують шихтою – сумішшю вихідних матеріалів: руди, палива (коксу) та флюсів (добавок для видалення домішок). У процесі горіння за необхідну температуру підтримують шляхом вдування гарячого повітря через отвори в горні. Доменна піч працює за принципом протитечії: шихта рухається зверху вниз, а гарячі гази – знизу вгору.

Основу доменного процесу одержання чавуну (сплаву заліза та вуглецю у формі твердого розчину, а також цементиту, що містить, крім цільових компонентів, також Манган, Силіцій, Фосфор, Сульфур та ін.) становлять такі реакції:

– реакції палива:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2\uparrow \text{ (у нижній частині домни);}$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO\uparrow \text{ (у верхній частині домни);}$$



Доменний процес отримання чавуну

– реакції руди:

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2\uparrow;$$
$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2\uparrow;$$
$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2\uparrow;$$
$$FeO + C \rightarrow Fe + CO\uparrow;$$

– реакції флюсів:

$$MnO_2 + 2CO \rightarrow Mn + 2CO_2\uparrow;$$
$$SiO_2 + 2CO \rightarrow Si + 2CO_2\uparrow.$$

Відновлена маса плавиться, насичується Карбоном з утворенням карбідів на основі Феруму, Мангану і Силіцію.

Спеціальне призначення в доменному процесі мають ***флюси***, які завантажують у піч разом із коксом та рудою. Флюсами називають домішки, що призначені для хімічної взаємодії з пустою породою, яка частково входить до складу руди, з утворенням легкоплавких шлаків.



Добування і види чавуну

Оскільки пустою породою є здебільшого тугоплавкий силіцій(IV) оксид, то як флюс застосовують вапняк, який під час взаємодії з SiO_2 утворює легкоплавкий шлак

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_{3\ (шлак)} + CO_2\uparrow.$$

Крім силікатів, у шлак переходять сполуки Сульфуру та Фосфору.

Шлак зрештою використовують для виготовлення бетону, цементу, дешевих сортів скла, щоб виробництво по можливості було безвідходним.

Рідкий чавун разом зі шлаком стікає в нижню частину доменної печі – горн; при цьому шлак, як більш легкий, збирається над чавуном і запобігає його окисненню. Виплавлений у доменній печі чавун із температурою плавлення 1140–1150°С містить до 4–5 % Карбону, а також Силіцій, Манган, Фосфор, Сульфур та ін.

Розрізняють сірий, білий та ковкий чавун. У ***сірому чавуні*** Карбон знаходиться у вигляді вільного графіту у формі тоненьких пластинок; цей чавун м’який, ковкий, використовується для лиття. ***Білий чавун*** містить Карбон, який є хімічно зв’язаним із Ферумом;



Види чавуну. Конверторний спосіб переробки чавуну

він дуже твердий, крихкий, застосовується для переробки у сталь. ***Ковкий чавун***, як і сірий, містить графіт у вигляді сферичних вкраплень, що підвищує його твердість і пластичність. Спеціальні чавуни мають назву ***легованих*** та містять домішки Ni, Cr, Cu, Ti, W, Mo, Al тощо. Чавун використовують для виливання машинних станин, каналізаційних труб, плит або переробляють у сталь конверторним чи мартенівським способом.

Конверторний спосіб переробки чавуну. У конверторах (спеціальних грушоподібних ємностях) розплавлений чавун продувається повітрям або киснем; при цьому Карбон окиснюється до вуглекислого газу

$$C + O_2 \rightarrow CO_2\uparrow.$$

Одночасно підлягають окисненню й Манган, Силіцій, Фосфор, а також частково Ферум:

$$4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5;$$

$$3CaO + P_2O_5 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2;$$



Мартенівський спосіб переробки чавуну

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2;$$

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3\ (\text{шлак}).$$

Весь процес триває близько 35 хв. Одержана в такий спосіб сталь містить менше, ніж 0,3 % Карбону.

Мартенівський спосіб переробки чавуну. У мартенівській печі чавун плавиться разом зі стальним брухтом і невеликою кількістю руди, що дає можливість виробляти сталь із будь-яким вмістом Карбону, а також сталь вищої якості. Процес плавлення триває близько 10 год; протягом цього часу роблять аналізи металу та додають легуючі домішки. Розрізняють тверді та м'які сталі.

Дефіцитність і велика вартість коксу змушують шукати інші методи одержання заліза. Відомо багато різновидів цього процесу, зокрема пряме відновлення залізної руди, наприклад сумішшю CO і H_2:

$$Fe_2O_3 + CO + 2H_2 \xrightarrow{1100^\circ C} 2Fe + CO_2\uparrow + 2H_2O.$$



Властивості заліза

У цьому випадку одержують губчасте залізо, яке переплавляють в електричних печах, добуваючи сталь без виділення чавуну. Чисте залізо можна одержати також за реакцією

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O.$$

Доменна піч працює у безперервному режимі. При цьому в піч додають нові порції шихти по мірі їх використання. У сучасній доменній печі за рік можна виплавити близько 1 млн. т чавуну.

Залізо належить до металів зі середньою активністю. За невисоких температур воно вступає в реакції з багатьма простими речовинами – вуглецем, азотом, фосфором, кремнієм, галогенами, сіркою, утворюючи бінарні сполуки:

$3Fe + C \rightarrow Fe_3C$;

$4Fe + N_2 \rightarrow 2Fe_2N$;

$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$;

$Fe + Si \rightarrow FeSi$;

$2Fe + P \rightarrow Fe_2P$;

$Fe + S \rightarrow FeS$.

Металічне залізо добре розчиняє водень, причому зі збільшенням температури розчинність цього газу зростає. Залежно від умов утворюються гідриди змінного складу.



Властивості заліза

Із галогенами Ферум утворює солі відповідних кислот. При цьому сухий хлор із залізом не реагує, тому його зберігають у стальних балонах. Чистий ферум(III) йодид одержати важко внаслідок того, що він легко розкладається за реакцією внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення

$$2FeJ_3 \rightarrow 2FeJ_2 + J_2.$$

Залізо в розжареному стані розкладає воду:

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow.$$

$$\text{відновник}\quad Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$$

$$2Fe^0 - 6\bar{e} \rightarrow 2Fe^{3+} \qquad -8 \qquad 1$$

$$\text{окисник}\quad 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2^0 \qquad +2 \qquad 4$$

Із лугами залізо не взаємодіє, проте легко розчиняється в розведених кислотах; при цьому утворюється сіль феруму(II) та виділяється водень:

$$Fe + H_2SO_{4\ (розб.)} \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow;$$

$$Fe + 2HCl_{\ (розб.)} \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow.$$



Взаємодія заліза з кислотами

Концентровані нітратна та сульфатна кислоти пасивують залізо за нормальних умов. Але концентрована сульфатна кислота і 25%-вий розчин нітратної кислоти під час нагрівання розчиняють залізо з утворенням солей феруму(III) та оксидів сульфуру(IV) або нітрогену(II):

$$2Fe + 6H_2SO_{4\ (конц.)} \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O;$$

відновник $2Fe^0 - 6\bar{e} \rightarrow 2Fe^{3+}$ 1

окисник $S^{6+} + 2\bar{e} \rightarrow S^{4+}$ 3

$$Fe + 4HNO_{3\ (конц.)} \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O.$$

відновник $Fe^0 - 3\bar{e} \rightarrow Fe^{3+}$ 1

окисник $N^{5+} + 3\bar{e} \rightarrow N^{2+}$ 1

Із водних розчинів солей залізо витісняє метали, що знаходяться в ряду активності правіше від нього:

$$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu\downarrow.$$



Ферум (II) оксид і ферум (II) гідроксид

З киснем залізо утворює оксиди FeO та Fe_2O_3. Ферум(II) оксид може бути одержаний неповним відновленням магнітного залізняку карбон(II) оксидом за температури 600°С:

$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2\uparrow.$$

відновник $C^{2+} - 2\bar{e} \rightarrow C^{4+}$ 1

окисник $2Fe^{3+} + 2\bar{e} \rightarrow 2Fe^{2+}$ 1

Ферум(II) оксид – це чорний порошок, нерозчинний у воді і лугах, виявляє основні властивості, взаємодіє з кислотами, утворюючи солі:

$$FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O.$$

Цьому оксиду відповідає основа ферум(II) гідроксид, яку одержують із солей діючи на них розчинами лугів:

$$FeCl_2 + 2KOH \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 2KCl.$$

Ферум(II) гідроксид також має основні властивості, він легко вступає у взаємодію з кислотами: $Fe(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + 2H_2O$;

$$Fe(OH)_2 + 2CH_3COOH \rightarrow Fe(CH_3COO)_2 + 2H_2O.$$



Солі Феруму

За наявності кисню повітря ферум(II) гідроксид легко окиснюється до ферум(III) гідроксиду:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3.$$

Солі феруму(II) мають відновні властивості і достатньо легко окиснюються до сполук феруму(III) киснем повітря та різними окисниками як у розчині, так і у кристалічному стані. Реакції відбуваються у кислому та нейтральному середовищах, наприклад:

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)SO_4;$$

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 4H_2O;$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Солі феруму(II) є переважно розчинними у воді за виключенням сульфідів, карбонатів, фосфатів та силікатів, які зустрічаються у вигляді природних мінералів. Зокрема, ферум(II) сульфід можна отримати під час дії на розчини солей феруму(II) розчинів сульфідів лужних металів або амонію: $(NH_4)_2S + FeSO_4 \rightarrow FeS\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.



Ферум (III) оксид

При цьому ферум(II) сульфід випадає у вигляді аморфного осаду чорного кольору. У разі дії ж амоній сульфідом на розчини солей феруму(III) відбуваються окисно-відновні процеси:

$$2FeCl_3 + (NH_4)_2S \rightarrow 2NH_4Cl + 2FeCl_2 + S\downarrow.$$

відновник $S^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow S^0$ 1

окисник $Fe^{3+} + 1\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$ 2

З подальшим додаванням надлишку амоній сульфіду утворюється ферум(II) сульфід:

$$FeCl_2 + (NH_4)_2S \rightarrow FeS\downarrow + 2NH_4Cl.$$

Ферум(III) оксид утворюється у великих кількостях внаслідок випалювання піриту:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow,$$

а також у процесі прожарювання ферум(III) гідроксиду або солей феруму(III):

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O;$$

$$2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 6SO_2\uparrow + 3O_2\uparrow.$$

відновник $2O^{2-} - 4\bar{e} \rightarrow O_2^0$ 1

окисник $S^{6+} + 2\bar{e} \rightarrow S^{4+}$ 2



Ферум (III) оксид

Ферум(III) оксид – це порошок червоно-бурого кольору, нерозчинний у воді, виявляє слабкі амфотерні властивості: $Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$;

$Fe_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaFeO_2 + H_2O$.

Під дією води утворений ферит ($NaFeO_2$) підлягає гідролізу:

$NaFeO_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + NaOH$;

$FeO_2^- + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + OH^-$ (pH > 7).

Амфотерні властивості (із переважанням основних) має також ферум(III) гідроксид, який утворюється у вигляді червоно-бурого осаду під час дії лугів на солі феруму(III):

$Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.

Із сполук Феруму вищого ступеня окиснення одержано солі фератної кислоти H_2FeO_4, яка не існує у вільному стані. Ферати одержують окисненням ферум(III) оксиду або ферум(III) гідроксиду сильними окисниками в разі нагрівання:

$Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH \rightarrow 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$;

$2Fe(OH)_3 + 3Cl_2 + 10KOH \rightarrow 2K_2FeO_4 + 6KCl + 8H_2O$;

$Fe_2(SO_4)_3 + KClO_3 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2FeO_4 + KCl + 3Na_2SO_4 + 5H_2O$.



Властивості сполук Феруму

У розчинах калій ферат має червоно-фіолетове забарвлення, яке поступово зникає під час його розкладу, що відбувається із виділенням кисню та утворенням бурого осаду:

$$4K_2FeO_4 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 8KOH + 3O_2\uparrow.$$

Усі ферати виявляють сильні окисні властивості, і перевершують за цими показниками навіть сполуки мангану(VII). Наприклад, у кислому середовищі ферати окиснюють хром(III) до хрому(VI)

$$2K_2FeO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O,$$

а з хлоридної кислоти виділяють вільний хлор

$$2K_2FeO_4 + 16HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3Cl_2 + 4KCl + 8H_2O.$$

Водні розчини солей феруму(II) майже безбарвні, тоді як забарвлення солей феруму(III) може помітно змінюватися залежно від концентрації – від світложовтого та жовто-гарячого до коричневого. Найбільше практичне значення має кристалогідрат ферум(II) сульфату або ***залізний купорос*** $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.



Застосування сполук Феруму

Його використовують у сільському господарстві як інсектицид та лікувальний засіб; у виробництві мінеральних барвників та при фарбуванні тканин; як консервант деревини; як компонент електролітів у гальванотехніці. Залізний купорос застосовують у медицині для лікування анемії, недокрів'я та як кровоспинний засіб. Суттєвим недоліком цієї сполуки є те, що вона помітно окиснюється на повітрі. Більш стійким до такого окиснення є гексагідрат амоній-ферум(II) сульфату $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, який ще називають ***сіллю Мора*** та використовують як відновник у аналітичній хімії.

Із галогенідів феруму(III) найбільше практичне значення має хлорид, який виділяється із водних розчинів у вигляді кристалогідрату $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. У воді ферум(III) хлорид підлягає гідролізу:

$$FeCl_3 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2Cl + 2HCl;$$

$$Fe^{3+} + 2HOH \rightarrow Fe(OH)_2^+ + 2H^+ \ (pH < 7).$$

Ферум(III) хлорид застосовують у медичній практиці як дезінфікуючий та кровоспинний засіб, для травлення мідних пластин у гальванопластиці, а в органічній хімії – як окисник.



Комплексні сполуки Феруму

Відомо, що Ферум здатний також до утворення сполук лише за рахунок донорно-акцепторних взаємодій. Так, унаслідок нагрівання тонкого порошку заліза у струмені чадного газу за температур 150–200 °С та підвищеного тиску утворюється ферум пентакарбоніл:

$$Fe + 5CO \rightarrow Fe(CO)_5,$$

який являє собою летку отруйну рідину жовтого кольору, розчинну в органічних розчинниках та нерозчинну у воді. Його молекула має конфігурацію тригональної біпіраміди, що відповідає стану dsp^3-гібридизації δ-зв'язуючих орбіталей атома Феруму. При цьому для карбонілів діє правило, за яким вони мають такий склад, де неподілені пари електронів молекул CO доповнюють конфігурацію атома металу до будови найближчого інертного газу, тобто таких пар повинно бути п'ять, чим і визначається координаційне число центрального атома.

Але найбільш характерними для Феруму треба вважати комплексні сполуки, де роль комплексоутворювачів виконують йони Fe^{2+} та Fe^{3+}, в октаедричній конфігурації яких спостерігається d^2sp^3-гібридизація, причому для обох йонів характерним є координаційне число 6.



Комплексні сполуки Феруму

Найпростішим прикладом комплексних сполук Феруму можна вважати аквакомплекси – гідратні форми їх солей:

$$FeCl_2 \cdot 6H_2O \text{ або } [Fe(H_2O)_6]Cl_2;$$
$$FeCl_3 \cdot 6H_2O \text{ або } [Fe(H_2O)_6]Cl_3;$$
$$Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \text{ або } [Fe(H_2O)_6](NO_3)_2;$$
$$Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \text{ або } [Fe(H_2O)_6](NO_3)_3.$$

Ферум може утворювати комплексні сполуки як катіонного, так і аніонного типу, а також електронейтральні, у яких йони металу координують навколо себе молекули амоніаку, амінів, а також галогеніди, ціаніди та тіоціанати:

$$[Fe(NH_3)_6]^{2+};\ [FeCl_4]^{2-};\ [Fe(CN)_6]^{4-};\ [Fe(CN)_6]^{3-};\ [Fe(CNS)_4]^{2-};\ [Fe(H_2O)_3(CNS)_3].$$

Найбільш стійкі комплексні сполуки Феруму утворюються за участю залишків ціанідної кислоти:

$$FeSO_4 + 6KCN \rightarrow K_4[Fe(CN)_6] + K_2SO_4.$$



Комплексні сполуки Феруму

Сполука, що при цьому утворилася, має назву калій гексаціаноферат(II) або ***жовта кров'яна сіль***. Її використовують для аналітичного визначення йонів феруму(III). Цей реагент з йонами Fe^{3+} утворює інтенсивно синій осад ***берлінської блакиті***, який застосовують як синій пігмент:

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KCl;$$

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow.$$

Унаслідок дії на розчини солей феруму(III) надлишку KCN утворюється комплексна сполука калій гексаціаноферат(III) або ***червона кров'яна сіль***

$$FeCl_3 + 6KCN \rightarrow K_3[Fe(CN)_6] + 3KCl.$$

Калій гексаціаноферат(III) є аналітичним реагентом для визначення йонів Fe^{2+} у розчині. При цьому утворюється осад ***турнбулевої сині***:

$$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4;$$

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow.$$

Якісною реакцією для виявлення йонів Fe^{3+} може слугувати також утворення забарвлених у червоний колір тіоціанатних комплексів, склад яких має змінний характер залежно від концентрації лігандів у розчині.



Біологічна роль сполук Феруму

Сполуки Феруму відіграють важливу роль у житті рослин, тварин і людини. У рослин цей елемент входить до складу цитоплазми, бере активну участь у фотосинтезі. У разі нестачі Феруму хлорофіл не утворюється, а рослини втрачають здатність поглинати вуглекислий газ. Вирощені на субстраті без вмісту цього елемента, вони мають біле листя (рис. 3).





Рис . 3. Ознаки нестачі Феруму в рослин



Біологічна роль сполук Феруму

Нестача Феруму – одна з найпоширеніших причин виникнення в рослин захворювання хлорозу. Як правило, хлороз можна зустріти на лужних, карбонатних ґрунтах. Іноді хлороз зустрічається на ґрунтах, в які внесли надмірну кількість фосфатних добрив.

Найбільш чутливі до нестачі Феруму троянди, яблуні, у меншій мірі – хвойні дерева і чагарники, рододендрони, лохина і газонні трави. Хлороз проявляється різким, рівномірним збліднення листової пластинки. Іноді, на ранніх стадіях, прожилки залишаються зеленими. Розпізнати, що це дефіцит Феруму, можна по тому, що блідою є, як правило, тільки верхівка рослини, нижнє листя залишається зеленим. Зазвичай, дефіцит Феруму в рослини особливо яскраво проявляється у другій половині сезону. Із внесенням навіть невеликих доз Феруму у ґрунт рослини одразу набувають зеленого забарвлення.



Біологічна роль сполук Феруму

Серед усіх важких металів, що містяться у живих організмах, Феруму належить одна з провідних ролей. Органічні сполуки, до складу яких входить цей мікроелемент, беруть активну участь у біологічних процесах, які відбуваються під час дихання та фотосинтезу. Це пояснюється дуже високим ступенем їх каталітичної активності. За підрахунками академіка О.І. Опаріна, каталітична дія 1 мг Феруму у складі ферменту каталази відповідає каталітичній дії 10 т неорганічного Феруму. На цій підставі Дж. Бернал вважає, що цей елемент відіграє вагому роль у виникненні первинних форм життя на Землі. Ферум є дуже важливим для росту та розвитку рослин, його середній вміст у сухій масі коливається від 25 до 130 мг/кг (а в деяких травах може досягати 1200 мг/кг), що ставить його в один ряд із таким біоелементом, як Фосфор. Про важливість ролі Феруму в біохімії рослин свідчать такі факти:



Біологічна роль сполук Феруму

– Ферум присутній у гемі та негемових білках і концентрується переважно у хлоропластах;

– органічні комплекси Феруму беруть активну участь у перенесенні електронів під час фотосинтезу;

– процес утворення хлорофілу перебігає за участю Феруму;

– негемові ферумумісні білки беруть участь у відновленні нітритів і сульфатів;

– Ферум безпосередньо долучається до метаболізму нуклеїнових кислот;

– йони Fe^{2+} та Fe^{3+} виконують каталітичну та структурну функції у живих тканинах.

В основі реакцій, що відбуваються під час дихання рослин та фотосинтезу, лежать окисно-відновні процеси. Для того щоб організм зміг використати енергію, акумульовану в органічних речовинах, вони мають бути окиснені киснем повітря. Цей процес відбувається за допомогою ферумумісних ферментів пероксидази та каталази; до нього також долучаються цитохроми і комплексний фермент цитохромоксидаза, що містять у своєму складі Ферум та Купрум.



Біологічна роль сполук Феруму

Каталаза та пероксидаза містять однаковий протогематин (рис. 4), але виконують різні ферментативні функції. Установлено, що кисень повітря окиснює органічні сполуки (терпени, каротиноїди, ненасичені жирні кислоти) до пероксидів або пероксидоподібних сполук, які під дією пероксидази легко окиснюють полі феноли, тобто пероксидаза бере участь у окисненні дихальних хромогенів і перетворенні їх на дихальні ферменти – в одному з важливих етапів аеробного дихання рослин.

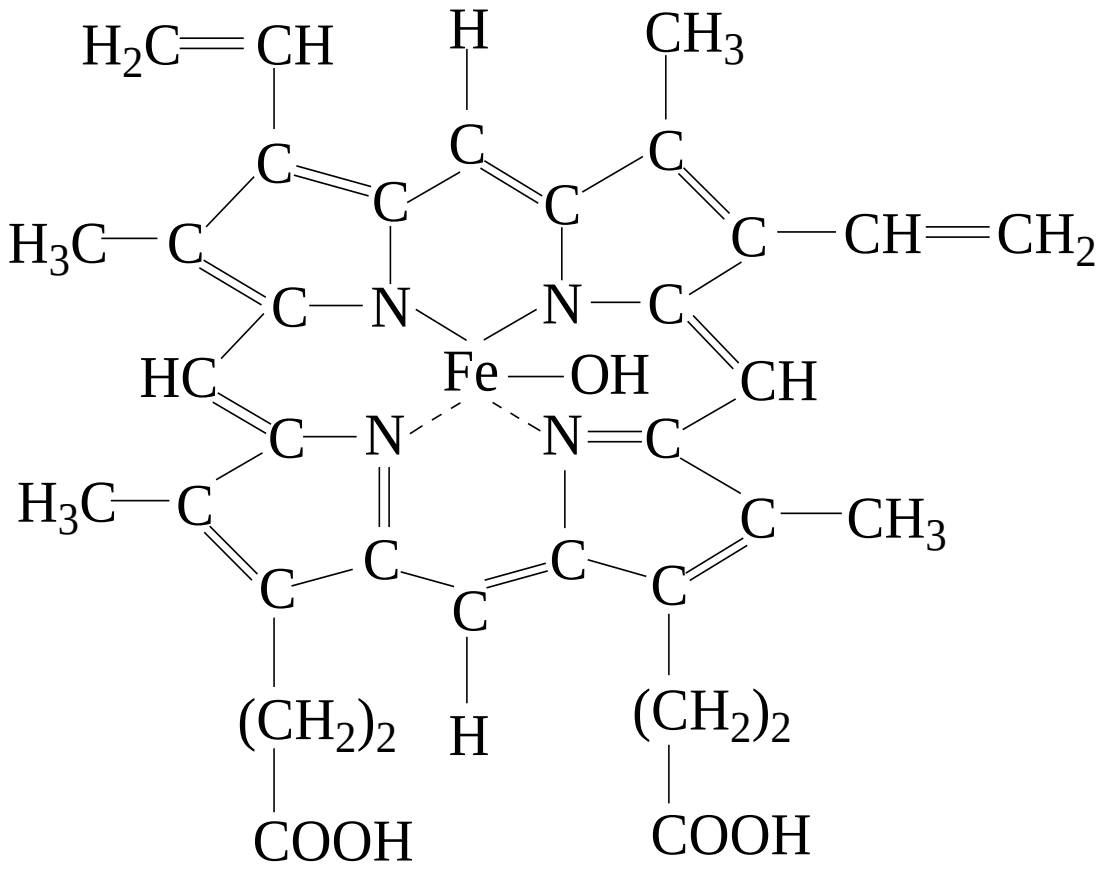


Рис. 4. Схема будови гематину



Біологічна роль сполук Феруму

В організмі дорослих людей міститься близько 3,5 г Феруму. Основна його маса входить до складу дихального пігменту крові – ***гемоглобіну***, який здійснює перенесення кисню від органів дихання до тканин, а вугле-кислого газу – у зворотному напрямку. Завдяки гемоглобіну клітини крові еритроцити (рис. 5), мають червоний колір, тому їх називають червонокрівцями.

Приблизно 20 % Феруму відкладається в організмі в печінці, селезінці, м’язовій тканині, кістковому мозку. Така ж сама частка Феруму бере участь в утворенні ферментних систем.

Ферум є важливим біогенним елементом, який виконує в організмі багато функцій.

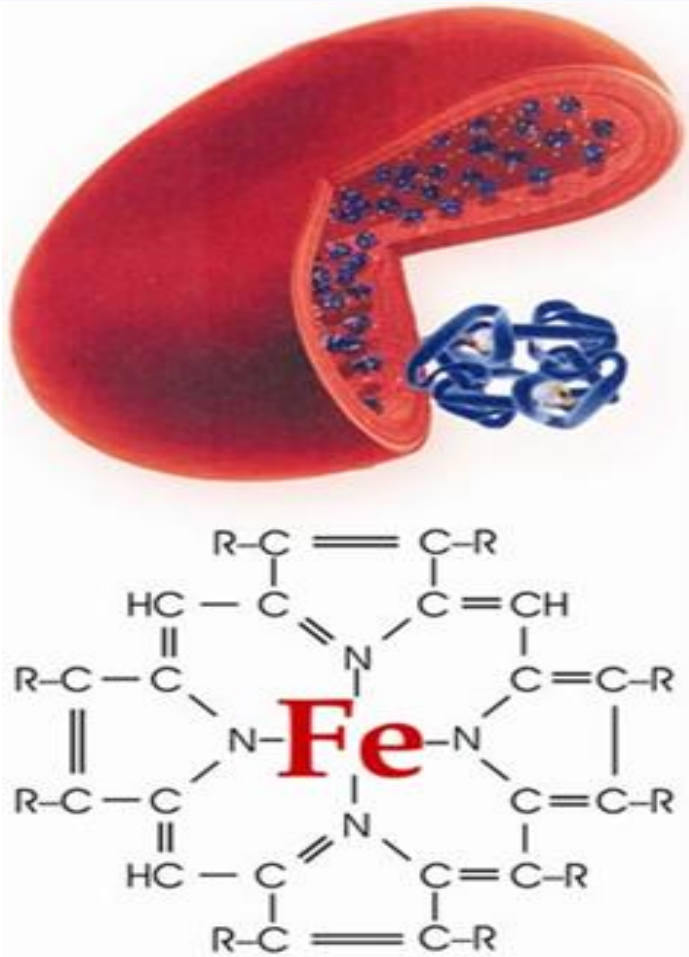


Рис. 5. Еритроцит крові



Біологічна роль сполук Феруму

Ферум бере участь в процесах кровотворення: він є обов’язковим компонентом небілкової частини гемоглобіну, входить до складу еритроцитів і сприяє транспортуванню кисню і вуглекислого газу у кров’яному руслі.

Ферум входить також до складу міоглобіну і виконує роль депо кисню в організмі. Це дозволяє нирцям затримувати дихання, витрачаючи кисень міоглобіну. Крім цього, міоглобін є дихальним білком не лише скелетної мускулатури, але і серцевої. Ферум сприяє активній працездатності м’язів під час фізичних навантажень, забезпечує витривалість організму. Люди, що займаються спортом, мають отримувати достатню кількість мінералу. Ферум регулює клітинний метаболізм, підтримує імунну систему організму; активно руйнує продукти перекисного окиснення, сприяє нейтралізації гідроген пероксиду за допомогою ферменту каталази. Ферум активізує процес фагоцитозу, тим самим захищаючи організм від хвороботворних мікроорганізмів; виводить токсини і шлаки; з його допомогою здійснюється фільтрація шкідливих речовин у печінці. Активізуючи білок інтерферон, Ферум активно бореться з вірусами.



Біологічна роль сполук Феруму

Ферум є компонентом багатьох білкових і ферментних систем організму; бере участь у синтезі ДНК і полімерних молекул. Ферум бере участь в енергетичному обміні, регулюючи процес передачі кисню у цитохроми клітини, а також бере участь у обміні холестерину та в синтезі гормонів щитовидної залози, які здійснюють метаболічні функції в організмі.

Ферум впливає і на роботу нервової системи, а також на стан шкірних покривів, активізує засвоєння вітамінів групи В.

На всмоктування Феруму впливають різні чинники. Наприклад, гастрит зі зниженою кислотністю та дисбактеріоз у кишківнику уповільнюють адсорбцію Феруму у шлунку. Гормональні порушення, патологія обміну вітаміну С, пухлинні захворювання також знижують доступність Феруму для організму. Надлишок вітаміну Е, Кальцію, Цинку і Фосфору пригнічує рівень Феруму у крові.

Причин нестачі Феруму є безліч: суворі дієти, відмова від м’ясної їжі, інтенсивні фізичні навантаження, спортивні тренування, вагітність і годування груддю, крововтрати після важких травм та хірургічних втручаннях.



Біологічна роль сполук Феруму

Дефіцит Феруму спричиняє зменшення кількості еритроцитів і гемоглобіну, внаслідок чого в організмі розвивається хвороба крові – анемія (недокрів'я) . симптомами цієї хвороби, небезпечної через зниження імунітету, є м'язова слабкість, сухість і блідий вигляд шкірних покривів, деформація нігтів, ламкість волосся, закрепи.

Як проти анемічні засоби в медичній практиці Феруму широко використовують препарати Феруму – фероплекс, феромед, ферлецид та фероградумент. Їх основою є ферум(II) сульфат у комплексі із фолієвою та аскорбіновою кислотами, вітамінами та вуглеводами, які сприяють його засвоєнню. Однак необхідно пам'ятати, що такі продукти харчування, як яйця та молоко перешкоджають процесу засвоєння Феруму.

Надлишкова кількість Феруму може призвести до порушення діяльності серцево-судинної системи, печінки та легенів. В організмі людини і багатьох вищих тварин Ферум накопичується і зберігається у вигляді феритину та гемосидерину, які скупчені у печінці, селезінці та кістковому мозку. Феритин складається із білкової оболонки, всередині якої знаходиться міцела із Fe_2O_3-H_2O-фосфатом у колоїдному стані.



Біологічна роль сполук Феруму

Надмірне надходження Феруму ззовні, патологічні стани внутрішніх органів можуть призводити до надлишку Феруму і його накопичення в тканинах і органах. У цьому випадку наслідки можуть бути досить тяжкі: пригнічення антиоксидантної системи організму; виникнення новоутворень; погіршення клінічної картини за хвороб Паркінсона і Альцгеймера: підвищення пігментації шкіри; розвиток діабету, атеросклерозу, артритів.

Добова потреба організму у Ферумі складає 15–20 мг. Загалом цей елемент потрапляє в організм людини з рослинною їжею та м’ясом (рис. 6).



Рис. 6. Ферум у продуктах харчування



Біологічна роль сполук Феруму

Ферум міститься практично у всіх тваринних продуктах. М’ясо, риба, яйця, море-продукти містять достатню кількість цього елемента, але для його повноцінного засвоєння бажано вживати їх з рослинною їжею, багатою на вітаміни. Тільки у цьому випадку Ферум добре всмоктується в організмі. Чай і кава уповільнюють засвоєння Феруму, їх краще замінити соками.



Усі продукти, які містять Ферум, поділяють на два види: продукти, що містять гемове залізо (м’ясо, печінка, кров’янка) та продукти, що містять негемове залізо (продукти рослинного походження: горіхи, бобові, гречка, шовковиця, чорнослив, курага, зелень).



Запитання для самоконтролю

1. Ураховуючи електронну будову атома Феруму, як можна пояснити його типові ступені окиснення?

2. Наведіть приклади найбільш розповсюджених мінералів, що містять Ферум. Чи зустрічається у природі самородне залізо?

3. Охарактеризуйте промислові способи видобування металічного заліза. Якими є основні переваги електрометалургії порівняно із альтернативними методами одержання цього металу?

4. Наведіть приклади бінарних сполук Феруму та дайте їм назви. Що таке цементит?

5. Складіть рівняння реакцій, що лежать в основі взаємодії металічного заліза із мінеральними кислотами. У чому полягає явище пасивації цього металу по відношенню до деяких із них?



Запитання для самоконтролю

6. Який спосіб захисту заліза від корозії є надійнішим: оцинкування чи лудження? У чому полягає їх принципова відмінність?

7. Наведіть приклади солей Феруму(II) та (III), які мають широке практичне застосування в агровиробництві.

8. Якими є типові координаційні числа йонів Fe^{2+} та Fe^{3+} в їх комплексних сполуках? Наведіть приклади.

9. Чому Ферум вважається мікроелементом, незважаючи на його відносно великий вміст в організмі людини? Відповідь поясніть.

10. Охарактеризуйте біологічну роль Феруму в рослинних та тваринних організмах. Якою є добова потреба людини у цьому елементі?



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

1. Серед наведених нижче тверджень про залізо як просту речовину єдиним правильним є таке:

A залізо притягується магнітом; **C** залізо міститься у рудах;
B залізо входить до складу іржі; **D** залізо входить до складу крові.

2. До складу якого з природних мінералів входить Ферум?

A галіт; **C** плюмбіт;
B пірит; **D** малахіт.

3. Який із наведених нижче відновників застосовують для одержання заліза?

A водень; **C** алюміній;
B вуглець; **D** всі зазначені вище.

4. Коефіцієнт перед формулою відновника в рівнянні реакції металічного алюмінію з ферум(III) оксидом дорівнює:

A 1; **C** 3;
B 2; **D** 4.

Хімія сполук Феруму



Тестові завдання

5. Розчинення заліза у хлоридній кислоті буде пожвавлюватися за умови:

A зменшення концентрації кислоти в розчині;

B подрібнення заліза;

C розбавляння розчину кислоти водою;

D зниження температури.

6. Із утворенням солі та виділенням водню взаємодіють:

A Fe та H_2SO_4(розб.);

B Cu та H_2SO_4(розб.);

C Mg та H_2SO_4(конц.);

D Ag та H_2SO_4(конц.).

7. Концентровану нітратну кислоту можна транспортувати у стальних цистернах, оскільки:

A залізо не розчиняється в мінеральних кислотах;

B концентрована нітратна кислота не реагує із залізом;

C концентрована нітратна кислота не діє на метали;

D нітратна кислота є слабким електролітом.



Тестові завдання

8. У схемах перетворень речовин

$$FeO + H_2 \rightarrow X + H_2O \text{ та}$$

$$X + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$

позначенню “X” відповідає така формула:

A Fe_2O_3;

B $FeCl_3$;

C Fe;

D $Fe(OH)_2$.

9. Скорочене йонне рівняння $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$ відповідає взаємодії таких речовин:

A нерозчинної солі феруму(III) та розчину лугу;

B нерозчинної солі феруму(III) та води;

C розчинної солі феруму(III) та розчину лугу;

D розчинної солі феруму(III) та води.

10. Серед наведених нижче сполук феруму(II) та феруму(III) комплексною сіллю є:

A $FeCO_3$;

B FeS_2;

C $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$;

D $K_3[Fe(CN)_6]$.

Хімія сполук Кобальту





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки
3. Одержання і властивості сполук Кобальту
4. Біологічна роль сполук Кобальту
5. Запитання для самоконтролю
6. Тестові завдання
7. Інтерактивне завдання



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. Біонеорганічна хімія. (2005). Дн-ськ: “Пороги”. С. 324-326.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 433-434, 440-443.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. Загальна та неорганічна хімія. (2003). Вінниця: “НОВА КНИГА”. С. 465-473.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В. Хімія біогенних елементів. Частина І. Бометали і біонеметали: навч. посібник. (2020). Дніпро: “Середняк Т.К.”, С. 95-108.

4. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. Загальна та неорганічна хімія. (2016). Дн-ськ: “Пороги”. С. 310-311.

5. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 254-256.



Загальна характеристика

Кобальт – це хімічний елемент 4-го періоду VIIIB підгрупи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва.



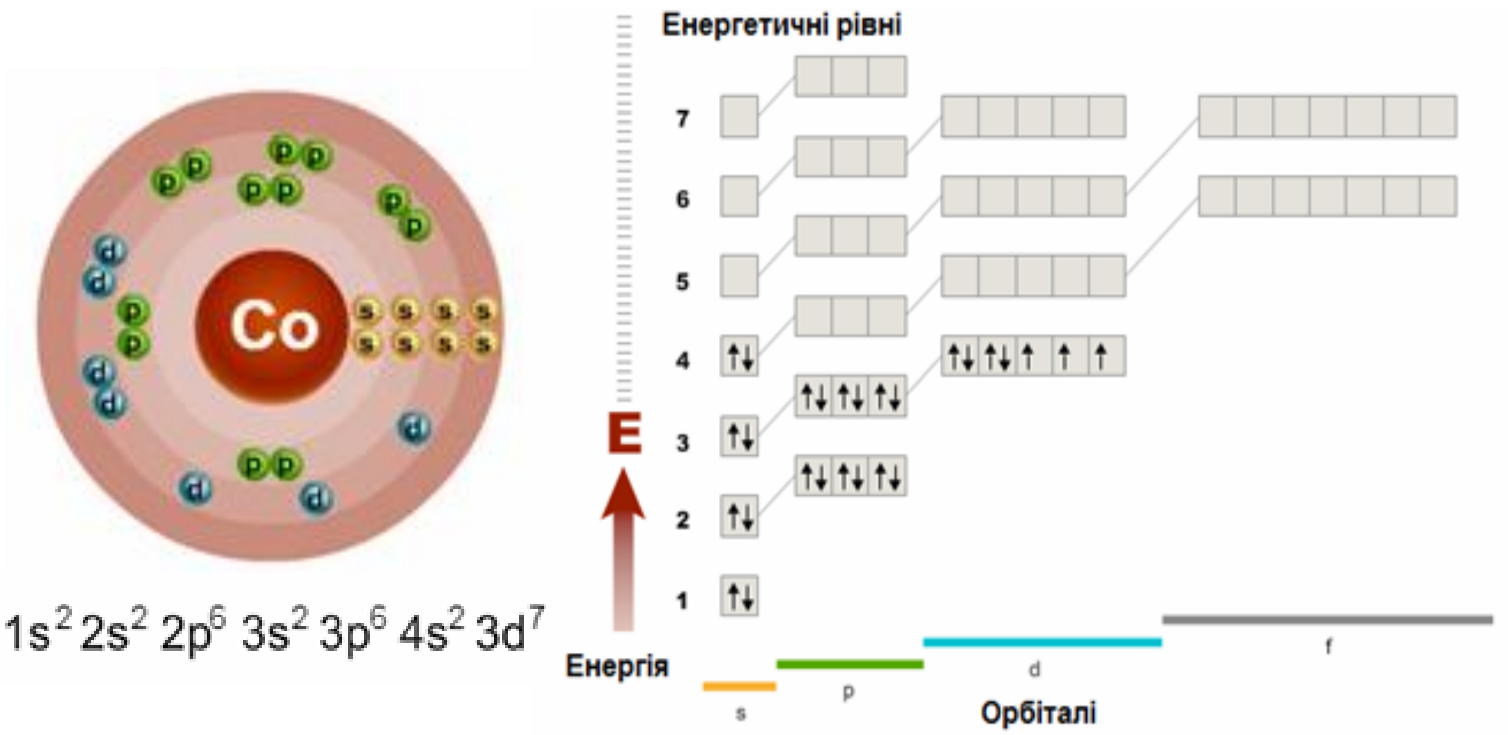


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Кобальту

Він є представником родини d-елементів. На зовнішньому енергетичному рівні атома Кобальту знаходиться два s-електрони, а на передзовнішньому відбувається заповнення d-підрівня (рис. 1).



Загальна характеристика

У порівнянні з попередніми *d*-елементами у Кобальту відбувається подальша стабілізація *3d*-орбіталі, тому вищий ступінь окиснення Кобальту є нижчим, ніж у Феруму. Для Кобальту найбільш типові ступені окиснення становлять +2 та +3, причому першому відповідає іон Co^{2+}, який утворюється внаслідок втрати атомом $4s^2$-електронів, а другому – іон Co^{3+}, у якого відсутні $3d^14s^2$- електрони.

Оксиди кобальту здавна використовувалися для фарбування скла і емалей у глибокий синій колір. До XVII ст. секрет одержання фарби із руд тримався в таємниці. Ці руди в Саксонії називали “кобольд” (нім. kobold – домовик, злий гном, що заважав рудокопам видобувати руду і виплавляти з неї метал). Відкриття Кобальту належить шведському хіміку Г. Брандту. У 1735 році він виділив із підступних “нечистих” рудновий сріблясто білий зі слабким рожевим відтінком метал, який запропонував називати “кобольд”. Пізніше ця назва трансформувалась у “*кобальт*”.



Загальна характеристика. Природні сполуки

Деякі найважливіші властивості Кобальту наведені в табл. 1.

У природі Кобальт знаходиться у вигляді двох стабільних ізотопів – $^{59}_{27}\mathrm{Co}$(99,83 %) і $^{57}_{27}\mathrm{Co}$ (0,17 %). Серед штучно одержаних радіоактивних ізотопів найбільше значення має $^{60}_{27}\mathrm{Co}$ ($T_{1/2}$ = 5,24 років). Цей ізотоп широко використовують як тривале джерело γ - випромінювання. На його основі побудовано ряд приладів: γ - дефектоскопи, безконтактні вимірювачі вологості, маси тощо. У медицині $^{60}_{27}\mathrm{Co}$ застосовують для діагностики та лікування.

Таблиця 1. Властивості Кобальту

Вміст у земній корі, мас. %	$4\cdot10^{-3}$
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$
Радіус атома, нм	0,126
Енергія іонізації, еВ	7,86
Густина, г/см^3	8,33
Температура плавлення, °С	1495
Температура кипіння, °С	3185
Стандартний електродний потенціал, Co/Co^{2+}, В	–0,277
Ступені окиснення	0, +2, +3



Природні сполуки

Кобальт у природі зустрічається у складі різноманітних мінералів (їх понад сорок): арсенідів, сульфідів і сульфоарсенідів, арсенатів і сульфатів, оксидів і карбонатів. Наприклад, ***кобальтин (кобальтовий блиск)*** CoAsS у вигляді кристалів кубічної форми із металічним блиском, ***сафлорит*** $(Co,Fe)As_2$, ***скутерудит*** $CoAs_3$, ***еритрин (кобальтові квіти)*** $Co_3(ASO_4)_2 \cdot 8H_2O$ – скупчення дрібних моноклінних кристалів червоно-рожевого кольору (рис. 2), ***асболан*** $Co_2O_3 \cdot CaO \cdot pMnO_2 \cdot qFe_2O_3 \cdot nH_2O$ є смолистим утворенням чорно-коричневого кольору.

Кобальт міститься також у деяких мідних, нікелевих, залізних та поліметалічних рудах. Сполуки Кобальту знаходяться у ґрунті, рослинних і тваринних організмах, морській воді та джерелах мінеральних вод.



Природні сполуки



а



б



в

Рис. 2. Природні сполуки Кобальту: а – кобальтин; б – еритрин; в – сафлорит

Концентрація Кобальту у ґрунтових розчинах у більшості випадків є достатньо низькою і змінюється від 0,3 до 87 мкг/дм^3. У природних умовах Кобальт зустрічається у двох ступенях окиснення: Co^{2+} та Co^{3+}. Можливе також утворення комплексного аніона $Co(OH)_3^-$.



Природні сполуки

Унаслідок вивітрювання в кислому середовищі у присутності окисників Кобальт стає відносно рухливим, але через активну сорбцію оксидами Феруму та Мангану, а також глинистими мінералами не мігрує в розчинній фазі. Відомо, що рухливість Кобальту суттєвим чином залежить від складу органічної речовини ґрунту. Зокрема, органічні хелати Кобальту є легкорухливими та активно транспортованими у ґрунтах сполуками.

Вміст Кобальту у продуктах харчування рослинного походження коливається від 8 до 200 мг/кг сухої маси. Найбільше його в листках капусти та салату (100–210 мг/кг), плодах томатів (62–200 мг/кг), огірків (87–170 мг/кг), коренеплодах моркви (37–120 мг/кг), бульбах картоплі (37–120 мг/кг), а найменше – в яблуках (8,3–16,0 мг/кг) та апельсинах (19–45 мг/кг). Критичний вміст Кобальту, необхідний для харчування пасовищних тварин, складає приблизно 0,08–0,10 мг/кг сухої маси.



Одержання і властивості

Кобальт – це твердий, сріблясто-білий, ковкий метал, за зовнішнім виглядом схожий на залізо, має магнітні властивості і лише за температури 1120°С переходить у немагнітну модифікацію. До 430°С стійкою є α-форма Кобальту з гексагональними щільно упакованими ґратками, а вище цієї температури – його β-форма з гранецентрованою кубічною ґраткою.

Кобальт є зв’язуючим металом у надтвердих сплавах із залізом, хромом, ванадієм, молібденом, вольфрамом тощо. Сталь, що містить кобальт, є дуже твердою і застосовується для виготовлення швидкоріжучих та гірничобурових інструментів, знарядь для різання чавуну і кераміки. Ще твердішими є сплави кобальту із хромом, молібденом та вольфрамом, наприклад побідит. Сплави кобальту із залізом і нікелем – це магнітні матеріали для трансформаторів, телефонних мембран, ультразвукової апаратури, звукозаписуючих пристроїв, магнітних дзеркал тощо.



Одержання і властивості

Руди, з яких видобувають кобальт, є дуже різноманітними за своїм хімічним та мінералогічним складом. Вміст Кобальту в них коливається у широких межах.

Неокиснені руди (сульфідні, арсенідні), особливо комплексного складу, вважаються промисловими навіть за концентрації Кобальту 0,15 % і менше, оскільки вони підлягають збагаченню. Промислове одержання кобальту є складним багатостадійним процесом. Складності пов’язані із тим, що в рудах разом із кобальтом присутні залізо, нікель, свинець, цинк, кадмій, мідь, вісмут та інші метали, які підлягають відокремленню. Першим етапом є процес випалювання кобальтових руд на повітрі (наприклад, CoAsS, NiAsS, FeAsS), тобто переведення їх у суміш оксидів та арсенатів:

$$CoAsS \rightarrow CoS + As;$$

$$2CoS + 3O_2 \rightarrow 2CoO + 2SO_2\uparrow;$$

$$4As + 5O_2 \rightarrow 2As_2O_5;$$

$$3CoO + As_2O_5 \rightarrow Co_3(AsO_4)_2.$$



Одержання і властивості

Одержану суміш розчиняють у сульфатній або хлоридній кислоті:

$$CoO + H_2SO_4 \rightarrow CoSO_4 + H_2O;$$

$$Co_3(AsO_4)_2 + 6HCl \rightarrow 3CoCl_2 + 2H_3AsO_4,$$

а далі гідроген сульфідом осаджують сульфіди Купруму, Бісмуту та Плюмбуму.

Після фільтрування осаду відділяють Арсен та Ферум за допомогою вапна; перший випадає у вигляді малорозчинного кальцій гідрогенарсенату, а другий – у вигляді ферум(III) гідроксиду:

$$H_3AsO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaHAsO_4\downarrow + 2H_2O;$$

$$FeSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + CaSO_4;$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow.$$

Після відокремлення осаду у фільтрат додають необхідну кількість хлорного вапна для розділення Кобальту і Нікелю. Спочатку випадає чорний кобальт(III) оксид:

$$2CoCl_2 + Ca(OCl)Cl + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Co_2O_3 \cdot 2H_2O\downarrow + 3CaCl_2,$$

тоді як більша частина Нікелю залишається у розчині.



Одержання і властивості

Виділений кобальт(III) оксид відновлюють вуглецем, карбон(II) оксидом, воднем або алюмотермічним методом:

$$Co_2O_3 + 3C \rightarrow 2Co + 3CO\uparrow;$$
$$Co_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Co + 3CO_2\uparrow;$$
$$Co_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Co + 3H_2O;$$
$$Co_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Co + Al_2O_3.$$

Для рафінування металічного кобальту застосовують його електролітичне відновлення із сульфатних розчинів.

За звичайних умов кобальт є достатньо стійким. Під час нагрівання він взаємодіє з багатьма неметалами (галогенами, киснем, сіркою, азотом, фосфором, вуглецем, кремнієм, бором), утворюючи в найпростішому випадку бінарні сполуки, а також цілий ряд сполук нестехіометричного складу, зокрема: Co_3C, Co_2N, CoSi, Co_2P, CoB та ін.



Кобальт (II) хлорид

Кобальт, як метал середньої активності, є стійким до дії води. Лише у разі нагрівання вище 300 °С він вкривається оксидною плівкою, повільно розчиняється у розбавлених мінеральних кислотах: $Co + 2HCl_{(розб.)} \rightarrow CoCl_2 + H_2\uparrow$;

$Co + H_2SO_{4(розб.)} \rightarrow CoSO_4 + H_2\uparrow$;

$3Co + 8HNO_{3(розб.)} \rightarrow 3Co(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.

відновник $Co^0 - 2\bar{e} \rightarrow Co^{2+}$ | 2 | 3

окисник $N^{5+} + 3\bar{e} \rightarrow N^{2+}$ | 3 | 2

Концентрована нітратна кислота на холоді пасивує кобальт. Із лугами він практично не взаємодіє.

Кобальт(II) хлорид $CoCl_2$ та його численні кристалогідрати використовують як протраву для фарбування тканин, а також як компоненти розчинів для нанесення кобальту на поверхні різноманітних металів. Їх здатність змінювати забарвлення в залежності від ступеня гідратації активно застосовують в індикаторах вологості повітря.



Кобальт (II) сульфат

Кобальт(II) сульфат $CoSO_4$ із водних розчинів може кристалізуватися у вигляді кристалогідратів із різною кількістю молекул води – від 1 до 7. Ці сполуки широко застосовують як компоненти електролітів для кобальтування поверхонь металів та як пігменти для скла і кераміки.

Із киснем кобальт у компактному стані за звичайних умов не реагує, проте тонкоподрібнений кобальт може самозайматися. Під час нагрівання на повітрі він повільно окиснюється, а за температури 1000°C швидко згоряє, перетворюючись на змішаний кобальт(II, III) оксид:

$$2Co + O_2 \rightarrow 2CoO;$$

$$4Co + 3O_2 \rightarrow 2Co_2O_3;$$

$$CoO + Co_2O_3 \rightarrow Co_3O_4.$$



Кобальт (II) оксид і кобальт (II) гідроксид

Кобальт(II) оксид CoO – це сіро-зелені кристали, які можна одержати за термічним розкладом кобальт(II) гідроксиду чи карбонату:

$$Co(OH)_2 \rightarrow CoO + H_2O;$$

$$CoCO_3 \rightarrow CoO + CO_2\uparrow.$$

Кобальт(II) гідроксид $Co(OH)_2$ існує у вигляді двох модифікацій: α-форма має вигляд синього осаду, а β-форма – рожевого; обидві погано розчинні у воді, але взаємодіють із гарячими концентрованими розчинами лугів та мінеральних кислот. Одержують кобальт(II) гідроксид дією лугів на розчини солей кобальту(II). Спочатку утворюється синій осад основного кобальт(II) хлориду:

$$CoCl_2 + NaOH \rightarrow Co(OH)Cl\downarrow + NaCl,$$

який під дією надлишку лугу поступово переходить у рожевий кобальт(II) гідроксид

$$Co(OH)Cl + NaOH \rightarrow Co(OH)_2\downarrow + NaCl.$$



Кобальт (II) оксид і кобальт (II) гідроксид

Кобальт(II) оксид та гідроксид схожі на відповідні сполуки феруму(II). Вони також мають основний характер і здатні до окиснення на повітрі:

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Co(OH)_3.$$

відновник $Co^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow Co^{3+}$	1	4
окисник $O_2^0 + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{2-}$	4	1

Хлорна та бромна вода, гіпохлорити металів, а також H_2O_2 та інші окисники взаємодіють із $Co(OH)_2$ у лужному середовищі з утворенням $Co_2O_3 \cdot 3H_2O$ чорно-коричневого кольору:

$$2Co(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH \rightarrow Co_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaBr;$$

$$2Co(OH)_2 + NaOCl + H_2O \rightarrow Co_2O_3 \cdot 3H_2O + NaCl.$$

Кобальт(II) гідроксид $Co(OH)_2$ взаємодіє із амоніаком чи солями амонію з утворенням комплексних сполук

$$Co(OH)_2 + 4NH_3 + 2NH_4Cl \rightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2O.$$



Кобальт (III) оксид

Кобальт(III) оксид Co_2O_3 у чистому вигляді не виділений. Він існує в гідратованій формі $Co_2O_3 \cdot nH2O$ або входить до складу змішаного оксиду $CoO \cdot Co_2O_3$, який порівняно легко відновлюється воднем до вільного металу

$$Co_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Co + 4H_2O,$$

він є хімічно інертним, не реагує з водою та з мінеральними кислотами, які розкладають його лише за умов тривалого кип'ятіння:

$$2Co_3O_4 + 6H_2SO_{4\ (конц.)} \rightarrow 6CoSO_4 + O_2\uparrow + 6H_2O;$$

$$Co_3O_4 + 8HCl_{\ (конц.)} \rightarrow 3CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O.$$

Кобальт(III) гідроксид отримують шляхом окиснення $Co(OH)_2$:

$$2Co(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow 2Co(OH)_3;$$

відновник $Co^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow Co^{3+}$	1	2
окисник $2O^{-} + 2\bar{e} \rightarrow 2O^{2-}$	2	1



Кобальт (III) оксид

$$2Co(OH)_2 + NaOCl + H_2O \rightarrow 2Co(OH)_3 + NaCl.$$

відновник $Co^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow Co^{3+}$ | 1 | 2

окисник $Cl^{+} + 2\bar{e} \rightarrow Cl^{-}$ | 2 | 1

Кобальт(III) гідроксид виявляє сильні окисні властивості:

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_{4\ (розб.)} \rightarrow 4CoSO_4 + O_2\uparrow + 10H_2O;$$

$$2Co(OH)_3 + 6HCl_{\ (розб.)} \rightarrow 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 6H_2O.$$

Треба зазначити, що термічним зневодненням $Co(OH)_3$ кобальт(III) оксид Co_2O_3 у чистому вигляді не утворюється:

$$Co(OH)_3 \xrightarrow{150℃\ (-H_2O)} CoO(OH) \xrightarrow{250℃\ (-H_2O,\ -O_2)} Co_3O_4 \xrightarrow{900℃\ (-O_2)} CoO.$$

Оксигеновмісні сполуки Кобальту широко застосовують для виготовлення фарб та емалей надзвичайної стійкості, а також художніх фарб:

- кобальтова синя (***тенарова синь***) $CoO \cdot Al_2O_3$;
- кобальтова блакитна $CoO \cdot SnO_2$;



Властивості сполук Кобальту

- кобальтова зелена (***ріманова зелень***) $CoO \cdot nZnO$;
- кобальтова жовта (***ауреолін***) $K_3[Co(NO_2)_6]$;
- кобальтова смальта – силікати Кобальту та Калію.

Із карбон(II) оксидом Кобальт утворює ряд карбонільних сполук. Найпростішою з них є $Co_2(CO)_8$ – це оранжеві кристали, нерозчинні у воді, але добре розчинні в органічних розчинниках. Цю сполуку одержують шляхом нагрівання порошку металічного кобальту в атмосфері карбон(II) оксиду за температури 150–200 °С (під тиском) та застосовують для одержання компактного тонкодисперсного кобальту високої чистоти, для нанесення покриттів на поверхню металів, пластмаси, кераміки, а також як каталізатор у органічному синтезі.

Кобальт утворює надзвичайно велику кількість комплексних сполук катіонного та аніонного характеру, в яких комплексоутворювачі – іони Co^{2+} та Co^{3+} – координують навколо себе молекули води, амоніаку, різні аніони (I^-, NO_2^-, CN^-, CNS^-), а також органічні ліганди. При цьому координаційне число Кобальту зазвичай дорівнює чотирьом або шести.



Комплексні сполуки Кобальту

Із координаційних сполук катіонного типу для іона Co^{2+} найбільш характерними є аквакомплекси: $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ або $[Co(H_2O)_6](NO_3)_2$ та $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ або $[Co(H_2O)_6]SO_4$. Ці сполуки утворюються в процесі взаємодії з кислотами металічного кобальту, а також CoO та $Co(OH)_2$ і мають яскраво-рожевий колір. Поступова втрата води супроводжується зміною їх складу та кольору:

$$\underset{\text{(рожевий)}}{CoCl_2 \cdot 6H_2O} \xrightarrow{49^\circ C} \underset{\text{(рожевий)}}{CoCl_2 \cdot 4H_2O} \xrightarrow{58^\circ C} \underset{\text{(синьо-фіолетовий)}}{CoCl_2 \cdot 2H_2O} \xrightarrow{90^\circ C} \underset{\text{(синьо-блакитний)}}{CoCl_2 \cdot H_2O} \xrightarrow{140^\circ C} \underset{\text{(синьо-блакитний)}}{CoCl_2.}$$

Із катіонних комплексів іона Co^{3+} найбільш стійкими є амінокомплекси, наприклад $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Аналогічні структури для іона Co^{2+} з амоніаком є нестійкими та легко окиснюються з утворенням комплексів кобальту(III):

$$4[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 4NH_4Cl + O_2 \rightarrow 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 4NH_3\uparrow + 2H_2O.$$



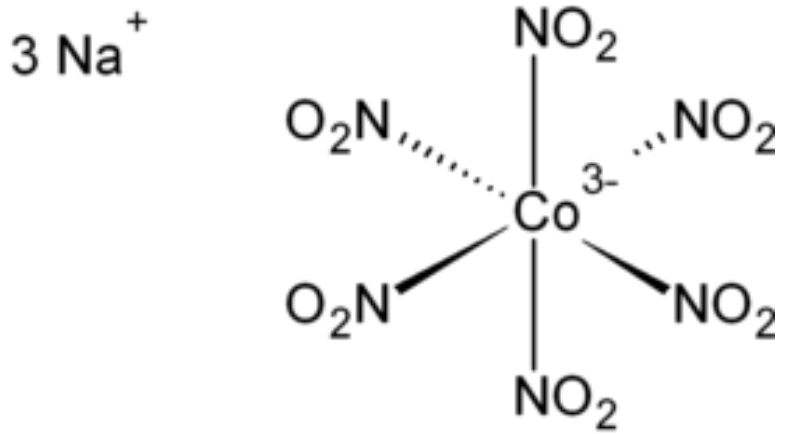
Комплексні сполуки Кобальту

Значно меншою є кількість комплексів, у яких Кобальт входить до складу аніонної частини речовини. Аніонні комплекси кобальту(II) мають тетраедричну будову із координаційним числом 4:

$$4KCNS + Co^{2+} \rightarrow K_2[Co(CNS)_4] + 2K^+.$$

Розчини $K_2[Co(CNS)_4]$ забарвлені в інтенсивно-синій колір. Цю реакцію використовують для визначення кобальту(II) в аналітичній хімії. Серед аніонних комплексів кобальту(III) найбільше значення має гексанітрокобальтат – $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Цей реактив використовують для виявлення іонів K^+ або NH_4^+. При цьому утворюються характерні осади жовтого кольору:

$$2K^+ + Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2Na^+.$$







Біологічна роль сполук Кобальту

Головна фізіологічна роль Кобальту, як і інших мікроелементів, полягає в підвищенні активності різноманітних ферментів, які є каталізаторами багатьох процесів у рослинних організмах. У рослинах Кобальт позитивно впливає на накопичення хлорофілу, підвищує стійкість до руйнування у темряві, збільшує міцність комплексу з білками.

У рослинах Кобальт знаходиться у складі різних органічних сполук, найчастіше – у коферментах.

Уміст Кобальту в рослинах коливається у широкому діапазоні: від 0,05 до 2,0 мг/1 кг сухої маси. У бобових рослинах Кобальту більше, ніж у травах. У рослинах гіперакумуляторах значення цього показника можуть сягати 4000–10000 мг/кг. Після поглинання більша частина Кобальту затримується в коренях.

Кобальт – це мікроелемент (необхідна кількість для рослин – до 12 мг/кг сухої маси), який є складовою частиною вітаміну B_{12} та позитивно діє на формування нітрогенфіксуючих бульбочкових бактерій у бобових культур, покращує ріст і розвиток рослин, бере участь у окисно-відновних реакціях, фотосинтезі (підвищує кількість



Біологічна роль сполук Кобальту

хлорофілу), синтезі нуклеїнових кислот, сприяє інтенсивності проходження процесів дихання, утворення в рослин вуглеводів, жирів, цукрів, вітамінів (аскорбінова кислота), активізує ферменти, прискорює розвиток вегетативних органів, сприяє цвітінню, формує морозостійкість, жаростійкість (підвищує загальний вміст води), збільшує стійкість до стрес-факторів, хвороб, у злакових – стійкість до вилягання, підвищує врожайність, покращує якість вирощеної продукції, сприяє кращому засвоєнню з ґрунту Нітрогену, Калію, Фосфору, Магнію та обмежує надходження до органів сільськогосподарських рослин важких металів. Кобальт може вільно пересуватися з листків в інші органи рослини. це є важливим показником у процесі позакореневого підживлення, взаємодіє з Манганом, Ферумом.

Кобальт використовують в рослинництві для підвищення вегетативної маси рослин. У люцерни, люпину, конюшини та інших цінних кормових трав родини Бобових, він включається в ферментативні реакції нітрогенфіксації, що відбуваються за допомогою бульбочкових бактерій.



Біологічна роль сполук Кобальту

Нестача Кобальту проявляється такими симптомами, як знебарвлення листових пластинок і втратою ними здатності до фотосинтезу, уповільненням ростових процесів і порушенням всього циклу розвитку рослини (рис. 3). Чутливими до дефіциту Кобальту є: квасоля, горох, конюшина, люцерна.

Ознаки недостатньої кількості Кобальту подібні до ознак азотного голодування, при цьому ослаблюється інтенсивність фізіолого-біологічних процесів (уповільнення росту та розвитку рослини, знижується активність нітрогенфіксуючих бульбочкових бактерій та зменшення врожайності), порушується біосинтез білків (кобальтовий хлороз – пожовтіння листків).

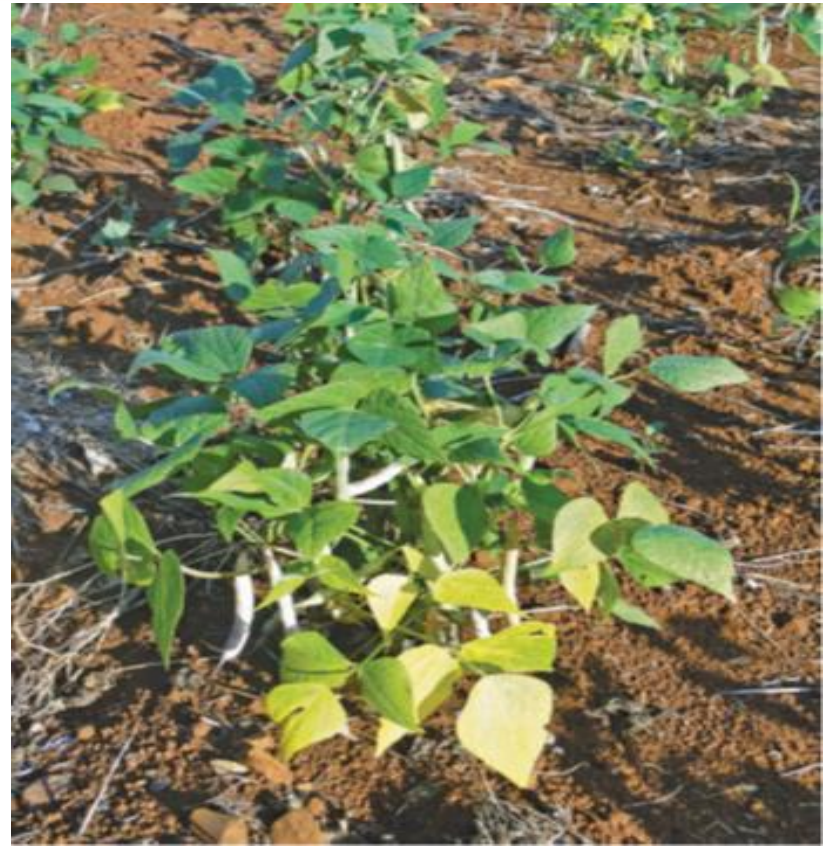


Рис. 3. Ознаки нестачі Кобальту в рослин



Біологічна роль сполук Кобальту

Надлишковий вміст Кобальту можливий внаслідок порушення норм внесення мікродобрив. Найбільш чутливі до надлишку мікроелемента такі злакові культури: овес, ячмінь, рис.

Наявність Кобальту у трав'яній рослинності є дуже для пасовищних тварин. Визначено: якщо вміст Кобальту в ґрунті менше 5 мг/кг, то спостерігається його дефіцит у рослинності, що перешкоджає нормальному розвитку тварин. Критичний рівень вмісту Кобальту, необхідний для тварин, становить 0,08–0,10 мг/кг сухої маси рослин.

Від нестачі Кобальту у тварин розвивається авітаміноз, сповільнюється утворення гемоглобіну, нуклеїнових кислот, білків, спостерігається ендемічний зоб. Дефіцит Кобальту може спричинити захворювання сільськогосподарських тварин на ***сухотку***: тварини втрачають апетит, у них розвивається анемія, затримується ріст і розвиток організму. Лікування цієї хвороби здійснюють за допомогою препаратів, які містять Кобальт, однак при надмірне вживання Кобальту знижує імунобіологічну реактивність організму, порушує умовно-рефлекторну діяльність і т.ін.



Біологічна роль сполук Кобальту

Кристалогідрат ***кобальт(II) сульфат*** $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ застосовують як мікродобриво та мікроелементну добавку до макродобрив або як компонент премік-сів для худоби, він позитивно впливає на засвоєння Кальцію та Фосфору. ***Кобальт карбонат*** $CoCO_3$ та ***кобальт гідроксокарбонати*** $Co_2CO_3(OH)_2 \cdot H_2O$; $Co_3(CO_3)_2(OH)_2 \cdot 5H_2O$; $Co_5(CO_3)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ також використовують в як мікродобавки до корму тварин.

Кобальт – постійна складова частина крові тварин і людини. Одним із основних факторів утворення еритроцитів і синтезу гемоглобіну є ***вітамін B_{12}*** – ***ціанкобаламін*** (рис. 4).

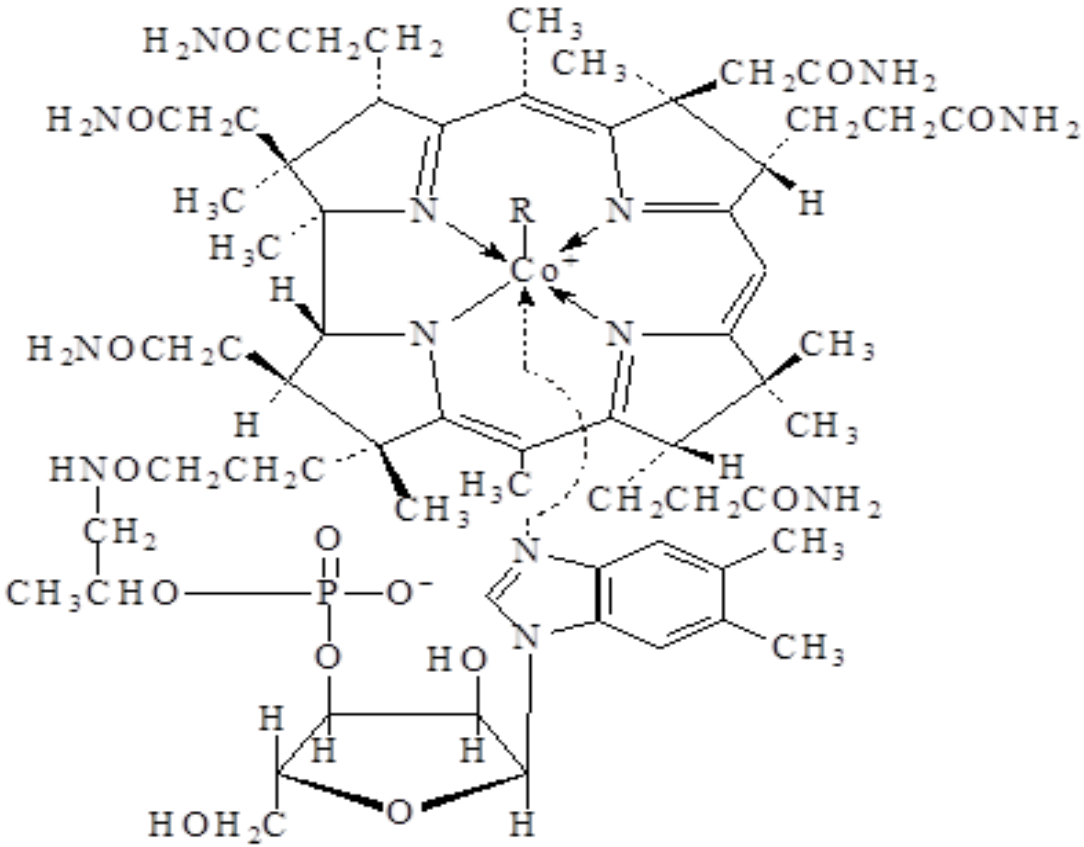


Рис. 4. Будова молекули вітаміну B_{12}



Біологічна роль сполук Кобальту



Рис. 5. Кобальт у продуктах харчування

Наявність Кобальту у складі вітаміну B_{12} підвищує активність цього мікроелемента в мільйон разів. Кобальт міститься в таких продуктах, як печінка, нирки, морепродукти, свіжі овочі (буряк, капуста), бобові культури, крупи (манна, рисова, ячнева), у молочнокислих продуктах. Джерелом Кобальту також є вершкове масло, соєва олія, яйця, пророщена пшениця і висівки, гречка, кукурудза. Значна кількість Кобальту міститься у чаї та какао (рис. 5).



Біологічна роль сполук Кобальту

У медичній практиці використовують декілька препаратів Кобальту: ***ціанкобаламін (вітамін B_{12})*** та ***коамід*** (комплексний препарат Кобальту з амідом нікотинової кислоти) (рис. 6), ці препарати призначають разом із препаратами Феруму для лікування анемії, захворювань печінки, нервових захворювань, а також у дерматології (лікування захворювань шкіри). ***Кобальт(II) сульфат*** використовують, лікуючи анемію, пов'язану із вагітністю та пологами, а також у разі маткової кровотечі.

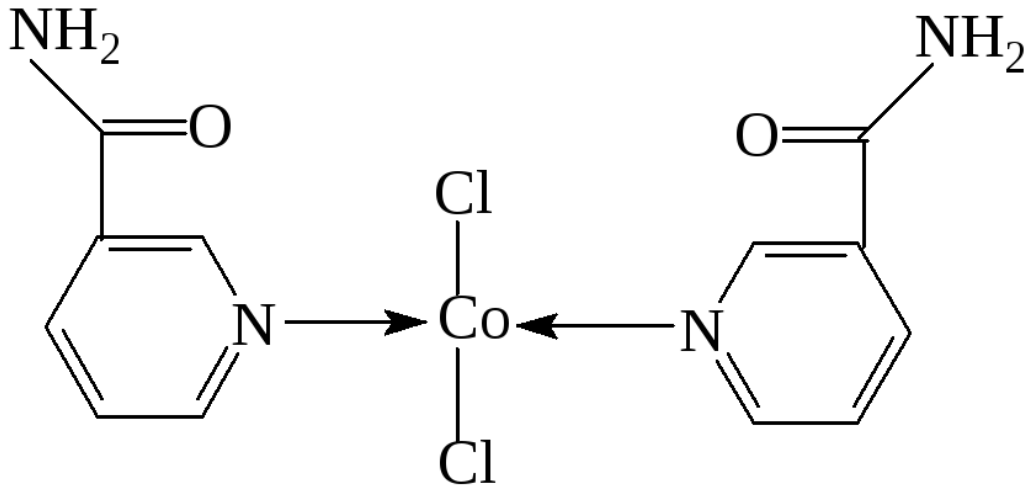


Рис. 6. Будова молекули коаміду



Запитання для самоконтролю

1. Складіть електронну конфігурацію атома Кобальту та поясніть його основні валентні можливості. Наведіть приклади сполук кобальту(II) та (III), що входять до складу мінералів і гірських порід.
2. Яким є середній вміст Кобальту у продуктах харчування рослинного та тваринного походження?
3. Наведіть послідовність процесів промислового одержання металічного кобальту. У чому полягає сутність явища рафінування металів?
4. Чому концентрована нітратна кислота пасивує кобальт за умов відсутності нагрівання? Наведіть приклади інших металів, що мають схожі властивості.
5. Складіть формули бінарних сполук Кобальту. Які з них можуть мати не стехіометричний склад?
6. Якими є типові координаційні числа іонів Co^{2+} та Co^{3+} у більшості комплексних сполук?



Запитання для самоконтролю

7. За допомогою методу електронного балансу визначте коефіцієнти в наведених нижче рівняннях окисно-відновних процесів:

а) $Co(OH)_3 + H_2SO_{4\ (розб.)} \rightarrow CoSO_4 + O_2\uparrow + H_2O$;

б) $Co(OH)_3 + HCl_{\ (розб.)} \rightarrow CoCl_2 + Cl_2\uparrow + H_2O$.

Які властивості (окисника чи відновника) виявляє кобальт(III) гідроксид у кожному із цих випадків? Відповідь поясніть.

8. Дайте назви наведеним комплексним сполукам Кобальту та зазначте їх тип: а) $K_2[Co(CNS)_4]$; б) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; в) $[Co(H_2O)_6]SO_4$; г) $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Якою є будова комплексної частки в кожному із цих випадків?

9. Складіть рівняння реакції, що лежить в основі якісного аналітичного визначення іонів калію в розчині. Чому схожий аналітичний ефект спостерігають під час його заміни на іон амонію? Відповідь поясніть.

10. Охарактеризуйте біологічну роль Кобальту в рослинних та тваринних організмах. Якою є денна норма споживання людиною цього мікроелементу?



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

1. Електронну формулу атома [Ar] $3d^7 4s^2$ має такий хімічний елемент:

A Mn; **C** Co;

B Fe; **D** Ni.

Хімія сполук Кобальту

2. Суми всіх коефіцієнтів у повному та скороченому іонних рівняннях реакції між розчинами калій гідроксиду та кобальту (II) хлориду становлять:

A 10 та 3; **C** 10 та 4;

B 12 та 6; **D** 12 та 4.

3. Коефіцієнт перед формулою окисника в рівнянні реакції дорівнює:

$$Co + HNO_{3\ (розб.)} \rightarrow Co(NO_3)_2 + NO\uparrow + H_2O.$$

A 2; **C** 6;

B 4; **D** 8.



Тестові завдання

4. Від взаємодії концентрованої нітратної кислоти з металічним кобальтом під час нагрівання утворюється:

A NO_2;
C NO;
B N_2O;
D NH_4NO_3.

5. Сума всіх коефіцієнтів у рівнянні реакції металічного алюмінію з кобальт (III) оксидом дорівнює:

A 3;
C 5;
B 4;
D 6.

6. У схемах перетворень

$$Co(OH)_2 \rightarrow X + H_2O$$

$$X + H_2SO_4 \rightarrow CoSO_4 + H_2O$$

позначенню «X» відповідає формула речовини:

A Co_2O_3;
C Co_3O_4;
B CoO;
D Co.



Тестові завдання

7. Скорочене іонне рівняння відповідає взаємодії речовин:

$$Co^{2+} + 2OH^- \rightarrow Co(OH)_2\downarrow$$

A нерозчинної солі кобальту(II) та розчину кислоти;

B металічного кобальту та розчину солі кислоти;

C розчинної солі кобальту(II) та розчину лугу;

D кобальт(II) оксиду та розчину лугу.

8. Серед наведених нижче сполук кобальту (II) та (III) комплексною сіллю є:

A $Co_2(OH)_2CO_3$;

B $Co_3(AsO_4)_2$;

C $[Co(NH_3)_6]Cl_3$;

D $Co_2O_3 \cdot 3H_2O$.



Тестові завдання

9. Координаційне число комплексоутворювача у сполуці $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ становить:

A 3;

B 4;

C 5;

D 6.

10. У чому полягає аналітичний ефект, що виникає в результаті дії натрій гексанітрокобальту (III) на катіон Калію чи амонію:

A випадання жовтого кристалічного осаду;

B випадання білого аморфного осаду;

C випадання жовтого аморфного осаду;

D випадання білого кристалічного осаду.

Хімія сполук Купруму





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки
3. Одержання і властивості сполук Купруму
4. Біологічна роль сполук Купруму
5. Запитання для самоконтролю
6. Тестові завдання
7. Інтерактивне завдання



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”, С. 293-299.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “Нова книга”. С. 444-448, 450-451.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “ Нова книга ”. С. 474-482.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В. (2020). Хімія біогенних елементів. Частина І. Біометали і біонеметали. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 109-128.

5. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 273-278.

6. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 238-242.



Загальна характеристика

Купрум належить до побічної підгрупи I групи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва і є передостаннім d-елементом періоду. Властивості Купруму обумовлені структурою його валентного електронного рівня – $3d^{10}4s^1$ (рис. 1).

Cu **29**

63,546

Copper

Купрум

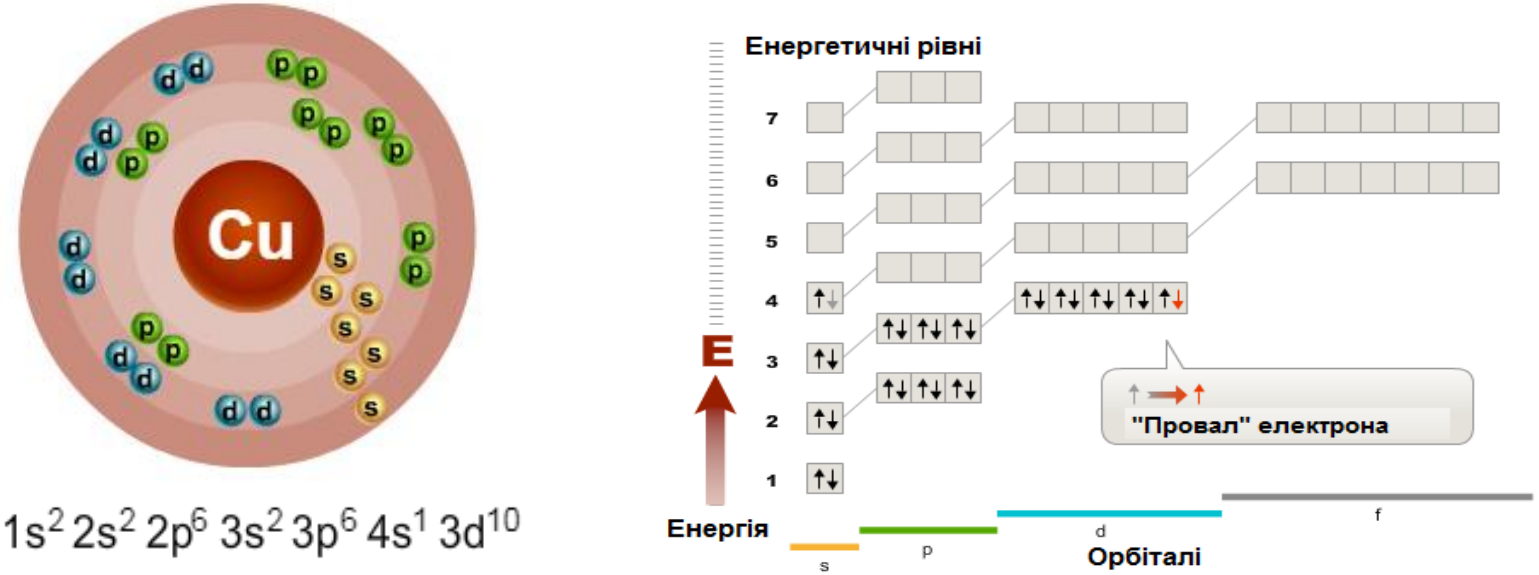


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Купруму



Загальна характеристика

Наявність одного s-електрона обумовлює існування цілої групи сполук, у яких Купрум виявляє ступінь окиснення +1. Але s-електрон, що провалився на d-підрівень, зберігає певну мобільність і за наявності елементів-окисників може легко переходити до них. У цих випадках Купрум виявляє ступінь окиснення +2.

У разі збудження атома Купруму, в утворенні хімічного зв'язку можуть брати участь один чи два d-електрони передостаннього електронного шару, оскільки завершення d-підрівня атомів цих елементів відбувається внаслідок переходу зовнішнього s-електрона, і повна стабілізація 18-електронної структури ще не досягається. Відповідно до цього Купрум має здатність виявляти не лише ступені окиснення +1 та +2, але й +3. Деякі найважливіші властивості Купруму наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Властивості Купруму

Вміст у земній корі, мас. %	0,01
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$
Радіус атома, нм	0,128
Енергія йонізації, еВ	7,73
Густина, г/см^3	8,96
Температура плавлення, °С	108,3
Температура кипіння, °С	254,3
Стандартний електродний потенціал, Cu/Cu^{2+}, В	+0,34
Ступені окиснення	0, +1, +2, +3



Загальна характеристика. Природні сполуки

Латинська назва міді *“Cuprum”* пішла від назви острова Кіпр, де було знайдено її велике родовище.

Загальний вміст Купруму у земній корі є порівняно невеликим, але він частіше за інші елементи зустрічається у самородному вигляді (рис. 2), причому окремі самородки міді можуть досягати значної величини. Найбільша знахідка важила близько 420 т, причому без урахування усіх виступаючих частин, які були попередньо відбиті кам’яними сокирами.

Мідь порівняно легко піддається обробці, чим і пояснюється її раннє використання людиною для задоволення своїх потреб.



Рис. 2. Самородна мідь

Переважна більшість Купруму у природі знаходиться у зв’язаному стані і входить до складу більш ніж 200 мінералів, які умовно можна поділити на дві групи: ***сульфідні*** (їх близько 80%) та ***оксидного характеру*** (15%).



Природні сполуки

Із оксидних мінералів найбільш поширеними є: ***малахіт*** – $Cu_2(OH)_2CO_3$ (рис. 3); ***куприт*** – Cu_2O; ***мелаконіт*** – CuO; ***діоптаз*** – $Cu_6Si_6O_{18} \cdot 6H_2O$; ***торберніт*** – $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$; ***азурит*** - $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$.

Купрум входить до складу тканин живих організмів. До 0,001% цього елементу виявлено у кістках і зубах тварин. Природний Купрум складається із двох стабільних ізотопів: $^{63}_{29}Cu$ (69,1%) та $^{65}_{29}Cu$ (30,9%). Штучні ізотопи ^{9}Cu ($T_{1/2}$ = 3,3 год.) та $^{64}_{29}Cu$($T_{1/2}$ = 12,8 год.) використовують як радіоактивні індикатори або мічені атоми.



Рис. 3. Малахіт



Одержання міді

Оскільки мідь використовують із давніх часів, багаті родовища цього металу на сьогоднішній день є вичерпаними, а добувати її доводиться із бідних руд. Придатними для переробки вважають такі руди, що містять не менше 0,5% Купруму. Невеликий вміст цього елементу у вихідній сировині передбачає при добуванні металу додаткову технологічну операцію – збагачення руди, наприклад, шляхом її пінної флотації, яка базується на різній здатності до змочування водою окремих компонентів руди.

При добуванні міді із сульфідних руд після їх збагачення концентрати піддають випалюванню. У цій операції основна кількість сульфідів перетворюється на оксиди. До випаленої руди, що може містити Cu_2S, Cu_2O, FeO, Fe_2O_3, FeS та інші сполуки, а також частково пусту породу, додають флюси (SiO_2, $CaCO_3$) та переплавляють на шлак, який утворюється внаслідок таких реакцій:

$$2FeO + SiO_2 \rightarrow Fe_2SiO_4;$$

$$2FeS + 6Fe_2O_3 + 7SiO_2 \rightarrow 7Fe_2SiO_4 + 2SO_2\uparrow.$$



Одержання міді

Після відокремлення шлаку руду переводять у спеціальні конвертори, де крізь неї продувають повітря й утворюється металічна (чорнова) мідь:

$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2\uparrow;$$

$$2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2\uparrow.$$

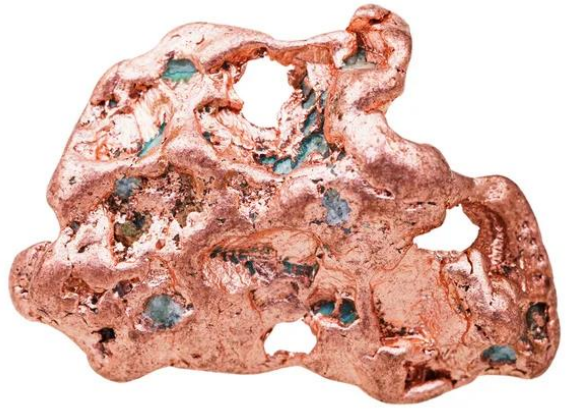
У результаті таких процесів добувають чорнову мідь, яка містить окрім цільового компоненту значну кількість Fe, As, Zn, Pb, Sb, Bi, Ag та Au із домішок вихідного колчедану. Для добування цінних супутників (Au, Ag, Te та ін.) і видалення шкідливих домішок чорнову мідь піддають вогневому, а потім електролітичному рафінуванню. Під час вогневого рафінування рідка мідь насичується киснем. При цьому домішки Fe, Zn, Co окиснюються, переходять у шлак та підлягають видаленню.



Одержання і властивості

Мідь розливають у форми, а утворені зливки згодом слугують анодами під час електролітичного рафінування.Пірометалургійним методом мідь отримують із сульфідних руд за високих температур: $2CuFeS_2 + 5O_2 + 2SiO_2 \rightarrow 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2\uparrow$.

Гідрометалургійні методи добування міді ґрунтуються на селективному розчиненні мінералів Купруму у розбавлених розчинах сульфатної кислоти або амоніаку. Із добутих розчинів металічну мідь витісняють залізом або виділяють електролітично. Щорічне світове виробництво міді досягає кількох млн. тон.



Чиста мідь – м’який, блискучий метал червоно-рожевого кольору, відноситься до групи важких металів. Висока тепло- та електропровідність, стійкість до корозії та ковкість є цінними якостями, що обумовлюють широке застосування міді у техніці. Понад 50% усієї міді знаходить використання у електротехнічній промисловості, а від 30 до 40% – у металургії для одержання сплавів.



Мідні сплави

Мідні сплави поділяють на латуні, бронзи та мідно-нікелеві сплави, наприклад: ***бронза*** (90% Cu + 10% Sn); ***алюмінієва бронза*** (89% Cu + 11% Al); ***берилієва бронза*** (95% Cu + 5% Be); ***латунь*** (90% Cu + 10% Zn) (рис. 4); ***мельхіор*** (68% Cu + 30% Ni + 1% Mn + 1% Fe); ***нейзільбер*** (65% Cu + 20% Zn + 15% Ni); ***монетний сплав*** (75% Cu + 25% Ni); ***твердий припій*** із температурою плавлення 600–1000°C (Cu + 1–70% Ag); ***сплав Деварда*** – відновник у хімічному синтезі та аналізі (50% Cu + 45% Al + 5% Zn); сплави опору (електричний опір майже не залежить від темпера-тури) – ***манганін*** (82–84% Cu + 12–15% Mn + 2–4% Ni), ***константан*** (57% Cu + 41% Ni + 1% Fe + 1% Mn) та ***нікелін*** (56% Cu + 31% Ni + 13% Zn).



Рис. 4. Чаші із латуні



Застосування міді

Завдяки високій тепло- та електропровідності, великому опору на розрив хімічній стійкості, ковкості та гарним ливарним якостям мідь широко використовується у промисловості (рис. 5).









Рис. 5. Застосування міді у промисловості



Властивості міді

На повітрі за наявності вологи та карбон(IV) оксиду мідь окиснюється з утворенням зеленого нальоту основного карбонату:

$$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow Cu_2(OH)_2CO_3.$$

Хімічна активність міді є невисокою. При помірному нагріванні вона сполучається із галогенами та сіркою, утворюючи численні бінарні сполуки сольового типу, наприклад:

$$Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2;$$

$$Cu + CuCl_2 \rightarrow 2CuCl;$$

$$2Cu + S \rightarrow Cu_2S.$$

При пропусканні сірководню крізь водні розчини солей Купруму(II) випадає осад сульфіду:

$$H_2S + CuSO_4 \rightarrow CuS\downarrow + H_2SO_4.$$

При контакті із воднем мідь стає крихкою (так зване *“водневе захворювання”* міді) внаслідок розчинення газу у цьому металі.



Купрум (I) галогеніди

Галогеніди Купруму(I) утворюються при відновленні відповідних сполук Купруму(II):

$$2CuSO_4 + 4KI \longrightarrow 2CuI\downarrow + I_2 + 2K_2SO_4.$$

відновник $2I^- - 2\bar{e} \longrightarrow I_2^0$ | 1

окисник $Cu^{2+} + 1\bar{e} \longrightarrow Cu^+$ | 2

Більшість солей Купруму(I), зокрема хлориди, броміди, йодиди, сульфіди, ціаніди та тіоціанати погано розчиняються у воді. Вони легко окиснюються навіть молекулярним киснем повітря:

$$4CuCl + O_2 + 4HCl \longrightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O.$$

відновник $Cu^+ - 1\bar{e} \longrightarrow Cu^{2+}$ | 4

окисник $O_2^0 + 4\bar{e} \longrightarrow 2O^{2-}$ | 1

Для похідних Купруму(I) характерні реакції диспропорціонування, що у значній мірі прискорюються під дією світла або температури:

$$2CuCl \longrightarrow Cu + CuCl_2;$$

$$2CuBr \longrightarrow Cu + CuBr_2.$$



Властивості сполук Купруму

При цьому купрум(II) хлорид кристалізується із водних розчинів у вигляді кристалогідрату $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ зелено-блакитного кольору, а купрум(II) бромід – з утворенням $CuBr_2 \cdot 2H_2O$, що має блакитне забарвлення.

Купрум(II) йодид розкладається у момент утворення:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI_2 \longrightarrow 2CuI\downarrow + I_2.$$

Із воднем, азотом та Карбоном мідь не взаємодіє навіть за високих температур. Оскільки Купрум у ряду активності металів знаходиться правіше від Гідрогену, у кислотах-неокисниках мідь не розчиняється. Тому вона може активно взаємодіяти лише із кислотами-окисниками. У концентрованій сульфатній кислоті мідь розчиняється лише за умов нагрівання, а у нітратній – й на холоді:

$$Cu + 4HNO_{3\ (конц.)} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O;$$

$$3Cu + 8HNO_{3\ (розб.)} \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O;$$

$$Cu + 2H_2SO_{4\ (конц.)} \longrightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$



Оксиди Купруму

У присутності окисників, перш за все, кисню, мідь може реагувати із хлоридною кислотою, однак водень при цьому не виділяється:

$$2Cu + 4HCl + O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O.$$

Практичне значення має здатність міді реагувати із розчинами солей Феруму(III), причому Купрум(II) переходить у розчин, а Ферум(III) відновлюється до Феруму(II):

$$2FeCl_3 + Cu \longrightarrow CuCl_2 + 2FeCl_2.$$

Цей процес, який ще називають травленням міді ферум(III) хлоридом, використовують за необхідності видалити у певних місцях шар напиленого на пластмасу металу.

Мідь безпосередньо взаємодіє із киснем в умовах високих температур. При прожарюванні міді до 400°С на повітрі утворюється ***купрум(II) оксид***, який являє собою тверду речовину чорного кольору: $2Cu + O_2 \longrightarrow 2CuO,$

а за умов обмеженого доступу повітря та температури 800°С – ***купрум(I) оксид*** червоно-коричневого кольору:



Купрум (I) оксид

$$4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O.$$

В лабораторних умовах купрум(I) оксид можна одержати також при додаванні до лужного розчину купрум(II) сульфату відновників середньої сили, наприклад, глюкози. При нагріванні такої суміші спочатку випадає жовтий осад CuOH, який дуже швидко втрачає воду і перетворюється на червоний осад Cu_2O:

$$2CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O.$$

При розчиненні купрум(I) оксиду в оксигеновмісних кислотах, наприклад, сульфатній, утворюються солі Купруму(II) та металічна мідь:

$$Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Cu\downarrow + H_2O,$$

а при розчиненні у безоксигенових кислотах – солі Купруму(I):

$$Cu_2O + 2HCl \rightarrow 2CuCl\downarrow + H_2O.$$

Купрум(I) оксид застосовується для забарвлення скла та емалей, разом із металічною міддю його використовують для виготовлення “купоросних” випрямлячів змінного струму.



Купрум (II) оксид

Купрум(II) оксид штучно отримують при прожарюванні купрум(II) карбонату чи гідроксиду:

$$CuCO_3 \xrightarrow{t} CuO + CO_2;$$

$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CuO + H_2O$$

Купрум(II) оксид має основні властивості. Він може взаємодіяти із кислотами і кислотними оксидами:



$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O;$$

$$CuO + SO_3 \rightarrow CuSO_4.$$

При сплавленні із лугами цей оксид утворює купрати:

$$CuO + 2NaOH \rightarrow Na_2CuO_2 + H_2O.$$

Купрум(II) оксид при нагріванні із відновниками виявляє окисні властивості – легко відновлюється воднем, Карбоном, карбон(II) оксидом:

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O;$$



Купрум (III) оксид

$$CuO + C \longrightarrow Cu + CO\uparrow;$$
$$CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2\uparrow.$$

Цей оксид знаходить застосування у силікатній промисловості для добування зелених та синіх емалей, рубінового скла.

Купрум(I) та (II) оксиди із водою не взаємодіють, розчиняються у кислотах з утворенням відповідних солей. Окрім оксидів Cu_2O та CuO, отримано також темно-червоний ***купрум(III) оксид*** Cu_2O_3, який має сильні окисні властивості.

Оскільки для Купруму дуже стійкими є амінокомплекси, то Cu_2O та CuO легко розчиняються у водному розчині амоніаку з утворенням відповідних комплексних сполук:

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_2]OH;$$
$$CuO + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2.$$

Під час сплавлення CuO із лугами утворюються темно-сині купрати складу Me_2CuO_2.



Купрум (II) гідроксид

Під дією лугів із водних розчинів солей купруму(II) осаджується синій купрум(II) гідроксид $Cu(OH)_2$. Це слабка основа, що має амфотерні властивості, та здатна до розчинення у концентрованих розчинах лугів із утворенням яскраво-синіх розчинів тетрагідроксокупратів $Me_2[Cu(OH)_4]$ та амоніаку з утворенням сильної комплексної основи $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ – гідроксиду тетраамінокупруму(II):

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2[Cu(OH)_4];$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2.$$

При дії на розчини солей Купруму(II) лугів утворюється осад купрум(II) гідроксиду блакитного кольору:

$$CuSO_4 + 2KOH \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4.$$

Цей гідроксид існує у двох формах – аморфній та кристалічній. Аморфний осад легко втрачає воду, та навіть при зберіганні у водних розчинах легко перетворюється на купрум(II) оксид. Кристалічна форма є більш стійкою і витримує дію температур до 100°С.



Солі Купруму

Купрум(II) гідроксид легко розчиняється у мінеральних кислотах з утворенням відповідних солей:

$$Cu(OH)_2 + 2HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Усі солі Купруму підлягають гідролізу за катіоном або за катіоном та аніоном одночасно. Розчини таких солей здебільшого мають кислу реакцію середовища:

$$CuCl_2 + HOH \longrightarrow Cu(OH)Cl + HCl;$$

$$Cu^{2+} + HOH \longrightarrow CuOH^+ + H^+ \ (pH < 7).$$

Гідроліз солей Купруму(II) супроводжується утворенням малорозчинних у воді основних солей:

$$CuCl_2 + H_2O \longrightarrow Cu(OH)Cl + HCl.$$

Дією на розчини, які містять солі Купруму(II), карбонатів лужних металів утворюється зеленувато-блакитний осад основного карбонату:

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow.$$



Властивості сполук Купруму

Купрум(II) гідроксид може відновлюватись до купрум(I) оксиду при нагріванні зі слабкими відновниками, такими як альдегіди, моносахариди, гідразин та гідроксиламін:

$$2Cu(OH)_2 + R–CHO \longrightarrow Cu_2O\downarrow + R–COOH + 2H_2O.$$

Наявність у складі Купруму(I) та (II) вільних 4s- та 4p-орбіталей надає цим йонам властивостей комплексоутворювачів. Зокрема, сполуки Купруму(I) мають найбільш характерне координаційне число 2, а сполуки Купруму(II) – 4, причому для обох ступенів окиснення характерні комплекси як катіонного, так і аніонного типу, що визначаються хімічною природою лігандів. Так, металічна мідь за наявності кисню повітря розчиняється у водних розчинах амоніаку з утворенням комплексу катіонного типу:

$$4Cu + O_2 + 8NH_4OH \longrightarrow 4[Cu(NH_3)_2]OH + 6H_2O.$$

відновник $Cu^0 - 1\bar{e} \longrightarrow Cu^+$	4
окисник $O_2^0 + 4\bar{e} \longrightarrow 2O^{2-}$	1



Комплексні сполуки Купруму

Аналогічно відбувається взаємодія купрум(I) оксиду з концентрованим розчином амоніаку:

$$Cu_2O + 4NH_4OH_{(конц.)} \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_2]OH + 3H_2O.$$

Комплексна сполука $[Cu(NH_3)_2]OH$ є значно стійкішою за CuOH та за своєю силою наближається до лугів. Це пояснюється зменшенням поляризаційної дії Cu^+ на гідроксильну групу OH^- за рахунок екранування його молекулами амоніаку.

При пропусканні крізь амоніачні розчини солей Купруму газоподібного ацетилену випадає осад купрум карбіду (або ацетиленіду) – CuC_2. Прикладами утворення комплексів Купруму(I) аніонного типу є взаємодії:

$$4Cu + 8KCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4K[Cu(CN)_2] + 4KOH;$$

$$\begin{array}{r|l} \text{відновник } Cu^0 - 1\bar{e} \longrightarrow Cu^+ & 4 \\ \text{окисник } O_2^0 + 4\bar{e} \longrightarrow 2O^{2-} & 1 \end{array}$$

$$CuCl + HCl_{(конц.)} \longrightarrow H[CuCl_2].$$



Комплексні сполуки Купруму

При цьому роль лігандів можуть відігравати як нейтральні молекули, наприклад NH_3, так й аніони CN^- чи Cl^-.

Для Купруму(II) характерним є утворення значної кількості стійких комплексних сполук, перш за все із N- та O-донорними лігандами, у тому числі й із полікарбоновими та амінокислотами.

Практично всі бінарні сполуки Купруму(II) при взаємодії з амоніаком утворюють комплексні катіони $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, що надають розчинам інтенсивного синього забарвлення:

$$CuSO_4 + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O.$$

Цей ефект використовують в аналітичній хімії для якісного та кількісного визначення йонів Cu^{2+} у розчині:

$$Cu^{2+} + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O.$$

За аналогічним механізмом підлягають розчиненню в амоніаку й інші малорозчинні сполуки Купруму (II), наприклад гідроксид:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O.$$



Комплексні сполуки Купруму

Цей розчин, який ще називають ***реактивом Швейцера***, використовують для розчинення целюлози при виробництві штучного шовку.

Як комплексні сполуки, у яких лігандами є молекули води, можна розглядати солі Купруму(II), що кристалізуються із водних розчинів у вигляді кристалогідратів. Так, у кристалічній ґратці мідного купоросу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (рис. 6) навколо йона Cu^{2+} скоординовано чотири молекули води, центри яких утворюють квадрат; одна молекула води зв'язана водневими зв'язками з йоном та однією із молекул води, що входить до внутрішньої сфери комплексного катіона.

При нагріванні мідний купорос втрачає воду, і блакитний колір кристалів змінюється на білий:



Рис. 6. Мідний купорос



Комплексні сполуки Купруму

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4 + 5H_2O$$

блакитний білий

Але якщо білу безводну сіль ($CuSO_4$) помістити у воду, розчин набуває блакитного забарвлення завдяки утворенню комплексного аква-катіона $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Аніонні комплекси купруму(II) утворюються із лігандами I^-, CN^-, OH^- тощо:

$$CuCl_2 + 2NaCl \rightarrow Na_2[CuCl_4];$$

$$CuCl_2 + 4KCN \rightarrow K_2[Cu(CN)_4] + 2KCl.$$

Із водних розчинів галогеніди купруму(II) виділяються у вигляді кристалогідратів складу $CuX_2 \cdot 2H_2O$ (де X = F^-, Cl^-, Br^-), які також слід розглядати як комплексні сполуки.

Купрум краще сполучається із сіркою, ніж із киснем. У парі сірки металічна мідь горить з утворенням чорного, не розчинного у воді купрум(I) сульфіду (Cu_2S). При дії сірководню на розчинні солі Купруму(II) утворюється чорний осад купрум(II) сульфіду (CuS). Осад не розчиняється у розбавлених розчинах хлоридної і сульфатної кислот, але розчиняється під час нагрівання у розчині нітратної кислоти:



Застосування сполук Купруму

$$3CuS + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Бінарні сполуки Купруму(II) можуть утворювати як катіонні, так й аніонні комплекси. Якщо на розчини галогенідів Купруму(II) подіяти надлишком відповідних галогенід-йонів, то можна простежити за зміною забарвлення. Так, зелене забарвлення розчину купрум(II) хлориду зі збільшенням концентрації хлорид-йонів переходить у жовте внаслідок утворення нейтральних $[Cu(H_2O)_2Cl_2]$ та аніонних $[CuCl_4]^{2-}$ комплексів. Із таких розчинів можна виділити комплексні сполуки типу $Me_2[CuCl_4]$.

Під дією надлишку амоніаку на розчини, що містять йони Cu^{2+}, утворюються комплексні частки $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Кристали темно-синього кольору $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ осідають внаслідок додавання до сумішей розчинів $CuSO_4$ та NH_3 концентрованого етилового спирту, у якому комплексна сполука, що утворюється, є мало розчинною.

Із солей Купруму(II) найбільше біологічне значення мають:

– ***купрум(II) сульфат (мідний купорос, синій камінь)*** $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – використовується як



Застосування сполук Купруму

як вихідна речовина для одержання міді та її сполук; у медицині як антисептичний та в'яжучий лікувальний засіб, у вигляді очних крапель при кон'юнктивітах і очних олівців для лікування трахоми. Розчин купрум(II) сульфату використовують також при опіках шкіри фосфором.

Мідний купорос застосовується для профілактики інфекційних та інвазійних хвороб риб, у тваринництві для боротьби з хворобою фасціольоз, яка має безліч народних назв, наприклад "печінкові клопи", захворюваннями овець, кіз, великої рогатої худоби, свиней, коней, лосів, зубрів, козуль та інших тварин. Для лікування застосовують 20%-вий розчин мідного купоросу у нашатирному спирті.

Суміш розчинів мідного купоросу із вапняним молоком під назвою ***"бордоська рідина"*** використовують як інсектицид для захисту плодових та овочевих культур, для боротьби із філоксерою винограду та фітофторою томатів і картоплі. Купрум(II) сульфат застосовують також як фунгіцид.



Застосування сполук Купруму

– ***купрум хлороксид*** $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$ використовують у сільському господарстві для запобігання хворобам картоплі (фітофтороз, альтернаріоз), томатів (фітофтороз, альтернаріоз, бура плямистість), буряку цукрового (церкоспороз); сливи, персику, абрикосу, вишні, черешні (моніліоз, кластероспоріоз, кокомікоз, курчавість); декоративних і квіткових культур (іржа, плямистість), яблуні (парша при слабкому розвитку хвороби) та ін.

– ***купрум(II) хлорид*** ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) – темно-зелені кристали, що легко розчиняються у воді. Цю сіль одержують розчиненням основного купрум(II) карбонату у хлоридній кислоті; використовують у піротехніці, оскільки йони Cu^{2+} забарвлюють полум'я у зелений колір, а також для міднення металів та як каталізатор крекінгу.

– ***купрум(II) нітрат*** $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ – одержують розчиненням купрум(II) оксиду у 25%-вій нітратній кислоті; застосовують як фунгіцид.

– ***купрум(II) ацетат*** $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (***мідянка***) та основний купрум(II) ацетат $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2$ (***яр-мідянка***). Солі використовують як фунгіциди або сировину для одержання пестицидів, наприклад ***"паризької зелені"*** $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$.



Біологічна роль Купруму

Купрум – необхідний для рослин і тварин мікроелемент. Основна біохімічна функція Купруму – участь у ферментативних реакціях як активатора або у складі купрумвмісних ферментів. Кількість Купруму у рослинах коливається від 0,0001 до 0,05% (на у перерахунку на суху речовину) і залежить від виду рослини і вмісту Купруму у ґрунті. У рослинах Купрум входить до складу ферментів – оксидаз і білка пластоціаніну. В оптимальних концентраціях Купрум підвищує холодостійкість рослин, сприяє їх росту і розвитку. Серед тварин найбільш багаті Купрумом деякі безхребетні (у молюсків і ракоподібних в гемоціаніні міститься 0,15-0,26% Купруму). Поступаючи з їжею, Купрум всмоктується у кишківнику, зв’язується з білком сироватки крові – альбуміном, потім поглинається печінкою, звідки у складі білка церуло-плазміну повертається у кров і доставляється до органів і тканин.

При нестачі Купруму злакові рослини уражаються так званою хворобою обробки, плодові – екзантеми; у тварин зменшуються всмоктування і використання Феруму, що призводить до анемії, яка супроводжується проносом і виснаженням.



Біологічна роль Купруму

Переважною рухомою формою Купруму у ґрунті є йони Cu^{2+}, але одночасно у ґрунтовому розчині присутні й інші іонні форми Купруму (рис. 7).

Хоча Купрум – один із найменш рухливих важких металів у ґрунті, його вміст у ґрунтових розчинах достатньо високий і коливається від 3 до 135 мг/л. Найважливішою формою Купруму в ґрунтових розчинах є розчинні органічні хелати, частка яких досягає 80 % від розчинної міді.

У тканинах коренів рослин Купрум майже цілком присутня у формі комплексів, однак більш ймовірно, що до клітин кореневої системи вона проникає у дисоційованому вигляді.

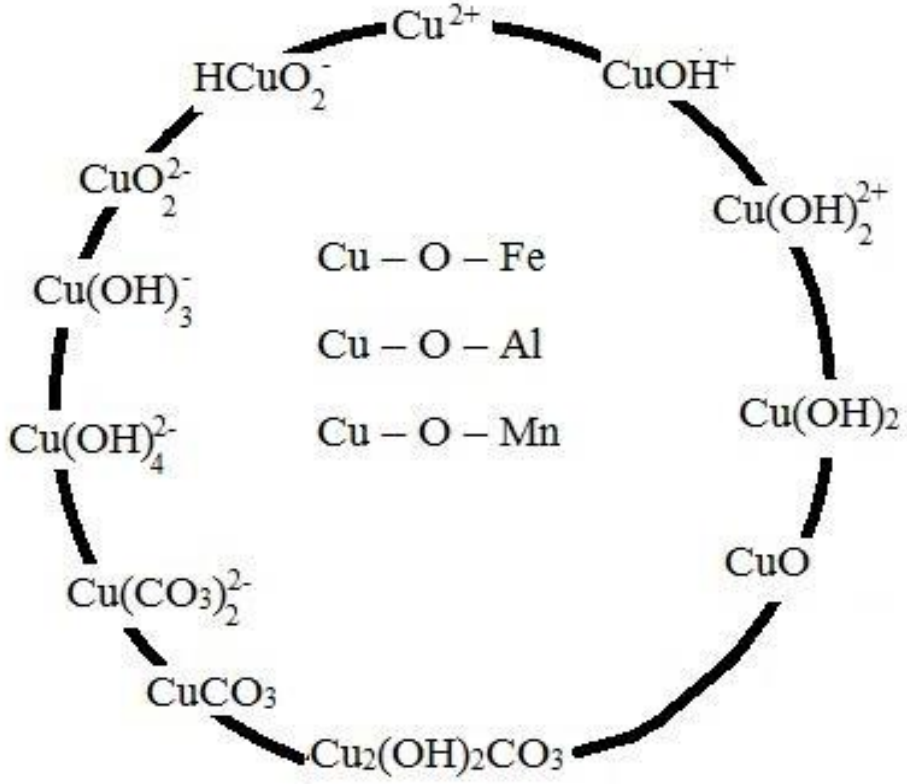


Рис. 7. Іонні форми, сполуки і хімічні зв'язки Купруму, що виявляються у ґрунтах



Біологічна роль Купруму

Концентрація Купруму в соках ксилеми і флоеми змінюється від слідів до 140 мкмоль/дм^3 і, мабуть, корелює з концентрацією амінокислот.

Вміст Купруму в рослинах із незабруднених регіонів коливається від 1 до 20 мг/кг сухої маси. Тому концентрація 20 мг/кг часто розглядається як межа, що відділяє область надлишкового вмісту міді у рослинній сировині.

Різні культури мають неоднакову чутливість до Купруму і можуть бути розміщені у такому порядку за спадаючою реакцією на мідь: пшениця, ячмінь, овес, кукурудза, морква, буряк, цибуля, капуста білокачанна. Середню чутливість мають: картопля, томати, конюшина червона, квасоля, соя.

У злакових симптоми нестачі Купруму виявляються у вигляді побіління та підсихання верхівок, рослина набуває світло-зеленого забарвлення, з’являється так звана “хвороба обробки” (рис. 8). З іншого боку, надлишок Купруму, який є антагоністом Феруму, знижує його вміст у хлоропластах, що призводить до Cu-індукованого хлорозу.



Біологічна роль Купруму







а ***б*** ***в***

Рис. 8. Ознаки нестачі Купруму у рослинах: пшениці (а), конюшині (б), картоплі (в)

Участь Купруму у метаболізмі рослин полягає у наступному:

– він входить до складу комплексних сполук з низькомолекулярними органічними речовинами та протеїнами;

– входить як до складу ензимів, що відіграють життєво важливу роль у метаболізмі рослин, так і до речовин з невідомими функціями;



Біологічна роль Купруму

– приймає участь у деяких фізіолого-біохімічних процесах – фотосинтезі, диханні, перерозподілі вуглеводів, відновленні та фіксації азоту, обміні протеїнів, побудові стінок клітин;

– впливає на проникність судин ксилеми для води і таким чином контролює баланс вологи;

– контролює утворення ДНК і РНК; її дефіцит помітно гальмує репродукування рослин (зменшує утворення зерна, призводить до стерильності спор);

– впливає на механізми, що визначають стійкість до захворювань. Стійкість рослин до грибкових захворювань залежить від оптимального надходження міді.

Роль Купруму у вуглеводному та білковому обмінах рослин виявляється у підвищенні інтенсивності синтезу білків, вуглеводів та жирів. Нестача Купруму викликає у рослин зниження активності синтетичних процесів і призводить до накопичення розчинних вуглеводів, амінокислот та інших продуктів розпаду складних органічних речовин.



Біологічна роль Купруму

Йони Купруму стимулюють початкові стадії засвоєння амоніачного Нітрогену рослинами, відіграють важливу роль в азотному обміні. Але як антагоніст Молібдену, Купрум може заважати йому в процесі ензиматичного відновлення.

Купрум відіграє важливу роль у процесах фотосинтезу і дихання рослин. При його нестачі руйнування хлорофілу відбувається значно швидше, ніж при нормальному рівні живлення рослин Купрумом.

Підвищення інтенсивності дихання і посилення синтезу білка під впливом міді підвищує сухостійкість, морозостійкість, а також стійкість рослин до хвороб.

Особливе значення має наявність Купруму для окисно-відновних процесів. В клітинах рослин ці реакції відбуваються за участю ферментів поліфенолоксидази, аскорбатоксидази (≈ 0,24 % Cu), цитохромоксидази, тірозинази, до складу білкової частини яких входить Купрум. Окисна активність таких ферментів базується на здатності Купруму змінювати ступінь окиснення: $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^{+}$.



Біологічна роль Купруму

Це дає можливість йонам Купруму не лише регулювати окисно-відновні процеси, що відбуваються в рослинах, а й каталізувати їх, значно прискорюючи реакції.

Однак, в залежності від концентрації, Купрум може виявляти до деяких ферментів і інгібіторну дію. Наприклад, невелика концентрація Купруму підвищує активність каталази, а велика повністю її інактивує. Встановлено, що Купрум сприяє синтезу вітамінів B_1 C, P, PP, E в рослинах.

Вміст Купруму у людини коливається (на 100 г сухої маси) від 5 мг в печінці до 0,7 мг в кістках, в рідинах тіла – від 100 мкг (на 100 мл) у крові до 10 мкг – у спинномозковій рідині; всього Купруму в організмі дорослої людини близько 100 мг. Купрум входить до складу ряду ферментів (наприклад, тирозинази, цитохромоксидази), стимулює кровотворну функцію кісткового мозку. Малі дози Купруму впливають на обмін вуглеводів (зниження вмісту цукру у крові), мінеральних речовин (зменшення у крові кількості Фосфору) та інших.



Біологічна роль Купруму

Збільшення вмісту Купруму у крові призводить до перетворення мінеральних сполук Феруму в органічні, стимулює використання накопиченого в печінці Феруму при синтезі гемоглобіну.

Вміст Купруму у людини коливається (на 100 г сухої маси) від 5 мг в печінці до 0,7 мг в кістках, в рідинах тіла – від 100 мкг (на 100 мл) у крові до 10 мкг – у спинномозковій рідині; всього Купруму в організмі дорослої людини близько 100 мг. Купрум входить до складу ряду ферментів (наприклад, тирозинази, цитохромоксидази), стимулює кровотворну функцію кісткового мозку. Малі дози Купруму впливають на обмін вуглеводів (зниження вмісту цукру у крові), мінеральних речовин (зменшення у крові кількості Фосфору) та інших. Збільшення вмісту Купруму у крові призводить до перетворення мінеральних сполук Феруму в органічні, стимулює використання накопиченого в печінці Феруму при синтезі гемоглобіну.

Різнобічною є роль Купруму в організмах тварин і людини, де він пов’язаний з ферментами, вітамінами, гормонами та іншими біологічно активними речовинами.



Біологічна роль Купруму

Купрум специфічно впливає на синтез гемоглобіну та утворення еритроцитів. Нестача її в організмі тварини викликає хворобу – “лизуха”, що супроводжується анемією внаслідок різкого зменшення у крові кількості гемоглобіну. У людини від нестачі Купруму також порушується кровотвірна функція організму.

Купрум підсилює дію інсуліну і гормонів гіпофізу, які стимулюють розвиток і функцію статевих залоз. Йони Купруму сприяють виведенню води з організму і, не впливаючи на виведення хлоридів, затримують в організмі Кальцій та Фосфор, тобто Купрум впливає на водний і мінеральний обміни.

Купрум входить до складу деяких білків, наприклад гемоціаніну, характерного для багатьох нижчих організмів (краби, слимаки) і здатного переносити кисень подібно гемоглобіну. Гемоціанін не містить гем-групи і має велику молекулярну масу. Йони Купруму підвищують ефективність деяких ліків. Вони зв’язують токсини мікроорганізмів і підсилюють дію антибіотиків.



Біологічна роль Купруму

Відомо, що робітники підприємств з переробки Купруму мають стійкий імунітет до деяких інфекційних хвороб.

Однак надлишкові кількості Купруму шкідливо впливають на організм тварин і людини. У тварин мідний токсикоз виявляється у переродженні печінки, розвивається жовтуха. Підвищений вміст Купруму у крові людей спостерігається при захворюванні гострим панкреатитом, при тиреотоксикозі, бронхіальній астмі тощо. Отруєння Купрумом призводить до анемії, захворювання печінки, хвороби Вільсона. У людини отруєння виникає рідко завдяки тонким механізмам всмоктування і виведення Купруму. Однак у великих дозах Купрум викликає блювоту; при всмоктуванні Купруму може наступити загальне отруєння (пронос, ослаблення дихання та серцевої діяльності, задуха, кома-тозний стан).

Нормальний вміст Купруму в плазмі крові підтримується у досить вузьких межах.



Біологічна роль Купруму

Тому, використовуючи препарати Купруму у годівлі тварин, слід враховувати антагонізм, що існує між Купрумом і деякими іншими хімічними елементами, такими як Цинк, Ферум, Молібден, а також синергізм між Купрумом та Марганом, Ніколом, Селеном.

Ми отримуємо Купрум із продуктів харчування, причому вміст Купруму в них залежить від її кількості у ґрунті і може значно зрости, якщо ґрунт будуть підживлювати купрум сульфатом.

Добова потреба дорослої людини у Купру мі коливається від 1 до 3 мг. Занадто мало – погано, дуже багато – теж недобре. У дієті Купрум воліє “бути у парі” з Молібденом, оскільки обидва ці елементи складають комплекс, до якого приєднуються Сульфурі білок. Слід відзначити, що варення, зварене в мідних тазиках, повністю втрачає вітамін С, і одночасно можуть утворюватися шкідливі для організму сполуки Купруму. Треба також знати, що при виробництві швейцарського сиру його вкладають у діжку, що містить Купрум, для того щоб в процесі окислення з’явилися характерні для швейцарського сиру “дірки”.



Біологічна роль Купруму



Рис. 9. Купрум у продуктах харчування

Продукти, що містять Купрум – печінка і нирки, краби, креветки, омари, лангусти, молочні продукти, горіхи, листові овочі, горох, квасоля, борошно грубого помелу і хліб з неї, містять Купрум і Молібден в необхідних організму кількостях (рис. 9).



Запитання для самоконтролю

1. Як з точки зору сучасних уявлень про будову атома Купруму можна пояснити його типові ступені окиснення? Які з них є найбільш стійкими?

2. Наведіть приклади найважливіших мінералів Купруму, що мають промислове значення, та відобразіть їх хімічний склад.

3. Які фізичні властивості міді мають найбільш визначальний характер при виборі основних галузей застосування цього металу?

4. Охарактеризуйте хімічну активність міді по відношенню до типових окисників. Наведіть приклади рівнянь реакцій.

5. На чому базуються якісні та кількісні аналітичні визначення йонів Cu^{2+} у розчині? Складіть рівняння відповідних реакцій.



Запитання для самоконтролю

6. Якими є типові координаційні числа йонів Cu^{+} та Cu^{2+} у більшості комплексних сполук? Відповідь поясніть.

7. Які солі Купруму мають найбільше практичне значення з точки зору можливості їх застосування у агровиробництві?

8. Охарактеризуйте біологічну роль Купруму у рослинних та тваринних організмах. Яким є загальний вміст цього елемента в організмі дорослої людини?

9. Наведіть найбільш розповсюджені форми існування Купруму у ґрунтах. Які з них є найбільш рухливими? Відповідь поясніть.

10. Чому біологічна активність Купруму у хелатній формі є більш високою, ніж у вільному стані? Наведіть приклади хелатуючих агентів, що сприяють зв’язуванню йона Cu^{2+} у живих організмах.



Тестові завдання

1. Серед наведених нижче тверджень про просту речовину мідь єдиним правильним є таке:

A дріт зроблено із металічної міді;
B мідь входить до складу оксидів;
C мідь входить до складу малахіту;
D мідь міститься у сульфідних та оксидних рудах.

2. До складу якого із природних мінералів входить Купрум?

A галіт;
B пірит;
C доломіт;
D малахіт.

3. При взаємодії з неметалами мідь проявляє властивості:

A окисників;
B відновників;
C кислот;
D основ.

4. Серед наведених нижче сполук купруму(I) та (II) комплексною сіллю є:

A $Cu_2(OH)_2CO_3$;
B $CuFeS_2$;
C $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$;
D Cu_2O.



Тестові завдання

5. При пропусканні газоподібного водню над купрум(II) оксидом із прокалюванням водень відіграє роль:

A відновника;
C кислоти;
B окисника;
D основи.

6. Формула речовини “X” та коефіцієнт перед нею у рівнянні реакції, схема якої відповідає $Cu(OH)_2 + X \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$:

A CuO;
C CuOH;
B Cu_2O;
D $2HNO_3$;

7. Формула речовини “X” у наведених нижче схемах перетворень відповідає:

$$Cu + O_2 \rightarrow X;\ X + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

A CuO;
C CuOH;
B Cu_2O;
D $Cu(OH)_2$.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

8. Скорочене йонне рівняння відповідає взаємодії речовин:

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$

A розчинної солі купруму(II) та розчину лугу;

B купрум(II) оксиду та кислоти;

C купрум(II) гідроксиду та розчину кислоти;

D купрум(II) оксиду та води.

9. З утворенням солі, води та сульфур(IV) оксиду перебігає взаємодія між речовинами:

A Zn та $H_2SO_{4\ (розб.)}$;

B Cu та $H_2SO_{4\ (розб.)}$;

C Cu та $H_2SO_{4\ (конц.)}$;

D Zn та $H_2SO_{4\ (конц.)}$.

10. При взаємодії розбавленої нітратної кислоти з металічною міддю утворюється:

A NO_2;

B N_2O;

C NO;

D NH_4NO_3.

Хімія сполук Купруму

Хімія сполук Цинку





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки
3. Одержання і властивості сполук Цинку
4. Біологічна роль сполук Цинку
5. Запитання для самоконтролю
6. Тестові завдання
7. Інтерактивне завдання



Список використаних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”, С. 307-310.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “Нова книга”. С. 453-457, 459.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “ Нова книга ”. С. 483-490.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В. (2020). Хімія біогенних елементів. Частина І. Біометали і біонеметали. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 129-143.

5. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 283-285.

6. Петрушина Г.О. (2022). Загальна та неорганічна хімія. Конспект лекцій. Дніпро: “Пороги”. С. 242-244.



Загальна характеристика. Природні сполуки

Цинк є d-елементом 4-го періоду періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Електронна конфігурація його валентних електронів $ns^2(n–1)d^{10}$ (рис. 1).

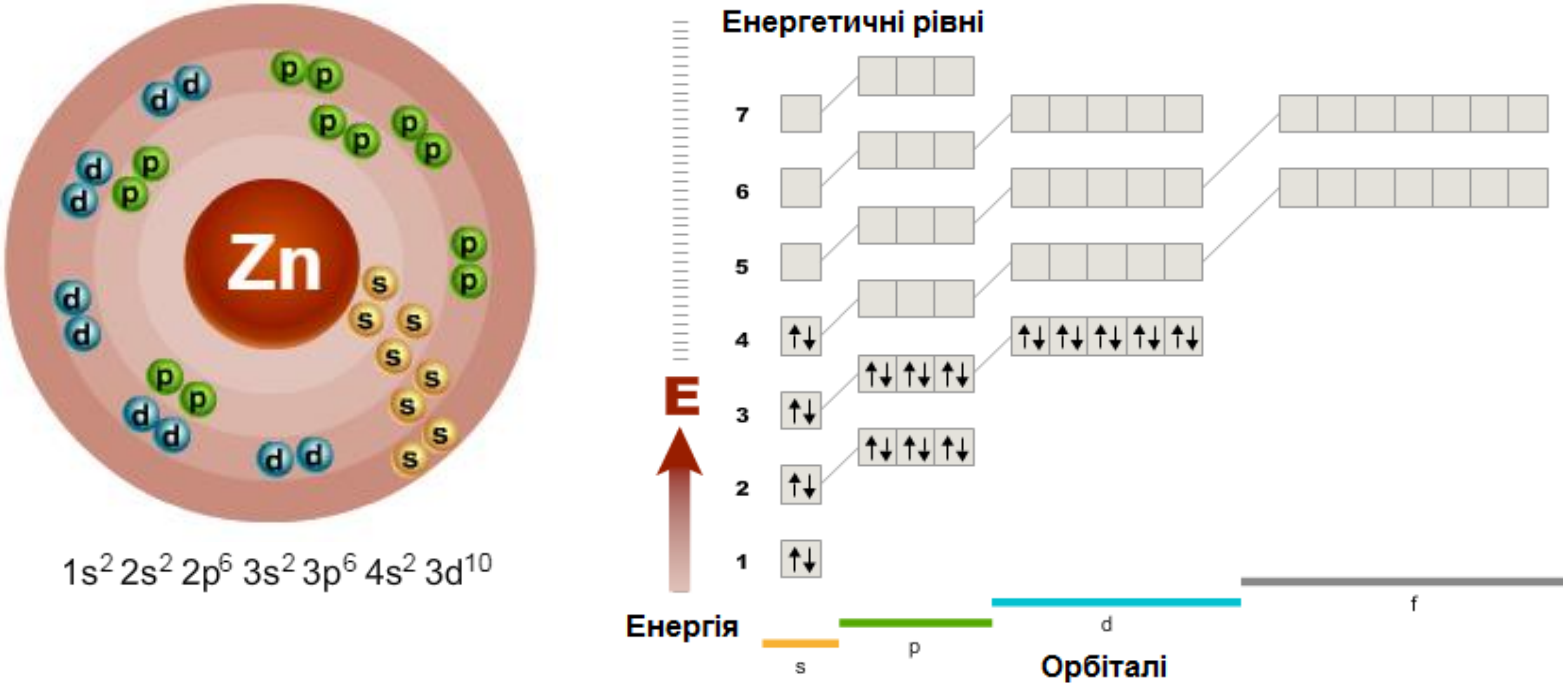
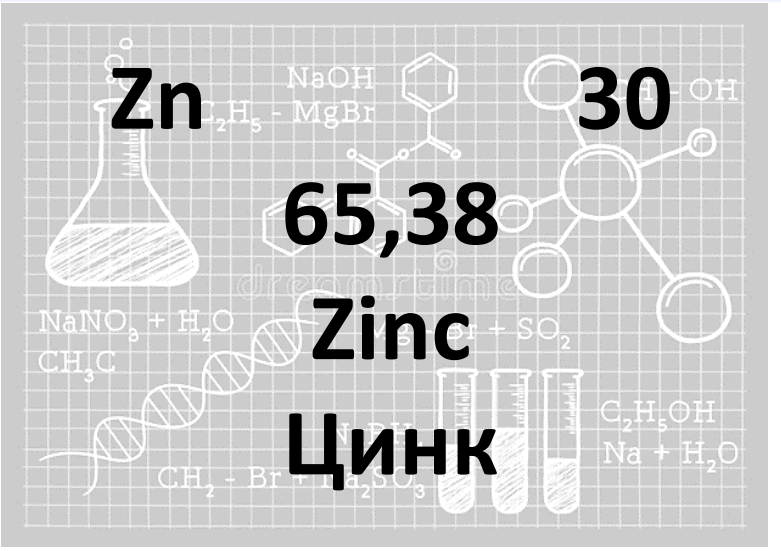


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Цинку



Така електронна конфігурація свідчить про те, що на зовнішньому енергетичному рівні Цинк має 2s-електрони, як і елементи IIA-підгрупи.



Загальна характеристика. Природні сполуки

Однак Цинк мало схожий на лужноземельні метали. Це зумовлено наявністю на передостанньому рівні десяти d-електронів, які відсутні в елементів IIA-підгрупи. Наприклад, у лужноземельного металу Кальцію передостанній рівень складається з 18-ми електронів $3s^2 3p^6$, а у Цинку з 18-ти – $3s^2 3p^6 3d^{10}$. Зростання заряду ядра від +20 (у Кальцію) до +30 (у Цинку) викликає значне стиснення електронної оболонки атома Цинку. Унаслідок цього обидва зовнішні s-електрони в нього розташовані ближче до ядра, ніж у Кальцію, і зв'язані з ядром сильніше. Цим пояснюється те, що Цинк є менш електропозитивним порівняно із Кальцієм. Деякі найважливіші властивості Цинку наведені у табл. 1.

Таблиця 1. Властивості Цинку

Вміст у земній корі, мас. %	0,08
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
Радіус атома, нм	0,139
Енергія йонізації, еВ	9,39
Густина, г/см^3	7,133
Температура плавлення, °С	419,5
Температура кипіння, °С	906,2
Стандартний електродний потенціал Zn/Zn^{2+}, В	–0,763
Ступені окиснення	0, +2



Загальна характеристика. Природні сполуки

Цинк у чистому вигляді вперше виділив В. Чемпіон у 1738 році, хоча латунь (сплав міді з цинком) використовували ще в Давньому Єгипті та Стародавній Греції. Першовідкривачем Цинку також називають німецького хіміка А.С. Маргграфа, який у 1746 році розробив аналогічний спосіб вироблення цинку й описав його більш детально, ніж В. Чемпіон. Своєю назвою Цинк зобов'язаний Парацельсу, у чиїх працях уперше зустрічаються слова "*zincum*" та "*zinken*", якими названо метал, мабуть, через схожість його кристалітів із голками ("*zinke*" – *зубець*).

Цинк широко розповсюджений у природі та зустрічається в невеликих кількостях у складі мінералів. Головний мінерал цинку – ***сфалерит*** ZnS, або ***цинкова обманка***, входить до складу багатьох сульфідних комплексних руд (рис. 2).

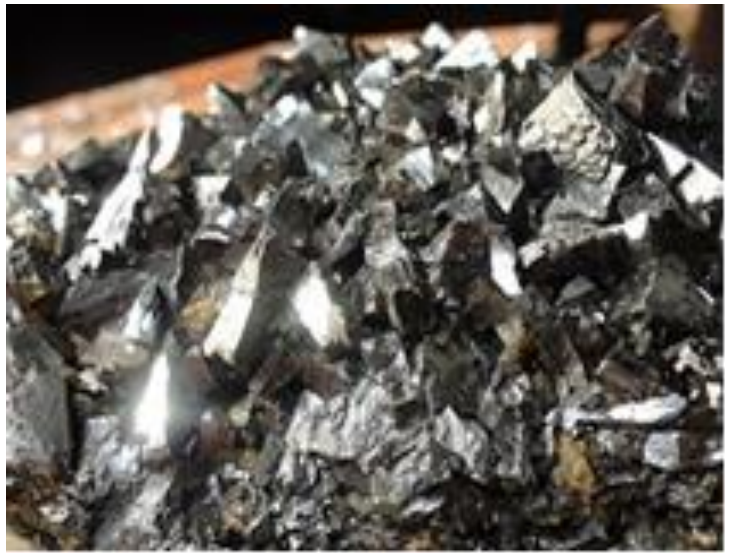


Рис. 2. Сфалерит



Природні сполуки

Майже всі інші цинкові мінерали можна вважати продуктами поступового окиснення сульфіду: ***цинкіт*** ZnO, ***госларит*** $ZnSO_4 \cdot H_2O$, ***смітсоніт*** $ZnCO_3$ (***цинковий шпат***), ***геміморфіт*** $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ (***галмей звичайний***), ***каломін*** $H_2Zn_2SiO_5$, ***вілеміт*** Zn_2SiO_4, ***гентгельвін*** $3ZnBeSiO_4 \cdot ZnS$ тощо.

У живій природі Цинк є досить розповсюдженим мікробіоелементом. Він входить до складу панцирів (мушель) деяких тварин, а також міститься в рослинах. Наприклад, у подорожнику його вміст становить близько 0,02 %, а у фіалці – до 0,05 %. В організмі людини Цинк міститься в кількості близько 0,001 % та накопичується переважно в кістковій тканині зубів (до 0,02 %).

Природний Цинк являє собою суміш п’яти стабільних ізотопів: $^{64}_{30}Zn$ (48,89%), $^{66}_{30}Zn$ (27,81%), $^{67}_{30}Zn$ (4,11%), $^{68}_{30}Zn$ (18,57%), $^{70}_{30}Zn$ (4,11%). Із дев’яти радіоактивних ізотопів Цинку найбільше науково-технічне значення має саме ізотоп $^{65}_{30}Zn$із періодом напів-розпаду $T_{½}$ = 245 діб.



Одержання і застосування

На металургійну переробку надходить цинковий концентрат, який одержують шляхом збагачення комплексних руд із вмістом цинку 40–60 %. Цинковий концентрат підлягає випалюванню для переведення цинк сульфіду в оксид. Металічний цинк із нього одержують шляхом відновлення Карбоном:

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2SO_2\uparrow + 2ZnO;$$

$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO\uparrow.$$

На теперішній час близько половини світового виробництва цинку припадає на гідрометалургійний спосіб його видобутку, коли цинкову руду після випалювання обробляють сульфатною кислотою із подальшим виділенням металічного цинку за допомогою електролізу:

$$ZnSO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{електроліз}} Zn + ½O_2\uparrow + H_2SO_4.$$

Найважливішим напрямком промислового використання цинку є покриття ним залізних виробів з метою запобігання корозії.



Сплави цинку

Інший напрям – це виготовлення сплавів, наприклад, ***білої латуні*** (85 % Zn + 5 % Al + 10 % Cu), ***люменбронзи*** (88 % Zn + 6 % Al + 6 % Cu або 83 % Zn + 15 % Al + 2 % Cu) тощо, які використовують для лиття під тиском. Цинк застосовують також як відновник у процесі одержання чистого кремнію:

$$SiCl_4 + 2Zn \xrightarrow{1000°C} Si + 2ZnCl_2.$$

Цинк – це сріблясто-білий із ледь помітним блакитним відтінком метал середньої твердості (рис. 3). Під час зберігання на повітрі темнішає внаслідок утворення тонкого шару оксиду, який захищає метал від подальшого окиснення.

За кімнатної температури він крихкий, але за температури 100–150 °C стає тягучим і легко прокатується в тонкі листи – цинкову фольгу.



Рис. 3. Цинк



Галогеніди цинку

Цинк є достатньо активним металом, що утворює сполуки майже з усіма неметалами. Зокрема, галогеніди цинку одержують шляхом прямої взаємодії простих речовин у присутності водяної пари як каталізатора:

$$Zn + Cl_2 \longrightarrow ZnCl_2,$$

або шляхом розчинення металічного цинку, його оксиду чи сульфіду, наприклад у хлоридній кислоті:

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow;$$
$$ZnO + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2O;$$
$$ZnS + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2S\uparrow.$$

Галогеніди цинку – це безбарвні кристалічні речовини, добре розчинні у воді, надзвичайно гігроскопічні, на повітрі швидко розпливаються. Наприклад, цинк хлорид, приєднуючи дві молекули води, набуває властивостей типової кислоти, а тому його концентрований розчин (так звана “травлена” хлоридна кислота) використовують для очистки поверхні металу під час паяння:

$$ZnCl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2[Zn(OH)_2Cl_2].$$



Властивості сполук Цинку

Утворена кислота $H_2[Zn(OH)_2Cl_2]$ здатна до розчинення навіть клітковини, завдяки цьому концентровані розчини цинк хлориду використовують у виробництві рослинного пергаменту. Цинк хлорид застосовують також як антисептик деревини, в гальванічних процесах, для травлення металів та у хімічному синтезі як зневоднюючий агент.

Від дії на цинк парів фосфору утворюються різноманітні фосфіди:

$$Zn + 2P \longrightarrow ZnP_2,$$

$$3Zn + 2P \longrightarrow Zn_3P_2.$$

Із сіркою цинк утворює нерозчинний у воді цинк сульфід

$$Zn + S \longrightarrow ZnS,$$

його можна також одержати із розчинів солей цинку під дією гідроген сульфіду або розчинних солей сульфідної кислоти:

$$ZnSO_4 + H_2S \longrightarrow ZnS\downarrow + H_2SO_4;$$

$$ZnSO_4 + Na_2S \longrightarrow ZnS\downarrow + Na_2SO_4.$$



Властивості сполук Цинку

Цинк сульфід кристалізується у двох модифікаціях – гексагональній (***вюртцит***) та кубічній (***сфалерит***). Цинк сульфід у суміші із барій сульфатом застосовують у виробництві білої фарби – літопону. Легований міддю та сріблом сульфід має люмінесцентні властивості, у суміші з кадмій сульфідом раніше широко застосовувався у виготовленні телевізійних екранів.

Із воднем, азотом, бором, кремнієм та вуглецем Цинк не взаємодіє. Металічний цинк розчиняється у водному розчині амоніаку, утворюючи комплексну сполуку – тетрааміноцинк гідроксид:

$$Zn + 4NH_3 + 2H_2O \longrightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2\uparrow.$$

Під час нагрівання цинкового пилу до 600 °С в атмосфері амоніаку утворюється цинк нітрид

$$3Zn + 2NH_3 \longrightarrow Zn_3N_2 + 3H_2\uparrow,$$

а із ацетиленом – цинк карбід:

$$Zn + C_2H_2 \longrightarrow ZnC_2 + H_2\uparrow.$$



Властивості сполук Цинку

Останній розкладається водою та кислотами так само, як і звичайний кальцій карбід:

$$ZnC_2 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + C_2H_2\uparrow;$$

$$ZnC_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + C_2H_2\uparrow.$$

Цинк витісняє метали, що розташовані в електрохімічному ряду напруг правіше від нього, із розчинів їх солей, а також оксидів:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4;$$

$$Zn + CuO \rightarrow Cu + ZnO.$$

Виділення кадмію із розчинів за допомогою цинкового пилу (цементація) є одним із основних методів його одержання у промисловості

$$CdSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Cd.$$

Цинк легко витісняє водень із розбавлених водних розчинів кислот-окисників:

$$Zn + 2HBr \rightarrow ZnBr_2 + H_2\uparrow.$$

Розбавлену нітратну кислоту гранульований цинк відновлює до нітроген(I) оксиду:

$$4Zn + 10HNO_{3\ (розб.)} \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O,$$

а цинковий пил – до амоній нітрату:

$$4Zn + 10HNO_{3\ (розб.)} \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$$



Властивості сполук Цинку

Цинк реагує з концентрованими сульфатною та нітратною кислотами з утворенням солей цинку та відповідних продуктів відновлення:

$$Zn + 2H_2SO_{4\ (конц.)} \longrightarrow ZnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O;$$

$$Zn + 4HNO_{3\ (конц.)} \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O.$$

Цинк реагує з водними розчинами лугів з утворенням гідроксокомплексів

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow,$$

а в процесі сплавлення утворює цинкати

$$Zn + 2KOH \longrightarrow K_2ZnO_2 + H_2\uparrow.$$

Солі цинку із оксигеновмісними кислотними залишками – нітрати, сульфати, хлорати – розчинні у воді, але із часом підлягають гідролізу з утворенням малорозчинних основних солей:

$$2ZnSO_4 + 2H_2O \longrightarrow Zn_2(OH)_2SO_4 + H_2SO_4;$$

$$Zn^{2+} + HOH \longrightarrow Zn(OH)^+ + H^+ \ (pH < 7).$$

Карбонати, фосфати та силікати цинку є нерозчинними у воді.



Цинк сульфат. Цинк оксид

Із солей цинку найбільше практичне значення має ***цинк сульфат (цинковий купорос)*** – $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Його використовують як мікродобриво або мікроелементну добавку до макродобрив. Цинк сульфат є добре відомим в'яжучим та дезінфікуючим препаратом. Найбільш важливими галузями його використання є одержання віскози та білого пігменту в суміші солей ZnS та $BaSO_4$, що випадає в осад в умовах зливання водних розчинів $ZnSO_4$ та BaS.

Цинк оксид ZnO – це гексагональні кристали білого кольору, які під час нагрівання набувають жовтого відтінку (рис. 4). Його одержують спалюванням металічного цинку в атмосфері кисню чи на повітрі

$$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO,$$

а також – шляхом прожарювання основного карбонату чи цинк гідроксиду:

$$ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2 \xrightarrow{t} 2ZnO + CO_2\uparrow + H_2O;$$

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{t} ZnO + H_2O.$$



Рис. 4. Цинк оксид



Цинк оксид

За температури вище 1000 °С цинк оксид підлягає відновленню до металічного цинку Карбоном, карбон(II) оксидом чи воднем:

$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO\uparrow;$$
$$ZnO + CO \rightarrow Zn + CO_2\uparrow;$$
$$ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O.$$

Цей оксид не взаємодіє з водою, але виявляє амфотерні властивості, реагуючи як з розчинами кислот, так і з розчинами лугів:

$$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O;$$
$$ZnO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4].$$

У разі сплавлення з оксидами металів утворює цинкати

$$ZnO + CoO \rightarrow CoZnO_2.$$

Під час взаємодії з оксидами неметалів утворює солі:

$$2ZnO + SiO_2 \rightarrow Zn_2SiO_4;$$
$$ZnO + B_2O_3 \rightarrow Zn(BO_2)_2.$$



Цинк гідроксид

Цинк оксид використовують також як важливу складову деяких косметичних засобів та медичних препаратів (мазі, пасти, присипки тощо). Йому відповідає нерозчинний у воді ***цинк гідроксид*** $Zn(OH)_2$, який одержують дією лугів на розчини солей цинку в еквівалентних (стехіометричних) співвідношеннях:

$$ZnSO_4 + 2KOH \longrightarrow Zn(OH)_2\downarrow + K_2SO_4.$$

Цинк гідроксид також є амфотерною сполукою і може виявляти як властивості як основ, так і кислот:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + 2H_2O;$$

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2H_2O;$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4];$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}.$$

Солі, що одержують при взаємодії цинк гідроксиду із лугами, мають назву ***гідроксоцинкати***.



Гідроксоцинкати

Останні утворюються також при розчиненні цинку у дуже концентрованих розчинах лугів: $Zn + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$.

відновник $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$ 1

окисник $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2^0$ 1

У процесі нагрівання гідроксоцинкати втрачають воду:

$$K_2[Zn(OH)_4] \xrightarrow{t} K_2ZnO_2 + 2H_2O.$$

Із підкисленням лужного розчину гідроксоцинкату знову випадає осад цинк гідроксиду:

$$Na_2[Zn(OH)_4] + 2HCl \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl + 2H_2O.$$

Атомарний водень, що виділяється від взаємодії цинку з лугом, має дуже сильні відновні властивості та може відновлювати нітрати до амоніаку:

$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH + 7H_2O \rightarrow 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_4OH.$$

відновник $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$ 8 4

окисник $N^{5+} + 8\bar{e} \rightarrow N^{3-}$ 2 1



Комплексні сполуки Цинку

Для Цинку характерні координаційні числа 4 та 6, що відповідають sp^3- та sp^3d^2-гібридизації атомних орбіталей. При цьому цілковите заповнення 3d-підрівня означає, що комплексоутворення в катіона Zn^{2+} не супроводжується ефектом стабілізації полем лігандів.

Комплексні сполуки Цинку з N- та O-донорними лігандами є менш стійкими у водяних розчинах, ніж комплекси інших d-металів, наприклад Fe, Co чи Cu. Тому катіон Zn^{2+} утворює стійкі комплекси лише із полідентатними N- та O-донорними лігандами, такими як етилендіамін, етилендіамінтетраацетат тощо, де відчувається помітний вплив явища хелатування. Останнє має місце за умов комплексоутворення із аніонами карбонових та амінокислот.

Для комплексних сполук Цинку із координаційним числом 4 характерним є тетраедричне розташування лігандів навколо центрального атома, а для комплексів із координаційним числом 6 – октаедричне.



Комплексні сполуки Цинку

Під час розчинення солей цинку у воді, а також від взаємодії ZnO та $Zn(OH)_2$ із кислотами утворюються численні аквакомплекси типу $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ та $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$. Прикладами таких сполук можуть слугувати різноманітні кристалогідрати – $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ або $[Zn(H_2O)_6](NO_3)_2$, а також $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ або $[Zn(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ тощо.

Серед інших комплексних сполук катіонного типу найбільш стійкими є аміно-комплекси, зокрема $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ та $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$.

Треба зазначити, що цинк гідроксид розчиняється у водному амоніаку із утворенням гідроксиду тетраамінцинку:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2,$$

який за ступенем дисоціації може бути прирівняний до гідроксидів лужноземельних металів.

Відомо також і про утворення комплексів Цинком аніонного типу. У більшості випадків вони мають тетраедричні координаційні сфери, наприклад $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ та $[ZnCl_4]^{2-}$, які є менш стійкими, ніж катіонні комплекси.



Біологічна роль сполук Цинку

Цинк як один із типових біогенних елементів постійно присутній у тканинах рослин і тварин. Середній вміст Цинку в більшості наземних і морських організмів становить тисячні частки відсотка. Багатими на цей елемент є деякі гриби, особливо отруйні, лишайники, хвойні рослини та деякі безхребетні морські тварини, наприклад, устриці (до 0,4 % сухої маси).

Багатосторонній вплив Цинку на життєдіяльність рослин, тварин і людини вивчався багатьма дослідниками. Як відомо, основним джерелом Цинку для рослин є ґрунт. Прийнято вважати, що Цинк є більш розчинним елементом ґрунтів, ніж інші важкі метали. Концентрація його у ґрунтових розчинах коливається від 4 до 270 мкг/л залежно від типу ґрунту та методу виділення розчину. Розчинність та доступність Цинку у ґрунтах має негативну кореляцію зі ступенем насичення їх Кальцієм та із вмістом сполук Фосфору. Крім того, Цинк може мобілізуватися із нерозчинних сполук та із адсорбованого стану у вигляді Zn-органічних комплексів та комплексних аніонних форм (рис. 5).

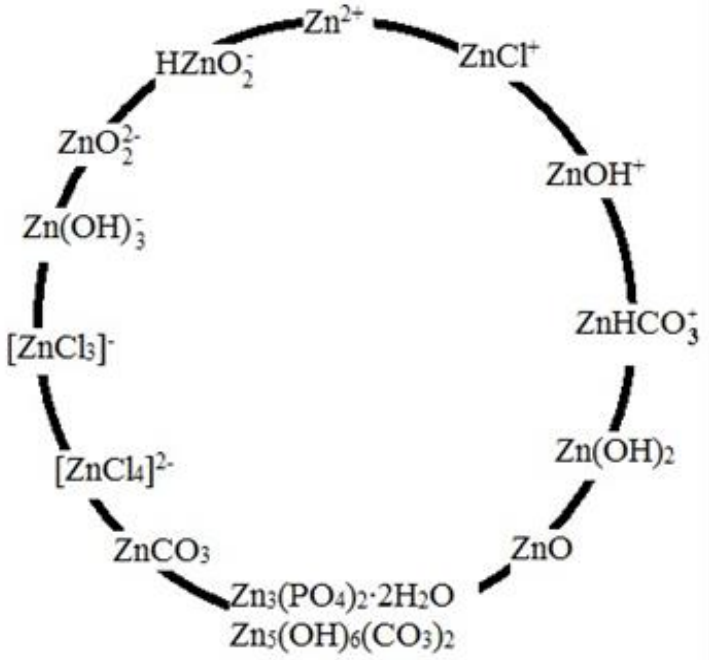


Рис. 5. Йонні форми та сполуки Цинку, що присутні у ґрунтах



Біологічна роль сполук Цинку

Вважають, що основними формами надходження Цинку в корені рослин є саме йони Zn^{2+}, гідратовані молекулами води або зв'язані у стійкі комплекси, у тому числі й Zn-органічні хелати. Вміст Цинку у харчових рослинах коливається від 1,2 (у яблуках) до 73 мг/кг сухої маси (у листках салату); середній вміст Цинку в зернах пшениці коливається в межах від 22 до 33 мг/кг, фоновий вміст у травах складає 12–47 мг/кг сухої маси. Межею дефіциту Цинку для рослин вважають інтервал у 10–20 мг/кг сухої маси, а фітотоксичними концентраціями його вміст у 300–400 мг/кг. Цинк у значній мірі сприяє біосинтезу етерів фосфатної кислоти, АТФ та інших біологічно активних речовин, а також синтезу ауксинів, ДНК і рибосом.

Першим ферментом, у складі якого було знайдено Цинк, є карбоангідраза із молекулярною масою 30 000, що містить один атом Zn на молекулу, та здатна каталізувати дегідратацію бікарбонатіона та гідратацію CO_2:

$$OH^- + CO_2 \rightarrow HCO^{3-};$$

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3.$$



Біологічна роль сполук Цинку

За некаталітичних умов ця реакція перебігає надто повільно, що є несумісним із головними фізіологічними вимогами живих організмів. Карбоангідраза міститься в листі багатьох вищих рослин, у організмах хребетних та безхребетних тварин, що свідчить про універсальність дії цього ферменту.

Дія Цинку в рослинних організмах пов’язана із перетвореннями сульфгідрильних груп, які відіграють важливу роль у регулюванні окисно-відновних процесів. Від нестачі Цинку в рослин спостерігається накопичення гідроген пероксиду, порушується окисне фосфорилювання й у клітинах накопичуються неорганічні фосфати. Зміни в окисно-відновних процесах у свою чергу призводять до порушення біосинтезу білка. Участь Цинку в окисно-відновних реакціях та регулюванні активності синтезу білка визначає його вплив на фотосинтез, утворення хлорофілу та ріст рослин.

Входячи до складу ферментів вуглеводного обміну, зокрема дегідрогеназ, Цинк сприяє їх активації та підвищенню інтенсивності процесів фотосинтезу. Недостатня кількість Цинку призводить до розладу вуглеводного обміну.



Біологічна роль сполук Цинку

Значною також є роль Цинку в підвищенні стійкості рослин до несприятливих погодних умов (сухих та спекотних), оскільки він сприяє збереженню максимальної кількості нуклеїнових кислот за мінімальних умов їх синтезу. Саме тому Цинк значно впливає на біосинтез ДНК та бере активну участь у зберіганні та передаванні спадкової інформації.

Дефіцит Цинку в рослинах проявляється найчастіше на кислих ґрунтах, що піддаються сильному вивітрюванню, та на карбонатних і вапняних ґрунтах. На карбонатних ґрунтах недоступність цього елемента для рослин обумовлена адсорбцією його глинистими мінералами і кальцій карбонатом. Для деяких культур негативні наслідки від нестачі Цинку може посилити внесення фосфорних добрив у ґрунт, адже рослини, наприклад, горох і томати збільшують поглинання Фосфору, але його утилізація в рослинних організмах порушується через дефіцит Цинку. При цьому вміст неорганічних фосфатів у клітинах зростає, а вміст Фосфору в нуклеотидах, ліпідах і нуклеїнових кислотах знижується. Додавання Цинку в поживний розчин нормалізує використання поглиненого Фосфору.



Біологічна роль сполук Цинку

Нестача Цинку в рослинних організмах затримує утворення сахарози, крохмалю і ауксинів, порушує утворення білків, внаслідок чого в рослинах накопичуються небілкові сполуки Нітрогену і порушується фотосинтез. Це призводить до сповільнення процесу поділу клітин і до морфологічних змін листя (деформації і зменшення листової пластинки) та стебел (затримки росту міжвузля), тобто до гальмування росту рослин. У плодових дерев на кінцях гілок утворюються укорочені пагони з дрібним листям, розташованим у вигляді розетки (так звана “розеточність”), а від великого дефіциту Цинку з’являється “суховерхість”. У кукурудзи проявами нестачі Цинку є побіління або хлороз верхніх листків, у томатів – дрібнолистість, скручування листкових пластинок і черешків (рис. 6).



Рис. 6. Ознаки нестачі Цинку в листі хмелю (а), томату (б) та кукурудзи (в)



Біологічна роль сполук Цинку

Чутливими до дефіциту Цинку культурами також є кукурудза, хміль, квасоля, льон, зеленні овочі, цитрусові, виноград, яблуня і груша.

Організм людини містить у середньому до 3 г Цинку, а добова потреба в ньому складає близько 15 мг. Нестача цього мікроелемента в людини виражається у втраті апетиту, порушенні росту скелету, появі ушкоджень шкіри, уповільненні статевого дозрівання. Важливу роль Цинк відіграє в загоєнні ран. За його дефіциту цей процес відбувається значно повільніше внаслідок зниження біосинтезу білка сполучної тканини – колагену.

Дефіцит Цинку викликає уповільнення росту тварин, розлад статевої функції, скорочення тривалості життя. Встановлено, що Цинк є необхідним для підтримки нормальної концентрації плазми крові. В організмах тварин і людини Цинк є незамінним металокомпонентом ферментних систем, входить до складу гормону підшлункової залози – інсуліну, який регулює рівень цукру у крові, а також посилює дію гормонів внутрішньої секреції, зокрема гіпофізу.



Біологічна роль сполук Цинку

Справжньою бідою для людства став цукровий діабет, що виникає при нестачі в організмі інсуліну. У цьому випадку різко порушується обмін речовин, у крові та сечі підвищується рівень простих цукрів, зокрема глюкози. Як тільки інсулін було отримано у вільному стані, його почали успішно застосовувати для лікування ознак діабету.

Біологічна роль Цинку пов’язана з діяльністю залоз внутрішньої секреції, де відбувається його активне накопичення. На сьогодні участь Цинку в активній роботі ендокринних залоз та механізмі реалізації клітинного ділення вважають цілком доведеною. Порушення обміну цього елемента в організмі людини пов’язане також із проявами лейкемії, атеросклерозу, ендемічного зобу тощо. Значна кількість даних свідчить про те, що підвищений вміст цього металу в організмі спричиняє активну канцерогенну дію. Цинк є необхідним для метаболізму токоферолів та ретинолу, а з аскорбіновою кислотою він утворює дієвий засіб проти катарів та інших вірусних захворювань.



Біологічна роль сполук Цинку

Здатність Цинку підвищувати загальний рівень енергетичних процесів та активізувати захисні реакції організму розкриває перспективи використання біотичних кількостей цього елемента як стимулятора фізіологічних процесів у сільськогосподарських тварин. У медицині та сільському господарстві широко застосовують сполуки Цинку – ***цинк оксид*** та ***цинк сульфат***.

Цинк оксид використовують:

– у косметології і фармації як наповнювач кремів, мазей, пудр і присипок, інгредієнт кремів для засмаги, зубних паст;

– у тваринництві як мінеральну добавку для тваринних кормів;

– у медицині як антисептик та речовину, що підсушує, в’яже та сорбує, його додають у зовнішні дерматологічні засоби для лікування екземи, пролежнів, дитячої пітниці, простого герпесу, ран, порізів, опіків та виразок;

– у стоматології як абразивний матеріал, а також як важливий компонент стоматологічного цементу;

– для потреб хірургії на основі цинк оксиду виготовляють гумові вироби.



Біологічна роль сполук Цинку

Цинк сульфат сприяє зміцненню імунітету, бере активну участь у процесах синтезу і розщеплення головних складників їжі – жирів, білків та вуглеводів. Без нього не відбуваються такі біохімічні процеси, як зростання організму, статеве дозрівання, формування білків, синтез нуклеїнових кислот, вироблення гормонів, ріст і поділ клітин. Цинк сульфат заспокійливо впливає на центральну нервову систему, є антибактеріальним та антисептичним засобом, має в'яжучі та підсушуючі властивості, підтримує у нормі смакові рецептори, стан шкіри, волосся та нігтів, сприяє росту, поліпшує пам'ять, підвищує працездатність.

Цинк сульфат рекомендується людям, які займаються важкою фізичною працею, страждають на кон'юнктивіт, уретрит, вагініт та ларингіт. Його призначають також хворим на цукровий діабет, використовують у загальній терапії дитячого церебрального паралічу, під час порушень роботи імунної системи, захворювань печінки, інфекційних захворювань, порушень роботи функції передміхурової залози, у разі дерматологічних захворювань, облисіння, вугрових висипів, повільної регенерації шкіри після механічних ушкоджень для лікування грибкових захворювань нігтів, мікробної екземи, виразкових уражень шкіри тощо.



Біологічна роль сполук Цинку

Фармакологічні препарати цинк сульфату мають різні форми випуску: таблетки, краплі, розчини, порошки.

В організмі людини Цинк міститься у шкірі, печінці, нирках, в сітківці ока, а у чоловіків, крім того, у передміхуровій залозі. Людському організму для здоров'я та правильного функціонування необхідно 10–20 мг Цинку на день.

У рослинні організми Цинк надходить із ґрунту і води, а в організм людини і тварин – із їжею. Найбільше Цинку у пророщеній пшениці, висівках, соняшниковому та гарбузовому насінні, грибах, устрицях та баранині. У менших кількостях Цинк міститься в яловичині, свинині, курячому м'ясі та м'ясі кроликів, яловичій печінці, бобових, часнику та морській рибі. Фрукти і овочі, як правило, бідні на Цинк (рис. 7).



Рис. 7. Цинк у продуктах харчування



Запитання для самоконтролю

1. Наведіть повну електронну конфігурацію атома Цинку та поясніть його валентні можливості. До якої родини елементів треба віднести Цинк?

2. Які мінерали, що містять Цинк, є найбільш розповсюдженими у земній корі? Наведіть їх хімічний склад.

3. Складіть рівняння реакцій, що лежать в основі промислових способів видобування металічного цинку, та поясніть їх принципову відмінність.

4. На прикладі типових хімічних властивостей Цинку доведіть його амфотерний характер. У чому полягає сутність явища амфотерності?

5. Наведіть приклади бінарних сполук Цинку та дайте їм назви.



Запитання для самоконтролю

6. Який спосіб захисту заліза від корозії є надійнішим: оцинкування чи лудження? У чому полягає їх принципова відмінність?

7. Якими є типові координаційні числа іона Zn^{2+} у більшості його комплексних сполук? Відповідь поясніть.

8. Дайте назви наведеним нижче комплексним сполукам Цинку та визначте їх тип:

а) $K_2[Zn(CN)_4]$; б) $[Zn(NH_3)_4]SO_4$; в) $[Zn(H_2O)_6]Cl_2$; г) $Na_2[ZnCl_4]$. Якою є просторова будова комплексної частки в кожному із наведених випадків?

9. Наведіть найбільш розповсюджені форми існування Цинку у ґрунтових розчинах. Які з них є найбільш рухливими? Відповідь поясніть.

10. Охарактеризуйте біологічну роль Цинку в рослинних та тваринних організмах. Якою є денна норма споживання людиною цього мікроелемента?



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

1. Електронну формулу атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ має хімічний елемент:

A Zn;
B Cu;
C Co;
D Ni.

2. Формули нерозчинної основи, солі та безоксигенової кислоти утворюють таку послідовність:

A $Zn(OH)_2$, $NaNO_3$, HNO_3;
B ZnO, $Ba(OH)_2$, H_2SO_4;
C Mn_2O_7, CaO, ZnO;
D $Zn(OH)_2$, $CaCl_2$, HCl.

3. Формули кислотного, основного та амфотерного оксидів утворюють таку послідовність:

A MnO_2, CO_2, Al_2O_3;
B CaO, SO_2, ZnO;
C Mn_2O_7, CaO, ZnO;
D MnO, CuO, CO_2.

4. Взаємодія металічного цинку із розчином сульфатної кислоти є прикладом реакції:

A сполучення;
B обміну;
C заміщення;
D розкладу.

Хімія сполук Цинку



Тестові завдання

5. Для одержання водню в лабораторних умовах зазвичай застосовують взаємодію:

A CH_4 та H_2O;

B Zn та HCl;

C Fe та H_2O;

D Cu та HNO_3.

6. Розчинення металічного цинку в мінеральних кислотах суттєво сповільнюється за умови:

A збільшення концентрації кислоти в розчині;

B подрібнення цинку;

C розбавляння розчину кислот водою;

D підвищення температури.

7. Із найбільшою швидкістю за кімнатної температури взаємодіють між собою речовини:

A Zn та S;

B Zn та $H_2SO_{4\ (р\text{-}н)}$;

C ZnO та H_2O;

D $ZnSO_{4\ (р\text{-}н)}$ та $BaCl_{2\ (р\text{-}н)}$.



Тестові завдання

8. Скорочене йонне рівняння реакції $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$ відповідає взаємодії таких речовин:

A нерозчинної солі цинку та розчину кислоти;
B металічного цинку та кислоти;
C розчинної солі цинку та розчину лугу;
D цинк оксиду та лугу.

9. Реакція йонного обміну перебігає практично до кінця у результаті утворення води в умовах взаємодії:

A $Ba(OH)_2$ та $MgSO_4$;
B $Zn(OH)_2$ та H_2SO_4;
C $ZnSO_4$ та HCl;
D Na_2CO_3 та KNO_3.

10. Із утворенням солі, води та гідроген сульфіду перебігає взаємодія між собою:

A Zn та $H_2SO_{4\ (розб.)}$;
B Cu та $H_2SO_{4\ (розб.)}$;
C Cu та $H_2SO_{4\ (конц.)}$;
D Zn та $H_2SO_{4\ (конц.)}$.

Хімія сполук Молібдену





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки
3. Одержання і властивості сполук Молібдену
4. Біологічна роль сполук Молібдену
5. Запитання для самоконтролю
6. Тестові завдання
7. Інтерактивне завдання



Список використаних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”, С. 311-314.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “Нова книга”. С. 414-417, 420-423.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна

та неорганічна хімія. Вінниця: “ Нова книга ”. С. 491-500.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В. (2020). Хімія біогенних елементів. Частина І.

Біометали і біонеметали. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 144-156.

5. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія.

Дн-ськ: “Пороги”. С. 290-295.



Загальна характеристика. Природні сполуки

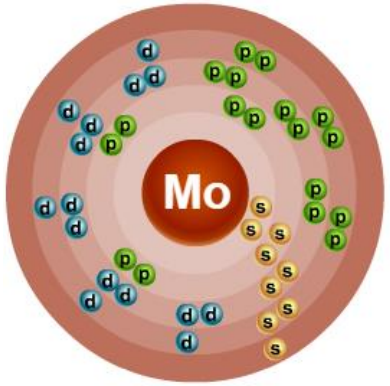
Молібден належить до VIB групи 5-го періоду періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. В атомі Молібдену внаслідок особливої стійкості наполовину заповненого d-підрівня (d^5) валентними є електрони $(n–1)d^5ns^1$, для нього спостерігається “провал” одного електрона з ns- на (n–1)d-підрівень (рис. 1).

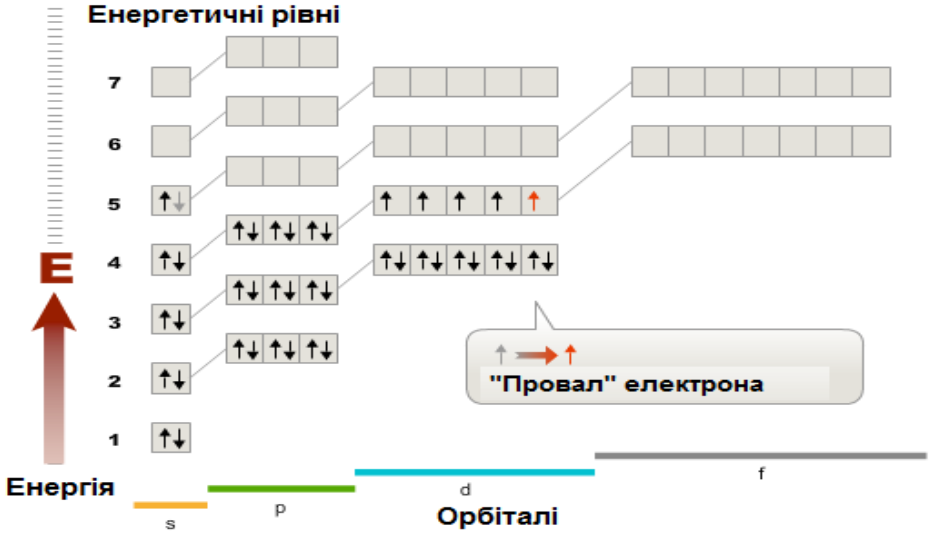
Mo **42**

95,94

Molybdenum

Молібден





$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,4p^6\,5s^1\,4d^5$

Рис. 1. Електронна конфігурація атома Молібдену

Якщо врахувати, що енергії 4d- та 5s-електронів є дуже близькими за величиною, то найбільш стійким ступенем окиснення Молібдену вважається +6, однак можливі й інші: +2, +3, +4 та +5.



Загальна характеристика. Природні сполуки

Деякі найважливіші властивості Молібдену наведені в табл. 1. Природний молібден складається із семи стабільних ізотопів із масовими числами 92–100. Із них найпоширенішими є: $^{92}_{42}\mathrm{Mo}$ (15,86%), $^{95}_{42}\mathrm{Mo}$ (15,70 %), $^{96}_{42}\mathrm{Mo}$ (16,50 %), $^{98}_{42}\mathrm{Mo}$ (23,75 %).

Із штучних ізотопів Молібдену як радіоактивні індикатори використовуються ($T_{1/2}$ = 6,95 год) і ($T_{1/2}$ = 66 год).

Таблиця 1. Властивості Молібдену

Вміст у земній корі, мас. %	$3 \cdot 10^{-4}$
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$
Радіус атома, нм	0,139
Енергія йонізації, еВ	7,10
Густина, г/см^3	10,22
Температура плавлення, °С	2625
Температура кипіння, °С	4865
Стандартний електродний потенціал, Mo/Mo^{3+}, В	-0,20
Ступені окиснення	0, +2, +3,+4,+5,+6



Загальна характеристика. Природні сполуки

Відомо приблизно 20 мінералів Молібдену, але лише один із них – ***молібденіт (молібденовий блиск)*** MoS_2 є первинним (рис. 2). Інші мінерали, що містять Молібден, мають вторинне походження. Серед них промислового значення набувають: ***вульфеніт (молібденово-свинцевий шпат***) $PbMoO_4$; ***повеліт*** $CaMoO_4$, ***молібдит*** $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot nH_2O$; ***патераіт*** $CoMoO_4$ та ***белонозит*** $MgMoO_4$.

Аж до XVIII ст. основний мінерал Молібдену – молібденовий блиск не відрізняли від графіту і свинцевого блиску, оскільки вони мали дуже схожий зовнішній вигляд. Ці мінерали мали загальну назву *“молібден”* (гр. *molybdos* – свинець).



Рис. 2. Молібденіт



Загальна характеристика. Природні сполуки

Елемент Молібден відкрив у 1778 році шведський хімік К.В. Шеєле, який під час обробки молібденіту нітратною кислотою виділив молібденову кислоту. Шведський хімік П. Гьєльм у 1782 році вперше отримав металічний молібден.

Молібден у чистому вигляді – це сріблясто-білий метал (рис. 3), що за звичайних температур на повітрі не змінюється.



Рис. 3. Молібден



Карл Вільгельм Шеєле (1942-1786 рр.)



Одержання і застосування

Вихідною сировиною для добування молібдену є молібденіт. Оскільки природна руда є дуже забрудненою і містить всього лише кілька десятих відсотка чистого MoS_2, її потрібно попередньо збагачувати. Для цього використовують флотаційні процеси. Збагачену в такий спосіб молібденову руду переводять у молібден(VI) оксид шляхом випалювання в спеціальних печах:

$$2MoS_2 + 7O_2 \rightarrow 2MoO_3 + 4SO_2\uparrow ,$$

а також сплавленням із содою та наступною обробкою сплаву хлоридною чи нітратною кислотою:

$$2MoS_2 + 6Na_2CO_3 + 9O_2 \rightarrow 2Na_2MoO_4 + 4Na_2SO_4 + 6CO_2\uparrow;$$
$$Na_2MoO_4 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + MoO_3 + H_2O.$$

Для одержання високочистого молібдену випалений концентрат обробляють розчином амоніаку, в якому розчиняється молібден(VI) оксид:

$$MoO_3 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2MoO_4 + H_2O,$$



Одержання і застосування

а також більшість нерозчинних супутніх домішок. Розчин відфільтровують та підкислюють сульфатною кислотою:

$$(NH_4)_2MoO_4 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2MoO_4\downarrow.$$

Кінцевим етапом одержання молібдену є термічне відновлення MoO_3 або H_2MoO_4 воднем за температури близько 1000 °С:

$$MoO_3 + 3H_2 \rightarrow Mo + 3H_2O;\ H_2MoO_4 + 3H_2 \rightarrow Mo + 4H_2O.$$

При цьому молібден виділяється у вигляді порошку. Компактний метал одержують методами порошкової металургії.

Молібден має важливе значення у сучасній техніці. До 80 % цього металу використовують у чорній металургії для виробництва жаростійких, антикорозійних, інструментальних, магнітних і конструкційних сталей. Молібден підвищує їх стійкість на холоді та сприяє зберіганню за високих температур. Молібден вводять у сталь у вигляді сплаву феромолібдену (60–80 % Mo + 40–20% Fe).



Застосування молібдену

Металічний молібден є найважливішим конструкційним матеріалом у виробництві електроосвітлювальних ламп і вакуумних приладів (радіолампи, генераторні лампи, рентгенівські трубки та ін.). Із нього виготовляють аноди, сітки, катоди, тримачі волосків розжарення в електролампах. Молібденовий дріт і стрічку широко використовують як нагрівачі для високотемпературних печей. Після освоєння виробництва великих заготовок молібден почали застосовувати у чистому вигляді або із легуючими добавками інших металів у тих випадках, коли необхідно зберегти міцність за умов високих температур, наприклад під час виготовлення деталей ракет.

З метою запобігання окисненню за умов високих температур застосовують покриття деталей молібден силіцидом, жаростійкими емалями тощо. Молібден використовують у енергетиці як конструкційний матеріал, для будівництва ядерних реакторів, оскільки він має порівняно малий переріз захоплення теплових нейтронів (2,6 барн). Важливу роль молібден відіграє у складі жароміцних і кислотостійких сплавів, де він поєднується з нікелем та хромом.



Властивості сполук Молібдену

Взаємодіючи з галогенами Молібден утворює галогеніди (MoF_6, $MoCl_5$, $MoCl_4$, $MoCl_3$, $MoCl_2$, Mo_3Cl_6), оксогалогеніди (MoO_2Cl_2, $MoOCl_3$, MoO_2F_2, $MoOF_4$) та аквагалогеніди ($Mo_3Cl_6 \cdot 4H_2O$ тощо), які однак не знаходять широкого практичного застосування. Хлоруванням молібдену під час нагрівання можна одержати лише димерну форму пентахлориду:

$$2Mo + 5Cl_2 \rightarrow Mo_2Cl_{10},$$

із якого шляхом відновлення отримують $MoCl_2$:

$$Mo_2Cl_{10} + 3Mo \rightarrow 5MoC_{l2}.$$

Темно-зелені кристали молібден пентахлориду утворюються хлоруванням молібден дисульфіду в умовах відсутності води та повітря за температур 600–750°C:

$$2MoS_2 + 7Cl_2 \rightarrow 2MoCl_5 + 2S_2Cl_2.$$

Під час нагрівання без присутності кисню ця сполука розкладається:

$$MoCl_5 \rightarrow MoCl_3 + Cl_2\uparrow.$$



Властивості сполук Молібдену

Водень за температури 900 °C відновлює молібден пентахлорид до металу

$$2MoCl_5 + 5H_2 \rightarrow 10HCl + 2Mo.$$

Сірка не взаємодіє із молібденом у інтервалі температур 400–450°C, а в більш жорстких умовах утворює молібден дисульфід. У лабораторній практиці цю сполуку можна одержати прямим синтезом із елементів:

$$Mo + 2S \rightarrow MoS_2,$$

або взаємодією молібдену чи молібден(IV) оксиду з гідроген сульфідом:

$$Mo + 2H_2S \xrightarrow{800℃} MoS_2 + 2H_2\uparrow;$$

$$MoO_2 + 2H_2S \xrightarrow{400℃} MoS_2 + 2H_2O.$$

Молібден дисульфід не розчиняється у воді, і не реагує з розбавленими кислотами та лугами.

Під час нагрівання за температур 400-600°C на повітрі молібден дисульфід окиснюється:

$$2MoS_2 + 7O_2 \rightarrow 2MoO_3 + 4SO_2\uparrow.$$



Властивості сполук Молібдену

Перегріта водяна пара також взаємодіє з молібден дисульфідом:

$$MoS_2 + 2H_2O \xrightarrow{500^\circ C} MoO_2 + 2H_2S\uparrow.$$

Концентровані кислоти-неокисники розкладають MoS_2 до діоксиду

$$MoS_2 + 2H_2SO_{4\ (конц.)} \longrightarrow MoO_2 + 2S\downarrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

відновник	$2S^{2-} - 4\bar{e} \longrightarrow 2S^0$	2	1
окисник	$S^{6+} + 2\bar{e} \longrightarrow S^{4+}$	4	2

Концентровані кислоти-окисники перетворюють молібден дисульфід на відповідний триоксид:

$$MoS_2 + 18HNO_{3\ (конц.)} \xrightarrow{100^\circ C} MoO_3 + 18NO_2\uparrow + 2H_2SO_4 + 7H_2O.$$

відновник	$Mo^{4+} - 2\bar{e} \longrightarrow Mo^{6+}$		
	$2S^{2-} - 16\bar{e} \longrightarrow 2S^{6+}$	18	1
окисник	$N^{5+} + 1\bar{e} \longrightarrow N^{4+}$	1	18

Водень відновлює молібден дисульфід до металу:

$$MoS_2 + 2H_2 \xrightarrow{800^\circ C} Mo + 2H_2S\uparrow.$$



Взаємодія з кислотами

Молібден окиснюється лише за високих температур. Розведені кислоти на нього не діють. Із концентрованих кислот з молібденом взаємодіє сульфатна кислота:

$$Mo + 3H_2SO_{4\ (конц.)} \rightarrow H_2MoO_4\downarrow + 3SO_2\uparrow + 2H_2O,$$

відновник	$Mo^0 - 6\bar{e} \rightarrow Mo^{6+}$	2	1
окисник	$S^{6+} + 2\bar{e} \rightarrow S^{4+}$	6	3

та суміш нітратної і фторидної кислот:

$$Mo + 2HNO_{3\ (конц.)} + 8HF_{\ (конц.)} \rightarrow H_2[MoF_8] + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

відновник	$Mo^0 - 6\bar{e} \rightarrow Mo^{6+}$	3	1
окисник	$N^{5+} + 3\bar{e} \rightarrow N^{2+}$	6	2

У лугах молібден практично не розчиняється, проте взаємодія з окисниками в лужному середовищі, наприклад у процесі сплавляння, відбувається дуже швидко:

$$Mo + 3NaNO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2MoO_4 + 3NaNO_2 + H_2O;$$

$$2Mo + 2Na_2CO_3 + 3O_2 \rightarrow 2Na_2MoO_4 + 2CO_2\uparrow.$$



Молібден (VI) оксид
Молібден (IV) оксид

Із Оксигеном Молібден утворює ***молібден(VI) оксид*** MoO_3 та ***молібден(IV) оксид*** MoO_2, а також проміжні оксиди – Mo_9O_{26} та Mo_8O_{23}. У промислових масштабах молібден(VI) оксид одержують випалюванням молібденіту. Його можна одержати також сильним нагріванням металу у присутності кисню або у процесі тривалого прожарювання амоній молібдату:



$$2Mo + 3O_2 \rightarrow 2MoO_3;$$

$$(NH_4)_2MoO_4 \rightarrow MoO_3 + 2NH_3\uparrow + H_2O.$$

Молібден(VI) оксид – це біла кристалічна речовина, ангідрид ***молібдатної кислоти*** H_2MoO_4. Він є кислотним оксидом; малорозчинний у воді, легко взаємодіє з розчинами лугів, карбонатів, амоніаку з утворенням ***молібдатів*** – солей молібдатної кислоти:

$$MoO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2MoO_4 + H_2O;$$

$$MoO_3 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2MoO_4 + H_2O.$$



Молібден (IV) оксид

Молібдатну кислоту, яка погано розчиняється у воді, одержують дією сильних кислот на відповідні солі:

$$(NH_4)_2MoO_4 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2MoO_4\downarrow.$$

Молібден(IV) оксид одержують частковим відновленням MoO_3:

$$MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O;$$

$$MoO_3 + CO \rightarrow MoO_2 + CO_2\uparrow.$$



Він не розчиняється у воді і належить до несолетворних оксидів. За температури вище 600°С молібден(IV) оксид відновлюється воднем та вуглецем до металу:

$$MoO_2 + 2H_2 \rightarrow Mo + 2H_2O;$$

$$MoO_2 + 2C \rightarrow Mo + 2CO\uparrow.$$



Комплексні сполуки Молібдену

Від взаємодії з нітратною кислотою молібден(IV) оксид перетворюється на молібден(VI) оксид:

$$3MoO_2 + 2HNO_3 \longrightarrow 3MoO_3 + 2NO\uparrow + H_2O.$$

$$\text{відновник } Mo^{4+} - 2\bar{e} \longrightarrow Mo^{6+} \quad | \; 3$$

$$\text{окисник } N^{5+} + 3\bar{e} \longrightarrow N^{2+} \quad | \; 2$$

Молібден схильний до реакцій комплексоутворення. Для нього найбільш типовим вважають координаційне число 6, хоча й відомі сполуки, в яких воно досягає 8. Із низьким ступенем окиснення для Молібдену можливі комплекси катіонного типу, наприклад $[Mo_6Cl_8]Br_4$, $[Mo(NH_3)_4Cl_2]Cl$, а також нейтральні – $[Mo(CO)_6]$, $[Mo(NH_3)_3Cl_3]$ та аніонного типу – $Na_3[MoCl_6]$, $K_2[MoOCl_5]$. З високими ступенями окиснення для Молібдену домінуючими є комплекси аніонного типу – $H_2[MoF_6]$, $K_3[MoF_8]$ тощо.



Біологічна роль Молібдену

Вміст Молібдену у ґрунтах є близьким до його концентрації в материнських породах і може змінюватись від 0,1 до 10 мг/кг сухої маси (середньосвітове значення становить 1–2 мг/кг). Енергійне поглинання Молібдену живою речовиною сприяє його накопиченню у верхніх горизонтах ґрунту, збагачених органічними рештками, зокрема в гумусовому шарі, навіть на тих ґрунтах, які добре промиваються водою.

Серед інших мікроелементів Молібден вирізняється своїми властивостями: менш розчинний у кислих ґрунтах та легкорухливий у ґрунтах із лужною реакцією середовища, іон Mo^{5+} активно фіксується гуміновими кислотами. Рослини поглинають Молібден переважно у вигляді молібдатаніону і його абсорбція корінням є пропорційною до концентрації у ґрунтовому розчині. Молібден у рослинах є достатньо рухливим. Вважається, що він переміщується внаслідок утворення органічних, переважно (Mo–S)-амінокислотних комплексів, які були виявлені в соці ксилеми. У харчових продуктах рослинного походження вміст Молібдену знаходиться у межах 0,07–1,75 мг/кг сухої маси.



Біологічна роль Молібдену

Найбільше його у квасолі та гороху – 1,2–2,1 мг/кг, а найменше у фруктах – 0,07–0,11 мг/кг, у зернах хлібних злаків – близько 0,49 мг/кг, а у травах пасовищ – 0,33–1,5 мг/кг. Токсичність Молібдену для тварин виявлено за його вмісту у злакових травах на рівні 1,5–5,0, а у бобових – 5,2–26,6 мг/кг сухої маси.

У порівнянні з іншими біометалами Молібден необхідний живим організмам у значно менших кількостях. Підраховано, що для нормального функціонування однієї живої клітини потрібно всього 10 атомів Молібдену. Однак за своїм впливом на фізіолого-біохімічні процеси у живих організмах цей елемент займає одне із чільних місць, оскільки сприяє вирішенню найважливіших проблем сучасного сільського господарства – проблеми Нітрогену в землеробстві та проблеми білка у тваринництві. Основна фізіологічна особливість Молібдену полягає в його здатності брати участь у процесах фіксації азоту повітря бульбочковими бактеріями бобових рослин. Молібден позитивно впливає також на цвітну капусту, томати, цукровий буряк, льон та інші культури.



Біологічна роль Молібдену

За його допомогою в рослинах синтезуються аскорбінова кислота, каротин та вуглеводи. Він входить до складу ферментів, бере участь у окисно-відновних реакціях, впливає на процес утворення пилку під час цвітіння рослин. Зовнішні ознаки помірної нестачі Молібдену в рослин є подібними до ознак азотного голодування. Про значний дефіцит Молібдену свідчить поява яскраво-жовто-зелених або блідо-помаранчевих плям між прожилками на старому листі, переважно зверху. При цьому молоде листя скручується всередину у вигляді ложечок, точки росту відмирають, а прожилки листя залишаються світло-зеленими (рис. 4), послаблюється ріст рослин, затримується їх цвітіння.



Рис. 4. Ознаки нестачі Молібдену у рослин



Біологічна роль Молібдену

Зокрема, у томатів квітки сидять майже на стеблі і передчасно обпадають; у цвітної капусти суцвіття поділяється на неоднакові групи; у гороху на коренях не утворюються бульбашки, де бактерії були б здатні до фіксації азоту. У деяких культур, наприклад у капусти, редису, гірчиці, помідорів, буряків ознаки нестачі Молібдену стають помітними значно раніше, ніж у інших.

Основним джерелом живлення рослин Молібденом є ґрунт. Ґрунти Полісся і Лісостепу – малозабезпечені на рухливі форми Молібдену (від 0,2 до 5 мг/кг), а ґрунти Степу, передгірних і гірських районів – середньозабезпечені (0,23 мг/кг). Як уже відзначалося раніше, Молібден є менш рухливим у ґрунтах із кислою реакцією середовища, де він зв’язується обмінним Алюмінієм. Факторами, що підвищують його рухливість, є вапнування ґрунту та внесення фосфатних добрив. Це пов’язано зі зменшенням вмісту у ґрунті рухомих форм Алюмінію та утворенням легкодоступних для рослин молібдат-фосфатних іонів.



Біологічна роль Молібдену

У процесі біологічної фіксації атмосферного азоту головну роль відіграє ***нітрогеназа*** – фермент, до складу якого входять атоми Молібдену та Феруму. Іншою фізіологічною особливістю є участь Молібдену у відновленні нітратів та синтезі амінокислот у рослинах за допомогою ферменту ***нітратредуктази***. Його активність залежить від рівня забезпеченості рослин Молібденом, а також від форм Нітрогену, які використовуються для живлення. Від нестачі цього елемента суттєво знижується ферментна активність та затримується надходження нітратів у подальший обмін, що у свою чергу сповільнює синтез амінокислот і білків. Не менш важливою групою біохімічних процесів, які відбуваються за безпосередньої участі Молібдену, є синтез нуклеїнових кислот. Молібден, який міститься у клітинах рослин, вступає у взаємодію із іншими складовими мінерального живлення, перш за все із Фосфором, утворюючи розчинні молібдат-фосфатні комплекси, що підвищує вміст білкового фосфору в рослинах та сприяє синтезу нуклеїнових кислот. Молібден позитивно впливає на вуглеводний обмін, синтез хлорофілу, каротину, аскорбінової кислоти та, як й інші полівалентні біметали – на інтенсивність перебігу окисно-відновних процесів.



Біологічна роль Молібдену

У рослинах Молібден реутилізується: після відмирання старого листя частина його надходить до молодих пагонів, де він знову долучається до обміну речовин. Від нестачі Молібдену у ґрунті (менше 0,03 мг/кг сухої маси) гальмується процес відновлення нітратів, уповільнюється синтез амідів, амінокислот і білків, що призводить до зниження врожайності.

Молібден також є компонентом ***ксантиноксидази*** – ферменту, що визначає рівень пуринового обміну у тваринному та людському організмах. Пуринові основи беруть участь у побудові нуклеотидів, нуклеїнових кислот та інших біологічно активних сполук. У результаті інтенсифікації таких процесів утворюється надлишкова кількість сечової кислоти й в організмі починають відкладатися солі. Молібден позитивно впливає на синтез гемоглобіну, сприяє утворенню аскорбінової кислоти та кобаламіну. Доведено присутність Молібдену у клітинах мозку ссавців. В оптимальних кількостях він стимулює ріст, підвищує імунобіологічні, захисні сили організму, діє проти інфекційних захворювань.



Біологічна роль Молібдену



Рис. 5. Молібден у продуктах харчування

Багаті на Молібден є рослинні продукти (бобові, морква, темно-зелені листові овочі, часник, соєві, аргус, цвітна капуста, диня, кавун, насіння соняшника, гриби), їжа тваринного походження (печінка, нирки, молоко і молочні продукти та морепродукти), рис. 5.

Біологічна роль Молібдену тісно пов’язана з таким важливим елементом, як Купрум, який відіграє роль його прямого антагоніста. При цьому негативну дію надлишкових кількостей Молібдену можна легко усунути за допомогою мідних препаратів.



Запитання для самоконтролю

1. Складіть повну електронну формулу атома Молібдену та поясніть, у чому полягає явище електронного “провалу”. Наведіть приклади інших елементів, у атомах яких можливі самовільні переходи електронів.

2. Як на основі теорії будови атома Молібдену можна пояснити його типові валентні стани? Які з них є найбільш стійкими?

3. Які мінерали, що містять Молібден, мають найбільше розповсюдження у земній корі? Наведіть приклади.

4. Складіть рівняння реакцій, які лежать в основі промислових способів видобування металічного молібдену.

5. У чому полягає сутність явища флотації, яке застосовують для збагачення молібденових руд?



Запитання для самоконтролю

6. Якою є хімічна активність Молібдену відносно мінеральних кислот і лугів? Чи має він амфотерності властивості?

7. Назвіть найбільш перспективні галузі застосування Молібдену у промисловості та сільському господарстві.

8. Визначте ступінь окиснення атома Молібдену та його координаційне число в наведених комплексних сполуках: а) $[Mo(NH_3)_4Cl_2]Cl$; б) $H_2[MoF_6]$; в) $K_3[MoF_8]$; г) $K_2[MoOCl_5]$; д) $[Mo(NH_3)_3Cl_3]$; е) $Na_3[MoCl_6]$.

9. Наведіть приклади ферментів, до складу яких входять атоми Молібдену, та охарактеризуйте їх біологічні функції у живих організмах.

10. Як пов’язана рухливість Молібдену у ґрунтових розчинах із активною реакцією їх середовища? Відповідь поясніть



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

1. Електронну формулу атома $4d^5 5s^1$ має хімічний елемент:

A Mn; **C** Mo;

B Cr; **D** Zn.

2. Природним мінералом, до складу якого входить Молібден, є:

A арагоніт; **C** гематит;

B вульфеніт; **D** кварцит.

3. У взаємодії з неметалами проста речовина молібден проявляє властивості:

A окисників; **C** кислот;

B відновників; **D** основ.

4. Металічні кристалічні ґратки має:

A відновника; **C** кислоти;

B окисника; **D** основи.

Хімія сполук Молібдену



Тестові завдання

5. У процесі пропускання газоподібного водню над молібден (IV) або (VI) :

A відновника; **C** кислоти;

B окисника; **D** основи.

6. У схемах перетворень $H_2MoO_4 \rightarrow X + H_2O$,

$X + 3H_2 \rightarrow Mo + 3H_2O$

позначенню речовини «X» відповідає формула:

A MoO_2; **C** MoS_2;

B Mo; **D** MoO_3;

7. Коефіцієнт перед формулою окисника у реакції

$Mo + H_2SO_{4\ (конц.)} \rightarrow H_2MoO_4 + SO_2 + H_2O$ дорівнює:

A 2; **C** 4;

B 3; **D** 5.



Тестові завдання

8. Від взаємодії концентрованої нітратної кислоти з молібденітом утворюється:

A NO_2;
C NO;
B N_2O;
D NH_4NO_3.

9. Серед наведених нижче сполук молібдену(VI) комплексною сіллю є:

A $(NH_4)_2MoO_4$;
C $MoO_3 \cdot H_2O$;
B H_2MoO_4;
D $K_2[MoF_8]$.

10. Розчин амоній молібдату в нітратній кислоті (молібденова рідина) є якісним реагентом для аналітичного визначення:

A фосфатів;
C карбонатів;
B сульфатів;
D нітратів.

Хімія сполук Хлору





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки Хлору
3. Добування і властивості сполук Хлору
4. Біологічна роль сполук Хлору
5. Запитання для самоконтролю
6. Тестові завдання.
7. Інтерактивне завдання



Список використаних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”, С. 270-275.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “Нова книга”. С. 392-393, 395-402.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “ Нова книга ”. С. 367-384.

4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В. (2020). Хімія біогенних елементів. Частина І. Біометали і біонеметали. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 157-171.

5. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 261-266.



Загальна характеристика

Хлор – це елемент, розташований у VIIA підгрупі 3-го періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Хімічно активний неметал, він належить до групи галогенів (гр. halos – сіль і genes – утворюючий). Будова зовнішнього енергетичного рівня атома Хлору – $3s^2 3p^5$ (рис. 1)

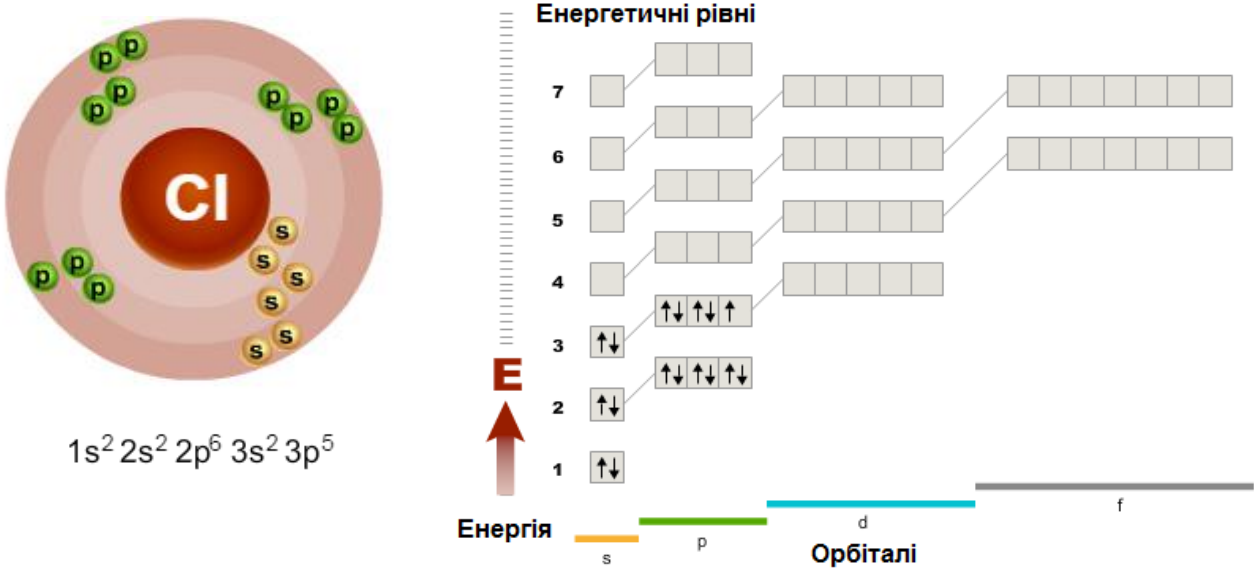
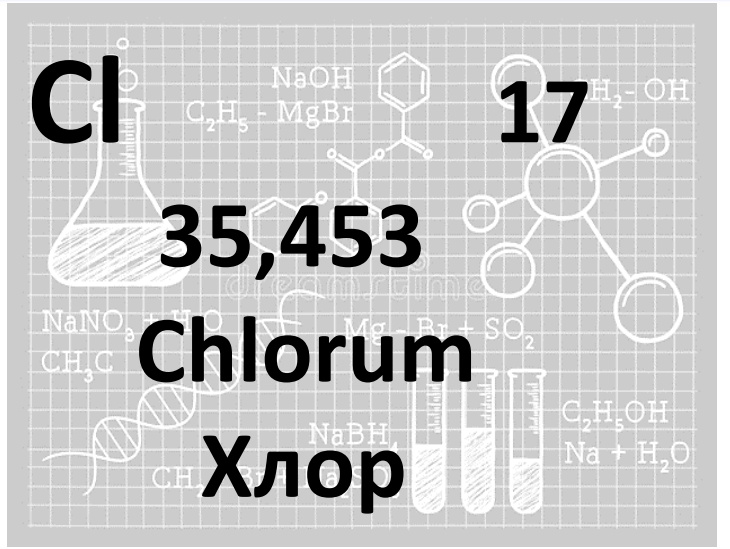


Рис. 1. Електронна конфігурація атома Хлору



Приєднуючи один електрон, він набуває електронної конфігурації атома Аргону. Перехід Хлору у збуджений стан супроводжується розпарюванням електронів 3p- і 3s-підрівнів та їх переходом на вільні орбіталі близького за енергією 3d-підрівня.



Загальна характеристика

Унаслідок цього кількість неспарених електронів зростає від 1 (у незбудженого атома) до 3, 5 або 7, що дає йому змогу виявляти непарні ступені окиснення +1, +3, +5, +7, а також деякі парні – +4 та +6.

Хлор має високі значення електронегативності (3,2 за шкалою Л.Полінга) та спорідненості до електрона (3,61 еВ). Молекула простої речовини Cl_2 складається з двох атомів Хлору, зв'язаних між собою ковалентним неполярним зв'язком, довжина якого становить 0,198 нм, а енергія – 243 кДж/моль. Деякі найважливіші властивості Хлору наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Властивості Хлору

Вміст у земній корі, мас. %	0,045
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Радіус атома, нм	0,099
Енергія іонізації, еВ	12,97
Густина, г/см^3 (рід. при −35 °С) (тв. при −105 °С)	3,21 г/л (н.у.) 1,557 1,9
Температура плавлення, °С	–101,3
Температура кипіння, °С	–34,1
Ступені окиснення	–1, 0, +1, +3, +4, +5, +6, +7



Природні сполуки

Масова частка Хлору в земній корі становить 0,045 %. У вільному стані він не зустрічається, а найчастіше існує у формі хлоридів. Найбільш поширеною природною сполукою Хлору є ***натрій хлорид*** – NaCl, значні кількості якого містяться у воді морів, океанів та деяких озер. У багатьох місцях натрій хлорид у вигляді мінералу ***галіту*** (або кам'яної солі) утворює потужні поклади. Багаті родовища дуже чистої кам'яної солі розташовані у районах м. Соль-Ілецька на південному Уралі та м. Бахмута на Донбасі. Крім того, дуже поширеними сполуками Хлору є ***калій хлорид*** (сильвін) KCl та ***магній хлорид*** $MgCl_2$. Калій хлорид та натрій хлорид утворюють мінерал ***сильвініт*** KCl · NaCl, потужні родовища якого розташовані в Україні (м. Калуш та м. Стебник), а калій хлорид та магній хлорид у вигляді кристалогідрату утворюють мінерал ***карналіт*** KCl · $MgCl_2$ · $6H_2O$, значні запаси якого є на Уралі у м. Солікамську (рис. 2).



а



б



в

Рис. 2. Природні мінерали Хлору: сильвініт (а), сильвін (б) і карналіт (в)



Добування хлору

Назва хімічного елемента Хлор походить від грецького слова chloros, що в перекладі означає “зеленувато-жовтий”. У природі існує два його стабільних ізотопи: $^{35}_{17}Cl$ та $^{37}_{17}Cl$ із вмістом 75,4 та 24,6 % відповідно. Науковцям вдалося синтезувати також деякі нестабільні ізотопи Хлору, зокрема, із атомною масою 52.

Хлор уперше був отриманий у 1774 році шведським хіміком К.В. Шеєле при взаємодією піролюзиту з концентрованою хлоридною кислотою

$$MnO_2 + 4HCl_{(конц.)} \rightarrow Cl_2\uparrow + MnCl_2 + 2H_2O.$$

$$\text{відновник } 2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2^0 \qquad 1$$

$$\text{окисник } Mn^{4+} + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} \qquad 1$$

У лабораторних умовах цей газ одержують також наступними методами:

– окисненням концентрованої хлоридної кислоти або хлоридів у кислому середовищі, використовуючи окисники $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$ або PbO_2:



Добування хлору

$$2KMnO_4 + 16HCl_{(конц.)} \longrightarrow 5Cl_2\uparrow + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O;$$

відновник $2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_20$ 5

окисник $Mn^{7+} + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}$ 2

$$PbO_2 + 2NaCl + 4H_2SO_{4\ (конц.)} \longrightarrow Cl_2\uparrow + Pb(HSO_4)_2 + 2NaHSO_4 + 2H_2O.$$

відновник $2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2^0$ 1

окисник $Pb^{4+} + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+}$ 1

– взаємодією хлоридної кислоти із хлорним вапном

$$2HCl + Ca(OCl)Cl \longrightarrow CaCl_2 + Cl_2\uparrow + H_2O.$$

відновник $2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2^0$ 1

окисник $2Cl^+ + 2e^- \longrightarrow Cl_2^0$ 1

У промисловості хлор одержують електролізом розплавів або водних розчинів хлоридів чи хлоридної кислоти:

$$2NaCl \xrightarrow{\text{електроліз}} 2Na + Cl_2\uparrow;$$



Добування і властивості хлору

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{електроліз}} 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow;$$

$$2HCl \xrightarrow{\text{електроліз}} Cl_2\uparrow + H_2\uparrow.$$

Іноді також застосовують метод Дікона (у присутності каталізатору $CuCl_2$):

$$4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2\uparrow + 2H_2O.$$

За нормальних умов хлор – це зеленувато-жовтий газ із різким неприємним запахом; отруйний, викликає подразнення органів дихання, а за високої концентрації може спричинити задуху і навіть смерть. Він у 2,5 раза важчий за повітря; за температури 0°С і тиску 400 кПа легко перетворюється на рідину жовто-гарячого кольору; розчиняється у воді, взаємодіючи із нею, причому в одному об’ємі води за кімнатної температури розчиняється понад два об’єми хлору. Його водний розчин ще називають ***хлорною водою***.

За точки зору хімічними властивостями проста речовина хлор є дуже активним неметалом-окисником, що поступається у цьому сенсі лише фтору.



Властивості хлору

Зв’язок атомів у молекулі Cl_2 легко руйнується під дією УФ-світла, зокрема сонячних променів, що призводить до утворення частинок із неспареними електронами та високою хімічною активністю – радикалів $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl$

Хлор легко реагує практично з усіма металами, окиснюючи їх до найвищого ступеня окиснення та утворюючи відповідні солі – хлориди. Легкі метали, такі як Na, Mg, Al взаємодіють із хлором, виділяючи значну кількість теплоти:

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl.$$

Важкі метали вступають у реакцію із хлором повільніше, однак навіть золото здатне до утворення відповідного хлориду

$$2Au + 3Cl_2 \rightarrow 2AuCl_3.$$

Хлор реагує з більшістю неметалів, крім азоту, вуглецю та інертних га-зів, а також взаємодіє з водою:

$$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl;$$



Властивості хлору

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HCl + HClO.$$

відновник $Cl_2^0 - 2e^- \longrightarrow 2Cl^+$ 1

окисник $Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$ 1

Такі неметали, як фосфор та кремній можуть взаємодіяти із хлором навіть за умов низьких температур:

$$3Cl_2 + 2P \longrightarrow 2PCl_3;$$

$$5Cl_2 + 2P \longrightarrow 2PCl_5;$$

$$2Cl_2 + Si \longrightarrow SiCl_4.$$

Хлор також реагує з розчинними основами – лугами:

$Cl_2 + 2KOH \longrightarrow KCl + KClO + H_2O$ (***під час охолодження***);

відновник $Cl_2^0 - 2e^- \longrightarrow 2Cl^+$ 1

окисник $Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$ 1



Властивості хлору

$3Cl_2 + 6KOH \longrightarrow 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$ (***під час нагрівання***);

відновник $Cl_2^0 - 10e^- \rightarrow 2Cl^{5+}$ 1

окисник $Cl_20 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ 5

$Cl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(OCl)Cl + H_2O.$

відновник $Cl_2^0 - 2e^- \longrightarrow 2Cl^+$ 1

окисник $Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$ 1

Молекулярний хлор здатний до витіснення брому та йоду із галогеноводневих кислот та їх солей:

$Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2;$

$Cl_2 + 2KBr \longrightarrow 2KCl + Br_2.$

Хлор окиснює інші галогени, крім фтору, а також реагує з типовими відновниками:

$Br_2 + 5Cl_2 + 12KOH \longrightarrow 2KBrO_3 + 10KCl + 6H_2O;$

відновник $Br_2^0 - 10e^- \longrightarrow 2Br^{5+}$ 1

окисник $Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$ 5

$Cl_2 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HCl.$

відновник $S^{4+} - 2e^- \longrightarrow S^{6+}$ 1

окисник $Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$ 1



Гідроген хлорид. Хлоридна кислота

Взаємодіючи з воднем, хлор утворює ***гідроген хлорид*** HCl – безбарвний газ із різким характерним запахом, який подразнює слизові оболонки дихальних шляхів. Він не горить і не підтримує горіння, на вологому повітрі димить внаслідок утворення дуже дрібних крапель ***хлоридної кислоти***. Розчинність гідроген хлориду у воді є аномально високою: в одному об'ємі води за температури 0°C розчиняється близько 500 об'ємів газоподібного гідроген хлориду. Такий розчин має назву ***хлоридної (або соляної) кислоти***. Концентрована хлоридна кислота (рис. 3) зазвичай містить 37 % HCl та має густину 1,19 г/см^3. Технічна хлоридна кислота, як правило, забарвлена у жовтий колір за рахунок присутності домішок солей феруму(III). Хлоридна кислота є сильною одноосновною кислотою. Її ступінь дисоціації у 0,1 н. розчині становить не менше 90 %.



Рис. 3. Хлоридна кислота



Властивості хлоридної кислоти. Хлориди

Майже всі ***хлориди*** є добре розчинними у воді сполуками, за винятком деяких солей важких металів – AgCl, Hg_2Cl_2, CuCl, AuCl та $PbCl_2$. Хлоридна кислота реагує з усіма металами, які стоять у ряду напруг до Гідрогену з утворенням відповідних хлоридів та водню. Як сильна мінеральна кислота, вона виявляє усі властивості кислот: взаємодіє з основами, основними та амфотерними оксидами, амфотерними гідроксидами, деякими солями, витісняє слабкі кислоти із боратів, силікатів, карбонатів та фосфатів.

Хлоридна кислота широко застосовується. Найбільше її споживає хімічна промисловість, зокрема для добування хлоридів, а також виробництва барвників та лікарських препаратів. Хлоридна кислота знаходить застосування й у металургії, наприклад для виділення кольорових і рідкісних металів із їх природних сумішей. У хімічних лабораторіях хлорид на кислота належить до найбільш уживаних реактивів. У невеликих кількостях із хлоридної кислоти також одержують молекулярний водень та хлор.



Гіпохлоритна кислота

Із Оксигеном Хлор здатний утворювати багато сполук, серед яких найбільше практичне значення мають оксиди та оксигеновмісні кислоти. У більшості випадків ці сполуки є нестійкими, і шляхом безпосередньої взаємодії хлору і кисню не утворюються. Найбільш цікавими з них є кислоти та їх численні солі.

Гіпохлоритна кислота HClO утворюється під час гідролізу хлору

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HClO + HCl.$$

Вона дуже слабка (слабша за карбонатну) і може існувати лише у водяних розчинах. Залежно від зовнішніх умов гіпохлоритна кислота здатна розкладатися за такими механізмами:

$$2HClO \rightarrow 2HCl + O2\uparrow$$ (***при освітленні***);

$$2HClO \rightarrow Cl_2O\uparrow + H_2O$$ (***у присутності водовідбірних речовин***).

Солі гіпохлоритної кислоти є більш стійкими, ніж вона сама, і деякі з них можуть бути одержані у кристалічному стані. Найпоширенішими гіпохлоритами є KClO та Ca(OCl)Cl.



Властивості гіпохлоритної кислоти

Гіпохлоритна кислота та її солі мають сильні окисні властивості, їх застосовують для відбілювання тканин. Вони окиснюють більшість сполук металів і неметалів з нижчих ступенів окиснення до вищих:

$$5HClO + I_2 + H_2O \longrightarrow 2HIO_3 + 5HCl;$$

відновник $I_2^0 - 10e^- \longrightarrow 2I^{5+}$ 1

окисник $Cl^+ + 2e^- \longrightarrow Cl^-$ 5

$$PbO + Ca(OCl)Cl \longrightarrow PbO_2\downarrow + CaCl_2.$$

відновник $Pb^{2+} - 2e^- \longrightarrow Pb^{4+}$ 1

окисник $Cl^+ + 2e^- \longrightarrow Cl^-$ 1

Білильне (або ***хлорне***) ***вапно*** $Ca(OCl)Cl$ утворюється від дії хлору на сухе гашене вапно

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \leftrightarrow Ca(OCl)Cl + H_2O.$$



Хлорне вапно

Хлорне вапно (рис. 4) – це білий порошок із різким характерним запахом; має сильні окисні властивості; На повітрі під дією вологи та вуглекислого хлорне вапно легко розкладається, виділяючи вільну гіпохлоритну кислоту

$$2Ca(OCl)Cl + CO_2 + H_2O \leftrightarrow CaCO_3\downarrow + CaCl_2 + 2HClO.$$

Хлорне вапно застосовується для відбілювання тканин, паперу, а також у медицині для дезінфекції. При дії хлоридної кислоти на хлорне вапно виділяється вільний хлор, який називають “активним”

$$Ca(OCl)Cl + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + Cl_2\uparrow + H_2O.$$

Якість хлорного вапна, тобто його окисна здатність визначається саме за вмістом у ньому “активного” хлору.



Рис. 4. Хлорне вапно



Хлоритна і хлоратна кислоти

Хлоритна кислота $HClO_2$ існує лише у водяних розчинах, хоча є кислотою середньої сили. Її отримують дією сульфатної кислоти на барій хлорит

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HClO_2 + BaSO_4\downarrow.$$

Солі хлоритної кислоти (***хлорити***) є більш стійкими, ніж сама кислота. За своєю окисною дією $HClO_2$ є близькою до $HClO$, хоча хлорити виявляють слабші окисні властивості порівняно із гіпохлоритами.

Хлоратна кислота $HClO_3$ існує лише у водяному розчині. Це сильна кислота, яка є близькою до хлоридної та нітратної кислот. Її одержують при взаємодії еквівалентних кількостей підігрітого розчину барій хлорату та сульфатної кислоти

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HClO_3 + BaSO_4\downarrow.$$

Хлоратна кислота має сильні окисні властивості. Її концентровані розчини здатні запалювати деревину та окиснювати такі речовини, як H_2S та SO_2:



Хлорати

$$3H_2S + HClO_3 \rightarrow 3H_2O + 3S\downarrow + HCl;$$

відновник $S^{2-} - 2e^- \rightarrow S^0$ 3

окисник $Cl^{+5} + 6e^- \rightarrow Cl^-$ 1

$$3SO_2 + HClO_3 + 3H_2O \rightarrow HCl + 3H_2SO_4.$$

відновник $S^{4+} - 2e^- \rightarrow S^{6+}$ 3

окисник $Cl^{+5} + 6e^- \rightarrow Cl^-$ 1

Солі хлоратної кислоти (***хлорати***) одержують, пропускаючи хлор крізь підігріті розчини лугів

$$6KOH + 3Cl_2 \rightarrow KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$$

відновник $Cl_2^0 - 10e^- \rightarrow 2Cl^{5+}$ 1

окисник $Cl_2^0 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ 5

Хлорати – це безбарвні кристалічні речовини, стійкі за звичайних температур та добре розчинні у воді. З них найбільше практичне значення мають ***калій хлорат*** (***бертолетова сіль***) та ***натрій хлорат***. Під час обережного нагрівання бертолетової солі у присутності каталізатора MnO2 відбувається її термічний розклад із виділенням молекулярного кисню

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2\uparrow.$$



Перхлоратна кислота

Водяні розчини хлоратів мають незначну окиснювальну здатність, тоді як тверді хлорати є дуже сильними окисниками. Зокрема, бертолетову сіль використовують у виробництві сірників та в піротехніці.

Перхлоратна (або хлорна) кислота $HClO_4$ є найбільш стійкою з усіх оксигеновмісних кислот Хлору. Це безбарвна рідина, що димить на повітрі. Вона є однією з найсильніших кислот. Хлорну кислоту одержують шляхом відгонки із суміші калій перхлорату та сульфатної кислоти за умов зниженого тиску

$$KClO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow HClO_4\uparrow + KHSO_4.$$

Чиста перхлоратна кислота здатна до розкладу із вибухом

$$4HClO_4 \longrightarrow 4ClO_2\uparrow + 3O_2\uparrow + 2H_2O.$$

відновник $2O^{2-} - 4\bar{e} \longrightarrow O_2^0$ 3

окисник $Cl^{7+} + 3 \longrightarrow Cl^{4+}$ 4

Ступінь окиснення Хлору в перхлоратній кислоті дорівнює (+7), тому хлор(VII) оксид є її ангідридом. Одержують його шляхом відщеплення води від перхлоратної кислоти за допомогою P_2O_5

$$6HClO_4 + P_2O_5 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3Cl_2O_7.$$



Властивості оксигеновмісних кислот Хлору. Застосування хлору

Порівнюючи властивості оксигеновмісних кислот Хлору, можна зробити висновок, що зі збільшенням ступеня окиснення Хлору з (+1) до (+7) стійкість його кислот зростає внаслідок збільшення кількості електронів, що беруть безпосередню участь в утворенні зв'язків:

збільшення стійкості та сили кислот

$$HClO,\ HClO_2,\ HClO_3,\ HClO_4$$

зростання окисної активності

За обсягами промислового виробництва хлор входить до десяти найважливіших хімічних продуктів. Вільний хлор застосовують як відбілювач тканин та паперової маси; разом із хлор(IV) оксидом та озоном – як дезинфікуючий засіб для знезараження води. Хлор є головною сировиною для одержання синтетичної хлоридної кислоти, яку використовують для очистки металічних, скляних та керамічних поверхонь, для добування хлоридів металів. Гідроген хлорид широко застосовують у промисловому виробництві синтетичних смол та каучуків, а також – як сировину у виробництві хлорвінілу з ацетилену та синтетичного каучуку.



Біологічна роль сполук Хлору

Вміст Хлору у ґрунтах становить у середньому 0,01 %. Він входить до складу добре розчинних сполук, завдяки чому легко надходить до організму рослин, однак це не завжди має позитивну дію, оскільки може спричиняти негативний вплив на надходження інших важливих елементів. Високі концентрації Хлору здатні викликати токсичний вплив. Кількість цього елемента в різних типах ґрунтів дуже залежить від складу ґрунтоутворюючих порід та кліматичних особливостей. У вигляді сполук Хлор зустрічається у кислих виверженних породах (гранітах), а також входить до складу природних хлоридів (наприклад, кухонній солі). Поповнення його у ґрунтах відбувається у процесі вивітрювання мінералів, за участю атмосферних опадів (особливо у приморських районах та на територіях, де розташовані переробні підприємства хімічної промисловості), а також із внесенням добрив. Накопичення Хлору у верхніх ґрунтових шарах в умовах посушливого клімату може викликати хлоридне засолення ґрунтів, яке перешкоджає нормальному поглинанню рослинами води та інших мінеральних речовин.

На бідних Нітрогеном піщаних і супіщаних ґрунтах негативний вплив Хлору посилюється, а на суглинистих і, особливо, на чорноземних – навпаки, зменшується слабіше. Нестача Хлору спостерігається дуже рідко і виникає лише на лужних ґрунтах.



Біологічна роль сполук Хлору

Хлориди, як і сульфати, є основними солями ґрунтових розчинів засолених ґрунтів. Надлишок хлоридів негативно позначається на якості врожаю багатьох рослин: у тютюну знижується горючість листків, у картоплі – крохмалистість бульб; у прядивних рослин погіршується якість волокна; у винограду, плодів і овочів підвищується кислотність та зменшується цукристість. Накопичення в рослинах великої кількості хлоридіонів призводить до збільшення вмісту вологи, набрякання клітин та підвищення кислотності соку, пригнічення активності ферментів, нагромадження органічних кислот, затримки розвитку рослин, зменшення вмісту в них хлорофілу й Фосфору, посилення поглинання Кальцію й амонію. Льон, картопля, гречка, люпин, тютюн, смородина, щавель страждають від надлишку Хлору й Кальцію, а цукрові буряки до дії хлоридів стійкіші.

Бавовник в умовах карбонатних ґрунтів Середньої Азії порівняно малочутливий щодо їх дії, більш чутливими є цитрусові, персики й конюшина.

Хлоридні добрива доцільно використовувати на зміну нітратним, щоб зменшити вміст нітратів у рослинах-акумуляторах (шпинат, салат, капуста).



Біологічна роль сполук Хлору

Накопичення хлоридів у вакуолях знижує потребу рослин у нітратах, які активно долучаються до обміну Нітрогену з подальшим утворенням амінокислот та протеїнів. Таку властивість хлорвмісних добрив використовують для зупинки споживання Нітрогену за декілька днів перед збиранням врожаю. Особливо сильно антагонізм між хлоридами та нітратами проявляється в листках.

Хлор є дуже поширеним у природі елементом, що визначає його легкодоступність для рослин. Біологічну роль Хлору виявлено порівняно нещодавно: він підтримує у клітинах необхідний тургор, забезпечує їх нейтральний електричний заряд. Відомо, що цей елемент стимулює фотосинтетичне фосфорилювання. Хлоридіони є необхідними в процесі поділу клітин листків і стебла. Із поливною водою, мінеральними добривами (калій та амоній хлоридом), а також з гноєм хлориди потрапляють у ґрунт, а з нього – до рослин.

Поглинаючись корінням рослин, Хлор надходить у стебла та листки, де і відбувається його накопичення. Надалі рослини вже самі регулюють надходження Хлору, як і інших токсичних речовин, у насіння.



Біологічна роль сполук Хлору

Ознаки хлорного дефіциту зустрічаються дуже рідко, адже Хлор є достатньо поширеним у природному середовищі, і рослини отримують його вчасно та в необхідній кількості. Хлор бере участь у осмосі (рух води або розчинених речовин у клітинах), іонному балансі, необхідному рослинам для засвоєння мінеральних елементів, а також у фотосинтетичних процесах. Дефіцит Хлору здатний викликати погіршення розвитку кореневої системи, появу крапчастості на листках та їх зів'янення (рис. 5).



Рис. 5. Ознаки надлишку (а) та нестачі (б) Хлору в рослин

Значно частіше виникає надлишок цього мікроелемента. Високий рівень Хлору здатний спричиняти негативний вплив на розвиток рослин: він призводить до уповільнення росту, викликає погане вкорінення та появу загального хлорозу, від якого верхівки листя бронзовіють та скручуються. Добре реагують на присутність Хлору селера, шпинат, редис та цукрові буряки. Для таких культур можна застосовувати хлоридні добрива, особливо з огляду на те, що ***калій хлорид*** є найдешевшим калійним добривом.



Біологічна роль сполук Хлору

В оптимальних концентраціях Хлор має здатність підвищувати імунітет овочевих культур (наприклад, томатів) та знижувати кількість нітратів у їх плодах. Менш прихильними до Хлору є злакові, деякі овочеві культури та трави. Як уже зазначалося, гречка, льон, люпин, картопля, гарбуз, тютюн, томати, квасоля, виноград, цитрусові, а також плодово-ягідні рослини (аґрус, червона і біла смородина) зазвичай негативно реагують на підвищений вміст Хлору в ґрун-ті і вважаються хлорофобними. Надлишок Хлору викликає в них уповільнення росту листя; при цьому тканини рослин стають грубими, а стебла тверднуть. На старих листках виникають пурпурно-коричневі плями, а потім вони скручуються і висихають.

Особливо чутливими до дії Хлору є огірки, тому вміст хлоридів у ґрунтовому розчині має бути для них втричі меншим, ніж для інших овочевих культур.

В організмі тварин міститься від 0,08 до 0,2 % Хлору за масою. Негативно заряджені хлоридіони відіграють величезну роль у водносольовому обміні. В умовах високої солоності, коли солі у воді не менше 3 %, живуть галофіти: радіолярії, рифоутворюючі корали, мешканці коралових рифів і мангрових заростей, більшість голкошкірих, головоногі молюски та ракоподібні. У внутрішньоматерикових водоймах з солоністю від 10 до 30 % мешкають деякі коловертки, рачок Artemia salina, личинка комара Aedes togoi.



Біологічна роль сполук Хлору

М’язова тканина людини містить 0,2–0,5 % Хлору, а кісткова – до 0,1 %; у крові вміст цього елемента становить 2,89 г/л. В організмі середньостатистичної дорослої людини загальний вміст Хлору складає близько 95 г. Щодня з їжею людина отримує 3–6 г цього елемента. Основною формою його надходження в організм є ***натрій хлорид***. Він стимулює обмін речовин, сприяє росту волосся. Хлор визначає фізико-хімічні процеси у тканинах організму, бере активну участь у підтримці кислотно-лужної рівноваги (осморегуляції), є необхідним для здорового функціонування нервової та м’язової тканини.

Хлор є основною осмотично активною речовиною крові, лімфи та інших біологічних рідин тіла. Хлоридна кислота, яка входить до складу шлункового соку, відіграє особливу роль у травленні, забезпечуючи активізацію ферментів ***пепсину*** та ***трипсину***, а також має бактерицидну дію. Хлор допомагає виводити із організму шлаки, токсини та вуглекислий газ. Він бере участь у зниженні рівня жиру в печінці. Хлор також необхідний для здорової роботи головного мозку. Він контролює стан еритроцитів, бере участь у формуванні плазми крові.



Біологічна роль сполук Хлору

Надлишок Хлору в організмах тварин та людини зустрічається рідко, тому що він майже повністю виводиться із сечею та потом. Надмірна кількість Хлору є шкідливою, оскільки спричиняє затримання води та набряки окремих органів і тканин. Це загрожує підвищеним тиском, болями у грудях та голові, сухим кашлем, диспепсичними розладами, різзю в очах, сльозотечею. У більш важких випадках передозування Хлору може супроводжуватися розвитком бронхопневмонії та набряком легень.

Нестача Хлору в організмі викликає сонливість, слабкість м’язів, втрату апетиту, ослаблення пам’яті, сухість у роті, випадіння волосся та зубів.

В організм людини Хлор надходить переважно із кухонною сіллю. У харчових продуктах уміст цього мікроелемента є незначним та може становити від 2 до 160 мг на 100 г продукту. Основним джерелом Хлору (рис. 6) є буряк, злаки, бобові, сир, гриби, масло, овочі, фрукти, м’ясо та яйця, а також морепродукти, зокрема риба (мойва, скумбрія, хек, карась, горбуша, тунець, камбала тощо).



Рис. 6. Продукти харчування, що містять Хлор



Запитання для самоконтролю

1. Які хімічні елементи належать до галогенів та як змінюються їх властивості в підгрупі?

2. Наведіть електронну конфігурацію атома Хлору в основному та збуджених енергетичних станах. Якими є його валентні можливості?

3. До складу яких мінералів та гірських порід входить Хлор? Якою є розчинність у воді переважної більшості з цих сполук?

4. Наведіть основні методи одержання хлору у промисловості та в лабораторних умовах. У чому полягають їх принципові відмінності?

5. Чому енергія дисоціації молекули хлору є значно більшою за відповідну величину для молекули фтору? Відповідь поясніть.



Запитання для самоконтролю

6. Як змінюються окисно-відновні властивості атома Хлору з поступовим підвищенням його ступеня окиснення?

7. Складіть рівняння реакцій, що описують типові хімічні властивості хлоридної кислоти. Яким є її ступінь дисоціації у водяних розчинах?

8. Складіть формули можливих оксидів Хлору та відповідних оксигеновмісних кислот. Які з цих сполук мають найбільше практичне значення?

9. Якою є біологічна роль Хлору в рослинних та тваринних організмах?

10. Наведіть приклади продуктів харчування, які є джерелом Хлору.

11. Наведіть приклади застосування солей оксигеновмісних кислот Хлору.

12. Які вам відомі природні сполуки Хлору ?



Тестові завдання

1. Зі збільшенням заряду ядер атомів у ряді F → Cl → Br → I металічні властивості:

A посилюються; **C** не змінюються;

B послаблюються; **D** змінюються періодично.

2.Найбільші неметалічні властивості серед наведених нижче виявляє хімічний елемент:

A P; **C** Cl;

B S; **D** Si.

3. Речовина, при дисоціації якої утворюється суміш іонів Na^+ та Cl^-, за своєю природою є:

A середньою сіллю; **C** кислою сіллю;

B кислотою; **D** лугом.

4. Сполукою з ковалентним неполярним типом хімічного зв'язку є:

A NaCl; **C** HCl;

B Cl_2; **D** Ca



Тестові завдання

5. Дисоціація хлоридної кислоти є практично необоротним процесом, оскільки ця кислота є:

A слабким електролітом; **C** сильним електролітом;

B розчинною у воді; **D** нерозчинною у воді.

6. Взаємодія металічного цинку з хлоридною кислотою є реакцією:

A сполучення; **C** заміщення;

B обміну; **D** розкладу.

7. У промисловості водень не одержують за реакцією:

A $CH_4 + H_2O_{(пара)} \longrightarrow CO + 3H_2$; **C** $Zn + 2HCl_{(р\text{-}н)} \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$;

B $Fe + H_2O_{(пара)} \longrightarrow FeO + H_2$; **D** $2H_2O_{(ел.струм)} \longrightarrow 2H_2 + O_2$.

8. Хлороводень у лабораторії одержують за взаємодії:

A $NaCl_{(р\text{-}н)}$ та $H_2SO_{4\ (розб.)}$; **C** $NaCl_{(крист.)}$ та $H_2SO_{4\ (конц.)}$;

B $NaCl_{(р\text{-}н)}$ та $H_2SO_{4\ (конц.)}$; **D** $NaCl_{(крист.)}$ та $H_2SO_{4\ (розб.)}$.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

9. Суми всіх коефіцієнтів у повному та скороченому іонних рівняннях реакції між розчинами натрій гідроксиду та хлоридної кислоти становлять:

A 7 та 4; **C** 9 та 4;

B 7 та 3; **D** 9 та 3.

10. Хлорид-аніони можна визначити у водному розчині за допомогою реагенту:

A $Ba(OH)_2$; **C** Na_2CO_3;

B $(NH_4)_2SO_4$; **D** $AgNO_3$.

11. Виберіть фізичні властивості, характерні для хлору:

A газ зеленувато-жовтого кольору; **C** газ лимонного кольору;

B бурий газ; **D** має приємний запах.

Хімія сполук Хлору

1002

Хімія сполук Йоду





План лекції

1. Загальна характеристика елемента
2. Природні сполуки Йоду
3. Отримання і властивості сполук Йоду
4. Біологічна роль Йоду
5. Запитання для самоконтролю
6. Тестові завдання
7. Інтерактивне завдання



Список літературних джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”, С. 276-279.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “Нова книга”. С. 392-393, 403-409.

3. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. (2003). Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: “ Нова книга ”. С. 388-400.

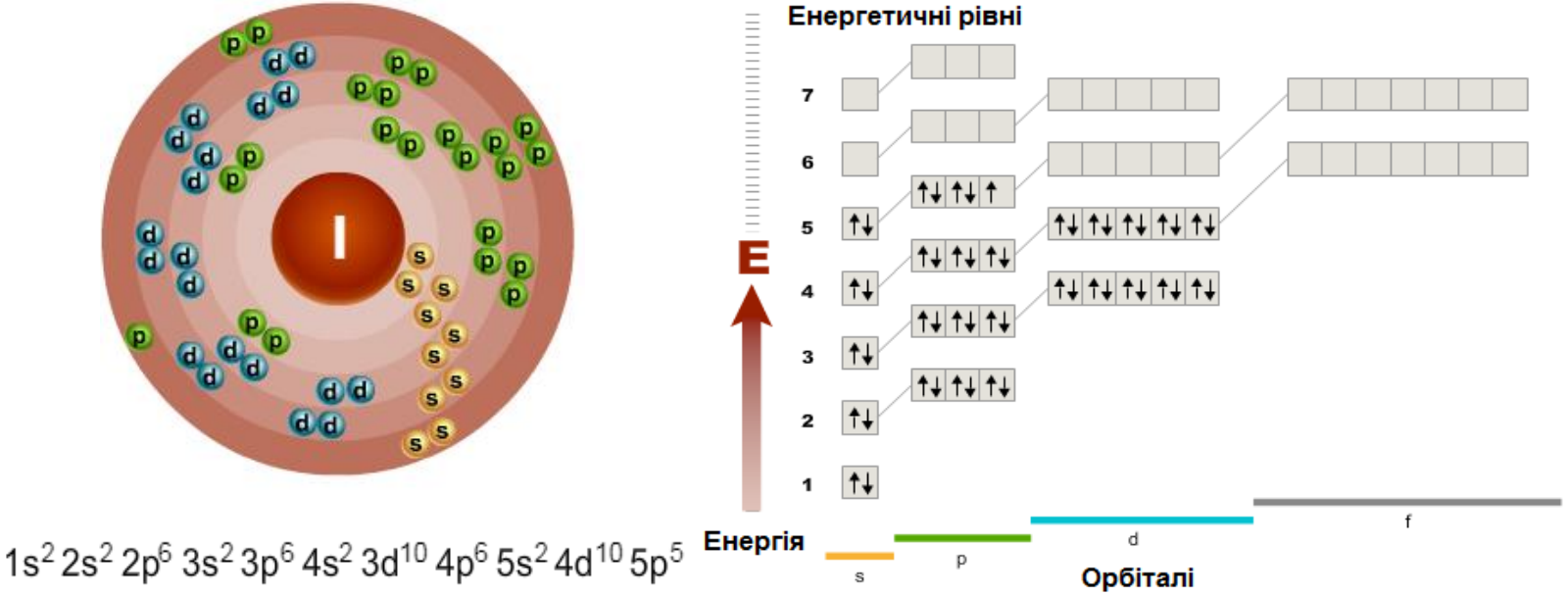
4. Чигвінцева О.П., Токар А.В., Рула І.В. (2020). Хімія біогенних елементів. Частина І. Біометали і біонеметали. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 172-183.

5. Петрушина Г.О., Пугач Л.І., Завріна С.В. (2016). Загальна та неорганічна хімія. Дн-ськ: “Пороги”. С. 267-272.



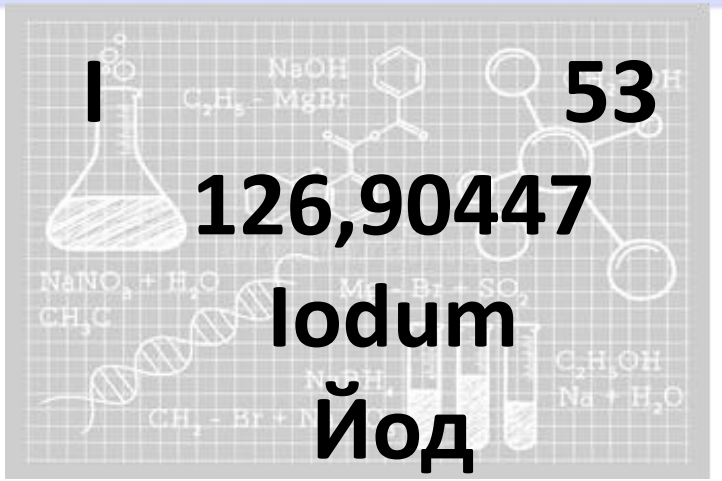
Загальна характеристика. Природні сполуки

Йод належить до 5-го періоду, VIIA-підгрупи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. На зовнішньому енергетичному рівні атома Йоду знаходиться сім електронів $5s^2 5p^5$, які обумовлюють спектр його валентних станів від 1 до 7 (рис. 1).



$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,4p^6\,5s^2\,4d^{10}\,5p^5$

Рис. 1. Електронна конфігурація атома Йоду



У порівнянні з Хлором валентні електрони Йоду “захищені” від впливу ядра двома 18-електронними шарами третього і четвертого енергетичних рівнів, що значно підвищує їх мобільність.



Загальна характеристика. Природні сполуки

Наявність 5d-орбіталі надає можливість переходу атома Йоду у збуджений стан. У результаті збудження кількість неспарених електронів в його атомі збільшується від одного до трьох, п'яти чи семи. Унаслідок таких переходів Йод здатний утворювати сполуки, в яких він має непарні ступені окиснення: +1, +3, +5 та +7. У сполуках з Гідрогеном та металами найбільш характерним є ступінь окиснення –1.

Йод є найбільш знайомим серед усіх галогенів. У вигляді простої речовини він являє собою ідеальний засіб для обробки порізів та подряпин, знаходить широке використання у медицині при лікуванні зобу, а також для профілактики захворювань щитовидної залози. Це найважчий нерадіоактивний неметал із низькою електронегативністю (2,6 за шкалою Л. Полінга) та високою здатністю до поляризації. Властивості Йоду наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Властивості Йоду

Вміст у земній корі, мас. %	$4 \cdot 10^{-5}$
Електронна формула	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радіус атома, нм	0,133
Енергія йонізації, еВ	10,45
Густина, г/см^3	4,93
Температура плавлення, °С	113,5
Температура кипіння, °С	184,35
Ступені окиснення	–1, 0, +1, +3, +5, +7



Загальна характеристика. Природні сполуки

Йод у природі є достатньо рідкісним та дуже розсіяним хімічним елементом зі середнім вмістом у земній корі не більше 4·10–5 %. Його концентрація у більшості гірських порід змінюється від 0,01 до 6 мг/кг, досягаючи свого максимуму у багатих органічною речовиною сланцях та ґрунтах, у солоній та прісній воді, повітрі, рослинних та тваринних організмах. Важливими мінералами Йоду є ***йодаргірит AgI*** (рис. 2) та ***лаутарит*** $Ca(IO_3)_2$.

Як домішка у формі натрій йодату $NaIO_3$ (до 1 %), він міститься у чилійській селітрі $NaNO_3$. Із гірських порід сполуки Йоду легко вимиваються водою і поглинаються морськими водоростями та губками, зола яких містить у середньому близько 0,5 % Йоду.

Йод – гр. *iōdēs* –“*фіолетовий*”. Відомо 37 різноманітних ізотопів Йоду із масовими числами від 108 до 144. Єдиним стабільним ізотопом є $^{127}_{53}\mathrm{I}$. Радіонуклід з масовим числом 131 широко застосують у ядерній енергетиці, медичній діагностиці та лікуванні багатьох захворювань, а також під час видобутку природного газу.



Рис. 2. Мінерал Йоду йодаргірит



Отримання йоду

Найбільша кількість Йоду у світі виробляється у Чилі та Японії, причому його джерелом слугує переважно кальцій йодат $Ca(IO_3)_2$, який одержують шляхом вилуговування мінералів із селітряних шахт пустелі Атакама. Утворений розчин спочатку обробляють сульфур(IV) оксидом з виділенням гідроген йодиду, який в подальшому піддають окисненню йодатною кислотою з утворенням простої речовини йоду:

$$HIO_3 + 3H_2SO_3 \rightarrow HI + 3H_2SO_4;$$

відновник $S^{4+} - 2\bar{e}^{-} \rightarrow S^{6+}$	3
окисник $I^{5+} + 6\bar{e} \rightarrow I^{-}$	1

$$HIO_3 + 5HI \rightarrow 3H_2O + 3I_2.$$

відновник $2I^{-} - 2\bar{e} \rightarrow I_2^0$	5
окисник $2I^{5+} + 10\bar{e} \rightarrow I_2^0$	1



Отримання йоду

Йод у промисловості видобувають також із морської води, супутних вод нафтових свердловин або із золи морських водоростей шляхом відновлення натрій йодату розчином відповідного гідрогенсульфіту:

$$2NaIO_3 + 5NaHSO_3 \longrightarrow I_2 + 2Na_2SO_4 + 3NaHSO_4 + H_2O.$$

відновник $S^{4+} - 2\bar{e} \longrightarrow S^{6+}$	5
окисник $2I^{5+} + 10\bar{e} \longrightarrow I_2^0$	1

У лабораторії йод одержують взаємодією калій йодиду з манган(IV) оксидом у кислому середовищі:

$$2KI + MnO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow I2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H2O.$$

відновник $2I^- - 2\bar{e} \longrightarrow I_2^0$	1
окисник $Mn^{4+} + 2\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+}$	1

Утворений йод адсорбують активованим вугіллям або екстрагують органічними розчинниками з подальшим очищенням шляхом сублімації.



Властивості йоду

Йод – це сіро-чорні з металічним блиском кристали із різким запахом; летка речовина, яка за умов повільного нагрівання сублімується з утворенням фіолетової пари, що містить молекули I_2. Від швидкого нагрівання в запаяній ампулі йод плавиться, утворюючи чорну рідину. Він добре розчиняється в органічних розчинниках (етанолі, хлороформі, бензені), є помірно розчинним у воді. За температури 20 °С у 100 г води розчиняється всього 0,03 г йоду, однак його розчинність значно збільшується з додаванням калій йодиду. У цьому випадку утворюється добре розчинний комплекс ($KI \cdot I_2$) бурого кольору.

Йод є неметалом середньої активності, який у більшості хімічних процесів виступає у ролі окисника. Із деякими неметалами (вуглець, азот, кисень та сірка) він безпосередньо не взаємодіє. Із металами йод реагує за підвищених температур, однак реакція з алюмінієм відбувається вже в нормальних – у присутності води як каталізатора:

$$2K + I_2 \rightarrow 2KI;$$

$$Hg + I_2 \rightarrow HgI_2;$$

$$2Al + 3I_2 \rightarrow 2AlI_3.$$



Властивості сполук йоду

З воднем йод реагує лише за умов нагрівання. При цьому встановлюється рівновага з неповним перетворенням вихідних речовин на гідроген йодид:

$$H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI.$$

Гідроген йодид HI – це безбарвний задушливий газ, який на вологому повітрі "димить" унаслідок утворення дрібних крапель туману. Водний розчин цієї речовини ще називають ***йодидною кислотою***. Із усіх галогеноводневих кислот HI є найсильнішим електролітом. За своїми властивостями йодидна кислота дуже схожа на хлоридну, хоча і має більш яскраво виражені відновні властивості. Солі цієї кислоти (***йодиди***) широко застосовують у медицині як джерело Йоду.

Усі вільні галогени здатні окиснювати йодиди до елементарного йоду:

$$2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2.$$

Йодиди легко окиснюються навіть розчинами солей Fe(III) та Cu(II):



Властивості сполук йоду

$$2FeCl_3 + 2KI \longrightarrow 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl;$$

відновник $2I^- - 2\bar{e} \longrightarrow I_2^0$ | 1

окисник $Fe^{3+} + 1\bar{e} \longrightarrow Fe^{2+}$ | 2

$$2CuSO_4 + 4KI \longrightarrow 2CuI\downarrow + I_2 + 2K_2SO_4.$$

відновник $2I^- - 2\bar{e} \longrightarrow I_2^0$ | 1

окисник $Cu^{2+} + 1\bar{e} \longrightarrow Cu^+$ | 2

Гідроген сульфід H_2S, натрій тіосульфат $Na_2S_2O_3$ та інші сульфуровмісні відновники відновлюють йод до йодид-йонів:

$$H_2S + I_2 \longrightarrow 2HI + S\downarrow;$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI.$$

Під час нагрівання йод взаємодіє із фосфором, а утворений фосфор(III) йодид легко гідролізується водою:



Властивості сполук йоду

$$3I_2 + 2P \longrightarrow 2PI_3;$$

$$PI_3 + 3H_2O \longrightarrow 3HI + H_3PO_3.$$

У взаємодії калій йодиду з концентрованою сульфатною кислотою остання відновлюється до сульфур(IV) оксиду:

$$2KI + 3H_2SO_{4\ (конц.)} \longrightarrow I_2 + 2KHSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

відновник	$2I^- - 2\bar{e} \longrightarrow I_2^0$	1
окисник	$S^{6+} + 2\bar{e} \longrightarrow S^{4+}$	1

Йод може окиснювати також сульфітну кислоту:

$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HI.$$

відновник	$S^{4+} - 2\bar{e} \longrightarrow S^{6+}$	1
окисник	$I_2^0 + 2\bar{e} \longrightarrow 2I^-$	1



Властивості сполук йоду

Взаємодія йоду з концентрованою нітратною кислотою приводить до утворення нітроген(IV) оксиду

$$I_2 + 10HNO_{3\ (конц.)} \longrightarrow 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O.$$

відновник $I_2^0 - 10\bar{e} \longrightarrow 2I^{5+}$	1
окисник $N^{5+} + 1\bar{e} \longrightarrow N^{4+}$	10

Від окиснення йодид-йонів калій йодатом у кислому середовищі утворюється вільний йод. Це перетворення є окисно-відновною реакцією диспропорційного типу

$$5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O.$$

відновник $2I^- - 2\bar{e} \longrightarrow I_2^0$	5
окисник $2I^{5+} + 10\bar{e} \longrightarrow I_2^0$	1



Гіпойодитна і йодатна кислоти

Від взаємодії йоду з водою внаслідок реакції самоокиснення-самовідновлення утворюється ***гіпойодитна кислота HIO***, яка може існувати лише в розбавлених водяних розчинах за низьких температур:

$$I_2 + H_2O \leftrightarrow HI + HIO.$$

відновник $I_2^0 - 2\bar{e} \longrightarrow 2I^+$ | 1

окисник $I_2^0 + 2\bar{e} \longrightarrow 2I^-$ | 1

Порівняно із гіпохлоритною кислотою, ця кислота є більш слабким електролітом та має нижчу окиснювальну здатність. Її солі (***гіпойодити***) утворюються в процесі розчинення йоду в лугах на холоді:

$$I_2 + 2KOH \longrightarrow KI + KIO + H_2O.$$

Йодатна кислота HIO_3 – це безбарвна кристалічна речовина, легко розчинна у воді. Одержують її окисненням твердого йоду концентрованою нітратною кислотою. HIO_3 є сильним електролітом.



Йодна і перйодатна кислоти

Солі цієї кислоти (***йодати***) виявляють сильні окисні властивості, особливо за умов нагрівання. Термічне розкладання йодатної кислоти утворює йод(V) оксид та воду:

$$2HIO_3 \longrightarrow I_2O_5 + H_2O.$$

Йод(V) оксид I_2O_5 виявляє сильні окисні властивості, у зв'язку із чим його застосовують, для виявлення чадного газу в повітрі: $5CO + I_2O_5 \longrightarrow I_2 + 5CO_2\uparrow$.

Йодна кислота HIO_4 є більш слабким електролітом порівняно з перхлоратною кислотою, але як окисник вона сильніша за $HClO_4$. Її солі добре розчинні у воді.

Перйодатна кислота H_5IO_6 – це п'ятиосновна кислота середньої сили. Її одержують із барій йодату за умов термічним розкладанням барій йодату з подальшою обробкою утвореного продукту сульфатною кислотою:

$$5Ba(IO_3)_2 \xrightarrow{t} Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2\uparrow;\ Ba_5(IO_6)_2 + 5H_2SO_4 \longrightarrow 5BaSO_4\downarrow + 2H_5IO_6.$$

Сполуки Йоду застосовують у виробництві лікарських препаратів, лаків та фарб у хімічному аналізі, а також у кінофотопромисловості.



Біологічна роль Йоду

Як і більшість життєво важливих елементів, Йод у природі здійснює свій кругообіг особливим чином. При цьому значні кількості цього елементу містяться у Світовому океані (до 5·10–5 г/л морської води); у прісних водах концентрація Йоду становить близько 5 мкг/л. Оскільки переважна більшість сполук Йоду є добре розчинними у воді, він легко вилуго-вується із магматичних порід і виноситься в моря та океани. Також у морську воду Йод потрапляє з суходолу разом із талим снігом, дощем, вітром та водними потоками. У морській воді Йод знаходиться переважно у формі йодидів, які легко окиснюються під впливом сонячного світла та перетворюються на елементарний йод. Морська вода, випаровуючись, піднімає в атмосферу леткі сполуки Йоду, розчинені в ній. При цьому значні кількості Йоду переносяться вітрами на континенти. Таким чином, щорічно близько 400 тис. тон Йоду випаровується з поверхні моря. Найбільше цього елементу накопи-чується в мулових водах. Із атмосфери Йод повертається у ґрунт разом з дощовою водою, що містить від 1,8 до 8,5 мкг/л цього мікроелемента. Він легко поглинається органічними речовинами ґрунтів та морських мулів.



Біологічна роль Йоду

У процесі ущільнення цих речовин та утворення осадових гірських порід відбувається частковий перехід сполук Йоду в підземні ґрунтові води. Йод також потрапляє й у живі організми, які його концентрують, але після відмирання повертаються у ґрунт, звідки цей елемент може знову вимиватися, потрапляти до океану та випаровуватися. Таким чином, цикл Йоду виглядає цілком замкнутим.

Зазвичай вміст Йоду у ґрунтах змінюється від 5 до 40 мг/кг, хоча інколи зустрічаються райони із підвищеним вмістом цього елемента, де його кількість може досягати 80–135 мг/кг. Середній вміст Йоду у ґрунтах становить $3 \cdot 10^{-4}$ %, що дещо більше, ніж у материнських породах, з яких вони утворилися. Добре відомо, що вміст Йоду у ґрунтах залежить від тонкої фракції з розміром часток до 0,01 мм, збагаченої органічними речовинами. Тому найбагатшими на Йод є саме чорноземи, а найбіднішими – підзолисті та піщані ґрунти. Інтенсивне зволоження чи промивання ґрунтів опадами, особливо в гірських районах, призводить до поступового вимивання Йоду з ґрунту.



Біологічна роль Йоду

Практично на всій території України відзначається нестача Йоду у ґрунтах. Одним з головних заходів, що забезпечує підвищення вмісту цього елементу, є застосування добрив, які містять Йод. При цьому звичайні мінеральні добрива підлягають йодуванню за рахунок внесення калій йодиду, що дозволяє збільшити вміст цього мікроелемента, наприклад у багаторічних травах майже вдвічі. Присутність Йоду у ґрунтах є основним чинником забезпечення ним організму людини та тварин. Уміст Йоду у ґрунтах залежить від типу ґрунту, його механічного складу, pH ґрунтового середовища, температури, вологості та інших факторів.

Йод є достатньо поширеним за своїм вмістом у рослинах. Так, деякі морські водорості (фукус, ламінарія та філофора) накопичують до 1 % Йоду за масою. Його концентрація в таких водоростях інколи перевищує вміст цього елемента в морській воді до 30 тис. разів. І хоча Йод не можна вважати цілком необхідним для вищих рослин, його наявність є достатньо важливою для стимуляції росту коренів.



Біологічна роль Йоду

Йод у рослинах покращує вуглеводний обмін, сприяє підвищенню вмісту аскорбінової кислоти, а у водних культурах стимулює утворення вільних амінокислот. Він бере участь у фотосинтезі та диханні, а також знищує деякі грибки, віруси та бактерії. Йод є необхідним для цвітіння та зав’язування плодів.

Найкраще реагують на внесення Йоду квіткові культури, полуниця, картопля, томати, баклажани, огірки, буряк, цибуля, капуста, кукурудза, соняшник, трави та зелень. Зазвичай бракує Йоду на ділянках з торф’яними та підзолистими ґрунтами. Найбільше Йоду міститься саме у чорноземах. Основними ознаками йодного голодування рослин є погане зав’язування плодів, загнивання зав’язей, недостатня яскравість кольору томатів та перцю, низький вміст крохмалю у плодах, блідість та недостатня розвиненість вегетативної маси, уповільненість росту та формування плодів і насіння, зниження стійкості до грибкових захворювань (рис. 3). На прикладі рослин також чітко простежується факт антагонізму таких життєво важливих елементів, як Йод та Хлор.



Біологічна роль Йоду



Рис. 3. Ознаки нестачі Йоду в рослин

Вміст останнього під впливом Йоду зазвичай знижується, що знаходить практичне застосування при виведенні солестійких форм рослин, оскільки ця якість підвищується саме під впливом Йоду.

Уміст Йоду в рослинах змінюється від тисячних часток мілірама до 10 мг/кг на 1 кг сухої маси. Рослини мають певні закономірності у плані накопичення Йоду. Наприклад, гриби та м’ясисті овочі містять Йоду більше, ніж інші рослини суходолу.



Біологічна роль Йоду

Серед систематичних груп з підвищеним вмістом та більшою інтенсивністю накопичення Йоду особливо виділяються осокові, мохи та лишайники. У вологолюбних рослин відзначається підвищений вміст та здатність до накопичення Йоду в надземній частині порівняно із кореневою системою. Це пояснюється тим, що ворсиста поверхня листя рослин наче “збирає” на собі Йод, тому атмосфера є одним із найважливіших джерел надходження Йоду до рослинних організмів.

Тварини також здатні до накопичення мікроелементів. У випадку Йоду організмами-концентраторами виступають переважно морські гідробіонти із загальним умістом від 0,1 до 15,0 мг Йоду на 100 г сухої речовини. У наземних тварин кількість цього елемента є значно меншою і становить лише 0,043 мг на 100 г сухої речовини. Йод бере активну участь у утворенні гормонів щитовидної залози, зокрема ***тироксину***, який регулює швидкість обміну речовин у організмі. Одним з основних факторів, що впливає на кількість виділеного гормону, є достатній рівень забезпеченості організму Йодом.



Біологічна роль Йоду

В умовах його дефіциту може спостерігатися зниження активності щитовидної залози із розвитком гіпотиреозу, який було виявлено у собак. Йодна недостатність викликає погіршення стану волосяного покриву (шерсті), може спостерігатися зниження здатності до розмноження. Необхідно зазначити, що тварини є дуже чутливими як до надлишку, так і до нестачі Йоду в організмі.

Йод – це мікроелемент, який необхідний людині протягом усього життя, а його нестача може призводити до серйозних наслідків. Чи отримує наш організм потрібну порцію Йоду щодня? Це залежить у першу чергу від особивостей харчування. Щоб знизити ризик йододефіциту, для приготування щоденних страв треба замінити звичайну кухонну сіль на йодовану, а також споживати більше риби (минтай, хек, тріску) та морепродуктів (мідії), морську капусту (ламінарію), овочі (картоплю, редис, часник, буряк, томати, баклажани, спаржу, зелену цибулю, щавель, шпинат), фрукти (банани, апельсини, лимони, дині, хурму), яйця, молоко, яловичину та волоські горіхи (рис. 4).



Біологічна роль Йоду

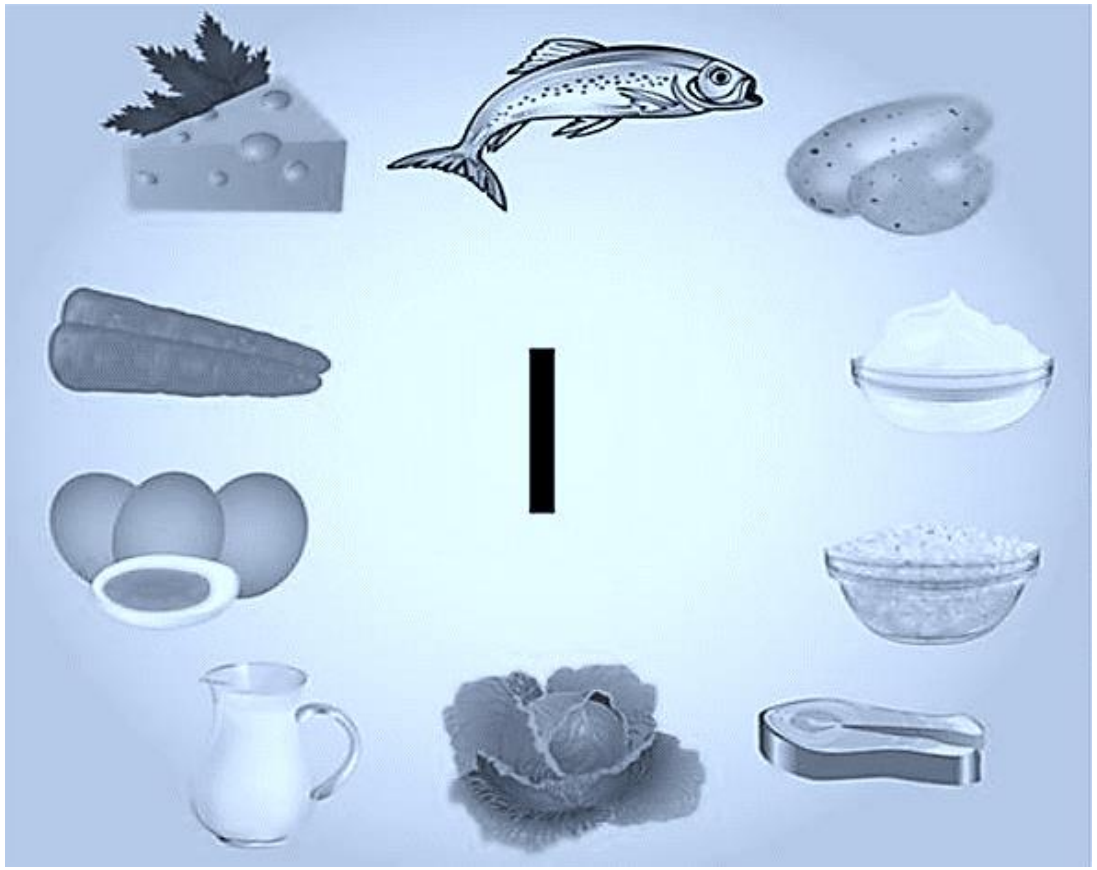


Рис. 4. Йод у продуктах харчування

Головними наслідками, до яких може призвести нестача Йоду в організмі людини, є постійне відчуття втоми, слабкість, депресія, збільшення щитовидної залози (зоб), затримка росту та інтелектуального розвитку дітей, зниження розумової активності дорослих, порушення обмінних процесів, загроза переривання вагітності, рак щитовидної залози, погіршення пам’яті та слуху, підвищення рівня холестерину, сухість шкіри та втрата її еластичності, порушення роботи кишківника, відчуття холоду, різке зменшення чи збільшення маси тіла, набряки, а також випадіння волосся.



Запитання для самоконтролю

1. Назвіть хімічні елементи, які належать до родини галогенів. Як змінюється їх хімічна активність у межах підгрупи?

2. Наведіть повну та скорочену електронну конфігурацію атома Йоду. Поясніть принципові можливості для його переходу у збуджений стан.

3. До складу яких мінералів входить Йод? Порівняйте його розповсюдженість у природі із Хлором. Який із цих двох елементів є більш розсіяним?

4. Наведіть альтернативні шляхи одержання йоду в лабораторії та промисловості. Якими сировинними джерелами для цього треба скористатися?

5. У чому полягає сутність явища сублімації? Якими є фізичні властивості йоду як простої речовини виходячи з його здатності до випаровування?



Запитання для самоконтролю

6. Складіть рівняння електролітичної дисоціації галогеноводневих кислот. Яка із них є найсильнішим електролітом? Відповідь поясніть.

7. Як змінюються окисно-відновні властивості атома Йоду з поступовим збільшенням його ступеня окиснення?

8. Охарактеризуйте біологічну роль Йоду в рослинних організмах. У який спосіб та з якою метою здійснюють йодування мінеральних добрив?

9. Які захворювання можуть виникати у тварин за умов йодної недостатності? Якими є головні засоби для здійснення їх профілактики?

10. Наведіть приклади харчових продуктів, які є основними джерелами Йоду для організму людини.



Тестові завдання. Інтерактивне завдання

1. Електронну формулу атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$ має хімічний елемент:

A F; **C** Br;

B Cl; **D** I.

2. Неметалічні властивості елементів у ряді I → Br → Cl → F:

A не змінюються; **C** послаблюються;

B посилюються; **D** змінюються періодично.

3. У вузлах кристалічних ґраток йоду містяться:

A йони; **C** молекули;

B атоми; **D** все вищезазначене.

4. Взаємодія калій йодиду з арґентум нітратом є реакцією:

A приєднання; **C** заміщення;

B обміну; **D** розкладу.

Хімія сполук Йоду

1028



Тестові завдання

5. Йодид-аніони можна визначити у водному розчині за допомогою реагенту:

A $Ba(OH)_2$;

B $(NH_4)_2SO_4$;

C Na_2CO_3;

D $AgNO_3$.

6. Суми всіх коефіцієнтів у повному та скороченому йонних рівняннях реакції між розчинами натрій йодиду та арґентум нітрату становлять:

A 7 та 4;

B 7 та 3;

C 9 та 4;

D 9 та 3.

7. Коефіцієнт перед формулою відновника у рівнянні реакції $KI + KIO_3 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + H_2O$ дорівнює:

A 2;

B 3;

C 4;

D 5.



Тестові завдання

8. Серед наведених нижче хімічних елементів мікроелементом є:

A Натрій;
B Хлор;
C Сульфур;
D Йод.

9. Типовим симптомом дефіциту Йоду в організмі людини є:

A уповільнення росту;
B злоякісна анемія;
C зоб;
D карієс зубів.

10. Хімічними елементами, що входять до складу гемоглобіну крові та гормону щитовидної залози – тироксину, є:

A Кальцій та Фосфор;
B Ферум та Йод;
C Натрій та Хлор;
D Цинк та Флуор.



Зміст

Вступ 3
1. Основні поняття та закони хімії 4
2. Основні класи неорганічних сполук 36
3. Будова атома 74
4. Періодичний закон 113
5. Хімічний зв'язок 156
6. Теорія електролітичної дисоціації. Йонні рівняння 210
7. Розчини 245
8. Окисно-відновні реакції 283
9. Гідроліз солей 321
10. Хімічна термодинаміка і термохімія 357
11. Хімічна кінетика і хімічна рівновага 388
12. Координаційні сполуки 415
13. Хімія сполук Гідрогену 444
14. Хімія сполук Карбону 476
15. Хімія сполук Нітрогену 525



Зміст

16. Хімія сполук Фосфору 547
17. Хімія сполук Сульфуру 563
18. Хімія сполук Оксигену 589
19. Хімія сполук Натрію 611
20. Хімія сполук Калію 640
21. Хімія сполук Кальцію 671
22. Хімія сполук Магнію 710
23. Хімія сполук Мангану 736
24. Хімія сполук Феруму 783
25. Хімія сполук Кобальту 825
26. Хімія сполук Купруму 860
27. Хімія сполук Цинку 906
28. Хімія сполук Молібдену 941
29. Хімія сполук Хлору 970
30. Хімія сполук Йоду 1003



Навчальне видання

ЧИГВІНЦЕВА Ольга Павлівна
РУЛА Ірина Василівна

Конспект лекцій з дисципліни «Хімія». Частина 1.

«Загальна та неорганічна хімія»

Друкується за авторською редакцією
Комп’ютерний набір і верстка О.П. Чигвінцева

Підписано до друку 20.03. 2023 р.
Фомат 60 × 84/16. Папір офсетний.
Обл. вид. арк. . Ум. друк. арк. 43 .