

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Конспект лекцій

Харків 2023

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Конспект лекцій

Харків 2023

Рекомендовано до друку кафедрою спеціальної хімії та хімічної технології безпеки НУЦЗ України (протокол від 25.01.2023 № 8)

Укладачі: Ю. К. Гапон, Є. Д. Слепужніков, М. А. Чиркіна

Рецензенти: начальник хіміко-радіологічної лабораторії групи радіаційного, хімічного та біологічного захисту аварійно-рятувальної частини АРЗ СП ГУ ДСНС України в Одеській області, **І. І. Бондарев**
доктор технічних наук, професор, **О. Б. Скородумова**
професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології НУЦЗ України.

Загальна та неорганічна хімія: конспект лекцій/ Укладачі: Ю. К. Гапон, Є. Д. Слепужніков, М. А. Чиркіна. – Х.: НУЦЗУ, 2023. – 199 с.

Конспект лекцій з дисципліни «Загальна та неорганічна хімія» призначений для здобувачів вищої освітньої та заочної форми навчання.

©НУЦЗУ, 2023

ЗМІСТ

Модуль 1. Основні закони хімії та будова хімічних речовин	5
ЛЕКЦІЯ 1. Хімія як наука про речовини і їхні перетворення	5
ЛЕКЦІЯ 2. Будова атома	17
ЛЕКЦІЯ 3. Періодична система елементів Д.І. Менделєєва з точки зору електронної будови атома	28
ЛЕКЦІЯ 4. Хімічний зв'язок та будова молекул.....	35
Модуль 2. Термодинаміка та кінетика хімічних процесів у дисперсних системах. Реакції в розчинах.....	44
ЛЕКЦІЯ 5. Енергетика хімічних і фазових перетворень	44
ЛЕКЦІЯ 6. Кінетика хімічних реакцій та хімічна рівновага.....	51
ЛЕКЦІЯ 7. Утворення розчинів	64
ЛЕКЦІЯ 8. Дисперсні системи	69
ЛЕКЦІЯ 9. Гідроліз солей. Сучасні теорії кислот та основ	75
ЛЕКЦІЯ 10. Комплексоутворення в розчинах	85
Модуль 3. Основи електрохімії.....	90
ЛЕКЦІЯ 11. Розчини неелектролітів та електролітів.....	90
ЛЕКЦІЯ 13. Електродні потенціали. Гальванічні елементи.	101
ЛЕКЦІЯ 14. Електроліз.....	106
ЛЕКЦІЯ 15. Корозія металів та методи захисту від неї	112
Модуль 4. Хімічні властивості неорганічних сполук.....	119
ЛЕКЦІЯ №16. Хімія металів.....	119
ЛЕКЦІЯ №17. Хімія металів.....	128
ЛЕКЦІЯ № 18. Класифікація неорганічних речовин.....	146
Модуль 5. Хімічні властивості s,p,d-елементів.....	157
ЛЕКЦІЯ № 20. Хімічні властивості s^1, s^2 - елементів.....	157
ЛЕКЦІЯ № 21. Хімічні властивості p^1, p^2 - елементів	161
ЛЕКЦІЯ № 22. Хімічні властивості p^3, p^4 - елементів	167
ЛЕКЦІЯ № 23. Хімічні властивості p^5, p^6 - елементів та водню.....	173
ЛЕКЦІЯ № 24. Хімічні властивості $d^4- d^8$ елементів	180
ЛЕКЦІЯ № 25. Хімічні властивості d^9, d^{10} елементів	188
ЛЕКЦІЯ № 26. Хімічні властивості $d^1- d^3$ елементів.....	193
Література.....	199

ВСТУП

Навчальний курс «Загальна та неорганічна хімія» входить до циклу загальних обов'язкових дисциплін за освітньо-професійною програмою «Радіаційний та хімічний захист» за спеціальністю 161 "Хімічні технології та інженерія" галузі знань "Хімічна та біоінженерія" за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти.

Метою вивчення дисципліни: набуття здобувачами вищої освіти базової хімічної підготовки та вивчення основних понять та законів загальної та неорганічної хімії, сучасних уявлень про будову, класифікацію та номенклатуру неорганічних речовин, формування базових знань про можливість прогнозування властивостей хімічних елементів та їх сполук, їх практичне використання, а також надбання знань, що допоможуть проводити оцінку небезпечних властивостей матеріалів, їх поведінку в умовах виробництва та в умовах виникнення надзвичайних ситуацій.

Рівень засвоєння матеріалу рекомендується перевіряти за допомогою запитань до самоконтролю у вигляді письмового опитування або тестів.

МОДУЛЬ 1. ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ ТА БУДОВА ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН

ЛЕКЦІЯ 1. ХІМІЯ ЯК НАУКА ПРО РЕЧОВИНИ І ЇХНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ

План

1. Предмет хімії.
2. Історія розвитку хімії.
3. Хімія і пожежна безпека.
4. Основні хімічні поняття та визначення.
5. Основні хімічні закони.

1.1 Предмет хімії

Сучасна хімія є однією з природничих наук і являє собою систему окремих наукових дисциплін: загальної та неорганічної хімії, аналітичної хімії, органічної хімії, фізичної, колоїдної хімії і т.д.

Хімія – наука, що вивчає процеси перетворення речовин, що супроводжуються зміною складу і структури, а так само взаємні переходи між цими процесами та іншими формами руху матерії. Таким чином, головним об'єктом хімії, як науки, є речовини та їх перетворення.

Відомі дві форми існування матерії як об'єктивної реальності – речовина і поле. **Речовина** – це матеріальне утворення, яка складається з елементарних частинок, що мають власну або масу спокою. У хімії речовина розуміється в більш вузькому, обмеженому сенсі. Дати досить повне і суворе визначення речовини, як для хімічного індивіда, предмета вивчення хімії, досить важко. Можна сказати, що речовина, з точки зору хімії, – це система, яка складається з взаємодіючих атомів або іонів, що володіє певною індивідуальною структурою і властивостями. Прикладами хімічних речовин є кисень, графіт, вода, натрію хлорид. Речовини в чистому вигляді в природі не зустрічаються. Природні речовини являють собою суміші. Чиста речовина завжди однорідна, вона має однакові властивості у всіх своїх частинах. Суміші можуть бути однорідними і неоднорідними. Однорідними називаються суміші, в яких ні безпосередньо, ні за допомогою мікроскопа не можливо виявити частинки цих речовин через мізерно малу їх величину. Такими сумішами є суміші газів, багато рідин. Однорідні суміші рідин називаються розчинами.

Прикладами неоднорідних сумішей можуть служити різні горні природи, заповнене повітря, каламутна вода. Хімія вивчає якісний склад, тобто з яких елементів складається речовина, а також кількісне співвідношення між елементами в речовині; структуру тобто просторове розташування атомів, електронна будова (розподіл електронів в просторі).

Загальна хімія – вивчає теоретичні уявлення і концепції, що становлять фундамент всієї системи хімічних знань. Вона вивчає загальні закономірності і уявлення про будову речовини, хімічні зв'язки та влас-

тивості. Фактично загальна хімія не наука, а навчальний предмет. Більш детально її зміст входить до складу кристалохімії, фізичної хімії, квантової хімії тощо.

Неорганічна хімія – це хімія елементів Періодичної системи Д.І. Менделєєва і утворених ними простих і складних речовин. Сучасна неорганічна хімія складається з багатьох самостійних розділів, наприклад, хімії комплексних сполук, хімії рідкісних металів, хімії напівпровідників і т.д. Неорганічна хімія давно переступила стадію описової науки, вона широко використовує сучасні фізичні методи дослідження та структурні уявлення. Як і будь-яка наука, неорганічна хімія розвивається, при цьому уточнюється і змінюється зміст використовуваних в ній понять і законів. Тут можна вказати на зміну поняття валентність або уточнення закону сталості складу.

1.2 Історія розвитку хімії

Хімія, як і інші природничі науки, зародилась на основі практичної діяльності людей. Вважають, що наука про речовини та їх перетворення виникла в Єгипті – технічно найпередовішій країні стародавнього світу. Тут ще задовго до нашої ери процвітало багато ремесел, в яких застосовувались хімічні процеси. Близько 20 століть хімія не спиралась на наукові теорії. Алхімічний період розвитку хімії, який тривав приблизно від IV до XVI ст., збагатив практичну хімію різними відомостями про кислоти, солі, метали, лікувальні властивості деяких речовин. Надії та прагнення перетворювати одні елементи на інші, в тому числі неблагородні метали на золото, надихали алхіміків проробляти велику кількість дослідів. Потреби в добуванні золота і розвитку хімічних виробництв (фарби, соди) зростали по мірі розширення торгівлі, але водночас виявлялась неспроможність алхімічних теорій.

Алхіміки XIII – XV ст. до абстрактних «принципів» (тепло, холод, вологість, сухість, у разі поєднання яких немовби утворюються «основні елементи» – земля, вода, повітря, вогонь, метали тощо) додали також горючість (сірка), металічність (ртуть) і розчинність (сіль). У XVIII ст. робились спроби звести всі хімічні перетворення до деякої газоподібної матерії, невагомої і невловимої речовини – флогістону. Теорія флогістону пояснювала процеси горіння та окиснення тіл втратою ними флогістону. В цей період було відкрито більшість газів, головна заслуга теорії флогістону полягала в тому, що вона дала змогу звільнитися від застарілих уявлень. Однак, вона не змогла пояснити нові відкриття, кількість яких у той період зростала великими темпами, і тому стала перешкодою розвитку науки.

Період розвитку хімії до XVIII ст. можна назвати передісторією хімічної науки. Науковою хімія стала лише після запровадження наукового підходу до вивчення речовин і створення першої матеріалістичної теорії.

Хімія як точна наука, виникла після того, як великим російським ученим М.В. Ломоносовим були теоретично розвинені атомно-молекулярні уявлення і сформульований закон збереження маси (1748 р.).

Закон збереження маси, відкритий М.В. Ломоносовим, має велике значення для науки взагалі, і для хімії зокрема. Цей закон не допускав ідеалістичного тлумачення різних хімічних перетворень і заперечував існування нематеріальних (невагових) елементів-якостей. Закон збереження маси започаткував кількісний аналіз, завдяки чому стало можливим вивчення кількісного складу речовин.

М.В. Ломоносов на основі фізичних і математичних методів створив логічно гармонійну й експериментально обґрунтовану атомістичну теорію. Маса атомів, їхні властивості, здатність реагувати між собою з утворенням складних частинок (молекул), внутрішній зв'язок між атомами – об'єкти досліджень хімії ХІХ ст.

Перші уявлення про валентність почали формуватись у середині ХІХ ст. У галузі вивчення структури молекул великих успіхів досягнув видатний російський вчений О.М. Бутлеров – засновник теорії хімічної будови органічних сполук.

Важливий період у розвитку атомістики завершив Д.І. Менделєєв, поклавши в основу своїх геніальних узагальнень поняття про неподільність атома. Дальший розвиток науки дав змогу, спираючись на періодичний закон, пізнати будову речовини глибше, ніж не було можливо за життя Д.І. Менделєєва. Розроблена в ХХ ст. теорія будови атома дала періодичному закону і періодичній системі елементів нове, глибше висвітлення.

Відкриття явища радіоактивності послужило поштовхом для вивчення будови «неподільної» частинки – атома. В двадцятих роках ХХ ст. була переконливо підтверджена двоїста природа електронів: вони вели себе одночасно як частинки і як хвилі. Завдяки відкриттю нейтронів та інших елементарних частинок виникла ще одна галузь хімії – хімія ядерних процесів.

У розвитку хімії велику роль відіграло атомно-молекулярне вчення, яке відрізнялося від попередніх теорій своєю логікою. Основи атомно-молекулярного вчення вперше були викладені М.В. Ломоносовим (1741р.) у праці «Елементи математичної хімії». В основі цього вчення лежить принцип дискретності речовини: будь-яка речовина складається з окремих, дуже малих частинок. Відмінність між речовинами зумовлена відмінністю між їхніми частинками: частинки однієї речовини однакові, частинки різних речовин – різні.

1.3 Хімія і пожежна безпека

В основі всіх процесів, що відбуваються під час пожежі, лежить процес горіння – одне з найцікавіших і життєво необхідних для людей явищ

природи. Наукове вивчення процесів горіння розпочалося значно пізніше, ніж використання цих процесів на практиці. Воно стало можливим завдяки розвитку фізики й хімії.

Застосування кількісних методів дослідження, які в хімію ввів Ломоносов, було характерним і для праць талановитого французького вченого А.Л. Лавуазьє, який розробив кисневу теорію горіння, що послужила поштовхом для дальшого розвитку хімії.

Процес горіння складається з багатьох пов'язаних між собою окремих процесів, як фізичних, так і хімічних. Фізика горіння зводиться до процесів тепло-масообміну і переносу в реагуючій системі. Хімія горіння полягає у протіканні окислювально-відновних реакцій, що складаються з цілого ряду елементарних актів, пов'язаних із переходом електронів від одних речовин до інших – від відновника до окисника. Процес горіння супроводжується виділенням теплоти. Тому до горіння призводять не будь-які реакції, що протікають відносно швидко, а ті, які в сукупності є екзотермічними. Реакції, що йдуть із затратою тепла ззовні, не відносяться до горіння. Горіння – процес, що самопідтримується за рахунок виділення теплоти. Тому горіння обумовлюють не будь-які екзотермічні реакції, а лише ті, сумарна теплота яких є достатньою для того, щоб процес став здатним до самостійного поширення. Глава 1. Визначення й загальні відомості про природу процесів горіння та вибуху 15 На практиці використовують реакції горіння, теплота яких, крім того, є достатньою для отримання того або іншого корисного ефекту. Таким чином можна сказати, що сучасна фізико-хімічна теорія відносить до горіння всі хімічні процеси, пов'язані зі швидким перетворенням і тепловим або дифузійним їх прискоренням; при цьому енергія, що виділяється, не встигає поступово розсіятися в навколишньому середовищі, й тому її виділення ми можемо спостерігати у вигляді тепла і світла. **Горіння** – це складний фізико-хімічний процес, основою якого є швидка реакція окиснення, що супроводжується інтенсивним виділенням енергії у вигляді тепла та світлового випромінювання. Отже реакції горіння є різноманітними, але не всі вони є характерними для пожеж. На більшості пожеж в основі горіння лежать реакції взаємодії горючих речовин із повітрям, тому надалі будемо розглядати в основному лише реакції, за яких горючі речовини й матеріали під впливом високих температур вступають у хімічну взаємодію з киснем повітря, перетворюючись у продукти горіння. Таким чином, характерними ознаками процесу горіння є:

- велика швидкість хімічного перетворення (реакції окиснення);
- виділення достатньої кількості тепла;
- здатність до самостійного підтримування процесу, тобто самопоширення.

Для виникнення та протікання горіння необхідними умовами є (рис.1.1):

- наявність горючої системи (тобто горючої речовини та окисника у певному співвідношенні);
- вплив на горючу систему теплового імпульсу достатньої потужності.

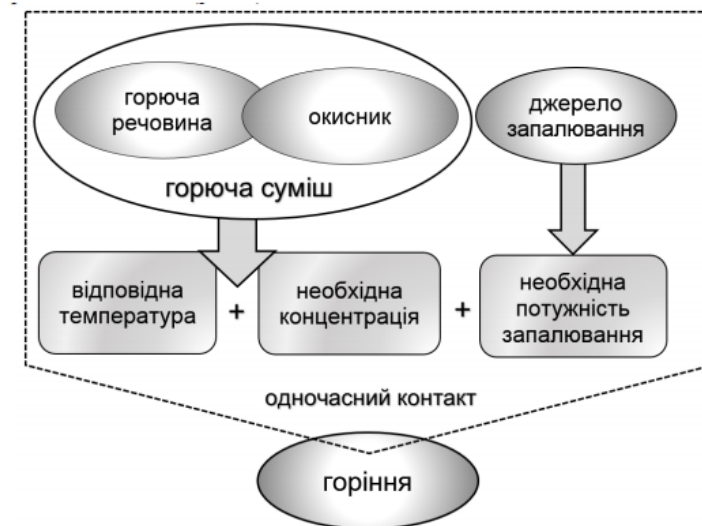


Рис.1.1 – Умови виникнення горіння

1.4 Основні хімічні поняття та визначення

Хімічний елемент – вид атомів, що характеризується певною величиною позитивного заряду ядра і, відповідно, певним числом електронів в електронній оболонці. Розміри ядра в 150 тис. разів менше розміру атома. Оскільки хімічні властивості елемента обумовлені зовнішніми електронами, то хіміків має цікавити електронна будова атомів і елементів.

Ядра всіх атомів даного елемента мають однаковий заряд, тобто містять однакове число протонів. Але число нейтронів в ядрах таких атомів може бути різним. Атоми, що володіють однаковим зарядом ядра, (а отже, тотожними хімічними властивостями), але різним числом нейтронів (а значить, і різним масовим числом), називають **ізотопами**. Оскільки хіміків цікавлять хімічні властивості елементів, які обумовлені будовою електронної оболонки, то атоми, які мають різну масу, але однакову електронну будову, вважаються атомами одного і того ж елемента.

При з'єднанні один з одним атомів одного і того ж елемента утворюються прості речовини (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2). Поєднання ж атомів різних елементів дає складну речовину або сполуку (HCl , H_2O , H_2SO_4).

Деякі речовини складаються з молекул. **Молекула** – найменша частинка речовини, що володіє його хімічними властивостями. Молекули в свою чергу, складаються з атомів. **Атом** – найменша частка елемента, що володіє його хімічними властивостями. До складу молекули може входити різна кількість атомів. Так, молекули благородних газів (аргон, гелій, неон, криптон) одноатомні; молекули таких речовин, як нітроген, гідроген, кисень – двоатомні; води-триатомні. Молекули найбільш складних речовин – білків – побудовані з такої кількості атомів, які вимірюються сотнями тисяч. При цьому атоми можуть з'єднуватись один з одним в різних співвідношеннях. Тому при порівняно невеликому числі хімічних елементів число різних речовин дуже велике.

Не у всіх випадках частки, що утворюють речовину, являють собою молекули. Більшість неорганічних речовин в твердому і рідкому стані, наприклад більшість солей, не мають молекулярної структури. Це полімери, в структурі яких можна виділити окремі молекули, всередині яких атоми пов'язані один з одним простими хімічними зв'язками і знаходяться в наслідок цього ближче один до одного, ніж сусідні атоми, що входять до складу різних молекул, пов'язаних один з одним більш слабкими силами міжмолекулярної взаємодії і тому знаходяться далі один від одного.

Не можна, наприклад, говорити про молекулу алмазу або кухонної солі. У алмазі кожен атом вуглецю пов'язаний чотирма однаковими ковалентними хімічними зв'язками з сусідніми атомами, які, в свою чергу, пов'язані такими ж зв'язками зі своїми сусідами. Весь кристал алмаза являє собою одну гігантську молекулу просторового полімеру. Те ж стосується і кристала хлориду натрію, в якому кожен іон натрію, оточений на рівній відстані шістьма хлорид-іонами, а кожен хлорид-іон, в свою чергу, оточений шістьма іонами натрію. Іони протилежного знака притягуючи один до одного, утворюють єдиний полімерний кристал.

Відносна атомна маса. При обчисленні атомних мас спочатку за одиницю маси приймали масу атома водню як найлегшого елемента і по відношенню до нього обчислювали маси атомів інших елементів. Наприклад, відносна атомна маса кисню дорівнювала 16 атомним одиницям.

У 1961 році прийнята єдина шкала відносних атомних мас, в основу якої покладена 1/12 частина маси ізотопа карбону ^{12}C , що отримала назву атомної одиниці маси (а.о.м.). Відповідно до цього в даний час **відносною атомною масою** (атомною масою) елемента називається відношення маси його атома до 1/12 частини маси атома ^{12}C . За сучасною шкалою відносні маси кисню і гідрогену рівні відповідно 15,9994 і 1,0079.

Аналогічно **відносною молекулярною масою** (молекулярною масою) простої або складної речовини називають відношення маси його молекули до 1/12 частини маси атома ^{12}C . Оскільки маса будь-якої моле-

кули дорівнює сумі мас складових її атомів, то відносна молекулярна маса дорівнює сумі відповідних відносних атомних мас. Наприклад, молекулярна маса води, молекула якої містить два атоми гідрогену і один атом оксигену, дорівнює: $1,01079 \cdot 2 + 15,9994 = 18,0152$.

У хімічних реакціях взаємодіють один з одним різні структурні одиниці речовини – атоми, молекули, іони. В принципі їх можна рахувати «штуками». Але це незручно, оскільки в реальних процесах приймають участь величезні кількості цих часток. Тому вводиться фізична величина – кількість речовини – число структурних одиниць речовини, що вимірюється не штуками, а великим порціями – молями. Таким чином, разом з одиницями маси і об'єму, в хімії користуються також одиницею кількості речовини що називається моль.

Моль – кількість речовини, що містить стільки молекул, атомів, іонів, електронів або інших структурних одиниць, скільки містяться атомів в 12 г. ізотопу карбону ^{12}C . Застосовуючи поняття "моль", необхідно у кожному конкретному випадку точно вказувати, які структурні одиниці маються на увазі. Наприклад слід розрізняти моль атомів гідрогену, моль молекул H_2 , моль іонів H^+ . 1 моль молекул гідрогену містить 2 моля атомів оксигену.

Для речовин, що не мають молекулярної будови, замість поняття "молекула" використовують термін "формульна одиниця". Наприклад, для натрія хлориду формульна одиниця – це іон натрію і хлорид-іон. І якщо йдеться про один моль натрія хлориду, то мається на увазі 1 моль формульних одиниць, тобто 1 моль іонів натрію і 1 моль хлорид-іонів. Нині число структурних одиниць, що міститься в 1 молі речовини, визначено і дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ (стала Авогадро).

Маса 1 моля цієї речовини називається його **молярною масою**. Окрім молярної маси використовують і інші молярні величини – молярний об'єм, молярна теплоємність, молярний тепловий ефект. Знайдемо співвідношення між молярною і відносною молекулярною (атомною) масами. Розглянемо 1 г. ізотопу карбону ^{12}C . Він містить $1/12$ моля атомів карбону, кожен з яких має відносну атомну масу 12. Таким чином, можна сказати, що в 1 г. міститься 1 моль відносних атомних одиниць маси або вуглецевих одиниць. Іншими словами, в 1 г. міститься $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ (число Авогадро) вуглецевих одиниць або 1 г. в $6,02 \cdot 10^{23}$ рази більше вуглецевої одиниці. Тому, якщо маса молекули має значення у вуглецевих одиницях, а масу 1 моля, тобто $6,02 \cdot 10^{23}$ таких молекул, позначати в грамах, тобто в одиницях, в $6,02 \cdot 10^{23}$ рази більших, ніж вуглецева одиниця, то буде отримано одне і теж саме число. Отримаємо, що **молярна маса** речовини в грамах чисельно дорівнює його молекулярній (атомній) масі, вираженій в атомних одиницях маси. Так, молярна маса молекулярного кисню дорівнює 32 г/моль, а атомного водню – 1,0079 г/ моль.

1.5 Основні хімічні закони

Газові закони. Перші кількісні дослідження реакцій між газами належать французькому вченому Гей-Люссаку, авторові відомого закону про теплове розширення газів.

Вимірюючи об'єми газів, що вступають в реакцію і утворюються в результаті реакції, Гей-Люссак прийшов до узагальнення, що отримало назву **закону простих об'ємних співвідношень** (1808 р.) :

Об'єми реагуючих газоподібних речовин і газоподібних продуктів реакції відносяться між собою як невеликі цілі числа.

Або:

Об'єми газів, що беруть участь в реакції, відносяться між собою як відповідні стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

1. **Закон Гей-Люссака.**

При постійному тиску зміна об'єму газу прямопропорційна температурі, тобто $V/T = \text{const}_1$.

2. **Закон Бойля-Маріотта.**

При постійній температурі об'єм цієї кількості газу зворотно пропорційний тиску під яким він знаходиться, тобто $P \cdot V = \text{const}_2$.

3. Об'єднаний газовий закон Бойля-Маріотта і Гей-Люссака, виразом якого є рівняння стану ідеального газу:

$$P \cdot V / T = \text{const}_3 \text{ або } P \cdot V / T = P_0 \cdot V_0 / T_0,$$

де $P_0 = 760$ мм.рт.ст. або 101325 Па, $T_0 = 273$ К.

4. Зв'язок об'єму газів з числом поміщених в них частинок описано в **законі Авогадро** (1811 г.):

У рівних об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакове число (кількість) молекул.

Рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ або } P \cdot V = m \cdot R \cdot T / M,$$

де R - універсальна газова стала, що дорівнює $8,314$ Дж/моль·К;

$m/M = n$ -кількість речовини.

Із закону Авогадро можна зробити висновки, корисні для кількісних розрахунків :

а) молі різних газів за однакових умов займають рівні об'єми, які за нормальних умов ($T_0 = 298$ К, $P = 101,3$ кПа) складають $22,4$ л;

б) маси різних газів, що займають за однакових умов однакові об'єми, відносяться між собою як їх молекулярні маси:

$$m_1 : m_2 = M_1 : M_2 \text{ при } V_1 = V_2.$$

Відношення мас двох газів в рівних об'ємах називається **відносною густиною першого газу по другому**:

$$m_1:m_2=D; \text{ в свою чергу, } D=M_1:M_2.$$

Таким чином, можна розрахувати молекулярну масу газу, знаючи D і молекулярну масу другого газу, по відношенню до якого знаходиться густина. Зазвичай "газом порівняння" служить водень (з молекулярною масою 2 г/моль) або повітря (середня молекулярна маса якого близька до 29). Тоді M_x буде визначатись, як:

$$M_x = 2D_{H_2} \text{ або } M_x = 29D_{\text{повітря}}.$$

Усі наведені вище закони є слідством рівняння ідеального газу Менделєєва-Клапейрона. Дійсно,

при $T = \text{const}$, $P \cdot V = n \cdot R \cdot T = \text{const}_1$ - закон Бойля-Маріотта,

при $P = \text{const}$, $V/T = n \cdot R/P = \text{const}_2$ - закон Гей-Люссака.

$P \cdot V/T = n \cdot R = \text{const}_3$ -об'єднаний газовий закон.

Для двох різних газів при $P = \text{const}$,

$$T = \text{const} \text{ а } V_1 = V_2 \text{ маємо}$$

$$P \cdot V_1 / R \cdot T = n_1, \quad P \cdot V_2 / R \cdot T = n_2,$$

звідси $n_1 = n_2$, тобто число молей, а отже, і число молекул газів в однакових об'ємах однаково.

Стехіометричні закони. Закон збереження маси. З 1869 р., після з'їзду в Карлсруе, де були дані визначення атома, молекули, уточнені деякі атомні ваги і сформульовано атомно-молекулярне вчення, починається хімія як наука.

Область хімії, що займається кількісними розрахунками реагентів, дістала назву **стехіометрії**.

Основою стехіометрії є закон збереження маси. М.В. Ломоносов його встановив і вперше сформулював в 1748 році, а дещо пізніше (1789 року) незалежно його встановив також французький хімік Лавуаз'є :

Маса речовин, що ступають в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворюються в результаті реакції.

Це є слідством того, що в хімічних процесах атоми не знищуються і не виникають, а просто перегруповуються, переходячи з однієї речовини в іншу

Закон сталості складу речовини. В результаті встановлення закону збереження маси в кінці XVIII століття в хімії міцно затвердилися якісні методи дослідження.

На початку XIX століття між Ж. Прустом та К. Бартолле розгорнулася дуже драматична дискусія, в якій Пруст стверджував, що хімічні сполуки незалежно від способів і умов їх отримання мають постійність складу.

Хоча Бартолле відстоював протилежну точку зору і був переможений, але згодом для більшості сполук виявилася вірною його позиція. Це переконливо підтверджено через століття роботами М.С. Курнакова.

Закон сталості складу свідчить: *співвідношення між масами елементів, що входять до складу цієї сполуки, постійні і не залежать від способу отримання цієї сполуки.*

Цьому закону підкоряються лише сполуки з молекулярною структурою, наприклад, гази (амоніак, хлористий водень, вуглекислий газ), низьков'язкі рідини (спирти, вода, бензол) та ін. Вода, наприклад, складається з молекул H_2O , які, незалежно від способу отримання, завжди містять один атом кисню і два атоми гідрогену, тому і співвідношення мас цих елементів завжди буде 8:1.

Пероксид водню H_2O_2 теж складається з кисню і гідрогену, в іншому співвідношенні, 16:1, але це вже інша речовина, з іншим складом та іншими властивостями, ніж вода.

М.С. Кунаков запропонував називати речовини постійного складу – дальтонідами, а змінного – бертолідами. Дальтоніди підкоряються закону сталості складу, а бертоліди- ні (до них відносяться оксиди, солі, основи).

Реальні кристали мають дефекти правильної кристалічної структури :

а) порожнечі (вакансії) – тобто не усі вузли кристалічної ґратки заповнюються атомами. Це структури **віднімання**;

б) у разі близьких розмірів часток компонентів виникають структури **заміщення**;

в) якщо розміри атомів одного з компонентів дозволяють впровадяться в досить містке міжвузля кристалічної ґратки іншого компонента, то утворюються структури **впровадження**.

У твердих розчинах, що утворюються, співвідношення між компонентами може безперервно змінюватись. Такі системи є бертолідами-сполуки змінного складу.

Закон еквівалентів. Цей закон відкрив німецький хімік Ріхтер. Із законів постійності складу, витікає, що елементи з'єднуються один з од-

ним в строго певних кількісних співвідношеннях. Тому в хімію були введені поняття еквіваленту і еквівалентної маси.

Еквівалентом речовини називається така його кількість (число молей), яка еквівалентна 1 молю атомів гідрогену або заміщає ту ж кількість атомів гідрогену в хімічних реакціях.

В сполуках HCl , H_2S , NH_3 , CH_4 еквівалент хлору, сульфур, нітрогену та карбону дорівнює 1, $1/2$, $1/3$, $1/4$ моль.

Маса 1 еквіваленту називається його **еквівалентною масою**. Так в наведеному вище прикладі еквівалентні маси хлору, сульфур, нітрогену та карбону відповідно дорівнюють молярним масам цих елементів, діленими на одиницю, дві, три, чотири.

Сучасний зміст поняття "еквівалент" – це реальна або умовна частка речовини, що віддає, приймає або яким-небудь іншим чином еквівалентна одному протону, і в окислювально-відновних реакціях – що віддає або приймає один електрон.

В усіх реакціях один еквівалент завжди реагує з одним еквівалентом. Стехіометричні коефіцієнти в рівняннях реакцій переносяться у визначення еквівалента. В цьому полягає сенс введення цього поняття. Подібно до атомів, молекул, формульних одиниць, кількість еквівалентів теж можна виміряти молями. Можна розглянути молярну масу, молярний об'єм еквівалента речовини. До недавнього часу еквівалентом називали саме таку кількість речовини, яка хімічно еквівалентно 1 молю протонів або електронів.

В сучасному формулюванні закон еквівалентів звучить так: маси реагуючих речовин пропорційні молярним масам еквівалентів.

При розв'язанні задач зручніше користуватися іншим формулюванням цього закону:

Маси (об'єми) що реагують один з одним речовин пропорційні їх еквівалентним масам (об'ємам), тобто якщо речовини A і B реагують і утворюють продукт C , то:

$$m_A : m_B : m_C = M_{\text{э}A} : M_{\text{э}B} : M_{\text{э}C}$$

Закон кратних співвідношень. Багато елементів з'єднуючись один з одним, можуть утворювати декілька різних речовин, кожне з яких характеризується певним співвідношенням між масами цих елементів. Так, вуглець утворює киснем дві сполуки : оксид вуглецю (II), CO , містить 43% вуглецю і 57% кисню. друге – диоксид вуглецю, CO_2 , містить 27% вуглецю і 73% кисню. Вивчаючи подібні сполуки, Дальтон у 1803 році встановив закон кратних співвідношень :

Якщо два елементи утворюють один з одним декілька хімічних сполук, то маси одного з елементів, що доводяться в цих сполуках на одну і ту ж масу іншого, відносяться між собою як невеликі цілі числа.

У випадку оксидів вуглецю отримуємо: $57/43:73/27=1:2$

На відміну від закону збереження маси, справедливості якого повністю підтверджена відкриттями, зробленими після його встановлення, закони постійності складу, еквівалентів і кратних співвідношень виявилися не такими загальними. У зв'язку з відкриттям ізотопів з'ясувалося, що співвідношення між масами елементів, що входять до складу цієї речовини, постійно лише за **умови постійності ізотопного складу** цих елементів.

Крім того, Кунаков встановив, що в сполуках змінного складу бертолідах – на одиницю маси одного елемента може доводитися різна маса іншого елемента. Таким чином, стехіометричні закони строго відносяться лише до сполук, що мають молекулярну структуру, складаються з молекул. Така більшість органічних сполук. Більшість неорганічних сполук мають полімерну будову і тому, взагалі кажучи, є сполуками змінного складу і не підкоряються стехіометричним законам. Проте у багатьох випадках відхилення від стехіометрії у складі неорганічних сполук малі і тому роблять можливим застосування і до цих сполук стехіометричних законів, що дає можливість робити стехіометричні розрахунки – розрахунки по рівнянням хімічних реакцій з використанням молярних мас.

ЛЕКЦІЯ 2. БУДОВА АТОМА

План

Будова атома, атомне ядро.

Квантово – механічні уявлення. Квантові числа.

Порядок заповнення атомних орбіталей. Будова електронних оболонок.

2.1 Будова атома, атомне ядро

В кінці минулого століття було встановлено ряд фактів, які свідчили про складність будови атомів (рис.2.1). Це, насамперед, відкриття електрона англійським фізиком Дж. Томсоном у 1897 р., встановлення факту, що електрони можна вилучити з будь-якого елемента; їх випускають багато речовин під час нагрівання, освітлення, рентгенівського опромінювання, а також встановлення того, що електрони є переносниками електричного струму в металах. Отже, електрони є в атомах усіх елементів.

Атом електронейтральний. Отже, крім електронів в атомах повинні бути позитивно заряджені частинки.

Нейтрон – елементарна незаряджена частинка з масою $m_n = 1,657 \cdot 10^{-27}$ кг = 1,009 а.о.м.

Протон – стабільна елементарна позитивна частинка, яка являє з себе ядро атома легкого ізоотопу водню; володіє масою – $m_p = 1,67252 \times 10^{-27}$ кг = 1,007 а.о.м. та елементарним позитивним електричним зарядом, що дорівнює величині заряду електрону.

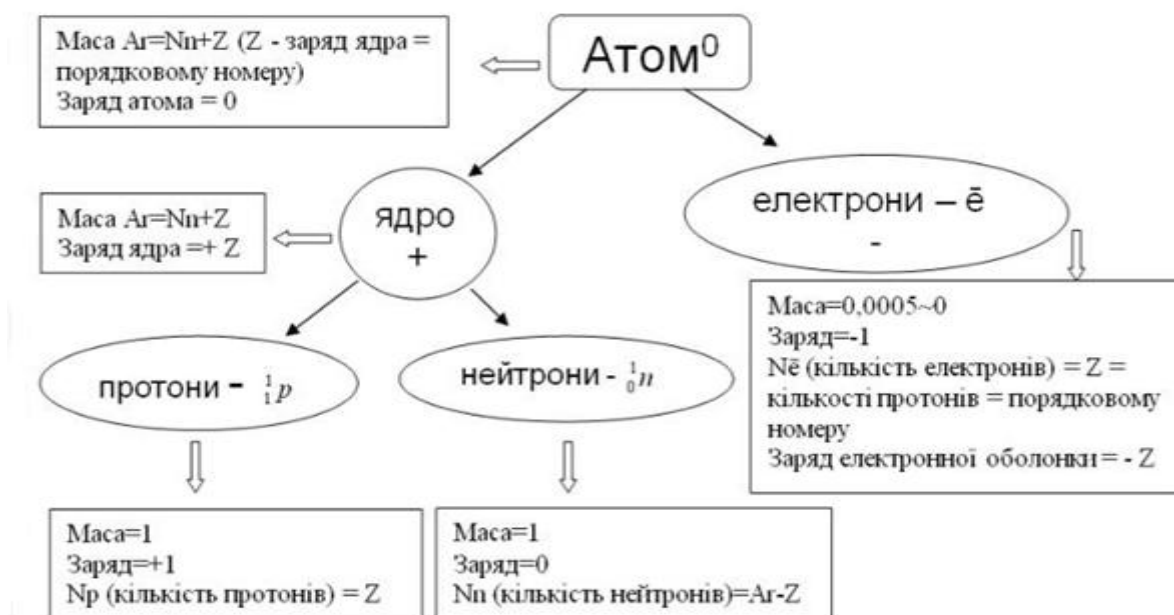


Рис. 2.1 – Будова атома

Заряд ядра визначається числом протонів, що знаходяться в ньому та визначає число електронів в атомі елемента, відповідно, його хімічну індивідуальність, відповідає номеру хімічного елемента.

Електрон – це елементарна частинка з найменшим негативним електричним зарядом, який тільки може існувати ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл); маса електрона дорівнює $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

Основна маса атома зосереджена в ядрі і характеризується **масовим числом A** , рівним сумі чисел протонів (заряду ядра) Z і нейтронів N (таблиця 2. 1).

Головною характеристикою атома є заряд ядра (Z). Він визначає число електронів, що знаходяться навколо ядра, тобто приналежність атома до даного виду хімічних елементів, і відповідає атомному номеру (в періодичній системі елементів – порядковому номеру) елемента.

Таблиця 2. 1

Величина	Визначення	Кількісні співвідношення
Масове число	A	$A = Z + N$
Число протонів	Z	$Z = \sum p$
Число нейтронів	N	$N = \sum n$

Велику роль у розвитку теорії будови атома відіграло відкриття явища радіоактивності, вперше виявленого у сполук Урану французьким фізиком А. Беккерелем у 1896 р. А в 1898 р. Марія Кюрі-Склодовська та П'єр Кюрі відкрили в уранових рудах два нових радіоактивних елементи – Полоній і Радій, які мали більшу радіоактивність, ніж Уран і Торій.

Радіоактивність – це явище випромінювання деякими елементами невидимих промінів, здатних проникати крізь різні речовини, в тому числі й метали, засвічувати фотоплівку, йонізувати газу.

У вивченні радіоактивності велика заслуга видатного англійського фізика Е. Резерфорда, який у 1899 р. довів, що радіоактивне випромінювання неод норідне – під дією магнітного поля воно поділяється на три пучки: α -, β -, γ - промені. Ці промені відрізняються за проникною здатністю, а також за здатністю до взаємодії з електричним полем.

α - промені – це потік позитивно заряджених частинок, маса яких дорівнює масі атома Гелію, а заряд цих частинок вдвічі більший, ніж заряд електрона.

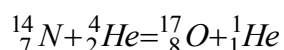
β - промені – це потік електронів, швидкість їх руху з близькою до швидкості світла.

γ - промені – жорсткі електромагнітні коливання, подібні до рентгєнівських променів, вони мають дуже велику проникну здатність. Вивчення радіоактивності підтвердило складність будови атомів. У 1903 р.

англійський фізик Дж. Томсон запропонував модель будови атома. Згідно з цією моделлю атом складається з позитивного заряду, рівно мірно розподіленого по всьому об'єму атома, та електронів, що коливаються всередині цього заряду.

Видатний англійський фізик Е. Резерфорд з метою перевірки гіпотези Дж. Томсона виконав серію дослідів з розсіювання α – частинок тонкими металевими пластинками. На базі цього дослідів Резерфорд запропонував ядерну (планетарну) модель будови атома, згідно з якою атом складається з маленького за розміром позитивно зарядженого ядра, в якому засереджена майже уся маса, та електронів, що обертаються навколо ядра. Сумарний негативний заряд електронів чисельно дорівнює позитивному заряду ядра. Діаметр ядра у 10000 – 100000 разів менший, ніж діаметр атома в цілому.

Незважаючи на дуже малий розмір, ядра атомів також подільні. Відкриття радіоактивності підтвердило складність будови не тільки атомів, а й їхніх ядер. У 1903 р. Е. Резерфорд і Ф. Содді запропонували теорію радіоактивного розпаду, яка докорінно змінила старі погляди на будову атомів. Згідно з цією теорією, радіоактивні елементи самочинно розпадаються з випусканням α – або β –частинок й утворенням атомів нових елементів, хімічно відмінних від вихідних. При цьому зберігається стабільність маси як вихідних атомів, так і тих, що утворились внаслідок перетворення ядер. Е. Резерфорд у 1919 р. вперше дослідив штучне перетворення ядер. Під час бомбардування атомів Нітрогену α –частинками він виділив ядра атомів Гідрогену (протони) й атоми нукліда Оксигену $^{17}_8\text{O}$. Такі перетворення називають ядерними реакціями, оскільки з ядер атомів одного елемента утворюються ядра атомів інших елементів. Ядерні реакції записують за допомогою рівнянь. Так, розглянуту вище ядерну реакцію можна записати так:



Визначення явища радіоактивності можна дати, використавши поняття про ізотопи:

Радіоактивністю називається самочинне перетворення нестійких ядер атомів одного хімічного елемента на ядра атомів іншого елемента, яке супроводжується випусканням елементарних частинок.

Радіоактивність, яку виявляють ізотопи елементів, що існують у природі, називається природною радіоактивністю.

Тривалість життя радіоактивного нукліда характеризують періодом піврозпаду, тобто таким проміжком часу, протягом якого розпадається половина початкової кількості цього нукліда. Наприклад, період

піврозпаду Радону становить 3,85 доби, Радію –1620 років, Урану – 4,5 мільярда років.

Відомі такі типи радіоактивних перетворень: α -розпад, β -розпад, спонтанний (самочинний) поділ ядер. Ці типи радіоактивних перетворень супроводжуються випусканням α -частинок, електронів, позитронів, γ -випромінювання.

Теорію будови ядра атома розробили у 30-х роках ХХ ст. українські вчені Д.Д. Іваненко та Є.М. Гапон, а також німецький вчений В. Гейзенберг. Згідно з цією теорією,

Ядра атомів складаються з позитивно заряджених протонів та електронейтральних нейтронів.

Енергія, що виділяється під час утворення ядра з протонів і нейтронів, називається **енергією зв'язку** ядра і характеризує його стабільність.

Властивості ядер атомів зумовлені здебільшого їх складом – числом протонів і нейтронів. Відомо, що число протонів характеризує заряд ядра і належність атома до даного хімічного елемента. Іншою важливою характеристикою ядра є масове число A , яке дорівнює сумі чисел протонів Z та нейтронів N , що входять до складу ядра:

$$A = Z + N.$$

Атоми, що містять однакове число протонів Z , але різне число нейтронів N , називаються **ізотопами**. Атоми, що містять різне число протонів Z і нейтронів N , але однакове число нуклонів (відповідає масовому числу A), називаються **ізобарами**. Атоми, що містять однакове число нейтронів N , але різне число протонів Z , а, отже, й різне число нуклонів, називаються **ізотонами**.

2.2 Квантово – механічні уявлення. Квантові числа

Розвинута Е. Резерфордом ядерна модель будови атома була великим кроком вперед у розвитку теорії будови атома, однак вона не могла пояснити багатьох фактів, зокрема характеру розподілу електронів навколо ядра, а іноді й суперечила твердо встановленим фактам. Так, допускаючи коливання електронів, що обертаються навколо ядра, гіпотеза Е. Резерфорда не змогла пояснити специфіку електронів. Якщо прийняти ядерну модель будови атома за істину, то електрони під час обертання навколо ядра повинні поступово втрачати енергію і через деякий час падати на ядро, внаслідок чого атом припинив би своє існування. Цей висновок суперечить реальним властивостям атомів, які є стабільними утвореннями. До того ж постійне випромінювання енергії електронами під час їх обертання навколо ядра повинно привести до утворення су-

цільного спектра, а не лінійчастого, який спостерігався насправді. Отже, електрон, обертаючись навколо ядра, енергію не випромінює.

Усунув слабкі сторони гіпотези Е. Резерфорда видатний датський фізик Н. Бор, який запропонував теорію, що узгоджувала положення ядерної моделі будови атомів з характерними для них лінійчастими спектрами (квантова теорія світла).

Природу лінійчастих спектрів пояснив Н. Бор у 1913 р., запропонувавши теорію, що об'єднала ядерну модель будови атома з квантовою теорією світла, висунутою видатним німецьким фізиком М. Планком. У 1900 р. М. Планк довів, що світлова енергія випромінюється і поглинається тілами не безперервно, а періодично, дискретно, тобто окремими порціями – **квантами**. Енергія E кожної такої порції залежить від частоти випромінювання ν і визначається за так званим рівнянням Планка:

$$E=h\nu,$$

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

У 1905 р. А. Ейнштейн дійшов висновку, що електромагнітна (промениста) енергія існує тільки у формі квантів і що випромінювання є потоком неподільних матеріальних частинок—фотонів. Фотону властива корпускулярно-хвильова двоїстість.

Н. Бор, ґрунтуючись на положенні квантової теорії світла про дискретну, перервну природу світла і виходячи з лінійчастого характеру атомних спектрів, дійшов висновку, що енергія електронів в атомі змінюється стрибкоподібно. Основні положення своєї теорії Н. Бор сформулював трьома постулатами:

1) електрони можуть обертатися навколо ядра не по будь-яких, а тільки по деяких певних колових орбітах; ці орбіти називаються стаціонарними,

2) електрон, що обертається по стаціонарній орбіті, не випромінює електромагнітної енергії;

3) випромінювання (поглинання) енергії відбувається під час стрибкоподібного переходу електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу.

Перехід електрона з однієї орбіталі на іншу супроводжується випромінюванням або поглинанням кванта енергії, що дорівнює різниці енергій атома в кінцевому і вихідному станах.

Теорія Бора дала змогу пояснити і рентгенівські спектри. Оскільки частота рентгенівського проміння дуже велика, то вони, очевидно, утворюються під час переходу з орбіталі на орбіталь внутрішніх електронів.

Роль теорії Бора надзвичайно велика у вивченні електронних структур, хоч вона помилково допускала також можливість одночасного визначення положення та швидкості руху електрона навколо ядра атома. Найважливішим здобутком цієї теорії є те, що вона дала змогу встанови-

ти зв'язок між характером розподілу електронів і лінійчастими спектрами атомів відповідних елементів. Розрахунок спектра атома Гідрогену – це блискучий успіх теорії Бора. Однак теорія Бора не була досконалою, оскільки не могла пояснити деяких важливих спектральних характеристик багатоелектронних атомів, причину різної інтенсивності ліній в атомному спектрі Гідрогену тощо.

Подальші успіхи у вивченні електронних структур атомів пов'язані з квантовою механікою, яка виникла на шляху поширення уявлень про корпускулярно-хвильову двоїстість фотона на всі об'єкти мікросвіту, в тому числі й на електрони.

Отже, у квантовій механіці електрон одночасно розглядається як частинка і як хвиля. Властивості електрона як частинки полягають у його здатності виявляти свою дію тільки як цілого, хвильові властивості – в особливостях його руху, дифракції та інтерференції.

Оскільки електрон виявляє властивості хвилі, це дало змогу австрійському фізику Е. Шредінгеру, одному із засновників квантової механіки, у 1925 р. зробити припущення, що стан електрона в атомі можна описати за допомогою хвильової функції $\psi(x, y, z)$ як функції трьох координат. Він вивів рівняння, що пов'язує енергію системи з її хвильовим рухом, використавши відоме у фізиці рівняння стоячої електромагнітної хвилі.

Рівняння Шредінгера – складне диференціальне рівняння, розгляд його виходить за рамки курсу хімії. Розглянемо лише кінцеві висновки, які дає квантова механіка. Величина ψ^2 відображає густину ймовірності перебування електрона в певній ділянці простору. Квантова механіка не визнає поняття про траєкторію руху електрона (орбіту) і вводить поняття про електронний розподіл з певною хвильовою функцією, яку прийнято називати **атомною орбіталлю** (АО). Кожний електрон займає лише свою орбіталь. Основними характеристиками, що визначають рух електрона навколо ядра, є енергія та просторові особливості відповідної орбіталі.

Стан електрону в атомі описують за допомогою 4-х квантових чисел, що називаються **квантовими** (таблиця 2.2).

Таблиця 2.2 – Квантові числа

Квантове число	Символ	Опис	Значення
Головне	n	Енергетичний рівень орбіталі	Позитивні цілі числа: 1, 2, 3...
Орбітальне	l	Форма орбіталі	Цілі числа от 0 до n-1
Квантове	m	Орієнтація	Цілі числа от -l до +l
Спінове	m_s	Спін електрону	$+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$

Сукупність електронних (атомних) орбіталей, що належать одному енергетичному рівню, утворює *електронний шар*. Кожному енергетичному рівню відповідає певне **головне квантове число (n)**. Електрони першого К-шару, що перебувають найближче до ядра, мають головне квантове число, що дорівнює 1 ($n = 1$); для другого від ядра шару (L-шару) $n = 2$ т. д. Найбільше головне квантове число, тобто число енергетичних рівнів атома, що перебуває в незбудженому стані, дорівнює номеру періоду періодичної таблиці Д.І. Менделєєва, в якому перебуває елемент. Так, для елементів першого періоду – Гідрогену і Гелію – існує лише один основний квантовий рівень: К ($n = 1$); для елементів другого періоду є два значення головного квантового числа, тобто два енергетичні рівні: К ($n = 1$) і L ($n = 2$); для елементів третього періоду – три енергетичні рівні: К ($n = 1$), L ($n = 2$) і М ($n = 3$) і т. д. Отже, розподіл елементів за періодами тісно пов'язаний з розподілом електронів на енергетичних рівнях атомів елементів. Кожному періоду відповідає певний набір головних квантових чисел, причому кількість їх і максимальне значення n дорівнюють номеру даного періоду.

Ще однією характеристикою електрона в атомі є **орбітальне квантове число (l)**, яке визначає енергію *енергетичного підрівня* і характеризує *форму* електронної хмари (орбіталі). Головне квантове число впливає на енергію електрона сильніше, ніж побічне. Однак слід пам'ятати, що в межах одного енергетичного рівня електрон з більшим значенням побічного квантового числа має вищу енергію, ніж електрон з меншим значенням цього числа.

Орбітальне квантове число визначається орбітальним механічним моментом, тобто моментом кількості руху, що створюється електроном під час його обертання навколо ядра атома елемента. Воно може набувати значень тільки цілих чисел від 0 до $(n-1)$, де n – головне квантове число.

Різним значенням n відповідає різне число можливих значень l . Так, для першого енергетичного рівня можливий лише один енергетичний підрівень із значенням $l = 0$.

Для другого рівня ($n = 2$) існує два підрівня з $l = 0$ і $l = 1$. Третій рівень ($n = 3$) має три підрівні з побічними квантовими числами $l = 0$, $l = 1$ і $l = 2$. Взагалі число енергетичних підрівнів дорівнює номеру енергетичного рівня, тобто значенню головного квантового числа. Головне квантове число під час запису електронних формул позначається цифрами, а орбітальне буквами. Кожному значенню l відповідає така буква:

l	0	1	2	3
позначення	s	p	d	f

Відповідні орбіталі мають форми кулі (s-орбіталі), гантелі (p-орбіталі) або більш складні форми (d-, f-).

Згідно з рівнянням Шредінгера, орієнтація електронної хмари в просторі також чітко визначена і залежить від значення **магнітного квантового числа (m)**. Магнітне квантове число визначає орієнтацію електронної орбіталі у магнітному полі на даному енергетичному підрівні. Воно може набувати будь-яких цілочисельних значень від $+l$ до $-l$, включаючи нуль. Отже, кожному значенню l відповідає $(2l+1)$ значень m . Енергія електрона не залежить від величини m в межах певних значень орбітального квантового числа. Кількість різних значень m залежить від величини орбітального квантового числа і визначає кількість можливих орієнтацій електронної хмари у просторі, тобто кількість орбіталей на даному підрівні.

Так, для s – підрівня ($l = 0$) можливе тільки одне значення m ($m = 0$), тобто одна орбіталь; для p – підрівня ($l = 1$) – три значення ($-1, 0, +1$), тобто три орбіталі; для d – підрівня ($l = 2$) – п'ять значень m ($-2, -1, 0, +1, +2$), тобто п'ять орбіталей, оскільки кількість можливих на даному підрівні орбіталей, а отже, і кількість значень магнітного квантового числа дорівнює $(2l+1)$.

Спираючись на вищесказане, можна дати ще одне визначення атомної орбіталі (АО). **Атомна електронна орбіталь** – це стан електрона в атомі, що характеризується певними значеннями квантових чисел n, l і m , тобто певними розмірами, формою та орієнтацією в просторі електронної хмари.

Орбіталі іноді зображують у вигляді енергетичних комірок: для s – електронів – одна орбіталь, або одна енергетична комірка, для p – електронів – три, для d – електронів – п'ять, для f – електронів – сім.

Проте стан електрона в атомі, крім квантових чисел n, l і m , тобто перебування на певних рівнях, підрівнях і орбіталах, залежить також від його власного стану, не пов'язаного з обертанням електрона навколо ядра. Цей власний стан характеризується **спіновим квантовим числом (s)**. Спін виявляється в існуванні в електрона власного моменту імпульсу і зв'язаного з ним магнітного моменту. Спін електрона може мати тільки два значення: $+1/2$ і $-1/2$ (знаки «плюс» і «мінус» відповідають протилежним напрямкам).

Для унаочнення кожний електрон на орбіталі позначають стрілкою в енергетичній комірці \uparrow . Якщо ж на одній орбіталі перебувають два електрони, то вони повинні мати різні спінові числа. Це можна зобразити так: $\downarrow\uparrow$. Протилежно направлені спіни двох електронів називають **антипаралельними**.

2.3 Порядок заповнення атомних орбіталей. Будова електронних оболонок

В багатоелектронних атомах стан кожного електрона визначається значеннями чотирьох квантових чисел n , l , m і s . В багатоелектронних атомах кожен окремий електрон рухається не тільки в полі ядра атома, а й у полі інших електронів. У цьому разі електронні хмари окремих електронів ніби зливаються в одну загальну багатоелектронну хмару.

Стан електронів у багатоелектронних атомах і в молекулах описують наближеним розв'язком рівняння Шредінгера, оскільки точний його розв'язок дуже складний. Для всіх наближених методів розв'язування цього рівняння загальним є так зване одноелектронне наближення, тобто припущення, що хвильову функцію багатоелектронної системи можна подати у вигляді суми хвильових функцій окремих електронів. У цьому разі рівняння Шредінгера можна розв'язати окремо для кожного електрона.

Оскільки електрон у багатоелектронному атомі не тільки притягується ядром, а й відштовхується іншими електронами, які розміщені між цим електроном і ядром, то його енергетичний стан залежить не тільки від головного квантового числа n , а також і від орбітального квантового числа l . Це підтверджено дослідженнями спектрів багатоелектронних атомів. Енергія електрона зростає як із збільшенням n , так і із збільшенням l . Послідовність енергетичних рівнів електронів у порядку зростання їх енергії

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

У багатоелектронних атомах орбіталі заповнюються електронами в міру зростання їх енергії, доки не розмістяться всі електрони. Електронні оболонки формуються з обов'язковим дотриманням таких правил:

1) електрони насамперед займають орбіталі з найнижчими рівнями енергії;

2) під час заповнення еквівалентних орбіталей (наприклад: p_x , p_y , p_z) нижчому рівню енергії відповідає розміщення електронів з паралельними спінами (правило Гунда);

3) в атомі не може бути навіть двох електронів з чотирма однаковими квантовими числами (принцип Паулі).

Згідно з принципом Паулі, на кожній орбіталі, яка характеризується певними значеннями чисел n , l і m , може перебувати не більш ніж два електрони, спіни яких протилежно направлені. Два електрони, що перебувають на одній орбіталі і мають протилежно направлені спіни, називаються **спареними**; поодинокий електрон на орбіталі називається **неспареним**. За принципом Паулі можна підрахувати, яке максимальне число

електро нів може перебувати на різних енергетичних рівнях і підрівнях в атомі. Оскільки на даному рівні n може бути стільки ж підрівнів, а для кожного підрівня існує $2l + 1$ орбіталей, можна підрахувати, що на s -підрівні (одна орбіталь) може перебувати не більш ніж два електрони, на p – підрівні (три орбіталі) – шість, на d – підрівні (п'ять орбіталей) – десять електронів, на f – підрівні (сім орбіталей) – чотирнадцять електронів.

Будову електронних оболонок атомів елементів прийнято записувати за допомогою електронних формул. Електронну структуру атома Гідрогену, що перебуває в незбудженому стані, можна записати формулою $1s^1$ або подати схемою $\boxed{\downarrow}$, атома Гелію – ормулою $1s^2$ або схемою $\boxed{\downarrow\uparrow}$

У цих електронних формулах арабськими цифрами позначають енергетичні рівні, а латинськими літерами – підрівні. Вгорі, справа від літери, що позначає тип орбіталі, зазначається арабськими цифрами число електронів на даному підрівні.

В атома Карбону число електронів на $2p$ -підрівні зростає до 2; електронна формула атома Карбону $1s^2 2s^2 2p^2$. Згідно з правилом Гунда, два p -електрони розміщуються так, щоб спіни їх були паралельними. Аналіз атомного спектра Карбону показав, що для незбудженого стану атома Карбону справедлива схема, що відповідає найбільшому можливому значенню сумарного спіну атома (сума спінів усіх електронів, що входять до складу атома).

Отже, наведене вище **правило Гунда** можна сформулювати і так: *стійкому стану атома відповідає такий розподіл електронів у межах енергетичного підрівня, за якого абсолютне значення сумарного спіну атома максимальне.*

Правило Гунда стверджує, що максимальне значення сумарного спіну атома відповідає стійкому, незбудженому стану, в якому атом має найменшу можливу енергію, але воно не забороняє іншого розподілу електронів в межах підрівня. За будь-якого іншого розподілу електронів енергія атома буде більшою, й атом перебуватиме у збудженому, нестійкому стані.

Енергія електрона в багатоелектронному атомі визначається величинами не тільки головного, а й орбітального квантових чисел. Послідовність заповнення атомних електронних орбіталей залежно від значень n і l досліджував російський вчений В.М. Клечковський, який сформулював таке положення (**правило Клечковського**):

Із збільшенням заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей відбувається від орбіталей з меншим значенням суми головного й орбітального квантових чисел ($n + l$) до орбіталей з більшим значенням цієї суми (перше правило Клечковського)

Електронна будова атомів Калію і Кальцію відповідає цьому правилу; справді, для $3d$ -підрівня ($n = 3, l = 2$) сума $n + l$ дорівнює 5, а для $4s$ -підрівня ($n = 4, l = 0$) ця сума дорівнює 4. Отже, енергія $4s$ – підрівня мен-

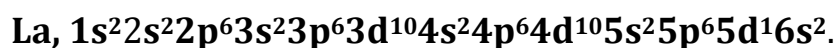
ша, ніж 3d- підрівня, тому 4s-підрівень повинен заповнюватись раніше 3d. Звідси випливає, що порушення послідовності заповнення електронами електронних орбіталей в атомів елементів четвертого періоду зумовлене енергетичними причинами.

Послідовність заповнення електронами енергетичних підрівнів атомів наступних за Кальцієм елементів, зокрема Скандію (Z=21), визначається за таким правилом:

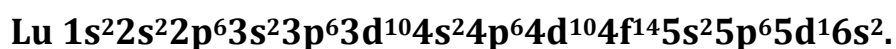
За однакових значень суми (n + l) заповнення орбіталей відбувається послідовно у напрямку зростання головного квантового числа (друге правило Клечковського)

Це пояснюється тим, що енергію електрона більшою мірою визначає не орбітальне, а головне квантове число. Ось чому спочатку повинен заповнюватись електронами 3d підрівень а потім 4p-підрівень, і електронна формула атома Скандію буде $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$. У решти атомів елементів четвертого періоду електрони заповнюють зовнішній електронний шар включно до кріптону: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$.

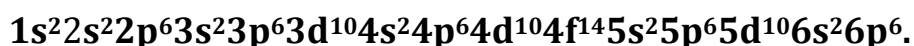
Заповнення електронних шарів атомів елементів п'ятого періоду відбувається так само, як і атомів елементів четвертого періоду. Заповнення електронних шарів атомів елементів шостого періоду має свою особливість. Як і в двох попередніх великих періодах, після заповнення електронами зовнішнього електронного шару атомів цезію і барію в атомі Лантану починає заповнюватись 5d-підрівень передостаннього енергетичного рівня, і його електронна формула така:



Проте в атомах наступних елементів з протонними числами 58—71 (Лантаноїдів) з'являються 4f-електрони. В атомі останнього елемента цієї родини четвертий електронний шар досягає повного завершення і стабілізації, електронна формула 71-го елемента – Лютецію – така:



Заповнення 5d-підрівня, розпочате в атомі Лантану, відновлюється в атомі гафнію, 72-го елемента, і закінчується в атомі 80-го елемента – Меркурію; у наступних елементів – з 81-го по 86-й – відбувається заповнення 6p-підрівня. Період закінчується інертним елементом Радон, електронна формула атома якого така:



Структура електронних оболонок атомів елементів сьомого періоду (поки ще незавершеного) має такий самий характер, як і в атомів елементів шостого періоду.

ЛЕКЦІЯ 3. ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА З ТОЧКИ ЗОРУ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ АТОМА

План

1. Історія відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєва.
2. Періодична система елементів.
3. Залежність властивостей елементів від положення в періодичній системі елементів.

3.1 Історія відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєва

Найважливішою подією в хімії після розробки атомно-молекулярної теорії було відкриття періодичного закону. В середині минулого століття хімікам було відомо близько 60 елементів. Спроби класифікувати хімічні елементи робились ще Д. Л. Лавуазьє та Й. Я. Берцеліусом, які поділили всі елементи на *метали* та *неметали*. Ця перша класифікація, незважаючи на обмеженість, не позбавлена логічної основи. Для опису властивостей того чи іншого елемента ми й досі користуємось ґрунтовними ознаками, які властиві металам та неметалам. Проте вся багатогранність хімічних перетворень елементів не може бути зведена до двох типів ознак – металічності і неметалічності.

У ХІХ ст. до питання класифікації хімічних елементів приверталась увага багатьох хіміків-дослідників. З відкриттям подібності властивостей багатьох елементів вчені почали пошуки взаємозв'язку між хімічними елементами.

Так, німецький хімік Й.В. Деберейнер, який звернув увагу на існування ряду потрійних аналогій серед хімічних елементів, у 1829 р. сформулював **правило тріад**. Між трьома спорідненими елементами в кожному ряду існує залежність: атомна маса середнього елемента є середнім арифметичним атомних мас легшого та важчого елементів. Наприклад, у ряду СІ, Вг, І атомна маса бромю обчислюється як середнє арифметичне атомних мас Хлору та йоду, тобто $(35.5 + 127) : 2 = 80$.

Проте Й.В. Деберейнер не зміг згрупувати всі елементи в тріади (він виявив тільки п'ять тріад); крім того, відкрите ним часткове правило не забезпечувало можливості наукового передбачення.

Ідея Й.В. Деберейнера знайшла розвиток у дослідженнях Д.П. Кука, М. Петтенкофера, Ж.Б. Дюма, Е. Ленсена, однак і ці вчені не змогли згрупувати в тріади всі елементи, окремі тріади були представлені одним або двома елементами.

Другу групу класифікацій елементів становлять спроби об'єднати елементи за валентністю або за іншими ознаками. Так, у 1857 р. Ф.В. Гінрікс запропонував радіально-колову таблицю, де на кожному з одинадцяти радіусів були розміщені подібні елементи (галогени, лужні метали тощо).

Французький геолог Б.де Шанкуртуа в 1863 р. розмістив всі елементи в порядку зростання їхніх атомних мас по висхідній спіралі і виявив подібність між елементами, що потрапляли на одну й ту саму твірну циліндра.

У 1864 р. англійський хімік Дж. Ньюлендс виділив вісім груп подібних елементів, розмістивши їх у порядку зростання атомних мас. Він помітив, що кожний восьмий елемент за властивостями подібний до першого (правило октав). Проте часто дуже подібні елементи не попадали в один ряд, елементи розміщувались не закономірно, а підганялись під емпіричне правило. Заслугою Дж. Ньюлендса є те, що він вперше почав оперувати поняттям «порядковий номер» (за сучасною термінологією «протонне число»).

Німецький хімік Л. Мейєр найближче підійшов до відкриття періодичного закону. У 1864 р. він опублікував схему, в якій елементи було розділено на шість груп за валентністю.

Л. Мейєр розмістив елементи в порядку зростання їхніх атомних мас і помітив, що подібні елементи знаходяться в одних і тих самих вертикальних стовпчиках. Проте Л. Мейєр не зміг зробити жодних теоретичних висновків із своїх спостережень. У 1870 р. Л. Мейєр вдруге опублікував цю схему у формі таблиці, в якій елементи були розділені на дев'ять стовпчиків, а в пояснювальному тексті говорилось про хімічну періодичність. Однак ця робота була виконана під впливом повідомлення Д.І. Менделєєва про періодичну систему, яке було зроблено на рік раніше, у 1869 р.

Попередники Д.І. Менделєєва не змогли відкрити періодичний закон з двох причин: по-перше, всі вони зосереджували увагу не на законі, що повинен визначати природу класифікації елементів, а на правилах цієї класифікації; по-друге, метод їхніх досліджень був метафізичним. У зв'язку з цим Д.І. Менделєєв, характеризуючи попередні спроби класифікації хімічних елементів, підкреслював штучність попередніх систем, оскільки їм не вистачало об'єктивної основи. Формальна логіка, застосована попередниками Д.І. Менделєєва як основний метод пізнання, зумовила поділ елементів на групи, різко відділені одна від одної, не давала змоги за подібністю виявити відмінність. Водночас Д.І. Менделєєв завжди наголошував, що всі попередні спроби класифікації хімічних елементів мали велике значення і стали передумовою відкриття періодичного закону.

Д. І. Менделєєв відкрив періодичний закон у 1869 р. і сформулював його так:

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

Розміщуючи всі елементи в порядку зростання їхніх атомних мас, Д.І. Менделєєв дійшов висновку, що подібні елементи чергуються через

пра вильні інтервали, іноді розміщуються поряд; що для елементів дуже важливим є місце, яке вони займають у природньому ряду. Талановитий учений розглядав кожний елемент не ізольовано від інших, а в їх органічному взаємозв'язку. Саме це дало йому змогу виявити закономірний характер зміни властивостей як подібних, так і відмінних за хімічною природою елементів у їх загальному ряду.

Періодичний закон не можна звести до короткої формули. Зміст його слід виражати положеннями, наведеними нижче.

1. Всі види речовин складаються з хімічних елементів – різних типів атомів.

2. Хімічні елементи можна розмістити в ряд, у якому кожний елемент характеризується тільки йому властивим протонним числом і в якому всі елементи перебувають у тісному взаємозв'язку і взаємозалежності.

3. Знаючи місце хімічного елемента у природньому ряду, можна описати його властивості, визначити валентність, атомну масу, передбачити синтез нових сполук, до складу яких входять ті чи інші елементи.

4. Із збільшенням протонних чисел хімічних елементів їхні властивості змінюються періодично. Через певне число номерів (не завжди одне й те саме) повторюються валентності елементів, загальні формули їхніх хімічних сполук тощо.

5. Подібні елементи, крім періодично віддалених, можуть розміщуватись поряд. Знаючи послідовності розподілу елементів і характер подібності між ними, можна передбачати існування нових елементів, прогнозувати їхні властивості.

6. Періодичний закон конкретизовано виражений у вигляді періодичної системи елементів (періодичної таблиці).

Кожне з цих положень є важливим для правильного розуміння значення відкриття, зробленого Д.І. Менделєєвим.

3.2 Періодична система елементів

Періодична система хімічних елементів – це конкретизований (табличний) вираз періодичного закону. Відомо багато варіантів періодичної системи. Часто користуються так званим «довгоперіодним» варіантом, в якому великі періоди не поділяються на парний і непарний ряди, а записуються в один ряд. Слід зазначити, що менделєєвський варіант періодичної системи, який виявився найбільш довговічним і досконалим, включав не тільки відомі елементи, а й ті, що ще мали бути відкриті в майбутньому.

Існує дві основні структурні одиниці періодичної системи: *період* і *група*.

Період—це ряд хімічних елементів, розміщених за зростанням їхніх протонних чисел, і який розпочинається з лужного металу (перший період—з Гідрогену) і закінчується інертним газом.

Є сім періодів: один найменший (він складається з двох елементів – Гідрогену і Гелію), *два малих* (по вісім елементів), *два великих* (по вісімнадцять елементів), шостий період *найбільший* (32 елементи), а останній період – *незакінчений*.

У періодах простежується поступове послаблення металічних властивостей елементів і наростання неметалічних з переходом до інертних газів, що наочно можна показати на прикладі елементів другого періоду. Період розпочинається з Літію – одновалентного елемента з властивостями металу, – що енергійно розкладає воду з утворенням лугу та водню. За Літієм розміщений Берилій – двовалентний елемент з властивостями металу, що повільно розкладає воду за звичайної температури. За Берилієм іде Бор – тривалентний елемент із слабо вираженими неметалічними властивостями, а далі розміщуються Карбон – чотиривалентний неметал, Нітроген – елемент із досить різко вираженими неметалічними властивостями, Оксиген – типовий неметал, Флуор – найактивніший з неметалів. Період закінчується інертним газом – Неоном.

Порівнюючи елементи великих періодів, можна помітити деяку непослідовність зміни їхніх властивостей: спочатку їхні металічні властивості послаблюються, потім дещо наростають і знову послаблюються з переходом до елементів неметалічної природи. Так, у п'ятому періоді металічні властивості, які різко виявлені в Рубідію, послаблюються від елемента до елемента, і найпасивніші метали цього періоду – Рутеній, Родій, Паладій за пасивністю нагадують інертні елементи. Елементи цього періоду, що розміщені за Паладієм (Аргентум, Кадмій, Індій, Станум тощо), виявляють вищу металічність.

Другою важливою структурною одиницею періодичної системи є *група*.

Група – ряд (вертикальний стовпчик) подібних елементів, що належать до різних періодів.

Кожна група є ніби природною родиною елементів. Всього в періодичній системі є вісім груп елементів. До кожної групи входять по одному елементу з малих періодів, по два елементи – з великих, оскільки великий період складається з двох рядів, і з кожного з них до тієї чи іншої групи повинен входити один елемент. Кожна група складається з двох підгруп: *головної і побічної*. Це можна пояснити тим, що елементи, які входять до даної групи з двох рядів (парного і непарного) одного й того самого періоду, не цілком подібні за своїми властивостями.

До головної підгрупи належать типові елементи (Д.І. Менделєєв називав типовими елементи малих періодів) і подібні до них елементи великих періодів. Решта елементів даної групи належить до побічної підг-

рупи. Так, до го ловної підгрупи першої групи належать типові елементи – Літій, Натрій і подібні до них Калій, Рубідій, цезій, Францій (всі вони є лужними металами); до побічної підгрупи першої групи належать Купрум, Аргентум, Аурум.

Крім груп і підгруп у періодичній системі є ряди подібних елементів, які розміщені в одній і тій самій групі і в одному періоді (за винятком платино вих металів). Ці ряди елементів називаються родинами. Так, до родини Феруму належать Ферум, Кобальт і Нікол; до родини платинових металів входять шість елементів (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt); до родини **Лантаноїдів**–елементи з протонними числами 57–71, які дуже подібні між собою; родина **актиноїдів** містить чотирнадцять елементів з протонними числами 90–103, що йдуть за актинієм і дуже подібні між собою за властивостями.

Лантаноїди та актиноїди здебільшого виносять у самостійні ряди, які розміщують унизу періодичної таблиці елементів.

Встановлюючи місце елемента в періодичній таблиці, Д. І. Менделєєв керувався всією сукупністю його властивостей. Хоч у своїх працях він прямо не говорив про порядковий номер як фундаментальну характеристику хімічного елемента, але це відчувалось у кожній його праці, де йшлося про періодичний закон. Пізніші дослідження показали, що розміщення Д. І. Менделєєвим елементів у періодичній системі є правильним і відповідає будові їхніх атомів.

Отже, в періодичній системі властивості елементів, їхні атомні маси, валентність, хімічний характер змінюються як у групах, так і в періодах у певній послідовності. Знаючи положення елемента в таблиці, можна досить точно визначати його властивості, оскільки місце елемента в таблиці визначається його властивостями.

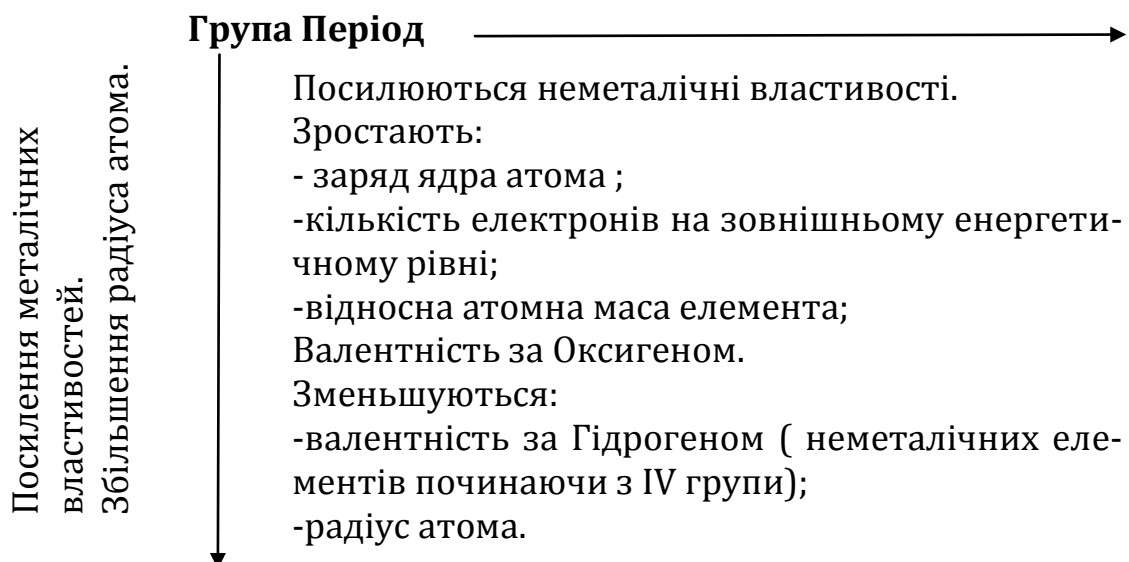
3.3 Залежність властивостей елементів від положення в періодичній системі

Знаючи положення елемента в таблиці, можна досить точно визначати його властивості, оскільки місце елемента в таблиці визначається його властивостями (рис 3.1.).

Металічні та відновні властивості. Металічні властивості елемента визначаються здатністю його атома віддавати, тобто виявляти відновні властивості. Тому металічні та відновні властивості змінюються однаково.

В головних підгрупах радіуси атомів збільшуються, вплив ядра на електрони зменшується, тому електронам стає легше відірватись від атома – їх відновні та металічні властивості зростають, найбільшими вони є у Франція – типового металу.

В періодах радіуси атомів зменшуються, вплив ядра на електрони збільшується, електронам стає важче відірватись від атома, тому їх відновні та металічні властивості зменшуються.



Спорідненість до електрона та електронегативність. Енергія, що виділяється в процесі приєднання електрона до нейтрального атома, називається **спорідненістю атома до електрона**. Спорідненість до електрона атомів неметалів тим більша, чим ближче до інертного газу розміщений неметал у періодичній системі елементів.

Мірою електронегативності атома є півсума енергії його іонізації та спорідненості до електрона (здатності атома утримувати електрони).

Електронегативність атомів елементів збільшується в періодах зліва направо, тобто від металів до неметалів. Максимальну електронегативність виявляє Флуор, мінімальну – Францій.

Значення електронегативності атомів деяких елементів відносно електронегативності атома Флуору, яка прийнята такою, що дорівнює 4, подано в таблиці 3.2. З таблиці видно, що неметали мають вищу електронегативність, ніж метали. Чим активніший метал, тим менша його електронегативність, навпаки, чим активніший неметал, тим більша його електронегативність.

Таблиця 3.2. – Відносна електронегативність атомів деяких елементів (за Л. Полінгом)

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

Енергія іонізації. **Енергією іонізації** – називають мінімальну енергію, яку потрібно затратити для відщеплення електрона від атома з перетворенням останнього на позитивно заряджений йон.

Встановлено, що найлегше відщепити один електрон від атома лужного металу, важче від неметалу й особливо важко – від атома інертного газу.

Величина потенціалу іонізації може бути мірою «металічності» елемента: чим менший потенціал іонізації елемента, тим сильніше виражені його металічні властивості.

Неметалічні та окисні властивості. Окисники приймають електрони. Атоми неметалічних елементів здатні приймати електрони, тому неметалічні властивості та окисні властивості змінюються однаково.

В головних підгрупах радіус атома зростає, вплив ядра на електрони інших атомів зменшується, воно з меншою силою здатне їх притягувати, приймати, тому неметалічні та окисні властивостей атомів зменшуються.

В періодах радіус атомів зменшується, ядро збільшує свій вплив на електрони, легше їх приймає, тому неметалічні та окисні властивості в періоді зростають, найбільшими вони є у Флуора- типового неметалу.

Між металами та неметалами в кожному періоді містяться амфотерні (перехідні) елементи.

Форми та властивості оксидів та гідроксидів.

В головних підгрупах зверху вниз посилюються основні властивості та зменшуються кислотні властивості гідроксидів: основ і оксигеновмісних кислот. Загальні формули вищих оксидів та гідратів вищого оксиду в залежності розташування елемента в періодичній системі наведено в таблиці 3.1.

В періоді відбувається перехід від сильних основ, через амфотерні до кислот. Таким чином, в періодах зменшуються основні та зростають кислотні властивості оксидів та гідроксидів.

Таблиця 3.1. – Загальні формули оксидів та гідратів

Група	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII (крім інертних газів)
Вищий оксид	E_2O	EO	E_2O_3	EO_2	E_2O_5	EO_3	E_2O_7	EO_4
Гідрат вищого оксиду	EOH	$E(OH)_2$	$E(OH)_3$	H_2EO_3	H_3EO_4	H_2EO_4	HEO_4	H_4EO_4

ЛЕКЦІЯ 4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА БУДОВА МОЛЕКУЛ

План

1. Типи хімічного зв'язку.
2. Ковалентний зв'язок. Метод валентних зв'язків.
3. Йонний зв'язок.
4. Металічний зв'язок.
- 4.5 Сили міжмолекулярної взаємодії. Водневий зв'язок.
6. Агрегатний стан речовини.

4.1 Типи хімічного зв'язку

Хімічний зв'язок – це взаємодія, що пов'язує окремі атоми в молекули, іони, радикали, кристали (рис.4.1.).

Природа хімічного зв'язку полягає в притягуванні позитивно заряджених ядер до негативно зарядженої області перекривання електронних орбіталей, що приводить до загального зниження енергії системи. Всі типи хімічних зв'язків мають електронну природу. Зовнішні електронні оболонки всіх елементів, крім благородних газів, є незаповненими і в процесі хімічної взаємодії вони заповнюються.

Ознаки утворення хімічного зв'язку:

- виділення енергії;
- зменшення відстані між ядрами атомів.

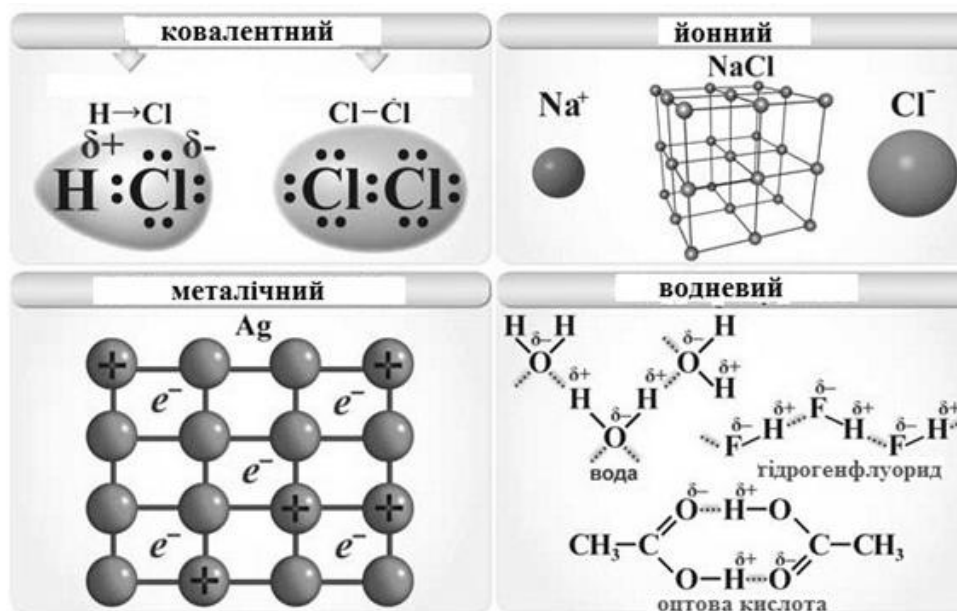


Рисунок 4.1 – Хімічний зв'язок

4.2 Ковалентний зв'язок. Метод валентних зв'язків

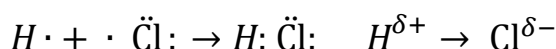
Зв'язок, який здійснюється за допомогою спільних електронних пар, називається ковалентним.

Він може виникати між однаковими атомами неметалів, наприклад, H_2 , O_2 , Cl_2 , і такий зв'язок називається ковалентним неполярним:



А може виникати між атомами різних неметалів, наприклад, HCl , H_2O , NH_3 , і такий зв'язок називається **ковалентним полярним**.

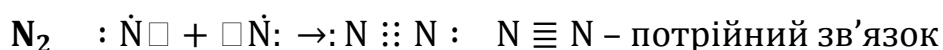
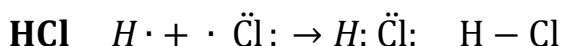
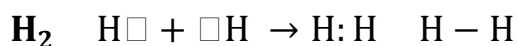
Полярність зв'язку виникає внаслідок зміщення спільної електронної пари у бік більш електронегативного елемента:



Електрони, здатні брати участь в утворенні хімічного зв'язку, називаються **валентними**. Їх кількість визначає число зв'язків, що утворюються атомом, тобто **валентність**.

Існує 2 механізми утворення ковалентного зв'язку: обмінний і донорно – акцепторний.

Обмінний механізм. Кожний атом дає по одному неспареному електрону для утворення спільної (поділеної) пари.



Донорно-акцепторний механізм. Неподілена електронна пара одного атома (донора) переходить в загальне користування донора і іншого атома (акцептора), який приймає цю пару на свою вільну орбіталь.

В залежності від способу перекривання орбіталей і симетрії електронної хмари, розрізняють σ - (сигма) та π - (пі) зв'язки. σ - зв'язки (сигма - зв'язки) утворюються, якщо орбіталі двох атомів перекриваються вздовж лінії, яка з'єднує ядра атомів. σ - зв'язки утворюються за допомогою гібридних та негібридних орбіталей атомів і є міцними зв'язками (рис. 4.2).

π - зв'язки (пі - зв'язки) утворюються при бічному перекритті негібридизованих p - орбіталей. При цьому області підвищеної

електронної густини розташовані вище і нижче за лінію, яка з'єднує ядра атомів. π – зв'язок менш міцний, ніж σ – зв'язок (рис 4.3).

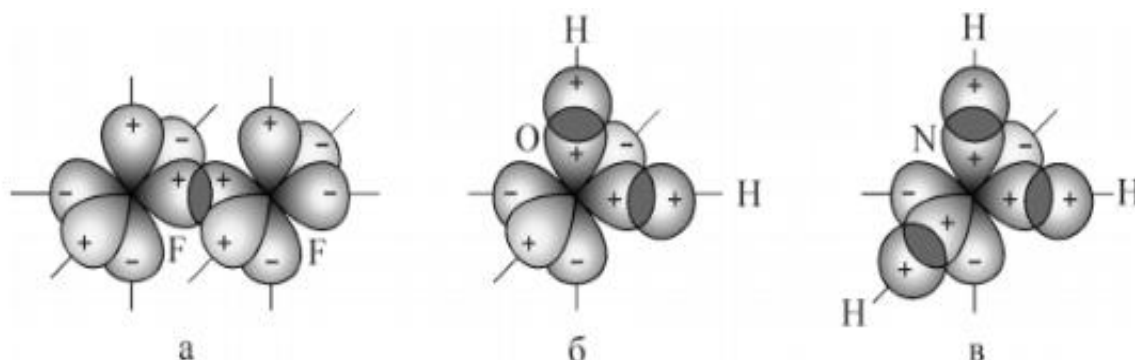


Рисунок 4.2 – Схема утворення σ – зв'язку у молекулах F_2 (а), H_2O (б), NH_3 (в)

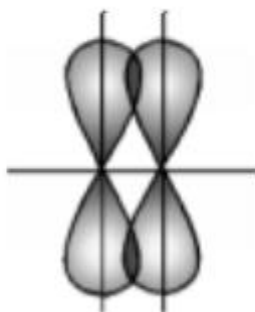


Рисунок 4.3. – Схема перекривання p- електронних хмар у разі утворення π – зв'язку

Незважаючи на те, що в утворенні ковалентних зв'язків беруть участь електрони s-, p- чи d-орбіталей, які мають різні форму та різну орієнтацію у просторі, в багатьох сполуках ці зв'язки виявляються рівноцінними. Для пояснення цього явища було введено поняття «гібридизація».

Гібридизація – це процес змішування та вирівнювання орбіталей за формою і енергією, при якому відбувається перерозподіл електронних густин близьких за енергією орбіталей, внаслідок чого вони стають рівноцінними.

Основні положення теорії гібридизації:

1. При гібридизації початкова форма і енергія орбіталей взаємно змінюються, при цьому утворюються нові, гібридизовані орбіталі, але вже з однаковою енергією і однакової форми, що нагадує неправильну вісімку.

2. Число гібридизованих орбіталей дорівнює числу вихідних орбіталей, які беруть участь у гібридизації.

3. У гібридизації можуть брати участь орбіталі з близькими за значеннями енергіями (s- і p-орбіталі зовнішнього енергетичного рівня і d-орбіталі зовнішнього або попереднього рівнів).

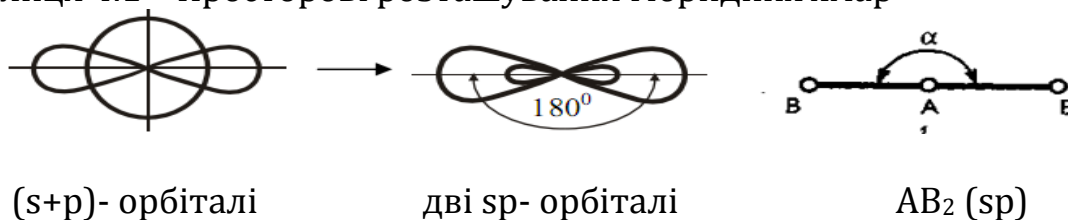
4. Гібридизовані орбіталі більш витягнуті в напрямку утворення хімічних зв'язків і тому забезпечують краще перекривання з орбіталами сусіднього атома, внаслідок цього хімічний зв'язок стає більш міцнішим, ніж утворений за рахунок електронів окремих негібридних орбіталей.

5. Завдяки утворенню більш міцніших зв'язків і більш симетричному розподілу електронної густини в молекулі отримується енергетичний вигравш, який із запасом компенсує витрату енергії, необхідної для процесу гібридизації.

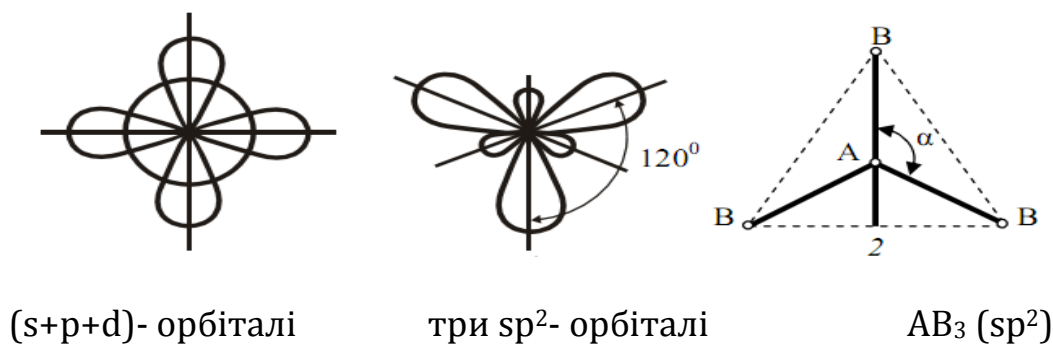
6. Гібридизовані орбіталі повинні орієнтуватися у просторі таким чином, щоб забезпечити взаємне максимальне віддалення одна від одної; у цьому випадку енергія відштовхування найменша.

7. Тип гібридизації визначається типом і кількістю вихідних орбіталей і змінює розмір валентного кута а також просторову конфігурацію молекул і змінює молекул (таблиця 4.1 та 4.2).

Таблиця 4.1 – Просторові розташування гібридних хмар



Просторові розташування sp-гібридних хмар



Просторові розташування sp^2 -гібридних хмар



Просторові розташування sp^3 -гібридних хмар

Таблиця 4.2 – Типи гібридизації та форма молекул

Тип гібридизації	Кількість електронних пар		Склад молекули	Форма молекули	Приклад
	ЄП	НП			
sp	2	0	AB ₂	лінійна	BeCl ₂
sp ²	3	0	AB ₃	трикутна	BCl ₃
	2	1	AB ₂	кутова	SnCl ₂
sp ³	4	0	AB ₄	тетраедр	CH ₄
	3	1	AB ₃	тригональна піраміда	NH ₃
sp ³ d ²	2	2	AB ₂	кутова	H ₂ O
	6	0	AB ₆	октаедр	SF ₆
	5	1	AB ₅	Квадратна піраміда	SF ₅
	4	2	AB ₄	тетраедр	XeF ₄

4.3 Йонний зв'язок

Хімічний зв'язок, зумовлений електростатичним притяганням різнойменно заряджених іонів, на які перетворюються атоми внаслідок віддавання або приєднання електронів, називається **іонним**

Якщо різниця електронегативностей атомів велика, то електронна пара, що утворює зв'язок, переходить до одного з них, внаслідок чого утворюються йони. Зв'язок вважається йонним, якщо він виникає між атомами, у яких різниця електронегативності більша ніж 1,7.

Характерною особливістю іонного зв'язку є його ненасичуваність і ненапрявленість.

Взаємодію двох різнойменно заряджених іонів не можна звести до повної компенсації силових полів. Тому однойменно заряджені іони можуть притягати до себе будь-яку кількість іонів з протилежним знаком, тобто іонний зв'язок характеризується ненасичуваністю.

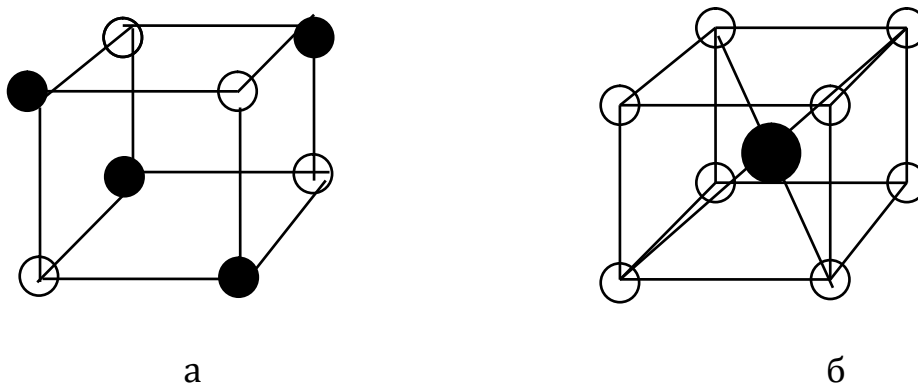
У разі утворення іонного зв'язку електронні хмари атомів, що взаємодіють, перекриваються так, що ділянка підвищеної електронної густини розміщується симетрично відносно обох атомів, тому іонний зв'язок ненапрявлений. Через ненасичуваність і ненапрявленість іонного зв'язку сполучення окремих іонів приводить до утворення великих агрегатів – кристалів, а не завершується утворенням певних молекул.

Саме завдяки неспрямованості і ненасичуваності іонного зв'язку енергетично вигідно, щоб кожен іон був оточений максимальним числом іонів протилежного знака. Проте внаслідок відштовхування одной-

менно заряджених іонів стійкість системи досягається лише за певної взаємної їх координації.

Отже, за звичайних умов іонні сполуки є кристалічними речовинами. Поняття простих двохіонних молекул для іонних сполук втрачає зміст; кристал у цілому можна розглядати як гігантську молекулу, що складається з великого числа іонів.

Іонний зв'язок, крім сполук, утворених атомами активних металів і активних неметалів, характерний і для твердих гідроксидів найактивніших металів (KOH, NaOH, RbOH, CsOH). До іонних сполук належить також велика кількість солей Оксигеновмісних кислот. Кристалічні ґратки таких солей складаються з позитивно заряджених іонів металів та негативно заряджених кислотних залишків. В залежності від розміру іонів, що утворюють кристалічну ґратку утворюються різні за просторовим розміщенням кристалічні ґратки (рис.4.4).



Решітка NaCl

Катіони Na^+ ●

Аніони Cl^- ○

Решітка CsCl

Катіони Cs^+ ●

Аніони Cl^- ○

Рисунок 4.4 – Кристалічні решітки NaCl (а) та CsCl (б)

4.4 Металевий зв'язок

Металічний зв'язок – це тип хімічного зв'язку, зумовлений взаємодією валентних електронів (електронного газу) з позитивно зарядженими іонами кристалічних ґраток металів.

Металічний зв'язок характерний для металів у твердому та рідкому станах, у газоподібному стані зв'язки ковалентні.

Більшість металів кристалізується в об'ємноцентрованих кубічних, гранецентрованих кубічних і щільно упакованих гексагональних ґратках. Наприклад, Літій кристалізується в кубічних об'ємноцентрованих ґратках (рис. 4.5.); кожний з його атомів оточений у кристалі вісьмома

іншими. Для утворення двохелектронних зв'язків у подібній структурі атоми Літію повинні були б віддати по вісім електронів, що неможливо, оскільки вони мають лише по одному валентному електрону.

Це свідчить про те, що, на відміну від ковалентних і іонних сполук у металах, невелика кількість електронів одночасно сполучає велику кількість ядер, а самі електрони можуть вільно переміщуватись у металах, отже, у металах має місце сильно делокалізований хімічний зв'язок. Спрощено метал можна розглядати як щільно упаковану структуру з катіонів, сполучених один з одним спільними електронами (електронним газом).

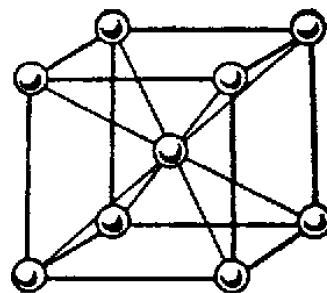


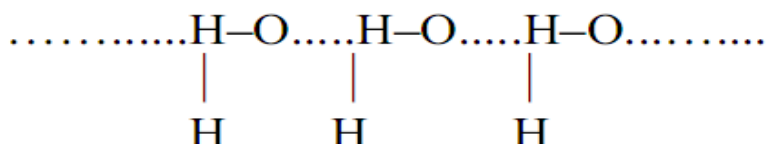
Рисунок 4.5 – Кубічна об'ємноцентрована гратка

Металевий зв'язок характеризується високою міцністю. Це пояснює фізичні властивості металів: твердість, міцність, ковкість, пластичність, електропровідність, металевий блиск та інші.

4.5 Сили міжмолекулярної взаємодії. Водневий зв'язок

Водневий зв'язок – це зв'язок, який утворюється між воднем однієї полярної молекули і атомом більш електронегативного елементу (O, N, Cl, F) іншої молекули. Водневий зв'язок утворюється між молекулами води, спиртів, оцтової (ацетатної) кислоти, амінокислот.

Утворення водневого зв'язку у воді можна ілюструвати схемою:



Міжмолекулярна взаємодія відрізняється від хімічної тим, що вона виявляється на значно більших відстанях і характеризується відсутністю насичуваності, малою енергією, не специфічна.

Сили міжмолекулярної взаємодії мають електричну природу. Між полярними молекулами виникає електростатична взаємодія, яка носить назву орієнтаційної. Молекули орієнтуються одна відносно одної різноманітними зарядженими частинами, внаслідок чого виникає взаємне притягання їх. Орієнтаційні сили, що виникають між молекулами, тим більші, чим більший дипольний момент молекул. З підвищенням температури орієнтаційні сили послаблюються, що пов'язано з порушенням взаємної орієнтації молекул внаслідок їх теплового руху.

Якщо молекула, що має сталий дипольний момент, наближається до неполярної молекули, вона зумовлює зміщення в ній електронної густини і появу наведеного або індукованого диполя.

Індуковані диполі можуть виникати і між неполярними молекулами внаслідок того, що кожний атом створює навколо себе електричне поле, яке поляризує сусідню молекулу. Диполь, що утворився, в свою чергу, поляризує сусідні молекули, що й приводить до їх притягання; індукційна взаємодія характерна також і для полярних молекул, але в цьому разі вона значно слабкіша, ніж орієнтаційна.

Індуковані диполі взаємодіють тим сильніше, чим легше деформується молекула. Енергія взаємодії таких молекул підвищується із збільшенням дипольного моменту і швидко знижується із зростанням відстані між центрами диполів. Від температури енергія не залежить, оскільки наведення диполів відбувається за будь-якого просторового розміщення молекул.

Енергія міжмолекулярної взаємодії складається не лише з енергії орієнтаційної й енергії індукційної взаємодії (взаємодія індукованих диполів). Для таких речовин, як неон, аргон, обидві зазначені складові дорівнюють нулю, однак ці інертні гази зріджуються, що свідчить про наявність ще однієї складової міжмолекулярних сил, яка пов'язана з рухом електронів у молекулах. Рухом електронів в атомах і молекулах зумовлено виникнення миттєвої поляризації: на дуже короткий проміжок часу виникають і відразу ж зникають дипольні моменти. Дія миттєвих диполів виявляється в силах притягання. Така взаємодія називається дисперсійною. Дисперсійні сили діють між частинками будь-яких конденсованих речовин. Енергія міжмолекулярної взаємодії невелика, вона становить 8–16 кДж/моль.

Під час сполучення атома Гідрогену з сильно електронегативним елементом (Флуором, Оксигеном, Нітрогеном тощо) може утворитись ще один додатковий зв'язок—водневий. Цю здатність атома Гідрогену вперше помітили М.О. Ільїнський та М.М. Бекетов ще в 80-х роках минулого століття. Енергія водневого зв'язку невелика (8–40 кДж/моль), але, оскільки для нього характерна напрямленість і насичуваність, його можна вважати проміжним між ковалентним зв'язком і міжмолекулярними взаємодіями. Водневий зв'язок утворюється між атомами Гідрогену й атомами електронегативних елементів різних молекул однієї й тієї самої речовини, які мають неподілені пари електронів.

4.6 Агрегатний стан речовини

Залежно від фізичних умов речовини можуть існувати і різних агрегатних станах:

- Плазма- іонізований газ;
- газоподібний стан, який характеризується слабкою і неупорядкованою взаємодією частинок (молекул);
- рідкий стан, за якого взаємодія між частинками сильніша, ніж у газах, у розташуванні частинок існує певний порядок, але він постійно змінюється внаслідок теплового руху;

– твердий стан, за якого речовини існують у двох формах: кристалічній та аморфній.

У речовині з кристалічною структурою частинки (атоми, молекули, йони) розташовані в певному порядку, тобто утворюють кристалічні ґратки (таблиця 4.3). Частинки аморфної речовини розташовані безладно.

Таблиця 4.3 – Типи кристалічних ґраток і властивості речовин

Показник	Типи кристалічної ґратки			
	Молекулярна	Атомна	Йонна	Металічна
Приклади речовин	Спирт C ₂ H ₅ OH, H ₂ O, твердий карбон (IV) оксид, йод	Алмаз, силіцій (IV) оксид, силіцій карбід	Солі, луги	Метали й сплави
Складові частини ґраток	Полярні й неполярні молекули	Атоми	Йони	Катіони та вільні електрони
Типи хімічного зв'язку	Міжмолекулярні сили або водневі зв'язки	Ковалентний	Йонний	Металічний
Температури кипіння й плавлення	Невисокі	Високі	Високі	Різні
Леткість	Леткі	Нелеткі	Нелеткі	Нелеткі (окрім ртуті)
Твердість, крихкість	М'які	Тверді, крихкі	Тверді, крихкі	Тверді, пластичні
Електропровідність	Діелектрики	Діелектрики або напівпровідники	Діелектрики у водних розчинах або розплавах-провідники	Провідники
Розчинність у воді	З полярними зв'язками-розчинні, з неполярними зв'язками - нерозчинні	Нерозчинні	Розчинні	Нерозчинні

*У вузлах йонних кристалічних ґраток знаходяться позитивно й негативно заряджені йони, зв'язані між собою силами електростатичного тяжіння. Це більшість солей, бінарних сполук.

*У вузлах атомних кристалічних ґраток розташовані атоми, зв'язані ковалентним зв'язком. Наприклад, алмаз, кремній.

*У вузлах молекулярних кристалічних ґраток розташовані молекули, зв'язані силами міжмолекулярної взаємодії. Це гази, багать неметалів, майже всі органічні сполуки

*У вузлах металічних кристалічних ґраток розташовані атоми або позитивно заряджені йони металу, між якими розташовані електрони, які рухаються вільно. Це метали та сплави.

МОДУЛЬ 2. ТЕРМОДИНАМІКА ТА КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ У ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ. РЕАКЦІЇ В РОЗЧИНАХ

ЛЕКЦІЯ 5. ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ І ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

План

Основні поняття хімічної термодинаміки.

Внутрішня енергія та ентальпія. Перший закон термодинаміки.

Термохімія. Закон Гесса.

Ентропія та енергія Гіббса. Умови самочинного перебігу хімічних реакцій.

5.1 Основні поняття хімічної термодинаміки

Хімічна термодинаміка – одна з важливіших частин хімічної науки, вивчає енергетичні зміни, які супроводжують хімічні процеси. Знання хімічної термодинаміки дозволяє з'ясувати можливість процесу відбуватися самочинно, а також визначити теплоту процесу та роботу, яку виконує система.

Для зручності розглядання процесу всесвіт поділяють на систему та навколишнє середовище.

Термодинамічною системою називають частину світу яка відокремлена від навколишнього середовища дійсними або умовними межами і в якій розглядається перебіг якогось процесу.

Розрізняють такі системи:

1) по можливості тепло- і масообміну:

- **ізолювані** (нема обміну енергією та речовиною);
- **замкнені** (нема обміну речовиною, є обмін енергією);
- **відчинені** (є обмін речовиною та енергією).

2) по внутрішній структурі і властивостям:

– **гомогенною системою** називається система, всередині якої немає поверхонь, що відокремлюють одні частини системи від інших (суміші газів).

– **гетерогеної системою** називається система, яка складається з двох або декількох частин, різних за фізичними властивостями або за хімічним складом та відмежованих поверхнями розподілу (лід та вода; рідина та її пара; дві рідини, які не змішуються).

У хімічній термодинаміці користуються так званими **термодинамічними функціями (характеристиками)**, які дають змогу охарактеризувати стан системи і зміни, що відбуваються в ній:

- **внутрішня енергія U ,**
- **ентальпія H ,**
- **ентропія S ,**
- **енергія Гіббса G .**

5.2 Внутрішня енергія та ентальпія. Перший закон термодинаміки

Важливим первинним поняттям хімічної термодинаміки є **внутрішня енергія (U)**. Під внутрішньою енергією системи U слід розуміти загальний її запас, тобто енергію поступального й обертального руху молекул, енергію внутрішньомолекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів в атомах, внутрішньоядерну енергію, тобто усі види енергії, крім кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому. Формами передачі енергії є теплота (Q) і робота (A). Під величиною A розуміють роботу, що протидіє всім силам, які діють на систему (зовнішній тиск, електричне і магнітне поля тощо).

Хімічні процеси відбуваються з виділенням або поглинанням теплоти. Реакції, що відбуваються з виділенням теплоти, називають **екзотермічними**, а реакції, під час перебігу яких теплота поглинається, – **ендотермічними**. Так, реакції горіння, нейтралізації кислот лугами супроводжуються виділенням значної кількості теплоти. Виділення теплоти під час взаємодії речовин свідчить про те, що вони мають певний запас енергії у прихованому вигляді. Енергія, яка прихована в речовинах і вивільнюється під час хімічних і деяких фізичних процесів, називається внутрішньою енергією речовини. Один з фундаментальних законів природи – **закон збереження енергії (перший закон термодинаміки)**:

Енергія не зникає і не утворюється з нічого, вона переходить з однієї форми в іншу в еквівалентних кількостях

Для ізольованої системи перший закон термодинаміки можна конкретизувати:

Внутрішня енергія ізольованої системи – стала. ($U = \text{const}, \Delta U = 0$)

Для замкненої системи така конкретизація буде:

Теплота, що дістається системі, йде на зміну внутрішньої енергії та виконання роботи.

Математичний запис цього положення має вигляд:

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

де $\Delta U = U_{\text{кін}} - U_{\text{почат.}}$

Вбільшості випадків в якості роботи процесу ми будемо розглядати роботу розширення або стиснення, яка дорівнює: $A = p \Delta V$. В такому випадку рівняння запишеться:

$$Q = \Delta U + p \Delta V,$$

Розглянемо два випадки.

Перший $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$, $p \Delta V = 0$.

$$Q_V = \Delta U.$$

Тобто, тепловий ефект за сталим об'ємом дорівнює зміні внутрішньої енергії.

Другий $p = \text{const}$; $Q = \Delta U + p \Delta V = \Delta U + \Delta (p V) = \Delta (U + p V)$.

Позначимо $U + p V = H$ та назвемо цю нову функцію – **ентальпія**.

$$Q_P = \Delta H.$$

Тобто, тепловий ефект за сталим тиском дорівнює зміні ентальпії.

Під час термодинамічних розрахунків прийнято вважати теплоту, що виділяється системою, від'ємною (система втрачає енергію).

5.3 Термохімія. Закон Гесса

Хімічні реакції, як правило, супроводжуються виділенням або поглинанням тепла – **тепловими ефектами**. Кількість теплоти, що виділяється або поглинається, називається тепловим ефектом реакції. Теплові ефекти хімічних процесів вивчає **термохімія**.

Кількісні дослідження теплових ефектів різних речовин вперше виконали в 1780—1784рр. А.Л. Лавуазьє і П.С. Лаплас.

Щоб забезпечити можливість порівняння теплових ефектів різних реакцій, термохімічні розрахунки слід робити відносно одного моля сполуки при температурі **25 °C (298,15 K)** і тиску **101 кПа (1 атм)**. Теплові ефекти, визначені за таких умов, називають **стандартними**.

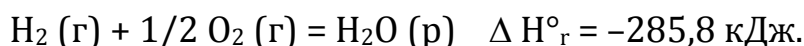
Теплові ефекти можна зазначати поряд з рівняннями хімічних реакцій. Рівняння, біля яких зазначено тепловий ефект, називають **термохімічними**. Величину теплового ефекту записують праворуч від рівняння із знаком «мінус» ($\Delta H < 0$), якщо реакція **екзотермічна**, і зі знаком «плюс» ($\Delta H > 0$)— якщо **ендотермічна**.

Кількість теплоти, що виділяється або поглинається під час утворення одного моля хімічної сполуки з простих речовин, називається **теплотою (ентальпією) утворення** даної сполуки. А.Л. Лавуазьє і П.С. Лаплас довели, що теплота розкладання даної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак – це **перший закон термохімії**. З цього закону випливає, що чим більше теплоти виділяється під час утворення тієї чи іншої сполуки, тим більше теплоти слід затратити на її розкладання.

Визначені для речовин, що перебувають у стандартному стані, стандартні значення ентальпії та інших термодинамічних величин позначають відповідним символом з індексом зверху H° . Стандартна енталь-

пія утворення речовини ΔH_f° – це зміна ентальпії в процесі утворення даної речовини, що перебуває в стандартному стані, з термодинамічно стабільних форм простих речовин, що також перебувають у стандартних станах. Стандартні теплоти утворення відомі для багатьох речовин, вони зведені в таблиці.

Теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов (графіт, ромбічна сірка, кристалічний йод тощо), приймають такими, що дорівнюють нулю. В термохімічних рівняннях зазначають стан речовини: (к) – кристалічний, (р) – рідкий, (г) – газоподібний. Термохімічне рівняння реакції утворення води в рідкому стані можна записати так:



Важливою характеристикою речовин, що застосовуються як паливо, є їхня питома теплота згоряння, яку прийнято визначати відносно 1 кг або 1 м³ (для газів) речовини. Величина теплового ефекту залежить від природи вихідних речовин і продуктів реакції, від їх агрегатного стану, а також від температури і тиску.

Оскільки більшість хімічних реакцій проводять при сталому тиску, основну увагу ми приділятимемо ізобарним процесам.

В основі термохімічних розрахунків лежить закон, відкритий російським вченим Г.І. Гессом у 1840 р. Цей закон формулюється так:

Тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового та кінцевого станів вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від проміжних стадій процесу.

Цей закон іноді називають другим законом термохімії. Закон Гесса справедливий лише за умови сталого тиску або об'єму. Раніше було доведено, що при сталому об'ємі тепловий ефект дорівнює зміні внутрішньої енергії ($Q_v = \Delta U$), а при сталому тиску зміні ентальпії ($Q_p = \Delta H$).

Із закону Гесса, який є одним із висновків закону збереження енергії, випливає два важливих **наслідки**:

Перший наслідок з закону Гесса

Стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот утворення продуктів реакції з відніманням суми стандартних теплот утворення вихідних речовин.

Математично це можна записати так:

$$\Delta H_r^\circ = (\sum \nu \Delta H_f^\circ)_{\text{прод}} - (\sum \nu \Delta H_f^\circ)_{\text{почат}},$$

де ΔH_r° – тепловий ефект реакції (індекс r позначає реакцію – reaction);

ΔH_f° – теплота утворення (індекс f позначає утворення – formation);

ν – стехіометричний коефіцієнт.

Другий наслідок з закону Гесса:

Стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот згоряння вихідних речовин з відніманням суми стандартних теплот згоряння продуктів реакції.

$$\Delta H_r^\circ = (\sum \nu \Delta H_{\text{comb}}^\circ)_{\text{почат}} - (\sum \nu \Delta H_{\text{comb}}^\circ)_{\text{прод}}$$

де $\Delta H_{\text{comb}}^\circ$ – теплоти згоряння (combustion).

В пожежній справі розрізняють *вищу* та *нижчу теплоти згоряння*. Вищою теплотою згоряння називають кількість тепла, що вилучається при повному згорянні 1 кг або 1 м³ (для газів) горючої речовини за умови, що утворюється рідка вода. Нижчою теплотою згоряння називають кількість тепла, що вилучається при повному згорянні 1 кг або 1 м³ (для газів) горючої речовини за умови, що утворюється водяна пара.

У випадку необхідності визначення ΔU розрахунок проводять за формулою:

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V,$$

де $p = 101,3$ кПа, $\Delta V = V_{\text{кін}} - V_{\text{поч}}$

Дослід показує, що речовини, теплоти згоряння яких не перевищують 2000 кДж/кг, не здатні до горіння.

5.4 Ентропія та енергія Гіббса. Умови самочинного перебігу хімічних реакцій

В якості **другого закону термодинаміки** прийнято постулат:

Неможливий самочинний перехід тепла від більш холодного тіла до більш теплого

В хімічній термодинаміці для врахування теплового руху впроваджується нова термодинамічна функція ***S*** – **ентропія**. В курсі фізики буде доведено, що ентропія є мірою невпорядкованості системи. Формально ентропія впроваджується за формулою:

$$dS = \delta Q/T$$

де δQ – нескінченно маленька порція теплоти, T – температура.

Зміну ентропії в хімічних процесах обчислюють як різницю між ентропіями кінцевого і початкового станів системи. Отже, розрахунок ΔS аналогічний обчисленню ΔH за законом Гесса. Однак слід мати на увазі, що для простих тіл $S \neq 0$ (на відміну від ΔH_f°).

$$\Delta S_r^\circ = (\sum \nu S^\circ)_{\text{прод}} - (\sum \nu S^\circ)_{\text{почат}}$$

де S° – абсолютні стандартні ентропії речовин,
 ν – стехіометричний коефіцієнт.

В ізольованій системі фактор енергії штучно відділено ($\Delta U = 0$), тому напрямок процесу визначається лише ентропією.

В ізольованій системі самочинно можуть відбуватися тільки процеси зі збільшенням ентропії. Тобто умовою можливості протікання процесу в ізольованій системі є: $\Delta S \geq 0$

Іншими словами, в ізольованій системі процеси відбуваються в бік збільшення безладу.

В замкненій системі (можливий обмін як речовиною, так і енергією з навколишнім середовищем) напрямок процесу визначається двома факторами: енергетичним (ΔU або ΔH) і ентропійним (ΔS). Для врахування обох факторів введено нову термодинамічну функцію – **енергію Гіббса (G)**:

$$G = H - T S$$

де H – ентальпія,
 T – температура,
 S – ентропія.

В замкненій системі самочинно можуть відбуватись процеси. для яких енергія Гіббса зменшується: $\Delta G < 0$ (при p і $T = \text{const}$).

Розрахунок ΔG аналогіч ний до обчислення ΔH і ΔS :

$$\Delta G_r^\circ = (\sum \nu \Delta G_f^\circ)_{\text{прод}} - (\sum \nu \Delta G_f^\circ)_{\text{почат}}$$

де ΔG_f° – стандартні енергії Гіббса утворення речовин.

За допомогою енергій Гіббса можна зробити оцінку пожежонебезпечності речовин. Якщо ΔG° реакції речовини з киснем суттєво менша ніж нуль, то така речовина здатна до горіння.

Зміну енергії Гіббса можна розраховувати (при сталих p і T) за формулою:

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

Перебігу процесів сприяють умови $\Delta H < 0$, $T \Delta S > 0$

За низьких температур множник T малий, і абсолютне значення добутку $T \Delta S$ також мале. В цьому разі для реакцій, що відбуваються із значним тепловим ефектом $\Delta H \gg T \Delta S$, у виразі $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ можна знехтувати другим членом. Тобто $\Delta G \approx \Delta H$. Отже, за низьких температур ймовірність перебігу реакції визначається знаком і величиною ΔH . Зокрема, за звичайних температур величина добутку $T \Delta S$ для більшості реакцій зна-

чно менша, ніж ΔH . Тому за таких температур екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) відбуваються самочинно, а ендотермічні ($\Delta H > 0$) – вимушено.

За достатньо високих температур справедливе обернене співвідношення $|\Delta H \ll T\Delta S|$. Тому в цьому разі: $\Delta G \approx -T\Delta S$. Це означає, що за високих температур ентропійний чинник (прагнення до розриву зв'язків) пересилує ентальпійний (прагнення до утворення зв'язків).

Наведені вище наближені рівняння показують, що критерієм напрямку самочинного перебігу реакції за низьких температур може бути знак тепло вого ефекту реакції, а за високих – знак зміни ентропії, тобто за низьких температур самочинно можуть відбуватися екзотермічні реакції, а за високих – реакції, що супроводжуються збільшенням ентропії.

У разі проміжних температур між високими і низькими на знак і величину ΔG одночасно впливають ентальпійні та ентропійні чинники.

ЛЕКЦІЯ 6. КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ТА ХІМІЧНА РІВНОВАГА

План

1. Основні поняття хімічної кінетики.
2. Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон дії мас.
3. Залежність швидкості реакції від температури.
4. Зв'язок хімічної кінетики з теорією виникнення та припинення горіння.
5. Поняття про механізм реакцій. Ланцюгові реакції.
6. Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє.
7. Рівновага в гетерогенних системах. Фазова рівновага.

6.1 Основні поняття хімічної кінетики

Розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу різних хімічних реакцій, називається *хімічною кінетикою*. До основних понять хімічної кінетики відносять такі: швидкість хімічної реакції, механізм реакції, кінетичне рівняння, каталіз, порядок і молекулярність реакції. Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції. Гомоген ними називаються реакції, що відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі), наприклад, в газоподібній суміші або в рідкому розчині. Гетерогенними називаються реакції, що відбуваються в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі) – між речовинами, які перебувають у різних фазах (твердій і рідкій, газоподібній і рідкій тощо). Хімічна взаємодія в цьому разі відбувається на межі поділу фаз. Фаза – це частина системи, відокремлена від інших її частин поверхнею поділу, в разі переходу через яку властивості змінюються стрибкоподібно.

У загальному розумінні швидкість реакції відповідає числу елементарних актів взаємодії, що відбуваються за одиницю часу: для гомогенних реакцій – в одиниці об'єму, для гетерогенних – на одиниці площі поверхні поділу фаз.

Швидкість гомогенної реакції визначається зміною кількості будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу, віднесена до одиниці об'єму

$$v = (1/V) dn/d\tau$$

де V – об'єм,
 n – кількість речовини,
 τ – час.

Враховуючи, що $n/V = c$, швидкість гомогенних реакцій можна записати так:

$$v = dc/d\tau$$

Швидкість гомогенної реакції визначається зміною концентрації будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу.

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, а також від наявності каталізатора, інгібітора тощо.

6.2 Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон дії мас

Речовини можуть взаємодіяти між собою тільки в тому разі, коли їхні молекули (йони) достатньо зблизяться в якійсь точці, тобто зіткнуться, тому швидкість реакції пропорційна числу зіткнень, яких зазнають молекули реагуючих речовин. Число таких зіткнень прямо пропорційне до загальної кількості молекул, тобто їх концентрації, або добутку концентрацій реагуючих речовин. Так, швидкість реакції між речовинами А і В:



(де a і b стехіометричні коефіцієнти), дорівнює:

$$v = k c_A^a c_B^b$$

k –коефіцієнт пропорційності, що називається **константою швидкості** реакції.

Константа швидкості реакції не залежить від концентрацій реагуючих речовин, але залежить від природи речовин і температури. Константа швидкості відповідає швидкості реакції при концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л. (Якщо $C=1$, то $v = k$)

Залежність швидкості хімічних реакцій від концентрацій реагуючих речовин була встановлена видатним російським фізикохіміком М. М. Бекетовим, а також норвезькими вченими К.М. Гульдбергом і П. Вааге, які в 1867 р. сформулювали цю залежність, відому нині як **закон дії мас**:

Швидкість хімічної реакції за сталої температури прямопропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам.

У загальному вигляді для реакції $aA + bB + cC = \text{продукти}$ закон дії мас можна записати так:

$$v = k c_A^a c_B^b c_C^c$$

Це рівняння називається **кінетичним рівнянням**.

Закон дії мас справедливий для простіших реакцій. Для складних (багатостадійних) реакцій показники ступеня не дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, їх треба визначати експериментально. В такому випадку визначені показники ступеня називають **порядком реакції**.

6.3 Залежність швидкості реакції від температури

Швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури встановив відомий голандський учений Я.Г. Вант-Гофф у 1884 р.:

При підвищенні температури системи на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2–4 рази.

Правило Вант-Гоффа можна виразити співвідношенням:

$$V_{T+10}/V_T = \gamma = 2-4,$$

якщо температура змінюється не на 10 К, то користуються рівнянням:

$$V_{T_2}/V_{T_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції.

Правило Вант-Гоффа є приблизним правилом, використання його обмежено помірними температурами

Більш точно залежність швидкості реакції від температури описується емпіричним **рівнянням Арреніуса**:

$$k = A \times e^{-E(\text{акт})/(RT)},$$

де k – константа швидкості реакції,
 A – константа для кожної реакції,
 e – основа натурального логарифма,
 $E_{\text{акт}}$ – енергія активації,
 R – газова стала,
 T – температура.

Енергія активації – це надлишкова енергія в порівнянні з середньою, яку повинні мати реагуючі частинки, щоб їхні зіткнення спричинили хімічні взаємодії. Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин та присутності каталізатора. Розглянемо приклад розв'язання задачі на використання рівняння Арреніуса.

6.4 Зв'язок хімічної кінетики з теорією виникнення та припинення горіння

Горіння – це фізико-хімічний процес, для якого характерні три ознаки: хімічне перетворення, вилучення тепла та вилучення світла.

Випромінювання світла можливе, якщо продукти реакції мають високу температуру. Це, в свою чергу, можливе, якщо реакція відбувається

з великим виділенням тепла (велике значення теплоти згорання) та великою швидкістю.

Згідно з теорією Зельдовича, для виникнення процесу горіння потрібно, щоб у деякому об'ємі швидкість тепловиділення перевищувала швидкість тепловіддачі, тобто $q(+)> q(-)$. Деякі положення теорії горіння можливо обґрунтувати завдяки теорії хімічної кінетики.

$$\text{Інтенсивність тепловиділення: } q(+)=Q_{\text{н}}V_{\text{гс}}\omega_{\text{хр}},$$

$$\text{в свою чергу } \omega_{\text{хр}}=\varphi_{\text{гр}}^{\text{n}}\varphi_{\text{ок}}^{\text{m}}k_{\text{o}}\exp(-E_{\text{акт}}/RT).$$

$$\text{Інтенсивність тепловіддачі: } q(-)=\alpha S(T_{\text{гор}}-T_{\text{o}}).$$

Розглянемо деякі положення теорії горіння, обґрунтування яких базується на теорії хімічної кінетики. По-перше, розглянемо, чому для горючих речовин існують межі займання (рис 6.1): *нижня (НКМПП) та верхня (ВКМПП) концентраційні межі займання (нижня та верхня концентраційні межі поширення полум'я).*

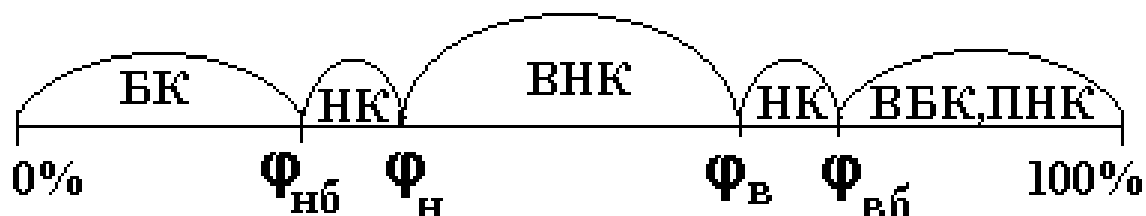


Рисунок 6.1- Концентраційна шкала пожежовибухонебезпеки горючих газоповітряних сумішей

НКМПП ($\varphi_{\text{н}}$) – найменша концентрація горючої речовини в суміші з повітрям, при якій *вже* можливе виникнення та поширення горіння.

ВКМПП ($\varphi_{\text{в}}$) – найбільша концентрація горючої речовини в суміші з повітрям, при якій *ще* можливе виникнення та поширення горіння.

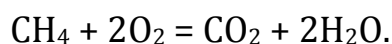
БК – область *безпечних* концентрацій;

НК – область *небезпечних* концентрацій, можливе кінетичне горіння за зміни зовнішніх умов;

ВНК – область *вибухонебезпечних* концентрацій, кінетичне горіння за умови дії джерела запалювання;

ВБК, ПНК – область *вибухобезпечних, але пожежонебезпечних* концентрацій, можливе дифузійне горіння.

Розглянемо процес горіння, наприклад, метану:



Чому при змішуванні метану з киснем не відбувається займання суміші? Відповідь на це питання проста – при низьких температурах швидкість реакції дуже маленька. Якщо цю суміш підпалити, то попередньо перемішана суміш – вибухне; але якщо метан буде поступово поступати в повітря – почнеться процес горіння.

Чому при малих концентраціях метану, не відбувається займання суміші при її підпалюванні? При малих концентраціях метану, згідно з законом дії має, швидкість реакції буде маленькою і горіння не буде. При деякій концентрації (нижня концентраційна межа поширення полум'я) процес горіння може початися. При підвищенні концентрації метану швидкість реакції буде збільшуватися, але при подальшому збільшенні концентрації метану процес горіння знову стане неможливим (верхня концентраційна межа поширення полум'я). Це можна пояснити тим, що при великих концентраціях метану стане маленькою концентрація кисню. Згідно з законом дії мас знову швидкість реакції зменшиться (рис.6.2).

В якому випадку відбувається горіння, а в якому вибух? Вибух відбувається при підпалюванні завчасно підготовленої суміші пального (в нашому прикладі метану) і окислювача (в нашому випадку – кисню повітря), якщо концентрація пального знаходиться між нижньою та верхньою межами поширення полум'я.

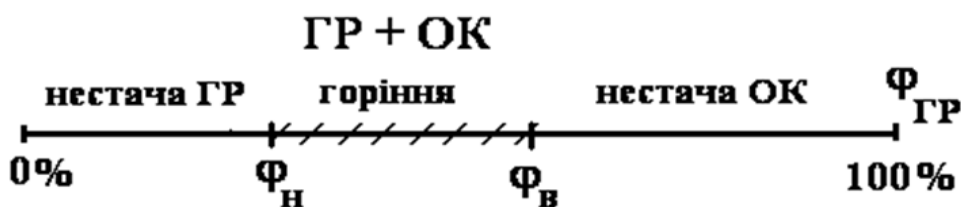
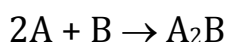


Рисунок 6.2 – Концентраційні межі поширення полум'я

Така саме реакція відбувається у вигляді процесу горіння, якщо перемішування двох речовин відбувається поступово. При цьому швидкість горіння буде визначатися швидкістю подачі пального.

6.5 Поняття про механізм реакцій. Ланцюгові реакції

Більшість хімічних реакцій відбуваються за складним механізмом, тобто відбуваються в декілька стадій. Наприклад, реакція:



може складатися з однієї стадії, для цього потрібно зіткнення 3 часток ($2A + B$).

Утворення макроскопічних кількостей продуктів реакції внаслідок здійснення ланцюга елементарних актів взаємодії пов'язане з перебігом ланцюга вих реакцій. Теорію ланцюгових реакцій розробили видатний російський учений М.М. Семенов та відомий англійський дослідник С.Н. Хіншелвуд, які у 1956 р. за свої праці в цій галузі були удостоєні Нобелівської премії.

Ланцюговими називаються реакції, які включають велику кількість стадій, що відбуваються послідовно. Здійснення цих реакцій зумовлено наявністю вільних радикалів, які перетворюють неактивні молекули на активні. **Вільні радикали** – це частки, які мають неспаровані електрони; більшість вільних радикалів дуже реакційно здатні і не в змозі накопичуватися в значних кількостях.

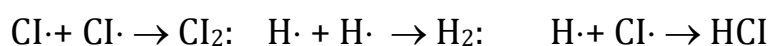
Розрізняють два типи ланцюгових реакцій – з *нерозгалуженим* і з *розгалуженим ланцюгом*. Прикладом реакцій першого типу є фотохімічний синтез хлороводню. Формування ланцюга починається з утворення радикалів (активних центрів):



Під дією кванта світла дисоціюють молекули хлору, а не водню, оскільки енергія розриву зв'язку Cl – Cl = 243, а H–H = 436 кДж/моль. Зростання ланцюга відбувається так:

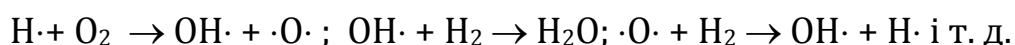


Обривається ланцюг внаслідок реакції рекомбінації:



Обривання ланцюга спричиняється швидким зменшенням кількості активних молекул, його розгалуження – наростанням кількості радикалів з кожною новою стадією.

Під час перебігу розгалужених ланцюгових реакцій, які виникають при вибухах, кількість активних молекул завжди наростає швидше, ніж зникає. Це зумовлено тим, що реакція одного вільного радикала приводить до утворення двох або більшої кількості нових вільних радикалів, причому один із них продовжує старий ланцюг, а інші – починають нові ланцюги. Прикладом реакцій такого типу є окислення водню. На першій стадії внаслідок нагрівання молекула водню може розщепитись на атоми. За наявності достатньої, але не надмірної кількості кисню і водню атоми між собою взаємодіють так:



Радикали, що утворюються за першими двома реакціями, забезпечують розвиток нерозгалуженого ланцюга, а атом кисню, що має дві вільні валентності, розпочинає третю реакцію й утворює два додаткових радикали, які зумовлюють розгалуження ланцюга. Так з'являється величезне число вільних радикалів. «Розмноження» радикалів призводить до лавиноподібного перебігу процесу, який може викликати вибух.

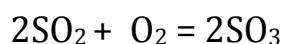
Розгалужені та нерозгалужені ланцюгові реакції відбуваються при горінні, під час вибухів, при крекінгу нафти, полімеризації, окисленні різних речовин.

6.6 Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє

Хімічні реакції бувають необоротні й оборотні. **Необоротні** реакції відбуваються доти, доки не витратиться одна з реагуючих речовин, тобто до кінця. **Оборотні** реакції відбуваються не до кінця, при цьому жодна з реагуючих речовин не витрачається повністю. Оборотна реакція може відбуватися як у прямому, так і у зворотному напрямках. Наприклад, реакція розкладу перманганату калію є необоротною:



Кінцеві продукти цієї реакції не можна сполучити між собою так, щоб утворилась вихідна речовина. Реакція взаємодії оксиду сульфуру (IV) з киснем за наявності каталізатора



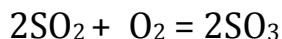
є оборотною, оскільки за температури 400 °C вона майже на 100 % відбувається у прямому напрямку, а у разі підвищення температури до 450 °C стає помітним розклад оксиду сульфуру(VI), тобто за цих умов одночасно відбуваються як пряма, так і зворотна реакції. Більшість хімічних реакцій належить до оборотних.

Стан системи реагуючих речовин (оборотної реакції), за якого швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими, називається **хімічною рівновагою**.

В стані хімічної рівноваги кількості вихідних речовин і продуктів реакції не змінюються, оскільки реакція відбувається в обох напрямках з однаковими швидкостями. Ось чому стан хімічної рівноваги має рухомий, динамічний характер.

З точки зору хімічної термодинаміки в стані хімічної рівноваги енергія Гіббса системи має найменше значення.

Константа хімічної рівноваги. Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її **константа**. Розглянемо це на прикладі взаємодії оксиду сульфуру (IV) з киснем:



Швидкість прямої реакції, згідно з законом дії мас, дорівнює:

$$V_1 = k_1 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2],$$

швидкість зворотної реакції

$$V_2 = k_2 [\text{SO}_3]^2,$$

В момент встановлення хімічної рівноваги $v_2 = v_1$, тобто

$$k_1 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] = k_2 [\text{SO}_3]^2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

Відношення k_1 до k_2 є також сталою величиною, тому останнє рівняння можна записати так:

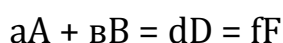
$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

Отже, в момент встановлення хімічної рівноваги відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин є сталою величиною. Ця величина називається константою хімічної рівноваги.

Рівноважні концентрації – це концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги.

Константа хімічної рівноваги показує, що за умови рівноваги концентрації всіх речовин пов'язані між собою: в разі зміни концентрації будь-якої з реагуючих речовин змінюються концентрації всіх інших речовин. У результаті встановлюються новий стан рівноваги і нові концентрації, але співвідношення між ними залишаються незмінними, вони відповідають константі рівноваги.

В загальному випадку для реакції:



$$K = \frac{[D]^d \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

де [] позначають рівноважну концентрацію

Для будь-якої реакції константу рівноваги можна записати:

$$K = \frac{ПС_i^V}{ПОЧАТ} \cdot \frac{КІНЦ}{ПС_i^V}$$

де $\frac{ПС_i^V}{КІНЦ}$ та $\frac{ПС_i^V}{ПОЧАТ}$ - добуток концентрацій кінцевих та початкових речовин

в ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

Константа хімічної рівноваги визначає глибину перебігу процесу в момент досягнення стану рівноваги. Чим більша величина К, тим повніше взаємодіють речовини. Повнота перебігу процесу залежить від концентрації реагентів. Знаючи величину К, можна обчислити теоретично можливий вихід продуктів реакції. Величина константи хімічної рівноваги залежить від природи реагуючих речовин, температури і не залежить від тиску (в разі не дуже високого його значення), концентрації реагуючих речовин і продуктів реакції та від наявності або відсутності домішок.

За допомогою константи рівноваги можна обчислювати рівноважні концентрації речовин, що беруть участь в реакції.

Зміщення рівноваги. Принцип Ле-Шательє. Стан хімічної рівноваги залишається незмінним доти, доки не зазнають змін зовнішні умови (температура, тиск, концентрація). Коли ж змінити ці умови, то рівновага системи порушиться. Це пояснюється тим, що в разі зміни зовнішніх умов швидкості прямої та зворотної реакцій стають різними: швидкість однієї з двох реакцій переважає над іншою, в результаті чого хімічна рівновага порушується.

Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги визначається за правилом, яке дістало назву **принципу Ле-Шательє** (1884 р.) або **принципу рухомої (динамічної) рівноваги**:

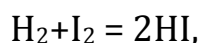
Якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги подіяти ззовні, то в системі відбудуться зміни, що послаблюють або знищують цю дію.

Система перейде з одного стану рівноваги в інший, який відповідає новим умовам. Це пов'язано з тим, що зовнішня дія різною мірою змінює швидкість двох протилежноспрямованих процесів. Розглянемо вплив різних чинників на стан хімічної рівноваги.

Вплив концентрації на стан рівноваги. Згідно з принципом Ле-Шательє, введення в систему, що перебуває в стані рівноваги, додаткової

кількості будь-якої з реагуючих речовин викликає зміщення рівноваги у тому напрямку, в якому її концентрація зменшується. Ось чому добавляння в систему однієї з вихідних речовин спричиняє зміщення рівноваги вправо, а добавляння продуктів реакції – вліво.

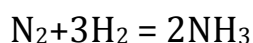
Якщо напрямок зміщення рівноваги в системі залежить від того, який з реагентів беруть з надлишком, то ступінь зміщення рівноваги в разі введення певної кількості реагента визначається стехіометричними коефіцієнтами речовин, що беруть участь у реакції. Наприклад, введення додаткової кількості водню в систему



що перебуває у стані рівноваги за певних температури й тиску, спричинить зростання швидкості прямої реакції, а швидкість зворотної реакції не зміниться, внаслідок чого рівновага порушиться. Зростання швидкості прямої реакції зумовить зменшення концентрацій водню і пари йоду, що, в свою чергу, приведе до сповільнення прямої реакції. Водночас концентрація HI збільшуватиметься, що спричинить прискорення зворотної реакції. Через деякий час знову встановиться стан хімічної рівноваги – швидкості прямої і зворотної реакцій зрівняються, при цьому концентрація HI стане вищою, а концентрація I₂ – нижчою, ніж до добавляння H₂.

Отже, в разі збільшення концентрації однієї з реагуючих речовин у системі, що перебувала в стані рівноваги, рівновага зміщується в бік витрати цієї речовини, а в разі зменшення її концентрації – в бік утворення цієї речовини.

Вплив тиску на стан рівноваги. Для газових систем на стан хімічної рівноваги впливає тиск, оскільки із збільшенням тиску зростає концентрація газових компонентів у даній системі. Реакції, що супроводжуються зменшенням об'єму, легше йдуть за підвищеного тиску. Отже, згідно з принципом Ле Шательє, підвищення тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги в напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму, а зниження тиску – викликає зміщення рівноваги у протилежний бік. Отже, напрямок зміщення рівноваги визначається знаком ΔV . У разі обчислення ΔV можна знехтувати об'ємом негазоподібних реагентів. Для реакції утворення аміаку, що записується рівнянням:



в стані рівноваги швидкості прямої v_1 і зворотної v_2 реакцій становитимуть

$$v_1 = k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3, \quad v_2 = k_2[\text{NH}_3]^2.$$

Підвищення тиску вдвічі (за сталої температури) зумовить зменшення об'ємів вдвічі, що приведе до збільшення концентрацій реагуючих речовин в два рази. У перший момент після підвищення тиску концентрації газів у системі матимуть значення: $2[\text{H}_2]$; $2[\text{N}_2]$; $2[\text{NH}_3]$, а швидкості прямої і зворотної реакції дорівнюватимуть

$$v_1^1 = k_1 2[\text{N}_2](2[\text{H}_2])^3 = 16[\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = 16 v_1,$$

$$v_2^1 = k_2(2[\text{NH}_3])^2 = 4 k_2[\text{NH}_3]^2 = 4v_2,$$

Отже, підвищення тиску вдвічі призведе до зростання швидкості прямої реакції в 16 разів, а зворотної – тільки в 4 рази, тобто пряма реакція переважатиме над зворотною. Хімічна рівновага порушиться. Встановиться вона знову лише після того, як зрівняються швидкості прямої та зворотної реакції.

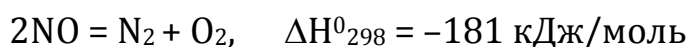
Із сказаного вище можна зробити висновок, що в разі підвищення тиску рівновага зміщується в бік зменшення числа молекул газів, тобто в бік зниження тиску, а в разі зниження тиску – в бік збільшення числа молекул газів, тобто в бік підвищення тиску.

Вплив температури на стан рівноваги. Згідно з принципом Ле-Шательє, під час нагрівання системи, що перебуває в стані рівноваги, остання зміщується в бік того з двох протилежноспрямованих процесів, який супроводжується поглинанням теплоти. Природно, що зниження температури зумовлює протилежний результат: рівновага зміщується в бік того процесу, який супроводжується виділенням теплоти. Отже, нагрівання сприяє перебігу ендотермічного, а охолодження – екзотермічного процесу.

Напрямок зміщення рівноваги внаслідок зміни температури визначається знаком теплового ефекту, ступінь зміщення рівноваги – абсолютною величиною теплового ефекту. Чим більше ΔH , тим значніший вплив температури, і, навпаки, якщо величина ΔH близька до нуля, то зміна температури практично не впливає на стан рівноваги. Наприклад, рівновага реакції розкладу карбонату кальцію



у разі підвищення температури зміщується вправо, а рівновага реакції розкладу оксиду нітрогену(II)

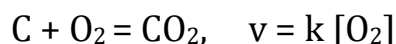


зміщується вліво.

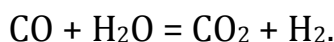
Значення принципу Ле-Шательє в хімії дуже велике, оскільки він дає змогу передбачити напрямки реакції за різних умов, і, отже, керувати перебігом реакцій.

6.7 Рівновага в гетерогенних системах. Фазова рівновага

Для гетерогенних реакцій у кінетичне рівняння концентрації твердих речовин не входять. Концентрація твердої речовини є сталою величиною і входить у константу швидкості. Так, наприклад, для реакцій горіння вугілля закон дії мас записується так:



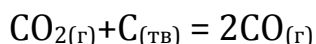
З кінетичної точки зору хімічні реакції часто класифікують за так званою молекулярністю та порядком. Молекулярність реакції визначається числом молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії. Так, мономолекулярною є реакція розкладу молекули N_2O_4 на дві молекули NO_2 . Коли ж взаємодіють різні молекули, то така реакція називається бімолекулярною:



Оскільки одночасне зіткнення великої кількості молекул малоймовірне, то реакції, в яких бере участь більше трьох молекул реагуючих речовин, від бувають в кілька стадій. Ось чому практично не існує реакцій з молекулярністю вищою, ніж три.

Порядок реакції визначається сумою показників ступенів концентрацій у виразі закону дії мас.

Для гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги, аналогічно до виразу закону дії мас, входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі. Тому для реакції



вираз константи хімічної рівноваги запишеться так:

$$K = [CO]^2 / [CO_2].$$

Концентрація вуглецю (тверда речовина) не входить до виразу константи хімічної рівноваги тому, що це стала величина.

Фазою називається сукупність всіх однорідних частин системи, що мають однаковий склад і однакові властивості та відділені від інших частин системи поверхнею поділу. Наприклад, якщо у воді розчинити цукор, ми будемо мати однофазну систему, яка представляє собою розчин цукру

у воді. Якщо частина цукру не розчиниться у воді, то буде двофазна система, яка складається з двох фаз: розчину цукру у воді та кристалів цукру. Перша система буде гомогенною, друга – гетерогенною. В другій системі між кристалами цукру та молекулами цукру в розчині через деякий час встановиться фазова рівновага: кількість молекул цукру, що переходять в розчин, буде дорівнювати кількості молекул, що осідають на поверхні кристалів цукру.

Гетерогенні рівноваги в процесі переходу речовин з однієї фази в іншу, що не супроводжуються зміною хімічного складу речовин, називаються **фазовими рівновагами**.

Речовини можуть існувати в трьох агрегатних станах: газоподібному, рідкому та твердому. Кожний агрегатний стан однієї речовини складає окрему фазу. Між різними агрегатними станами однієї речовини через деякий час може встановитися рівновага. Для фахівців з пожежної безпеки найбільш важливо розглянути фазову рівновагу води – речовини, яка є найбільш поширеним засобом пожежогасіння. Розглянемо більш докладно фазові рівноваги води.

Відомо, що вода здатна випаровуватись за будь-яких температур. Цей процес може тривати доти, доки встановиться рівновага (простір стає насиченою парою). Кожній температурі відповідає певний тиск (пружність) утвореної над водою пари, незалежно від того, який газ перебуває над водою.

ЛЕКЦІЯ 7. УТВОРЕННЯ РОЗЧИНІВ

План

1. Поняття про розчини. Склад розчинів.
2. Класифікація розчинів.
3. Способи вираження концентрації розчинів

7.1 Поняття про розчини. Склад розчинів

Вивчення розчинів стало необхідним вже з перших кроків теоретичної хімії. **Розчинами** називаються гомогенні термодинамічно стійкі системи змінного складу з двох і більшого числа компонентів. Розчин складається з розчинених речовин і розчинника, тобто середовища, в якому ці речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або йонів.

Маса розчину складається з суми мас розчинника та розчинених речовин, оскільки маса позначається m , то маємо:

$$m_{\text{розчину}} = m_{\text{розчинника}} + m_{\text{розчиненої речовини}}$$

Компонент, агрегатний стан якого не змінюється під час утворення розчину, прийнято вважати **розчинником**. Якщо агрегатний стан речовин однаковий, то розчинником вважають речовину, маса якої більша. Для водних розчинів за традицією прийнято саме воду називати розчинником.

Найчастіше, якщо розчин утворюється при змішуванні систем газ-газ, рідина-рідина, тверда речовина-тверда речовина, то розчинником вважають компонент, кількість якого переважає.

Розчини бувають газоподібними, рідкими і твердими.

Тверді розчини – бронза (сплав міді та олова), сталь (розчин вуглецю в залізі), рубін (розчин оксиду хрому (III) в корунді Al_2O_3).

Рідкий розчин – цукор у воді.

Газоподібний розчин – повітря. Газоподібні розчини зазвичай називають газовими сумішами.

Найбільше практичне значення мають рідкі розчини, оскільки в них відбувається більшість реакцій.

Процес утворення розчину є проміжним між хімічним і фізичним процесами. Склад розчинів у деякому інтервалі концентрацій, температур і тиску може змінюватись безперервно. Оскільки розчини не мають сталого складу і до них не можна застосувати закони стехіометрії, розчини наближаються до механічних сумішей. Однорідність, значні об'ємні й енергетичні ефекти, що супроводжують процес розчинення багатьох речовин, наближають розчини до хімічних сполук.

Перші праці з вивчення властивостей розчинів належать М.В. Ломоносову. Процес переходу речовини, яку розчиняють, у товщу розчинника називається **розчиненням**. Розчинення відбувається згідно з законами дифузії. Цей процес не є результатом простого механічного змішування. Розчинення речовин супроводжується виділенням або поглинанням теплоти та зміною об'єму. Ці явища, а також деякі інші вказують на хімічну взаємодію розчиненої речовини з розчинником. Це було встановлено у 80-х роках минулого століття Д.І. Менделєєвим, який розробив відому гідратну теорію, згідно з якою під час утворення розчинів відбуваються не тільки фізичні, а й хімічні процеси.

У процесі розчинення частинки речовини, що розчиняються, утворюють з молекулами розчинника відносно нестійкі сполуки, які часто мають змінний склад і називаються сольватами (якщо розчинником є вода – гідратами).

Під час розчинення речовини відбуваються такі процеси: зв'язок між частинками (молекулами, атомами, іонами) у речовині, яка розчиняється, та у розчиннику руйнується, що супроводжується поглинанням теплоти; одночасно утворюються сольвати, внаслідок чого виділяється теплота; далі відбувається розподіл сольватованих частинок речовини, яка розчиняється, в розчиннику, що супроводжується поглинанням теплоти. Загальний тепловий ефект процесу розчинення буде позитивним або негативним, залежно від того, що переважатиме: тепловий ефект сольватації частинок чи сума теплових ефектів дифузії і руйнування зв'язків між частинками речовини, яка розчиняється.

7.2 Класифікація розчинів

Відносний вміст компонента в розчині характеризується його **концентрацією**. Розчини з великою концентрацією розчиненої речовини називаються **концентрованими**, з малою – **розбавленими**.

Розчинність називають здатність речовини розчинятися в даному розчиннику при даній температурі.

Кількісно розчинність визначають вмістом речовини (концентрацією) в насиченому розчині. Найчастіше розчинність (***k***) часто виражають коефіцієнтом розчинності, який показує масу речовини, що розчиняється при даній температурі в 100 г розчинника з утворенням насиченого розчину.

$$k = \frac{m(\text{реч.}) \cdot 100}{m(p - \text{ка})}$$

Розчини бувають: ненасичені, насичені, пересичені.

Розчин, що містить речовини менше, чим визначено межею розчинності, називається **ненасиченими**. Додані кристалики речовини із

часом розчиняються. **Насиченим** вважається розчин, що знаходиться в рівновазі з речовиною, що розчиняється. У насиченому розчині міститься гранична за даних умов кількість розчиненої речовини. У разі додавання речовина вже не розчиняється. Розчин є **пересиченим**, якщо в ньому міститься розчиненої речовини більше, ніж визначено межею розчинності. Розчинена речовина виділяється з розчину, додані кристали збільшуються.

Класифікація розчинів може бути заснована і на інших ознаках. Залежно від природи розчинника розрізняють водні і неводні (спиртові, бензольні) розчини; залежно від рН середовища – кислі, нейтральні і лужні.

7.3 Способи вираження концентрації розчинів

Одним з основних параметрів розчину є його **склад**. Склад розчину можна кількісно виразити кількома способами. Згідно з рекомендацією ІЮПАК, **концентрацією розчиненої речовини** (не розчину!) називається відношення кількості або маси розчиненої речовини до об'єму розчину.

Концентрацію виражають у молях на літр або у грамах на літр.

Концентрація – це відношення неоднотипних величин. Відношення од нотипних величин, наприклад, відношення маси розчиненої речовини до маси розчину, називається часткою.

Отже, склад розчину можна виразити як концентрацією, так і часткою розчиненої речовини.

Масова частка (ω) – це відношення маси розчиненої речовини (m_1) до маси розчину ($\sum m_i$). Масову частку виражають у частках одиниці або у відсотках (0,5 або 50 %).

$$\omega_1 = \frac{m_1}{\sum m_i}$$

Мольна частка (N_1) – це відношення кількості розчиненої речовини (n_1) до суми кількостей всіх речовин у розчині ($\sum n_i$). Мольна частка безрозмірна величина.

$$N_1 = \frac{n_1}{\sum n_i}$$

Молярна концентрація (C) – це відношення кількості розчиненої речовини (n_1) до об'єму розчину (V). Молярність виражають у молях на літр (скорочено М).

$$C_1 = \frac{n_1}{V}$$

Молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація, нормальність) – це відношення кількості молей еквівалента розчиненої

речовини ($n_{\text{екв}}$) до об'єму розчину. По аналогії з молярною концентрацією молярну концентрацію еквівалентів, або нормальність виражають в моль/л і позначають C_f , C_n або N .

$$C_1(\text{екв}) = \frac{n_1(\text{екв})}{V}$$

Особливістю еквінормальних розчинів (еквінормальні – це розчини однакової нормальності) є те, що однакові об'єми їх взаємодіють без залишку. У разі неоднакових нормальностей реагуючих розчинів останні взаємодіють в об'ємних співвідношеннях, обернено пропорційних їх нормальностям.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{f2}}{C_{f1}} \quad \text{чи} \quad V_1 C_{f1} = V_2 C_{f2}$$

Моляльність (C_m) – число молей розчиненої речовини (n_1), що міститься в 1000 г розчинника.

$$C_m(1) = \frac{n_1}{m(\text{розчинника})}$$

Масова концентрація (Титр розчину) – відношення маси компонента $m(X)$ до об'єму розчину

$$T(X) = \frac{m(X)}{V(\text{розчинну})}$$

Розчинність речовин часто виражають масою речовини, що міститься в 100 масових частках розчинника. Наприклад, розчинність хлориду натрію за температури 18 °С дорівнює 35,86 г у 100 г води.

Якщо реакції відбуваються між розчинами речовин, їх склад зручно виражати через молярну концентрацію еквівалента. У цьому разі легко обчислити, в яких об'ємних відношеннях слід змішати розчини, щоб розчинені речовини прореагували без залишку (таблиця 7.1.).

Основна перевага цих розчинів полягає в тому, що розчини однакової концентрації реагують між собою в однакових об'ємних співвідношеннях. Так, для нейтралізації 1 л розчину хлоридної кислоти з концентрацією 1 мольеквівалентів на літр потрібно точно 1 л розчину гідроксиду натрію такої самої концентрації, оскільки кожен із цих розчинів містить по одному еквіваленту речовини в 1 л.

∞ Таблица 7.1 – Способи розрахунку концентрацій

	ω	C, моль/л	N, моль_{екв.}/л	T, г/мл
ω	-	$\omega(X) = \frac{C(X) \cdot M(X)}{10 \cdot \rho}$	$\omega(X) = \frac{N(X) \cdot E(X)}{10 \cdot \rho}$	$\omega(X) = \frac{100 \cdot T}{\rho}$
C, моль/л	$C(X) = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M(X)}$	-	$C(X) = N(X) / Z(X)$	$C(X) = \frac{10 \cdot T}{M(X)}$
N, моль _{екв.} /л	$N(X) = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{E(X)}$	$N(X) = E(X) \cdot C(X)$	-	$N(X) = \frac{1000 \cdot T}{E(X)}$
T, г/мл	$T(X) = \frac{\rho \cdot \omega}{100}$	$T(X) = \frac{C(X) \cdot M(X)}{1000}$	$T(X) = \frac{N(X) \cdot E(X)}{1000}$	-

ЛЕКЦІЯ 8. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

План

1. Поняття про колоїдні системи. Добування колоїдних систем.
2. Колоїдні розчини (золі, гелі)
3. Грубодисперсні системи (суспензії, емульсії, піни, аерозолі)

8.1 Поняття про колоїдні системи. Добування колоїдних систем

Однією з важливих хімічних дисциплін є колоїдна хімія – наука про високодисперсне становище речовини. Основною колоїдно-хімічною характеристикою є **дисперсність**. Систему, утворену з часточок подрібненої речовини, називають дисперсною. Існують системи, в яких подрібнені (дисперговані) речовини і середовище, в якому вони містяться, утворюють гетерогенну суміш. Дисперговані речовини таких систем називають **дисперсною фазою**, а середовище, в якому вони містяться – **дисперсним середовищем**. На властивості рідких дисперсних систем впливає ступінь подрібненості (дисперсності) дисперсної фази. Залежно від розмірів часточок дисперсної фази розрізняють:

- 1) істинні розчини;
- 2) колоїдні розчини;
- 3) грубодисперсні системи.

Істинними розчинами називаються дисперсні системи, в яких молекули або іони твердої речовини рівномірно розподілені серед молекул розчинника. Розчинена речовина і розчинник в істинних розчинах утворюють єдину однорідну рідку фазу, в якій немає поверхні поділу між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем. Однією з характерних особливостей істинних розчинів є те, що механічним способом неможливо розділити розчинник і розчинену в ньому речовину.

Колоїдні системи характеризуються розміром часточок дисперсної фази в межах від 1 до 100 нм. Такі системи іноді називають **золями**, а якщо дисперсна фаза перебуває в рідкому середовищі – **колоїдними розчинами**. Залежно від природи речовини середовища, розрізняють гідрозолі, аерозолі тощо. З погляду термодинаміки більшість колоїдних систем не рівноважні (термодинамічно нестійкі), але з точки зору хімічної кінетики багато таких систем кінетично стійкі.

Залежно від міцності зв'язку часточок дисперсної фази з часточками середовища колоїдні системи поділяють на ліофільні (колоїдні часточки сильно взаємодіють з середовищем) і ліофобні (часточки практично не взаємодіють із середовищем). Якщо середовищем є вода, ліофільні системи називають гідрофільними, а ліофобні – гідрофобними. До ліофобних колоїдних систем належать золі металів, сульфідів металів тощо, до ліофільних – золі білкових речовин, клеї, крохмаль, каучук і деякі інші.

Особливістю колоїдних систем є їх сильно розвинена поверхня. Тому для колоїдних систем особливе значення мають поверхневі явища.

В залежності від агрегатного стану всі дисперсні системи поділяють на 9 типів (таблиця 8.1.). Скорочено тип колоїдної системи записується у вигляді дробу в числівнику якого назва дисперсної фази (т,р,г), а в знаменнику – дисперсійного середовища.

Таблиця 8.1 – Типи дисперсних систем

№	Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення	Тип системи	Приклади
1	Тверда	Рідка	Т/Р	Золі, суспензії	Дисперсії в природних водах, золі металів
2	Рідка	Рідка	Р/Р	Емульсія	Молоко, нафта
3	Газ	Рідка	Г/Р	Газові емульсії, піни	Мильна піна
4	Тверда	Тверда	Т/Т	Тверді колоїдні розчини	Мінерали, деякі сплави
5	Рідка	Тверда	Р/Т	Пористі тіла, гелі	Вологі ґрунти
6	Газ	Тверда	Г/Т	Пористі тела, ксерогелі	Пемза, силікагель
7	Тверда	Газ	Т/Г	Аерозолі (пили, дими)	Тютюновий дим, пил
8	Рідка	Газ	Р/Г	Аерозолі (тумани)	Туман, хмари
9	Газ	Газ	Г/Г	Системи з флуктуацією густини	Атмосфера

Колоїдні розчини відрізняються від суспензій порівняно великою стійкістю. Золі можуть зберігатись практично необмежений час без будь-яких змін. Найголовнішою особливістю колоїдних розчинів є їх стійкість у часі, зумовлена двома основними причинами: наявністю електричного заряду у колоїдних часточок і сольватної оболонки з молекул розчинника.

Важливою ознакою колоїдного стану є ефект Тіндалля–Фарадея (розсіювання світла міцелами колоїдної системи). Внаслідок розсіювання світла колоїдні часточки, за якими стежать в ультрамікроскоп, мають вигляд точок, що світяться і перебувають у безперервному хаотичному русі.

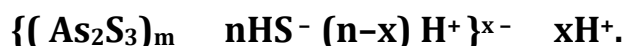
8.2 Колоїдні розчини (золі,гелі)

Колоїдні системи характеризуються розміром часточок дисперсної фази в межах від 1 до 100 нм. Такі системи іноді називають **золями**, а якщо дисперсна фаза перебуває в рідкому середовищі – **колоїдними розчинами**. Залежно від природи речовини середовища, розрізняють гідрозолі, аерозолі тощо. З погляду термодинаміки більшість колоїдних систем не рівноважні (термодинамічно нестійкі), але з точки зору хімічної кінетики багато таких систем кінетично стійкі.

Залежно від міцності зв'язку часточок дисперсної фази з часточками середовища поділяють на **ліофільні** (колоїдні часточки сильно взаємодіють з середовищем) і **ліофобні** (часточки практично не взаємодіють із середовищем). Якщо середовищем є вода, ліофільні системи називають гідрофільними, а ліофобні – гідрофобними.

До ліофобних колоїдних систем належать золі металів, сульфідів металів тощо, до ліофільних – золі білкових речовин, клеї, крохмаль, каучук і деякі інші. Особливістю колоїдних систем є їх сильно розвинена поверхня. Тому для колоїдних систем особливе значення мають поверхневі явища.

Будову міцели ліофобної колоїдної часточки можна записати схематичною формулою. Наприклад, для колоїдної часточки сульфиду арсену(III) As_2S_3 схематично формулу міцели записують так:



Ядро Адсорбційний шар Дифузний шар

Для цієї системи потенціал визначальними є іони HS^- , протиіонами – H^+ . Ліофобні колоїдні системи виявляють тенденцію до взаємодії часточок з утворенням складніших агрегатів. Процес збільшення розмірів часточок дисперсної фази золю називається **коагуляцією**.

Коагуляція може відбуватися під впливом різних чинників: введення електролітів, неелектролітів, зниження температури, кип'ятіння, дія сонячного проміння, перемішування тощо. Якщо під час коагуляції розмір часточок, які утворюються, перебільшує граничний розмір колоїдних міцел, то колоїдна система руйнується і замість неї виникає грубодисперсна система.

Колоїдні розчини відрізняються від суспензій порівняно великою стійкістю. Золі можуть зберігатись практично необмежений час без будь-яких змін. Найголовнішою особливістю колоїдних розчинів є їх стійкість у часі, зумовлена двома основними причинами: наявністю електричного заряду у колоїдних часточок і сольватної оболонки з молекул розчинника.

Важливою ознакою колоїдного стану є ефект Тіндаля–Фарадея (розсіювання світла міцелами колоїдної системи).

Внаслідок розсіювання світла колоїдні часточки, за якими стежать в ультрамікроскоп, мають вигляд точок, що світяться і перебувають у безперервному хаотичному русі.

Істинними розчинами називаються дисперсні системи, в яких молекули або іони твердої речовини рівномірно розподілені серед молекул розчинника. Розчинена речовина і розчинник в істинних розчинах утворюють, єдину однорідну рідку фазу, в якій немає поверхні поділу між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем. Однією з характерних особливостей істинних розчинів є те, що механічним способом неможливо розділити розчинник і розчинену в ньому речовину.

8.3 Грубодисперсні системи (суспензії, емульсії, піни, аерозолі)

Найпоширенішими серед грубодисперсних систем є суспензії та емульсії.

Суспензії (зависі) – це системи, у яких частинки твердої речовини рівномірно розподілені між молекулами рідини (води). Тверді частинки можна побачити неозброєним оком. Наприклад, ретельно перемішана суміш розтертої крейди чи глини у воді; запарена кава; крохмаль, змішаний з холодною водою; зубна паста тощо. До суспензій належать будівельні розчини, фарби, значна кількість лікарських препаратів.

Суспензії використовуються в пожежній справі. Одним з обов'язкових компонентів такої суспензії є активна сіль. Це сіль, яка має вогнегасні властивості (карбонати, гідрокарбонати, фосфати лужних металів і т.д.). Суспензії мають підвищену вязкість порівняно із звичайною водою, тому деякі суспензії використовують при гасінні твердих поверхонь. Такі засоби пожежогасіння повільніше стікають з вертикальних поверхонь, тим самим підвищується ефективність застосування води.

Емульсії називається дисперсна система, що складається з двох або більш рідких дисперсних фаз. Умови утворення емульсії – взаємна нерозчиненість двох рідин, що утворюють емульсію. Прикладами емульсій є молоко (емульсія жиру у воді), вершкове масло (емульсія води в жиру), креми, мазі. Для утворення стійкої емульсії обов'язковою умовою є присутність емульгаторів. В якості емульгаторів в більшості випадків застосовують ПАВ. Ефективними емульгаторами є мила. В разі відсутності ПАВ емульсії швидко руйнуються – розшаровуються. Емульсії утворюються шляхом механічного диспергування (інтенсивного змішування, струшування, дією ультразвуку), а також витискуванням дисперсної фази крізь маленькі отвори під великим тиском.

Велике значення емульсії мають у житті людини. Жири є важливою складовою частиною харчування. Між тим вони не розчиняються у воді, а організм засвоює тільки такі жири, що знаходяться в стані емульсії. Тому

добре засвоюються емульговані жири: молоко, вершки, сметана. Інші жири засвоюються в організмі тільки після переходу в стан емульсії під дією холієвих кислот. Миюча дія мила також базується на процесі емульгування забруднень жироподібного характеру при механічній дії.

В пожежній справі емульсії поки що не знайшли широкого застосування. Але запропоновано вживання деяких інгібіторів горіння (фреонів) у вигляді емульсії у воді. Такий засіб пожежогасіння об'єднує переваги води й ефективних інгібіторів горіння.

Піною називається комірково-плівочна система, окремі бульбочки (комірки) якої пов'язані одна з одною до загального каркасу розділюючими плівками. Бульбочки піни можуть мати великі розміри (декілька сантиметрів), але їх відносять до колоїдних систем. Для утворення стійкої піни необхідна наявність в системі стабілізатора (піноутворювача). В якості піноутворювачей застосовують поверхнево активні речовини. За способом утворення піни поділяють на хімічні та повітряно-механічні. Хімічна піна утворюється під час утворення газу за допомогою якоїсь хімічної реакції (газоутворюючий процес). Вперше піну для гасіння пожеж запропоновано російським вченим Лораном (в 1904 році). В якості газоутворюючої реакції була запропонована така:



В якості першого піноутворювача був запропонований екстракт солодкового кореня. Спочатку використовували окремі піноутворюючі порошки (кислотний – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, лужний – NaHCO_3 + ПАР). Пізніше були запропоновані об'єднані піногенеруючі порошки (суха суміш NaHCO_3 + ПАР + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). В останній час хімічна піна використовується обмежено. В більшості випадків зараз використовується повітряно-механічна піна. В якості піноутворювачів використовуються речовини білкового походження (продукти переробки крові тварин та речовин рослинного походження), штучні ПАР (аніонактивні, катіонактивні, неіонні), фторовані піноутворювачі.

Однією з важливіших характеристик піни є її кратність – відношення об'єму піни до об'єму рідини, з якої вона утворилась. Сьогодні одержані піни з кратністю до декількох тисяч. Важливою характеристикою піни є її стійкість, яка визначається часом існування піни. Найбільш стійкі піни існують від десятків хвилин до годин. Для підвищення стійкості піни до них додають водорозчинені полімери.

Аерозолями називають системи, в яких дисперсійним середовищем є газ. Аерозолі поділяють на такі класи: тумани (системи рідина/газ); пил – диспергаційні аерозолі (тверда речовина/газ); дим – конденсаційні аерозолі (тверда речовина/газ). Пили можуть знаходитися в осаджуваному і завислому станах. Осаджений пил називається аероге-

лем, завислий аерозавісцю. Аерозолі речовин, що спроможні горіти, – вибухо- та пожежонебезпечні. Горіння аерозавісів проходить подібно до горіння газо-повітряних сумішей, тобто звичайно у вигляді вибуху. Особливо тяжкі наслідки бувають після вибухів пилу у вугільних копалинах та пилу борошна на підприємствах харчової промисловості.

Суттєвий вплив на властивості пилів чинить **ступінь дисперсності** – це величина, оборотна до середнього розміру частки пилу. Чим більший ступінь дисперсності, тим пожежо- та вибухонебезпечніший пил. На горіння пилів також впливає хімічна активність речовини, з якої утворений пил, його адсорбційна здатність, схильність пилу до електризації.

Аерозолі широко використовуються в пожежній справі. Так, для гасіння пожеж широко застосовуються порошкові вогнегасні суміші (ПВС). ПВС – це дрібнодисперсні порошки деяких речовин, що гальмують процес горіння (карбонати та гідрокарбонати лужних металів, фосфати амонію, сульфат калію та інші). Дисперсність таких порошоків досягає 10^5 м^{-1} . Основний вогнегасний ефект ПВС – гетерогенна рекомбінація радикалів, що утворюються під час горіння. В деяких випадках можливо інгібування реакцій горіння парою, що утворюється під час сублимації часток вогне-гасного порошку. Встановлено, що охолоджуючий і розбавляючий ефект для ПВС не мають суттєвого впливу на припинення горіння. Для деяких вогнегасних порошоків (фосфатів амонію) одним з суттєвих ефектів вогнегасіння є утворення на поверхні матеріалу, що горить, плівки, яка припиняє надходження повітря до поверхні матеріалу та вихід продуктів термодеструкції з матеріалу.

В останні роки для гасіння пожеж стали використовувати аерозольутворюючі суміші – АУС. АУС – це суміші окисника, пального та вогнегасного порошку. Після запалення цієї суміші відбувається інтенсивна реакція горіння, при якій утворюється велика кількість газів (CO_2 , N_2 , H_2O), котрі, виходячи крізь сопло, розпилюють вогнегасний порошок. При цьому утворюється хмара аерозольного порошку, який гальмує процес горіння.

Грубодисперсні системи розшаровуються, тверді частинки, що утворюють дисперсну фазу, осідають упродовж кількох хвилин.

Швидкість процесу розшарування залежить від розмірів частинок дисперсної фази. Що вони більші, то швидше відбувається розшарування.

ЛЕКЦІЯ 9. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ. СУЧАСНІ ТЕОРІЇ КИСЛОТ ТА ОСНОВ

План

1. Класифікація та номенклатура солей.
2. Взаємодія солей з водою. Поняття про гідроліз.
3. Теорія кислот і основ
4. Іонний добуток води
5. Вода як розчинник, її значення в пожежогасінні
6. Типи гідролізу

9.1 Класифікація та номенклатура солей

Соли – складні речовини, що у водних розчинах дисоціюють на катіони металів (або амонію NH_4^+) та аніони кислотних залишків (рис. 9.1)

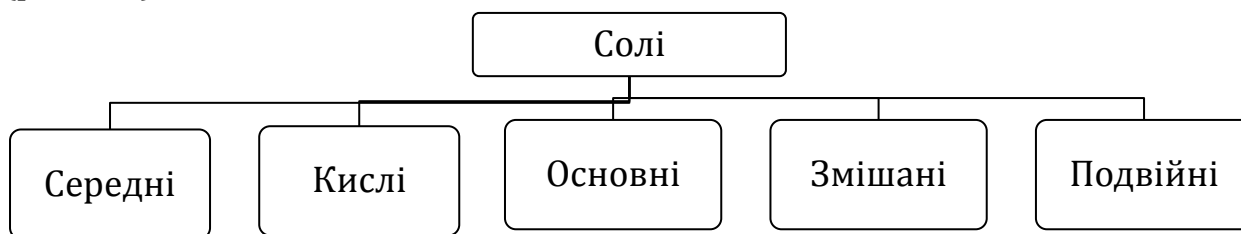


Рис 9.1 –Класифікація солей

У середній солі залишком основи є катіон металу, а кислотний залишок не містить атомів Гідрогену.

При дисоціації середні солі утворюють лише катіони металу чи металоподібних груп атомів та аніони – кислотні залишки. Наприклад:



Назви солей легко утворюються з назв катіонів і аніонів, застосовуючи числові множники, число Штока або число Еванса-Бассета. Наприклад: Hg_2CrO_4 –димеркурій хромат(VI); димеркурій(I) хромат(VI); димеркурій(2+) хромат(VI); $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ –діалюміній трисульфат(VI); алюміній(III) сульфат(VI); алюміній(3+) сульфат(VI).

Але солі можна називати і неповністю. Такі назви дозволяються у тих випадках, коли катіон має сталий ступінь окиснення. Наприклад: Na_3PO_4 –натрій фосфат(V); $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ –кальцій нітрат(V), кальцій динітрат; K_2CO_3 –калій карбонат; K_2SiO_3 –калій силікат.

Кислі солі – це продукти неповного заміщення атомів Гідрогену, які визначають основність кислотних гідроксидів, на метал або метало-подібні групи атомів. Кислі солі – це солі, які у водному розчині при дисоціації утворюють катіони металу і гідрогену(1+) та аніони кислотного

залишку. Кислі солі утворюють лише багатоосновні кислоти. Наприклад: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4$; $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KHSO}_4$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)\text{HSO}_4$.

Кислі солі багатоосновних кислот називаються так, як і середні, але з додаванням до назви аніона слова "гідроген", якщо треба, то з

числовими множниками. Наприклад: NaHSO_4 – натрій гідрогенсульфат (VI); $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$ – барій гідрогенсульфат (IV); $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – діамоній гідрогенфосфат(V).

Основні солі розглядають як продукти неповного заміщення гідроксид-іонів основних або амфотерних гідроксидів на залишки кислотних гідроксидів (кислот). В основних солях атом металу разом зі зв'язаною з ним гідроксогрупою утворює складний катіон, який вказується в їх формулах. Наприклад: $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ замість $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ чи $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, або $(\text{AlOH})\text{SO}_4$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ замість $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$.

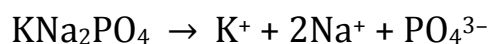
Основні солі утворюють лише багатоосновні гідроксиди. Основні солі містять катіони металу і аніони кислотного залишку та гідроксо- або оксо-групи. Тому основні солі є гідроксидо- та оксидосолями. Наприклад: $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ – гідроксидосоли; SbONO_3 , BiONO_3 – оксидосоли.

Основні солі (гідроксидо- та оксидосоли) можна називати як подвійні солі, вважаючи OH^- та O^{2-} за гетероаніони. Аніони перелічуються в алфавітному порядку. Приклад: $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ – ферум (III) гідроксид сульфат (VI); $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ – алюміній гідроксид сульфат (VI); $\text{Bi}(\text{NO}_3)\text{O}$ – бісмут (III) нітрат (V) оксид; $\text{Sb}(\text{NO}_3)\text{O}$ – стибій (III) нітрат (V) оксид; SbOBr – стибій (III) бромід оксид; $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ – дикупрум (II) дигідроксид карбонат; $\text{CaCl}(\text{OH})$ – кальцій гідроксид хлорид.

Подвійними солями називаються такі солі, які утворені кількома різними катіонами і одним і тим же аніоном (кислотним залишком). Наприклад: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, KNa_2PO_4 тощо.

Отже, подвійні солі – це продукти заміщення атомів Гідрогену в молекулах кислот на атоми двох чи кількох металів або металоподібних груп атомів. Утворення подвійних солей характерне для багатоосновних кислот та деяких металів (приклад: Al, Cr, Fe, V тощо).

Подвійні солі у водних розчинах дисоціюють з утворенням двох видів катіонів і одного аніона, тобто тих йонів, які є у кристалічній структурі солі, і є сильними електролітами. Приклад:

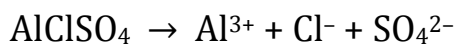
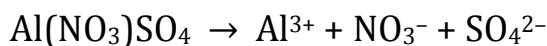


У назві подвійних солей катіони перераховуються в алфавітному порядку (порядок назви солі може відрізнятися від порядку запису фор-

мули). Наприклад: $KAl(SO_4)_2$ –алюміній калій дисульфат (VI); $NH_4Fe(SO_4)_2$ –амоній ферум (III) дисульфат (VI); K_2NaPO_4 –дикалій натрій фосфат (V); $LiNaKPO_4$ –калій літій натрій фосфат (V); $NaNH_4KPO_4$ –амоній калій натрій фосфат (V); $KCr(SO_4)_2$ –калій хром (III) дисульфат (VI).

Змішані солі – солі, до складу яких входить один катіон металу або одна металоподобна група атомів, але два різних аніони, називаються змішаними. Наприклад: $Al(NO_3)SO_4$, $Cr(NO_3)SO_4$.

Такі солі при дисоціації у водних розчинах утворюють один вид катіонів і два види аніонів. Наприклад:

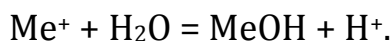


Змішані солі розчиняються у воді і є сильними електролітами. Такі солі утворюють лише багатокислотні основні або амфотерні гідроксиди. Формули змішаних солей записуються і читаються в алфавітному порядку. Приклад: $Al(NO_3)SO_4$ –алюміній нітрат (V) сульфат (VI); $Bi(NO_3)SO_4$ –бісмут (III) нітрат (V) сульфат (VI); $Cr(NO_3)SO_4$ –хром (III) нітрат (V) сульфат (VI); $Fe(ClO_4)SO_4$ –ферум (III) сульфат (VI) хлорат (VII).

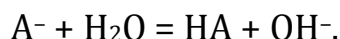
9.2 Взаємодія солей з водою. Поняття про гідроліз

Гідролізом солей називається обмінна реакція взаємодії іонів розчиненої солі з водою, в результаті якої утворюються малодисоційовані сполуки та змінюється рН середовища.

Більшість солей є сильними електролітами, вони дисоціюють на катіони металів та аніони кислотних залишків. Якщо катіону (Me^+) відповідає слабка основа, він зв'яже іони OH^- :

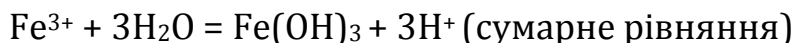
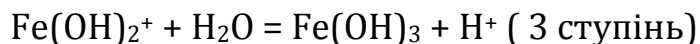
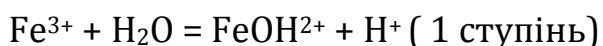


Якщо аніону (A^-) відповідає слабка кислота, він зв'яже іони H^+ :

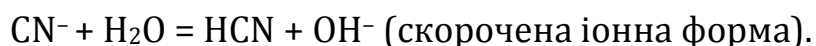
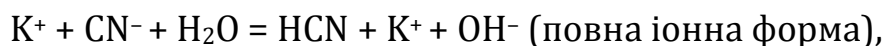
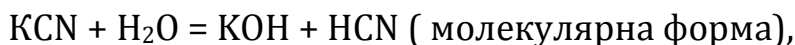


В першому випадку з'являються іони H^+ , що обумовлює підкислення розчину, а в другому випадку – іони OH^- , що обумовлює появу лужного середовища.

Солі, що утворені багатозарядними іонами, гідролізуються ступінчасто:



Так само, як і іонні реакції, реакції гідролізу треба вміти записувати в молекулярній, повній іонній та скороченій іонній формах. Наприклад, відповідні реакції гідролізу ціаніду калію мають вигляд:



Гідроліз – процес оборотний і в більшості випадків до кінця не йде. Повнота гідролізу характеризується **ступенем гідролізу**, який являє собою відношення кількості гідролізованих молів солі до загальної кількості молів солі, які знаходяться в розчині. До реакції гідролізу солі стосуються всі положення про хімічну рівновагу. Константа рівноваги реакції гідролізу називається **константою гідролізу** солі.

При збільшенні температури рівновага гідролізу зміщується праворуч, оскільки пряма реакція ендотермічна. При постійній температурі рівновагу можна змістити праворуч, розбавляючи розчин.

Найбільш сильно гідролізуються солі, утворені слабкою основою та слабкою кислотою. В цьому випадку реакція гідролізу може йти практично до кінця, якщо продукти гідролізу виводяться зі сфери реакції, наприклад:



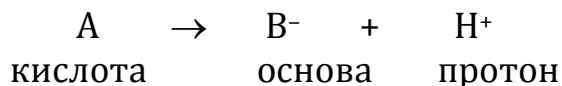
Якщо в розчині знаходяться дві солі, одна з яких гідролізується за катіоном, а інша – за аніоном, то вони посилюють сумісний гідроліз:



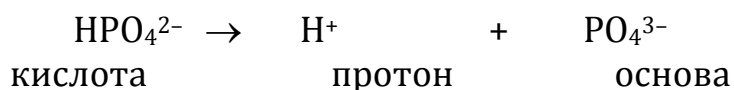
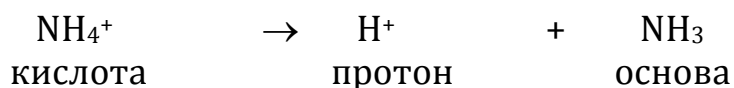
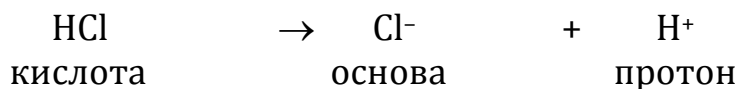
Така реакція використовується у вогнегасних речовинах як засіб утворення вуглекислого газу.

9.3 Теорія кислот і основ

В 1923 році І.Н. Бренстед і Т.М. Лоурі майже одночасно запропонували так звану протолітичну теорію кислот і основ. Відповідно до цієї теорії, кислоти – це речовини, які у даній реакції виступають у ролі донора протона, а основи – речовини, які у даній реакції виступають у ролі акцептора протона, тобто здатні приєднувати протон водню:

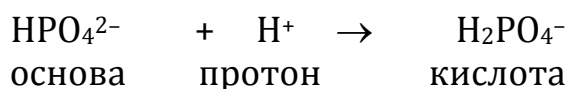


Наприклад:



Речовина, що виступає у ролі кислоти, віддаючи протон перетворюється у сполучену основу. При цьому основа не обов'язково повинна містити гідроксильну групу, а представниками кислот й основ можуть бути не тільки нейтральні молекули, але й іони.

Основа, приєднавши протон, перетворюється у сполучену кислоту:



У сукупності при взаємодії кислоти з основою (реакція нейтралізації) ми маємо кислотно – основну пару.

Сила кислоти визначається здатністю віддавати протон, а основи – приєднувати його.

Сильні кислоти, легко віддаючи протон, перетворюються у сполучені основи, які погано приєднують протон. Тому для сильних кислот дисоціація йде практично незворотно.

Навпаки, слабкі кислоти, важко віддаючи протон, перетворюються у сильні сполучені основи, дисоціація у випадку цих кислот стає оборотним процесом і рівновага зміщується у бік недисоційованої форми.

Як відомо, для слабких електролітів сила кислот і основ визначається величинами констант кислотності K_a й основності K_b . Якщо ці константи характеризують протолітичну взаємодію води з кислотою або основою, то добуток цих констант для сполученої кислотно – основної пари завжди дорівнює іонному добутку води K_w .

$$K_a(\text{HA}) \cdot K_b(\text{A}^-) = 10^{-14} \text{ або } pK_a(\text{HA}) + pK_b(\text{A}^-) = 14$$

$$K_a(\text{BH}^+) \cdot K_b(\text{B}) = 10^{-14} \text{ або } pK_a(\text{BH}^+) + pK_b(\text{B}) = 14$$

Тому константу основності K_b (або її показник pK_b) слабкої основи можна замінити на константу кислотності K_a (або pK_a , відповідно) сполученої кислоти цієї основи. Наприклад, силу аміаку у воді як основи ($pK_b = 4,76$) можна охарактеризувати показником кислотності його сполученої кислоти, тобто іона амонію – $pK_a(\text{NH}_4^+) = 14 - 4,76 = 9,75$. Слабка основа тим слабкіша, ніж менше значення pK_a сполученої з ним кислоти.

9.4 Іонний добуток води

Невелике значення ступеня дисоціації води $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ($\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$) свідчить про сильне зміщення рівноваги дисоціації вліво, тому концентрацію H_2O при постійній температурі можна вважати постійною. Отже, добуток постійних величин у правій частині рівняння – теж величина стала ($K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$). Тоді сталим є і добуток концентрацій іонів H^+ і OH^- в лівій частині рівняння. Цей добуток ($[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$) одержав назву **іонний добуток води**.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \text{ (при } 22^\circ\text{C)}$$

де $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – іонний добуток води, для якого прийняті й інші позначення: K_b , або K_w .

Для характеристики реакції середовища доцільно користуватися **водневим показником** – це величина, що характеризує кислотність середовища і дорівнює від'ємному десятковому логарифму концентрації іонів гідрогену $[\text{H}^+]$: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

По аналогії з ним було введено **гідроксильний показник рОН**: $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$

Логарифмуючи рівняння $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, одержимо:

$$\lg [\text{H}^+] + \lg [\text{OH}^-] = -14.$$

Якщо перемножити усі члени в останньому рівнянні на(-1), то:

$$- \lg [H^+] - \lg [OH^-] = 14 \text{ або } pH + pOH = 14$$

Розглянемо можливі межі змінення рН та рОН показників залежно від реакції середовища у розчині.

У кислому середовищі концентрація іонів гідрогену завжди вища, ніж концентрація гідроксильних іонів: $[H^+] > [OH^-]$, тому $[H^+] > 10^{-7}$, $pH < 7$.

У нейтральному середовищі концентрації іонів гідрогену і гідроксил-іонів однакові: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, тому водневий показник: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-7} = 7$.

У лужному середовищі, навпаки, переважає концентрація гідроксильних іонів: $[H^+] < [OH^-]$ і тому $[H^+] < 10^{-7}$, $pH > 7$.

Експериментальне значення рН встановлюють за допомогою приладів (рН-метрів, іономерів) або індикаторів – складних речовин, що міняють колір залежно від рН розчину. Кольори найбільш поширених індикаторів приведені в таблиці. Найбільш часто застосовують індикатори: лакмус, фенолфталеїн, метилоранж.

9.5 Вода як розчинник, її значення в пожежогасінні

Вода – найпоширеніша на Землі речовина. Вона вкриває майже 3/4 по верхні земної кулі. Вода має дуже велике значення у житті всього живого на нашій планеті. Так, згідно з сучасними уявленнями, виникнення живої матерії пов'язують з морем. Життєдіяльність будь-якого організму забезпечують хімічні і біохімічні процеси, які відбуваються у водному середовищі. Не випадково воду поряд з повітрям у стародавні часи вважали одним із першоелементів світу.

Вода в природі існує в трьох агрегатних станах: газоподібному (пара), рідкому і кристалічному (лід). Природна вода завжди містить різні домішки, здебільшого це розчинені у воді солі, гази, інколи кислоти; часто у воді є речовини, які в ній не розчиняються, а перебувають у вигляді суспензії. Для очищення води від твердих диспергованих речовин її фільтрують крізь пористі речовини (вугілля, випале на глина), фільтри-преси, суміш піску з гравієм. Нині очищають не тільки питну, а й стічні води, особливо води теплоелектростанцій, хімічних підприємств. А вже проблема охорони довкілля набуває все більшої актуальності, а одним з головних завдань людства є збереження чистоти водних ресурсів.

Для очищення води від розчинених у ній речовин застосовують адсорбцію – поглинання поверхнею адсорбента розчинених речовин. Адсорбцією можна очистити воду від органічних домішок (токсичних речовин, різних барвників тощо). Найефективнішими методами очищення води від розчинених у ній речовин є перегонка (дистиляція) та іонний обмін. Перегонена вода називається дистильованою.

Чиста вода – це безбарвна прозора рідина, густина якої за температури 4 °С максимальна і дорівнює 1,00 г/см³. Із зниженням температури густина води зменшується, тому лід плаває на поверхні води. Точка замерзання води за тиску 101 кПа (1 атм) становить 0°С, точка кипіння +100 °С. Вода має аномально високу теплоємність: 4,17 Дж/(г/К); теплота танення льоду за температури 0°С дорівнює 333,98 Дж/г, теплота випаровування за температури 100°С – 2253 Дж/г. Висока теплоємність і теплота випаровування роблять воду такою речовиною, що найбільш доцільно використовувати у пожежогасінні (найбільший охолоджуючий ефект). Завдяки аномально високим теплоті танення льоду, теплоті випаровування і теплоємності води вона є регулятором температури на Землі.

Молекули води мають кутову будову. Атоми, що входять до складу молекули, розміщені у формі рівнобедреного трикутника, в основі якого розміщені два протони, а у вершині – ядро атома кисню. Атом кисню у молекулі води перебуває в стані *sp* -гібридизації, саме тому валентний кут Н–О–Н у молекулі Н₂О (104,5°) близький до тетраедричного (109,5°). У молекулі води тільки чотири (дві пари електронів) із восьми електронів, що займають гібридизовані *sp*³-орбіталі атома кисню, утворюють зв'язки О–Н, а дві інші пари електронів залишаються неподіленими. Вони зміщені відносно ядра атома кисню й утворюють два негативно заряджені полюси. Електрони, що утворюють зв'язки О–Н, зміщені до атома кисню, тому атоми водню набувають ефективних позитивних зарядів. Отже, молекули води характеризуються полярністю. Довжина зв'язків О–Н становить 0,1 нм, відстань між ядрами атомів водню дорівнює 0,15 нм.

Експериментальним визначенням молекулярної маси водяної пари за різних температур встановлено, що навіть близько температури кипіння молекулярна маса водяної пари більша ніж 18. Це свідчить про здатність молекул води до полімеризації або асоціації. Саме цим можна пояснити високі температури кипіння та велику густину води. Утворенням найщільніших асоціатів води за температури 4°С пояснюється її найбільша густина за цієї температури. Під час нагрівання асоціати починають розщеплюватись, тому за температури, вищої за 4°С, густина води зменшується. У разі зниження температури від 4°С утворюються пухкіші, хоч і складніші, асоціати, і густина води також зменшується.

Молекули Н₂О в кристалічних ґратках льоду сполучені між собою водневими зв'язками. Кристалічна структура льоду далека від щільної упаковки; густина льоду становить 0,9 г/см³. Рентгеноструктурним аналізом води встановлено, що у рідкій воді залишаються фрагменти структури льоду. Саме наявністю елементів кристалічних ґраток, а також значним дипольним моментом молекул води зумовлене дуже велике значення відносної діелектричної проникності води ϵ : за температури 25 °С вона дорівнює 79,5. Завдяки цьому всі іонні сполуки дисоціюють у во-

дних розчинах; взаємодія між зарядженими частинками у водному середовищі приблизно у 80 разів слабкіша, ніж у вакуумі.

Вода – найбільш поширений засіб пожежогасіння. Вона може застосовуватися самостійно (компактна струя або дрібнорозпилена), а також в суміші з різними речовинами. Найбільш старими засобами пожежогасіння на основі води є водні розчини солей. Розчинені у воді солі можуть значно підвищувати вогнегасну ефективність води. Одним з важливіших ефектів підвищення пожежогасної дії води є інгібіруючий ефект: під час випаровування води з крапель, які проходять крізь полум'я, утворюються дрібні кристали солей, які інгібірують процес горіння. Такий ефект виявляють розчини таких солей: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , K_2SO_4 , KCl , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaCl_2 , MgCl_2 та інші. Для зниження поверхневого натягнення води (підвищення змочувальної дії) використовуються невеликі добавки до води поверхнево активних речовин (ПАР). Використовуються також добавки, які підвищують в'язкість води (знижують швидкість стікання води з вертикальних поверхонь): Na -карбометілцелюлоза, деякі водорозчинні полімери, Na_2SiO_3 . Одним з ефектів дії розчинів солей під час гасіння твердих матеріалів є утворення на поверхні таких матеріалів плівки, яка ізолює поверхню від дії повітря. Такий ефект виявляють більшість солей, які утворюють кристалогідрати.

Крім того у випадку тривалого збереження пожежних запасів води до неї додають антикорозійні добавки (Na_2SiO_3 , NaNO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), консерванти ті інші. В останній час запропоновано ще ряд засобів пожежогасіння на основі води: суспензії, емульсії, гелі.

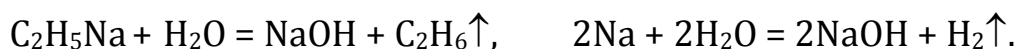
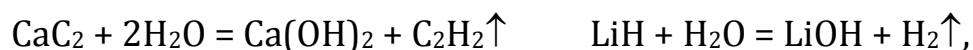
Водні розчини деяких солей (Na_2SiO_3 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , солей алюмінію, сполуки стибію) використовуються в якості захисних сумішей для обробки деревини або як наповнювачі до пластмас (антипірени).

З хімічної точки зору вода є дуже стійкою сполукою. Водяна пара починає розкладатись на водень і кисень за температури, вищої від 1000°C ; цей процес (термічна дисоціація) відбувається із поглинанням великої кількості теплоти. Навіть за температури 2000°C ступінь термічної дисоціації води становить лише 2 %.

Водночас вода досить хімічно активна. Вона реагує з активними металами, з оксидами багатьох металів і неметалів з утворенням основ і кислот, з деякими активними неметалами з утворенням оксигеновмісних і безоксигенних кислот:



При виборі засобів пожежогасіння треба брати до уваги хімічні властивості води. Вона з деякими речовинами реагує бурхливо, що може привести до підсилення пожежі або вибуху газів, що утворюються:



Під час взаємодії деяких кислот, основ, солей з водою можуть утворюватися кристалогідрати ($\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тощо).

Вода, що входить до складу різних сполук, має різну природу. Розрізняють конституційну, кристалізаційну та гігроскопічну воду.

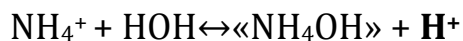
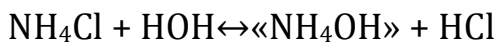
Конституційна вода входить до складу речовин, які в разі зневоднення змінюють свою хімічну природу. Так, у разі зневоднення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється нова речовина – оксид кальцію.

Внаслідок відщеплення кристалізаційної води хімічна природа сполуки не змінюється, а лише дещо змінюються хімічні властивості останньої. Так, у разі відщеплення води від кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ змінюється його забарвлення, але сіль залишається сіллю.

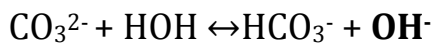
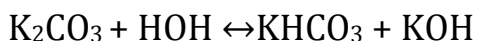
Гігроскопічна вода хімічно не зв'язана з відповідними сполуками, тому вилучення її із сполуки не викликає жодних хімічних змін.

9.6 Типи гідролізу

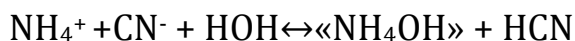
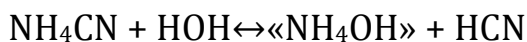
1. Сіль, утворена **сильною кислотою** і **слабкою основою**, гідролізується по аніону, середовище розчину кисле ($\text{pH} < 7$):



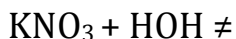
2. Сіль, утворена **слабкою кислотою** і **сильною основою**, гідролізується по катіону, середовище розчину лужне ($\text{pH} > 7$):



3. Сіль, утворена **слабкою кислотою** і **слабкою основою**, гідролізується по катіону і аніону, середовище розчину практично нейтральне ($\text{pH} \approx 7$):



4. Сіль, утворена **сильною кислотою** і **сильною основою**, гідролізу не піддається, середовище розчину нейтральне ($\text{pH} = 7$):



ЛЕКЦІЯ 10. КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНАХ

План

1. Поняття про комплексні сполуки. Теорія Вернера.
2. Номенклатура комплексних сполук.
3. Класифікація комплексних сполук.
4. Стійкість комплексних сполук.

10.1 Поняття про комплексні сполуки. Теорія Вернера

Комплексними (координаційними) називають складні сполуки, які містять комплексний іон, що складається із комплексоутворювачів і безпосередньо зв'язаних з них молекул або йонів (ліганди або аденти), здатних до самостійного існування у розчині і/або в розплаві.

Основи вчення про комплексні сполуки заклав А. Вернер у 1893 р. Згідно його координаційної теорії кожна комплексна сполука містить **комплексний іон**, утворений центральним атомом – **комплексоутворювачем** та розміщеними навколо нього лігандами (приєднаними частинками) – називають нейтральні молекули або іони, які координуються навколо комплексоутворювача (рис.10.1).

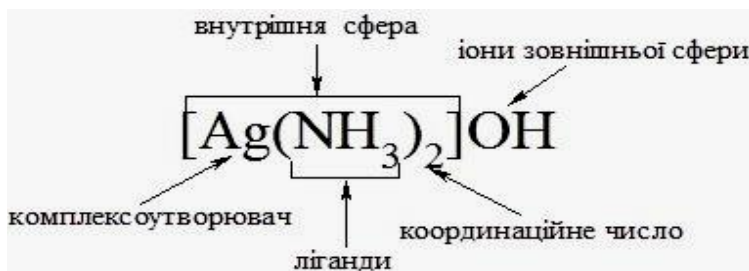


Рисунок 10.1 – Будова комплексної сполуки

Суть координаційної теорії зводиться до таких висновків:

- 1) більшість елементів проявляють два види валентності: головну, яка збігається зі ступенем окиснення, та побічну – донорно-акцепторну;
- 2) при насиченні елементом головної та побічної валентності, утворюється координаційна сфера або комплекс – стійка група атомів, в основі якої знаходиться центральний атом або йон (ЦА) – найчастіше це атоми-акцептори електронів: наприклад, катіони з $s^2p^6d^{1-10}$ оболонками, а також атоми неметалів, зрідка – атоми-донори електронів, наприклад, Нітроген, Оксиген, атоми галогенів.

Загальна кількість зв'язків центрального атома з лігандами – його **координаційне число**. Центральним атомом можуть бути як метали, так і неметали. Комплексоутворювач і ліганди утворюють **внутрішню сферу** комплексу, або **комплексний іон**, який при написанні виділяють

квадратними дужками. За межами комплексного іона розміщена **зовнішня сфера**, утворена катіонами або аніонами. Існують комплексні сполуки без зовнішньої сфери. Комплексоутворювач і ліганди утворюють **внутрішню сферу** комплексу, або **комплексний іон**, який при написанні виділяють квадратними дужками. За межами комплексного іона розміщена **зовнішня сфера**, утворена катіонами або аніонами. Існують комплексні сполуки без зовнішньої сфери.

Типовими *комплексоутворювачами* є *d*- та *f*-елементи і їх катіони: Cr^{3+} , Mn , Ag^+ , Cu^{2+} , Cu^+ , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{4+} тощо. Катіони *s*- і *p*-елементів (Be^{2+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Pb^{4+}) та неметалів з позитивним ступенем окиснення (S^{+4} , S^{+6} , P^{+3}).

Ліганди поділяються на:

а) монодентантні (утворюють один хімічний зв'язок з центральним атомом)

* одноатомні іони: S^{2-} , F^- , Cl^- , I^- , Br^- ;

* складні іони: OH^- , SO_3^{2-} , CN^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- ;

* нейтральні молекули: H_2O , NH_3 , NH_2OH , CH_3NH_2 , C_6H_6 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

б) бідентантні (утворюють два хімічних зв'язки з центральним атомом)

* складні іони: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} (цей іон проявляє одночасно властивості моно- та бідентантного іону)

* нейтральні молекули: $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

10.2 Номенклатура комплексних сполук

Згідно з Міжнародною номенклатурою IUPAC назви комплексних сполук утворюються відповідно до певних правил. Згідно з сучасною українською хімічною орфографією в назвах складних сполук спочатку подається назва катіона, а потім – аніона.

Порядок переліку йонів. У назві **аніонної** комплексної сполуки після назви катіона у називному відмінку окремим словом подається перелік лігандів і зазначається корінь латинської назви комплексоутворювача з додаванням закінчення **-ат** та його ступеня окиснення (римською цифрою у дужках), наприклад:

$\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ – калій тетрагідроксоплюмбат (II),

$\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$ – натрій тетраїодомеркурат (II),

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – калій гексаціаноферат (II).

При називанні **катіонної** комплексної сполуки спочатку окремим словом перелічують ліганди, додаючи назву комплексоутворювача у називному відмінку та його ступінь окиснення, далі окремо наводять назву аніона, наприклад:

$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ – тетраакваплумбум (II) нітрат,

$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – тетраамінмеркурій (II) хлорид,

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ – гексаакваферум (III) сульфат.

У назві **нейтрального** комплексу, яка записується одним словом, після переліку лігандів подають назву комплексоутворювача у називному відмінку та його ступінь окиснення:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – триамінотрихлорокобальт (III),

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбонілферум (0),

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – діамінодихлороплатина (II).

Перелік лігандів та їх назви. Назви аніонних лігандів утворюються додаванням до назв аніонів закінчення «-о». Якщо назва аніона закінчується на «-ід», «-ид», «-ат», «-іт», «-ит», то після додавання закінчення «-о» утворюється відповідно «-ідо», «-идо», «-ато», «-іто», «-ито». Назви лігандів перелічують в алфавітному порядку, назва ліганда є єдиним цілим.

Нейтральні ліганди називають так: аква H_2O , амін NH_3 , карбоніл CO , нітро NO_2 .

Щодо катіонних лігандів, то для них застосовують такі назви: N_2H_5^+ –гідразиній, NO_2^+ –нітроїлій, NO^+ –нітрозилій, H^+ –гідридо.

Наприклад:

$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_4]$ – калій динітритотетрахлороплатинат (IV);

$\text{K}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ – калій диоксотетрахлороуранат ((VI));

$[\text{PtClEn}_4]\text{SO}_4$ – хлоротетраетилендіамінплатини(IV) сульфат;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ – бромоакватетраамінкобальт (III) нітрат;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексаамінкобальт(III) гексаціаноферат (III);

$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$ – нонакванеодим (III) бромат

Префікси для позначення кількості лігандів. Для лігандів з простою назвою використовують префікси, що походять від грецьких числівників: 1–моно, 2–ди, 3–три, 4–тетра, 5–пента, 6–гекса, 7–гепта, 8–окта, 9–нона, 10–дека, 11–ундека, 12–додека.

Наприклад:

$\text{K}_2[\text{ReH}_9]$ – калій нонагідридоренат (VII);

$\text{K}_4[\text{SnF}_8]$ – калій октафторостанат (IV);

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]\text{SO}_4$ – гідроксопентаакваалюміній сульфат.

10.3 Класифікація комплексних сполук

Існують класифікації комплексних сполук:

За характером заряду внутрішньої сфери:

1. Катионні $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$.
2. Аніонні $\text{K}_2^+ [\text{PtCl}_6]^{2-}$.
3. Нейтральні $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]$.

За природою лігандів:

1. Аквакомплекси $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]$ – ліганд молекула води.
2. Амінокомплекси $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – ліганд молекула NH_2 .
3. Ацидокомплекси $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
4. Гідрокомплекси $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

За приналежністю до певного класу:

1. Комплексні кислоти ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$).
2. Комплексні основи ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$).
3. Комплексні солі ($\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

За природою центрального атома і характером його зв'язку з лігандами:

1. Моноядерні – з позитивним ступенем окиснення ЦА аква-, аміно-, ацидо -.

2. Поліядерні – два або кілька ЦА з позитивним ступенем окиснення : $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{N}_3)_5]\text{Br}_4$, $\text{H}_2[\text{O}_3\text{Cr}-\text{O}-\text{CrO}_3]_3$.

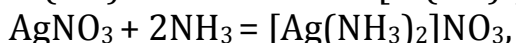
3. Сполуки з негативним ступенем окиснення ЦА.

4. Хелати – містять бі- або полідентатний ліганд, який «захоплює» центральний атом з утворенням цикла

5. Кластери – містять угруповання з двох чи кількох атомів металів, які безпосередньо зв'язані між собою і оточені лігандами $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$.

6. Клатрати (сполуки включення) – включення молекул або атомів однієї речовини у порожнечу кристала $4\text{Xe} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

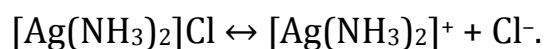
Комплексні сполуки утворюються при взаємодії простих неорганічних речовин – солей, кислот, основ:



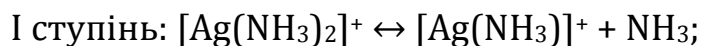
10.4 Стійкість комплексних сполук

У водних розчинах комплексні сполуки (крім тих, що складаються лише з внутрішньої сфери) дисоціюють практично повністю і є сильними електролітами.

Між комплексним іоном і зовнішньою сферою є йонний тип зв'язку. Дисоціацію за цим зв'язком називають первинною, і вона відбувається практично повністю:



Комплексні іони дисоціюють дуже незначною мірою за першим ступенем, а за кожним наступним ще менше:



Оборотний розпад внутрішньої сфери комплексу є ступінчастим, і його називають вторинною дисоціацією:



Видалити молекули аміаку з внутрішньої сфери комплексної сполуки значно важче, оскільки дисоціація комплексного йона незначна і відбувається за типом слабких електролітів.

Кількісно здатність комплексних іонів дисоціювати у водних розчинах можна оцінити за константою рівноваги, яку називають константою нестійкості :

$$K_{нест} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]}$$

МОДУЛЬ 3. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

ЛЕКЦІЯ 11. РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА ЕЛЕКТРОЛІТІВ

План

1. Основні поняття про неелектроліти та електроліти.
2. Сила електролітів. Константа та ступінь дисоціації.
3. Реакції іонного обміну.
4. Добуток розчинності.

11.1 Основні поняття про неелектроліти та електроліти

Всі речовини по здатності в розчині або в розплавленому стані проводити електричний струм можна підрозділити на дві групи: *електроліти* і *неелектроліти*.

Електролітами називаються речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм. До електролітів відносяться кислоти, основи і солі.

Неелектролітами називаються речовини, розчини або розплави яких електричний струм не проводять. Наприклад, багато органічних речовин.

Висновку про виникнення іонів у водних розчинах електролітів ще на початку XIX ст. дійшли литовський хімік Х. Гротгус та в 1880 р. М. М. Каяндер, викладач Київського університету. Остаточну теорію електролітичної дисоціації розробили шведський фізикохімік С. Арреніус та німецький вчений В. Оствальд (1887–1888 рр.).

Для пояснення особливостей поведінки електролітів шведським вченим С. Арреніусом в 1887 р. була запропонована теорія, що отримала назву *теорії електролітичної дисоціації*.

Процес розпаду речовин на іони називається **електролітичною дисоціацією**. Позитивно заряджені іони називаються **катіонами**, негативно заряджені – **аніонами**.

Суть *теорії електролітичної дисоціації* полягає в наступному:

1. Електроліти при розчиненні у воді розпадаються (диссоціюють) на заряджені частки (іони) – позитивно заряджені катіони (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , H^+) і негативно заряджені аніони (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^-). Властивості іонів абсолютно інші, чим в атомів, що утворили їх.

2. Електролітична дисоціація – це процес оборотний і рівноважний. Поряд з процесом дисоціації (розпаду електроліту на іони) протікає і зворотний процес – асоціація (з'єднання іонів в молекули): $\text{KA} = \text{K}^+ + \text{A}^-$.

3. Причиною дисоціації електроліту у водному розчині є його гідратація, тобто взаємодія електроліту з молекулами води і розрив хімічного зв'язку у ньому.

*Під дією електричного струму іони набувають направлено руху (рис. 11.1): катіони рухаються до негативно зарядженого електроду (катода), аніони – до позитивно зарядженого електроду (анода).

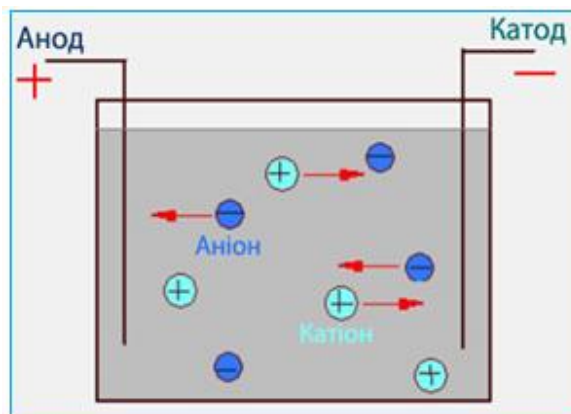


Рисунок 11.1 – Напрямок руху позитивно і негативно заряджених іонів в електричному полі

11.2 Сила електролітів. Константа та ступінь дисоціації

Електроліти різною мірою дисоціюють на іони. Кількісною характеристикою повноти перебігу електролітичної дисоціації є **ступінь дисоціації (α)**, який дорівнює відношенню числа молекул електроліту, що розщепились у розчині на іони, до загального числа молекул у розчині.

$$\alpha = N_{\text{дисоційованих}} / N_{\text{загальна}}$$

Ступінь дисоціації виражається дробовим числом або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (0 ... 100 %).

Ступінь електролітичної дисоціації залежить від:

- природи речовин;
- будови молекул речовин;
- природи розчинника;
- температури;
- концентрації розчину.

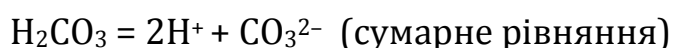
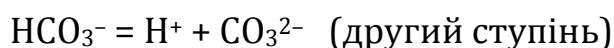
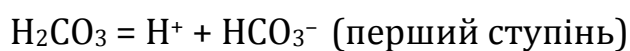
За величиною ступеня дисоціації електроліти поділяють на **сильні** та **слабкі**. Сильними є електроліти, ступінь дисоціації яких у 0,1 М водному розчині перевищує 30%, слабкими – ступінь дисоціації яких у 0,1 М водному розчині менший за 3%. До сильних електролітів належать майже всі солі, луги, деякі кислоти (HCl, HClO₄, HNO₃, HSO₄ тощо), до слабких – більшість основ, амфотерні гідроксиди, деякі кислоти (H₂S, H₃BO₃, HCN, H₂SiO₃, H₂CO₃, HNO₂, H₂SO₃, тощо).

З розбавленням розчинів електролітів ступінь їх дисоціації зростає. Розчин сильних електролітів з малою концентрацією майже повністю

дисоціюють, тобто α практично стає таким, що дорівнює 1. Досі ми розглядали дисоціацію тільки електролітів у водних розчинах. Проте, крім води, є й інші розчинники, наприклад, формиатна кислота, спирт, ацетон, в яких елек троліти також дисоціюють, хоч і значно меншою мірою. Такі розчинники називаються іонізуючими. Молекули їх, як і молекули води, полярні. Іонізуюча здатність різних розчинників підтверджується їхніми відносними діелектричними проникностями. Діелектричною проникністю ϵ називається величина, що показує, у скільки разів сила взаємодії між двома зарядами у даному середовищі менша порівняно з силою їх взаємодії у вакуумі. Діелектрична проникність розчинника тісно пов'язана з полярністю його.

Молекули електролітів у неполярних і малополярних розчинниках (бензол, етер) не дисоціюють на іони.

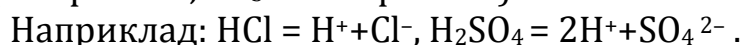
Багатоосновні кислоти та багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто. Наприклад:



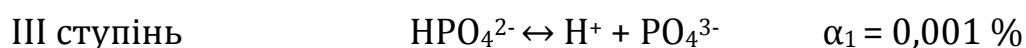
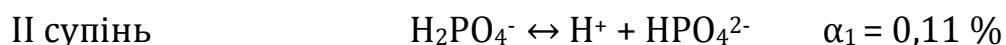
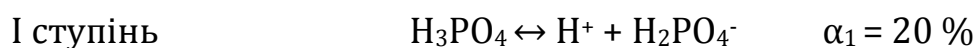
Кожному ступеню процесу дисоціації відповідає власне значення константи дисоціації.

З поняттям дисоціації пов'язано поняття про сильні й слабкі кислоти й луги. Чим більше в розчині йонів H^+ або OH^- , тобто чим сильніший електроліт, тим сильніша кислота або луг. Це стосується тільки водних розчинів

Кислоти – електроліти, що дисоціюють з утворенням катіонів H^+ і кислотного залишку (Cl^- – хлорид, NO_3^- – нітрат, SO_4^{2-} – сульфат, HCO_3^- – гідрокарбонат, CO_3^{2-} – карбонат).



У багатоосновних кислотах дисоціація відбувається ступінчасто, причому кожен рівень характеризується своєю величиною міри дисоціації. Так, ортофосфатна кислота (H_3PO_4) дисоціює по трьох рівнях:

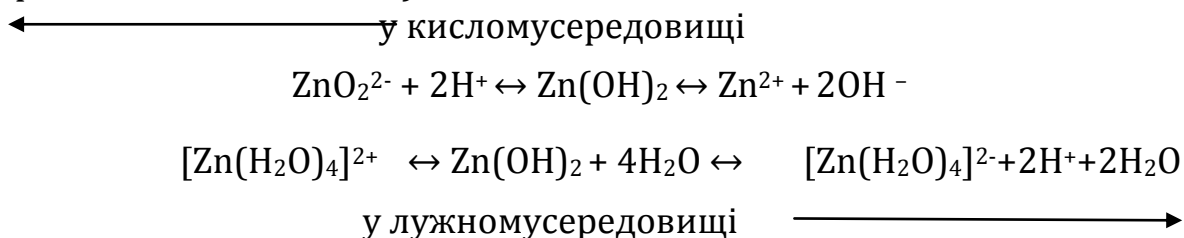


Основи – електроліти, що дисоціюють з утворенням аніонів OH^- . Після відриву OH^- залишаються катіони: Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ та ін. Наприклад: $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$.

Для багатокислотних основ характерна ступінчаста дисоціація:

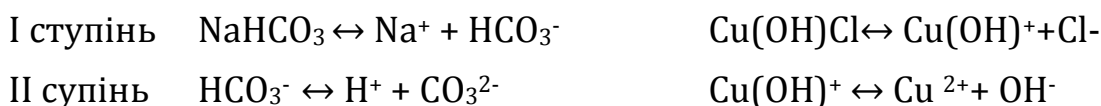


Дисоціація амфотерних гідроксидів протікає як за типом основ, так і за типом кислоти. Так, дисоціація Zn(OH)_2 може протікати по наступних напрямках (при цьому рівновага зрушується залежно від середовища за принципом Ле-Шательє):



Солі – це електроліти, що дисоціюють на катіони металу (або замінюючих його груп) і аніони кислотного залишку. Середні солі дисоціюють повністю: $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

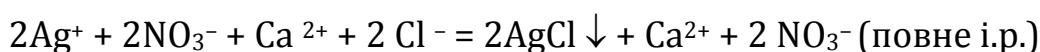
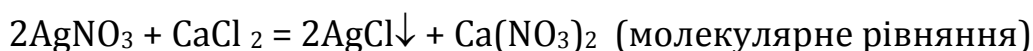
На відміну від середніх солей, кислі і основні солі дисоціюють ступінчасто:



11.3 Реакції іонного обміну

Реакції іонного обміну – це реакції між іонами, що утворилися в результаті дисоціації електролітів.

Реакції обміну в розчинах електролітів практично протікають у бік утворення осаду, газів і слабких електролітів. При складанні іонних рівнянь треба керуватися тим, що сильні електроліти, які практично повністю дисоційовані, малорозчинені і газоподібні зображуються в молекулярній формі.



Вода є слабким електролітом і в незначній мірі дисоціює на іони по реакції: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Іонним добутком води ($K_{\text{в}}$) називається добуток рівноважних концентрацій іонів H^+ і OH^- , який є постійною величиною, що дорівнює 10^{-14} : $K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$.

Для характеристики реакції середовища доцільно користуватися водневим показником $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$.

Оскільки електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотним процесом, то вона підкоряється закону діючих мас. Тому для загальної реакції електролітичної дисоціації слабого електроліту: $\text{KA} = \text{K}^+ + \text{A}^-$

$$K = \frac{[K^+] \times [A^-]}{[KA]}$$

де $[K^+]$, $[A^-]$ - рівноважні концентрації катіонів та аніонів,
 $[KA]$ - рівноважна концентрація недисоційованих молекул
 Зв'язок між ступенем дисоціації, концентрацією розчину і константою електролітичної дисоціації встановлює закон розведення Оствальда.
 Константа і ступінь дисоціації пов'язані рівнянням Освальда:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

де C - загальна концентрація електроліту
 У тому випадку, коли електроліт дуже слабкий, ступінь дисоціації має невелике значення ($\alpha \rightarrow 0$), яким можна знехтувати, тоді: $K = \alpha^2 \cdot C$,
 звідки ступінь дисоціації: $\alpha = \sqrt{K/C}$

Останнє рівняння дає можливість сформулювати **закон розведення Оствальда**:

по мірі розведення розчину (тобто зменшення концентрації електроліту) ступінь його електролітичної дисоціації підвищується.

Константа дисоціації залежить від:

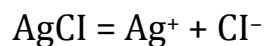
- природи електроліту;
- температури;
- розчинника.

Але не залежить від концентрації електроліту.

Ступінь дисоціації залежить від усіх відзначених факторів.

11.4 Добуток розчинності

Застосуємо закон дії мас до стану іонної рівноваги в насиченому розчині важкорозчинної солі. Як сильні електроліти ці солі в розчинах повністю розщеплюються на іони, і тому в насиченому розчині такої важкорозчинної сполуки, як хлорид аргентуму, містяться тільки окремі іони Ag^+ і Cl^- , які перебувають у стані рівноваги з твердою фазою $AgCl$:



Згідно з законом дії мас, константа рівноваги цієї реакції буде:

$$K = [Ag^+][Cl^-]/[AgCl],$$

де $[AgCl]$ - концентрація речовини в осаді, яка не залежить від абсолютної кількості твердої фази і є сталою величиною. Оскільки $[AgCl] = \text{const}$, то $K [AgCl] = K'$, а значить і $[Ag^+][Cl^-] = K'$.

Отже, добуток концентрацій відповідних іонів у насиченому розчині речовини за сталих температури й тиску є сталою величиною. Цю величину називають **добутком розчинності**. Добуток розчинності кількісно характеризує здатність електроліту розчинятися.

Якщо електроліт містить два або кілька однакових іонів, концентрації цих іонів у разі обчислення добутку розчинності електроліту слід піднести до відповідного ступеня. Наприклад, насичений розчин хромату аргентуму характеризується такою рівновагою:



Добуток розчинності хромату аргентуму становитиме:

$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}]$$

За допомогою величин добутку розчинності можна сформулювати правила випадіння осаду: якщо добуток концентрацій іонів більше, ніж значення ДР солі, то осад випадає, якщо менше, то осад не випадає.

ЛЕКЦІЯ 12 . Окиснювальні-відновні реакції

План

1. Ступінь окиснення. Окиснення та відновлення.
2. Типи окисно-відновних реакцій.
3. Складання окисно-відновних реакцій. Метод електронного балансу.
4. Основні окисники та відновники.
5. Пожежна небезпека окисників та відновників.
6. Реакція горіння як окисно-відновний процес.

12.1 Ступінь окиснення. Окиснення та відновлення

Окисно-відновними реакціями називаються реакції, що протікають із зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу реагуючих речовин.

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в молекулі, розрахований виходячи з припущення, що молекула складається з іонів. Зміна ступеня окиснення пов'язана з переходом електронів або зміщенням електронних пар.

При користуванні ступенями окиснення корисно дотримуватись наступних правил:

1. Алгебраїчна сума ступенів окиснення усіх атомів у сполуці завжди дорівнює нулю, а для складного іону – його заряду.

2. Сума ступенів окиснення атомів у будь-якій частинці рівна її електричному заряду. Виходячи з цього, ступінь окиснення елемента у простій речовині дорівнює нулю.

3. У сполуці з іншими елементами галогени (Cl, I, Br, F) проявляють ступінь окиснення -1.

4. Ступінь окиснення кисню (O) у сполуках зазвичай дорівнює -2, за винятком пероксидних, надпероксидних сполук, озонідів та фториду кисню, де ступені відповідно рівні -1, -1/2, -1/3, +2 (Na_2O_2 , KO_2 , KO_3).

5. Ступінь окиснення водню (H) дорівнює +1. Виключення для гідридів металів -1 (NaH , CaH_2).

6. Лужні метали у всіх сполуках мають ступінь окиснення +1, лужноземельні +2.

7. Максимальна додатна ступінь окиснення елемента часто чисельно збігається з номером його групи у періодичній системі.

8. Максимальна від'ємна ступінь окиснення елемента рівна максимальній додатній ступені мінус вісім.

Виключенням є фтор, кисень, гелій, неон, аргон, а також елементи підгрупи кобальту та нікелю: їх найвища ступінь окиснення виражається числом, значення якого менше ніж номер групи, до якої вони відносяться. У елементів підгрупи міді, навпаки, найвища ступінь окиснення більша одиниці, хоча вони і відносяться до I групи.

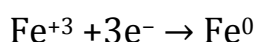
Окиснення – це процес *віддачі* електронів атомами (ступінь окиснення збільшується).

Відновлення – це процес *приєднання* електронів атомами (ступінь окиснення зменшується).

Частки, які віддають електрони, є **відновниками**, в процесі реакції вони окислюються.

Частки, які приєднують електрони, є **окисниками**, під час реакції вони відновлюються (ступінь окиснення знижується).

Розглянемо на простому прикладі реакції взаємодії оксиду заліза (III) з карбоном (проста речовина): $2\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_3^{-2} + 3\text{C}^0 \rightarrow 3\text{C}^{+4}\text{O}_2^{-2} + 4\text{Fe}^0$

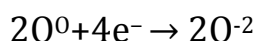


У цьому випадку C – відновник, а Fe_2O_3 – окисник.

12.2 Типи окисно-відновних реакцій

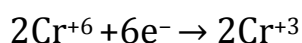
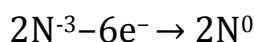
За механізмом перебігу окисно-відновні реакції розрізняють:

міжмолекулярні – це реакції, в яких окисник і відновник є *різними речовинами*. Прикладом міжмолекулярної окисно-відновної реакції є реакція горіння, наприклад, метану: $\text{C}^{-4}\text{H}_4^{+1} + 2\text{O}_2^0 \rightarrow \text{C}^{+4}\text{O}_2^{-2} + 2\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}$

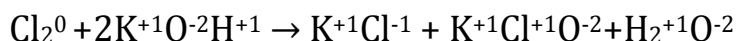


В цій реакції карбон в молекулі метану віддає електрони, тобто він є відновником. В якості окисника виступає інша молекула – молекула гідрогену.

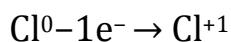
У **внутрішньомолекулярних** реакціях зміна ступеня окиснення атомів має місце в одній молекулі. Прикладом внутрішньомолекулярної реакції є реакція розкладення біхромату амонія: $(\text{N}^{-3}\text{H}_4^{+1})_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7^{-2} \rightarrow \text{N}_2^0 + 4\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2} + \text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3^{-2}$



У реакціях **диспропорціонування** окисником і відновником є атоми того самого елемента. Прикладом такої реакції є реакція диспропорціонування хлору в лужному середовищі:



Елемент хлор в ступені окиснення 0 як збільшує свою ступінь окиснення, так і зменшує її: $\text{Cl}^0 + 1e^- \rightarrow \text{Cl}^{-1}$



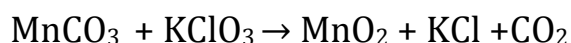
12.3 Складання окисно-відновних реакцій. Метод електронного балансу

Метод електронного балансу базується на порівнянні ступенів окиснення атомів у складі початкових реагентів та продуктів реакції. При цьому обов'язково слід пам'ятати, що кількість електронів, прийнятих окисником повинна дорівнювати кількості електронів, відданих відновником.

Під час складання рівнянь окисно-відновних реакцій методом електронного балансу слід дотримуватись такої послідовності дій:

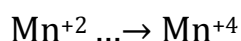
- скласти схему рівняння реакцій і зазначити вихідні речовини і продукти реакції;
- визначити ступені окиснення всіх елементів, виділити елементи, ступінь окиснення яких змінюються;
- скласти електронні рівняння;
- підібрати найменші коефіцієнти, на які треба помножити електронні рівняння, щоб кількість електронів, що віддана, дорівнювала кількості електронів, що приєднана;
- коефіцієнти, що підбрані, поставити в молекулярному рівнянні поперед формул відповідних сполук;
- підібрати коефіцієнти біля формул сполук, які не змінюють своїх ступенів окиснення.

Наприклад: встановити коефіцієнти в рівнянні:

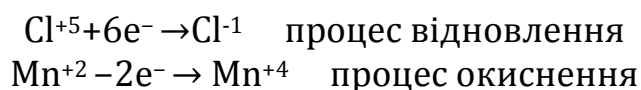


Розв'язання:

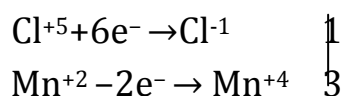
1. Записами формули реагентів і продуктів, а потім знайти елементи, які підвищують і знижують свої ступені окислення, і виписати їх окремо: $\underline{\text{Mn}^{+2}}\text{C}^{+4}\text{O}_3^{-2} + \text{K}^{+1}\underline{\text{Cl}^{+5}}\text{O}_3^{-2} \rightarrow \underline{\text{Mn}^{+4}}\text{O}_2^{-2} + \text{K}^{+1}\underline{\text{Cl}^{-1}} + \text{C}^{+4}\text{O}_2^{-2}$



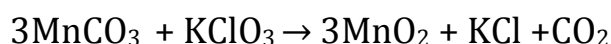
2. Скласти рівняння відновлення та окислення, дотримуючись законів збереження числа атомів і заряду в кожній реакції:



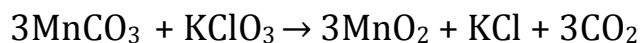
3. Підбирати додаткові множники для рівняння так, щоб закон збереження заряду виконувався для реакції в цілому, для чого число прийнятих електронів в реакціях відновлення роблять рівним числу відданих електронів у реакції окиснення:



4. Проставити (за знайденими множниками) стехіометричні коефіцієнти в схему реакції (коефіцієнт 1 опускається):



5. Зрівняти числа атомів тих елементів, які не змінюють своєї ступені окиснення (якщо таких елементів два, то досить зрівняти число атомів одного з них, а по другому провести перевірку). Рівняння реакції має вигляд:



12.4 Основні окисники та відновники

Найбільш важливими *окисниками* є такі прості речовини: кисень, галогени, сірка, фосфор. В якості окисників можуть виступати іони металів, що знаходяться не в нижчих ступенях окиснення Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} . В багатьох реакціях окисниками виступають іони водню H^{+} . З найбільш поширених окисників – складних речовин – можна відмітити такі: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , H_2O_2 , HClO_4 , KClO_3 .

З простих речовин в якості *відновників* можуть виступати метали, а також деякі неметали – водень, вуглець. Відновниками можуть бути також негативні іони неметалів – Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , S^{2-} , N^{3-} , а також позитивні іони металів, що знаходяться в низьких ступенях окиснення Cu^{+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} . З найбільш важливих відновників – складних речовин – можна відмітити такі: NaNO_2 , Na_2SO_3 , H_2S , CO .

12.5 Пожежна небезпека окисників та відновників

Контакт окисника та відновника може призвести до хімічної реакції. За деяких умов така реакція може відбуватися у вигляді процесу *горіння* або *вибуху*. Особливістю реакцій між сильними окисниками та відновниками є те, що процес горіння може початися за відсутності джерела запалювання, а лише за рахунок тепловиділення внаслідок реакції. Такий процес називається **самозайманням**.

Хімічним називається самозаймання, яке виникає внаслідок протікання хімічної реакції, що супроводжується виділенням тепла.

Залежно від характеру окислювача, розрізняють три групи хімічного самозаймання:

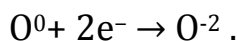
- самозаймання при контакті з киснем повітря;
- самозаймання при контакті з водою;
- самозаймання при контакті з хімічними окислювачами.

12.6 Реакція горіння як окисно-відновний процес

Реакція горіння є типовою окисно-відновною реакцією. *Кисень*, що знаходиться в повітрі в цій реакції виступає в якості окисника, а горюча речовина – в якості відновника. Наприклад, реакція горіння сірки: $S + O_2 = SO_2$.

Сірка (S) – проста речовина, ступінь окиснення якої дорівнює 0, віддає чотири електрони.

Оксигену (O) – проста речовина, ступінь окиснення якої дорівнює 0 приєднує 2 електрони: $S^0 - 4e^- \rightarrow S^{+4}$



Вибух – це фізичне чи хімічне перетворення речовини, що супроводжується швидким переходом її енергії в енергію стиснення і руху вихідної речовини чи продуктів її перетворення і навколишнього середовища.

ЛЕКЦІЯ 13. ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ.

План

- 1.Електродний потенціал.
- 2.Механізм виникнення електродного потенціалу. ПЕШ.
3. Рівняння Нернста. Електрорушійна сила.
- 4.Термодинаміка гальванічного елемента.
- 5.Хімічні джерела струму.

13.1 Електродний потенціал

В процесі протікання ОВР електрони переходять від одних атомів до інших. Такі процеси відбуваються по всьому об'єму системи або під час гетерогенних реакцій на поверхні розділу фаз речовини, що реагують. Електричний струм при цьому не виникає.

Але якщо процеси окиснення та відновлення відокремити один від одного, то виникає електричний струм. Такий просторовий розподіл можна здійснити в гальванічному елементі.

Гальванічні елементи – системи, в яких хімічний вид енергії перетворюється в електричну енергію.

Принцип дії гальванічного елемента заснований на тісній взаємодії двох металів через електроліт, який приводить до виникнення в замкнутій ланцюга електричного струму. Провідник (метал), занурений у розчин електроліту, називається **електродом**.

Гальванічні елементи класифікують за різними ознаками: за ознакою оборотності розрізняють оборотні та необоротні гальванічні елементи; за наявністю або відсутністю рідинної межі розрізняють кола з переносом і без переносу; за характером процесу (хімічний процес або процес вирівнювання концентрацій) розрізняють хімічні та концентраційні елементи.

Різниця потенціалів (стрибок потенціалу), що виникає на межі поділу електрод – розчин, називається **електродним потенціалом**.

Електродний потенціал *залежить* від: природи металу; температури; концентрації іонів в розчині.

В гальванічному елементі окисно-відновна реакція самочинно відбувається в такому напрямку, при яком електрохімічна система з більш високим значенням потенціалу виступає в якості окисника, а з меншим значенням потенціалу в якості відновника.

Якщо реакція відбувається не в гальванічному елементі, а в розчині, її треба представити у вигляді двох напівреакцій. Окисником буде система з більшим значенням електродного потенціалу, відповідно відновником система з меншим значенням потенціалу.

13.2 Механізм виникнення електродного потенціалу. Подвійний електричний шар

При контакті електропровідної та іонопровідної фаз (наприклад, система металрозчин його солі) відбувається перехід заряджених частинок через межу поділу. Навіть при зануренні металевої пластинки у дистильовану воду іони металу під дією полярних молекул води теж можуть відриватися від поверхні й гідратованими переходити у рідину.

Рушійними силами цього явища є прагнення електрохімічної системи до стану термодинамічної рівноваги і зростання ентропії при розчиненні ($\Delta S > 0$). Перехід заряджених частинок із однієї фази в іншу супроводжується порушенням балансу зарядів у кожній фазі та спричиняє виникнення подвійного електричного шару.

Подвійний електричний шар (ПЕШ) – це тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежних знаків, утворення яких на межі поділу фаз супроводжується виникненням різниці потенціалів.

ПЕШ утворюється на межі поділу фаз, коли тонкий приповерхневий шар кожної з них одержує заряд протилежного знаку, тому подвійний електричний шар деякою мірою *подібний до обкладинок конденсатору*.

ПЕШ складається з:

- **адсорбційний шар** – щільна внутрішня площина товщиною 10^{-10} м, яка безпосередньо прилягає до поверхні металу і характеризується меншою діелектричною проникністю, ніж в об'ємі розчину.

В адсорбційному шарі локалізуються жорстко орієнтовані диполі розчинника, а також ті іони з розчину, що частково десольватувалися внаслідок хімічної взаємодії з поверхнею металу;

- **дифузійний шар** товщиною 10^{-9} - 10^{-5} м, в якому концентрація іонів поступово зменшується, але зберігається їх певна орієнтація відносно металу. Розподілення сольватованих іонів на поверхні металу зумовлюється протидією теплового руху і кулонівських сил – подібно до молекул газу в земній атмосфері. Ступінь дифузійності зростає з підвищенням температури та зменшенням концентрації розчину і заряду металу.

Механізм виникнення ПЕШ зумовлюється сукупністю багатьох окремих процесів, кожний з яких залежить від впливу певних чинників: природи металу і стану його поверхні, складу і концентрації електроліту, температури, швидкості дифузії, кількості розчиненого у рідкій фазі газу.

У реальних умовах подвійний електричний шар виникає одночасно за кількома паралельними схемами, але найчастіше зустрічається іоногенний механізм.

Іоногенний механізм. Після занурення металевої пластини у розчин електроліту починається складна взаємодія металу з компонентами розчину. Найбільш важливою є реакція поверхневих іонів і атомів металу, які містяться у вузлах кристалічної ґратки, з іонами розчину та полярними

молекулами води, що розміщуються біля поверхні електрода. Внаслідок цієї взаємодії може відбуватися як окиснення металу та перехід гідратованих іонів ($Me^{z+} \cdot nH_2O$) у розчин, так і зворотний процес – відновлення катіонів металу Me^{z+} із розчину та осадження їх на пластинці у вигляді чистого металу Me^0 . Коли швидкості обох процесів зрівнюються, встановлюється динамічна рівновага $Me^0 + nH_2O - z\bar{e} \rightarrow Me^{z+} + nH_2O$, рівняння якої іноді записують у спрощеному вигляді: $Me^0 - z\bar{e} \rightarrow Me^{z+}$.

Під впливом полярних диполів води деяка частина атомів металу, що знаходиться на поверхні, окислюється $Me^0 \rightarrow Me^{z+} + z\bar{e}$ та переходить у розчин у вигляді катіонів.

Електрони, що при цьому вивільнюються, залишаються на пластинці, а катіони металу скупчуються у приелектродному просторі, причому, їх концентрація набагато більша, ніж у розчині. Сумарний заряд електронів на пластинці не компенсується позитивно зарядженими іонами, що містяться у вузлах кристалічної решітки, тому поверхня металу набуває негативного заряду. Катіони металу з розчину притягуються до неї, внаслідок чого приелектродна площа розчину заряджається позитивно.

Малоактивні метали (наприклад, Cu, Ag, Au, Bi, Hg) мають дуже слабкі відновлювальні властивості, а їх катіони (відповідно Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Bi^{3+} , Hg^{2+}), навпаки, виявляють помітну окиснювальну здатність. Для таких металів більш характерним є зворотний процес, тобто спостерігається не перехід іонів металу у розчин, а навпаки, частина катіонів із розчину переходить на пластинку, відновлюючись і осаджуючись на ній. Внаслідок цього пластинка заряджається позитивно, а концентрація катіонів біля неї стає набагато меншою, ніж в об'ємі розчину. З цієї причини розчин біля поверхні набуває негативного заряду за рахунок надлишку аніонів. Таким чином, на межі поділу метал-розчин виникає ПЕШ. Слід зазначити, що малоактивні метали здатні «витягувати» свої йони навіть із дуже розведених розчинів, тому вони завжди заряджаються позитивно.

13.3 Рівняння Нернста. Електрорушійна сила

Величина електродного потенціалу (φ) залежить:

1) Від природи металу. Чим більш активний метал, тим більш негативним потенціалом він володіє;

2) Від концентрації розчину солі з однойменним з металом іоном. Вплив цих факторів виражає **рівняння Нернста**:

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln C_{Me^{n+}}$$

де φ^0 – стандартний електродний потенціал – величина, характерна для кожного металу при $T=293^{\circ}K$ і $[M^{+n}]=1$ моль/дм³;

R – газова стала (8,314 Дж/моль · К);

T – температура (К);

n – заряд іона;

F – число Фарадея (96500 Кл/моль);

C – молярна концентрація (моль/л).

За стандартної температури (298 К рівняння Нернста має вигляд:

$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

Стандартний електродний потенціал ($\varphi^{\circ}_{\text{Me}}$) – це потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електрода за стандартних умов при активності йонів металу в розчині 1 моль/л. Значення стандартних електродних потенціалів для багатьох поширених металів наводять у спеціальних довідниках.

В залежності від значення стандартного електродного потенціалу метали розташовуються в електрохімічний ряд напруг, що співпадає з рядом їх активності, який встановлений Н. Н. Бекетовим емпірично (шляхом витіснення металів з їхніх сполук іншими металами): в ряду напруг метали розташовані в послідовності зменшення їх активностей; більш активний метал витісняє менш активний метал з його солі; метали, що стоять в ряду напруг поперед Н, витісняють його з розчинів кислот.

Однією з найважливіших характеристик гальванічного елемента є його електрорушійна сила (ЕРС).

Електрод, на якому відбувається процес окиснення, називається **анодом** (негативний полюс гальванічного елемента). Електрод, на якому відбувається процес відновлення, називається **катодом** (позитивний полюс гальванічного елемента).

ЕРС (ΔE) дорівнює різниці потенціалів між позитивним та негативним полюсами ГЕ: $ЕРС = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$

13.4 Термодинаміка гальванічного елемента

ЕРС пов'язана зі зміною енергії Гіббса реакції (ΔG), що відбувається в гальванічному елементі, та описується рівнянням:

$$\Delta G = - nFE$$

або для стандартних умов: $\Delta G^{\circ} = - nFE^{\circ}$,

де n – кількість електронів, що беруть участь у струмоутворюючій реакції;
F – число Фарадея (96500 Кл/моль).

$$\Delta G^{\circ} = - nF \ln K, \text{ то } \ln K = (nF / RT) E^{\circ}$$

Це рівняння встановлює безпосередній зв'язок між константою рівноваги реакції, що відбувається в гальванічному елементі під час його роботи та стандартною ЕРС цього елемента.

13.5 Хімічні джерела струму

Хімічні джерела струму (ХДС) – це пристрої, в яких енергія окисно-відновних реакцій перетворюється безпосередньо на електричну.

Розрізняють три основних типи хімічних джерел струму:

Акумулятори являють собою електрохімічні системи, здатні до багаторазової регенерації (зарядження) при пропусканні через систему електричного струму від зовнішнього джерела в напрямку, протилежному до напрямку струму при розряді.

Акумулятори відрізняються від гальванічних елементів тим, що їх сумарна токоутворююча реакція оборотна, а отже, їх можна привести в початковий стан за рахунок зовнішнього джерела струму.

Гальванічні елементи знайшли широке застосування у різних електричних пристроях портативних радіоприймачах, магнітофонах, калькуляторах, ліхтариках та ін. Вони використовуються в засобах мобільного зв'язку, в тому числі у пожежному зв'язку, в автономних пожежних сповіщувачах.

Паливний елемент (електрохімічний генератор) – пристрій, який перетворює хімічну енергію палива (водню) в електричну у процесі електрохімічної реакції безпосередньо на відміну від традиційних технологій, при яких використовується спалювання твердого, рідкого і газоподібного палива.

Одним з паливних елементів, що знайшов практичне застосування, є воднево-кисневий паливний елемент. Основна перевага паливних елементів над іншими хімічними джерелами струму це високий коефіцієнт корисної дії (в деяких випадках більше 90 %). Але паливні елементи достатньо складні в експлуатації, тому вони використовуються, в основному, в космічних дослідженнях.

В пожежній справі використовуються газоаналізатори, побудовані на електрохімічних підставах.

В газоаналізаторах гальванічного типу газову суміш пропускають над поверхнею електроліту лужного гальванічного елемента. У випадку наявності кисню в газовому середовищі в елементі виникає електрохімічна реакція, яка викликає зміну напруги на клеммах гальванічного елемента.

В газоаналізаторах деполяризаційного типу газова суміш проходить крізь електроліт, в який занурені два однакових електроди, що поляризуються від зовнішнього джерела. У випадку наявності кисню в суміші відбуваються електрохімічні реакції на електродах, що викликає зростання електричного струму.

ЛЕКЦІЯ 14. ЕЛЕКТРОЛІЗ

План

- 1.Електроліз. Електродні процеси під час електролізу.
2. Закони Фарадея.
3. Вихід за струмом.
- 3.Практичне застосування електролізу.

14.1 Електроліз. Електродні процеси під час електролізу

Електроліз – це сукупність процесів, що відбуваються на електродах при протіканні постійного електричного струму через розчин або розплав електроліту.

Розплав – це рідкий стан речовини, проміжне між плавленням і кипінням.

Розчин – це гомогенна (однорідна) суміш частинок розчинника, розчиненої речовини і продуктів їх взаємодії (найпоширеніший розчинник – вода).

Анод, як і у випадку гальванічного елемента, це електрод, на якому відбувається процес окиснення. При електролізі він має позитивний знак (+).

Катод – електрод, на якому відбувається відновний процес, має негативний знак (-). Знаки катоду та аноду для процесів електролізу зворотні, у порівнянні зі знаками електродів в хімічних джерелах струму.

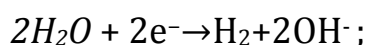
Це пояснюється тим, що при електролізі на електродах, з точки зору енергетики, йдуть протилежні, у порівнянні з хімічними джерелами, процеси в першому випадку процеси примусові, в другому – самочинні.

Електроліз водних розчинів електролітів ускладнюється участю в електродних процесах молекул води, здатних відновлюватися на катоді і окислюватися на аноді.

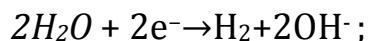
На катоді, в першу чергу, відбуваються процеси, які характеризуються найбільш позитивним потенціалом. На аноді, в першу чергу, відбуваються процеси, що характеризуються найбільш негативним потенціалом. При електролізі водних розчинів, крім іонів розчиненої речовини, в електродних процесах можуть брати участь молекули води. Розглянемо окремо катодні та анодні процеси.

Катодні процеси. Продукт відновлення залежить від значення електродного потенціалу металу: чим більше алгебраїчна величина електродного потенціалу металу, тим легше його іони відновлюються на катоді. Тому можливі три варіанти:

- 1) *активні* (відновлюються тільки молекули води):



2) *середньоактивні* (спільне відновлення): $Me^{n+} + ne^{-} \rightarrow Me^0$;



3) *активні* (відновлюється тільки метал):



Анодні процеси. Процеси, що відбуваються на аноді, залежать як від електроліту, так і від матеріалу анода. Розрізняють *розчинні (активні)* аноди (Cu, Ag, Zn, Ni та ін.) і *нерозчинні (інертні)* (Pt, графіт).

У випадку *активних* анодів йде процес розчинення:



У випадку *інертних* анодів йде процес окиснення молекул води або аніонів: $2H_2O - 4e = 4H^{+} + O_2$; $2Hal^{-} - 2e = Hal_2$.

На аноді найбільш ймовірним є процес, стандартний потенціал якого є найбільш негативним. У випадку інертного анода у більшості випадків окиснюються аніони безкисневих кислот (Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , S^{2-}). Якщо в розчині є тільки іони кисневмісних кислот (і F^{-}), то окиснюються лише молекули води.

14.2 Закони Фарадея

При протіканні електричного струму через електрохімічну систему, потенціал одного з її електродів зміщується в більш позитивний бік від початкового рівноважного потенціалу, а потенціал другого – в більш негативний бік, тобто, електроди поляризуються. На позитивно поляризованому електроді (аноді) протікають процеси окиснення, а на негативно поляризованому електроді (катоді) – процеси відновлення. Таким чином, в електрохімічній системі в нерівноважних умовах проявляється хімічна дія електричного струму.

В нерівноважних електрохімічних системах зв'язок між силою електричного струму та швидкістю хімічних перетворень, що перебігають в цих системах, описується законами М. Фарадея, які були сформульовані у 30-х роках XIX ст.

Перший закон Фарадея:

маса речовини, що утворюється (+) або витрачається (-) при перебігу будь-якого електродного процесу (\pm), пропорційна кількості електрики (Q), яка пройшла через електрохімічну систему:

$$m = k_e \cdot Q$$

де Q – кількість електрики (Кл).

У випадку сталого струму ($I = \text{const}$) $Q = I \cdot t$, тоді:

$$m = k_e \cdot I \cdot t$$

де t – час (с),

k_e – електрохімічний еквівалент (k_e) – це маса речовини, що виділяється на електроді при проходженні 1 Кл або 1 А·год та має розмірність кг/Кл або кг/А·с

Електрохімічний еквівалент розраховується за формулою:

$$k_e = \frac{M}{n \cdot F}$$

де M – молярна маса речовини, що зазнає перетворення;

F – число Фарадея, становить: $1F = 96500 \text{ А} \cdot \text{с}$ (Кл) = 26,8 А·год .

n – кількість електронів, які приймають участь у реакції.

Другий закон Фарадея : Однакові кількості електрики, що проходять крізь розчини різних електролітів, під час електролізу виділяють еквівалентні кількості речовин.

При проходженні через електрохімічну систему $1F$ (96500 Кл або 26,8 А·год) електрики на аноді і на катоді перетворюється по 1 еквіваленту речовин, незалежно від їх природи.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M(e)_1}{M(e)_2}$$

де $M(e)$ – молярні маси еквівалентів.

Для електрохімічних процесів: $M(e) = M/n$

де n – кількість електронів, необхідна для утворення 1 моль речовини на електродах.

На основі двох законів Фарадея можна записати рівняння, що дозволяють розрахувати масу або об'єм (для газів), які виділяються на електродах під час електролізу:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t \cdot \omega}{n \cdot F} \quad V = \frac{22,4 \cdot I \cdot t \cdot \omega}{n \cdot F}$$

де F – стала Фарадея, що дорівнює 96500 Кл/моль,

ω – вихід за струмом (якщо нема побічних процесів $\omega = 1$).

Для того, щоб виключити з процесу електролізу молекули води, проводять електроліз розплавів. В такому випадку, на електродах можуть відновлюватися речовини, що не відновлюються під час електролізу водних розчинів.

Під час електролізу на катоді відбувається процес відновлення, а на аноді процес окиснення. Якщо змінювати напругу під час електролізу, можна збільшувати чи зменшувати окисну та відновну здатність катоду та аноду. Тобто можна говорити, що анод – це окисник зі змінною силою, а катод, відповідно, відновник зі змінною силою. Звідси випливає висновок, що найбільш сильним окисником є анод, а найбільш сильним відновником – катод.

На аноді можна окиснювати такі речовини, які звичайними окисниками не окиснюються. Наприклад, під час електролізу розплаву якогось фториду на аноді можна окиснити фторид – іони. Відповідно під час електролізу розплаву солей літію на катоді можна відновити іони літію. Виникає питання, чому наведені вище процеси не можна здійснити в разі електролізу водних розчинів відповідних солей. Для відповіді на це питання треба врахувати, що на електродах, в першу чергу, відбуваються такі процеси, які потребують менших енергетичних витрат. Катодне відновлення та анодне окиснення води відбувається легше, ніж відновлення та окиснення іонів літію та флуору. Тому в наведених вище прикладах на катоді та аноді будуть відновлюватися молекули води. Роль розчиненої речовини полягає в підвищенні електропровідності розчину.

14.3 Вихід за струмом

Вихід речовини за струмом (ВС) характеризує долю струму (Q – кількість електрики), що витрачається на певну i – ту реакцію:

$$BC = \frac{Q_i}{\Sigma Q} \cdot 100\% = \frac{I_i \cdot \tau}{I \cdot \tau}$$

де I_i – парціальний струм, який відповідає даній частковій електродній реакції, А; I – струм, який протікає крізь електрохімічну систему, А; τ – час електролізу, с (години).

ВС може бути визначений в долях одиниці та визначений наступним співвідношенням:

$$BC = \frac{m_{\text{факт.}}}{m_{\text{теор.}}} = \frac{Q_{\text{теор.}}}{Q_{\text{факт.}}}$$

де $m_{\text{факт}}$ та $Q_{\text{факт}}$ – фактично отримана кількість речовини та фактично витрачена на електроліз кількість електрики, а $m_{\text{теор}}$ – кількість речовини, яка має утворитися та $Q_{\text{теор}}$ – кількість електрики, яка має бути витрачена на отримання $m_{\text{факт}}$ речовини відповідно до закону Фарадея.

Час електролізу (τ) необхідний для отримання заданої кількості продукту (m):

$$\tau = \frac{m}{k_e \cdot I \cdot BC}$$

Товщину гальванічного покриття (відновленого металу на катоді) при електроосажденні металів δ , м:

$$\delta = \frac{k_e \cdot I \cdot \tau \cdot BC}{S \cdot d} = \frac{k_e \cdot j_k \cdot \tau \cdot BC}{d}$$

де $j_k = I/S$ – катодна густина струму, А/м²;
 S – робоча поверхня електрода, м².
 d – густина осажденного металу, кг/м³;
 τ – час електролізу, с;
 BC – вихід речовини за струмом в долях одиниці.

14.4 Практичне застосування електролізу

В промислових масштабах одержують багато речовин: алюміній, водень, гідроксид натрію, хлор, пероксиду водню та велику кількість органічних сполук та ін.

Катод є відновником: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, а анод окисником: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, відповідно, на катоді атоми кисню з води перетворюються в газоподібний кисень, а на аноді атоми водню з води окиснюються до газоподібного водню. Велику кількість металів можна очистити від домішок.

Електролітичне рафінування – спосіб видалення домішок із міді. Для цього з чорнової міді відливають аноди масою до 350 кг і їх поміщають в електролізер, в якому як електроліт знаходиться розчин CuSO_4 , підкислений H_2SO_4 (30 – 40 г/л). Катодом служить тонка пластинка з чистої електролітичної міді. Під час проходження електричного струму відбувається поступове розчинення анода й осаження чистої міді на катоді. Рафінована мідь містить 99,9 – 99,95 % Cu. Шлам, що виходить під час електролізу, переробляють для витягу благородних металів, селену та іноді телуру.

Нанесення металічних покриттів (декоративних, захисних), які проводять методом електрохімічного відновлення, має назву **гальваностегія**.

Перед покриттям іншим металом виріб очищають, знежирюють і занурюють у електролітичну ванну з розчином солі того металу, яким мають покрити виріб. Як електроліт можна використовувати, наприклад, сіль нікелю. До виробу приєднують негативний полюс джерела струму, тому виріб стає катодом. Як анод використовують пластину, виготовлену з нікелю. У процесі електролізу на виріб осідає тонкий

шар нікелю.

Процес одержання копій за допомогою електролізу – **гальванопластика**.

Форми для нанесення металу виготовляють з матеріалів, що не проводять електричний струм: гіпс, воск, пластмаси, дерево, пластилін. Готові форми обов'язково вкривають струмопровідним шаром. Для цього на поверхню форми наносять тонким шаром порошок графіту або бронзи та використовують як катод. Якщо виріб має бути з міді, форму занурюють в розчин мідного купоросу. Як анод застосовують мідну пластину.

Гальванопластика дає змогу виготовляти порожнисті фігури і статуї. Це робить їх легшими і сприяє економії цінних металів.

Розроблені та впроваджені у виробництво також процеси **електрохімічного полірування** та **свердління** металів.

Метод ґрунтуються на анодному розчиненні заготовки в електроліті під дією постійного струму. Іони металу заготовки та іони електроліту вступають в електрохімічну реакцію, утворюючи на поверхні заготовки – аноді – хімічні сполуки (оксиди, гідроксиди та ін.) у вигляді плівки, яка переходить у розчин або усувається механічно. Склад електроліту й режим добирають так, щоб руйнування плівки відбувалось, на поверхневих мікровиступах.

ЛЕКЦІЯ 15. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ ТА МЕТОДИ ЗАХИСТУ ВІД НЕЇ

План

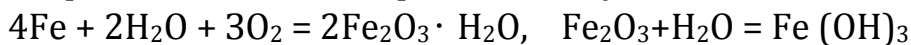
1. Корозія металів. Основні типи корозії.
2. Хімічна корозія. Захисні властивості поверхневих плівок.
3. Електрохімічна корозія.
4. Способи захисту від корозії.
5. Вплив факторів, що виникають при пожежі, на корозію.

15.1 Корозія металів. Основні типи корозії

Корозія – це руйнування металів внаслідок їх хімічної або електрохімічної взаємодії з навколишнім середовищем.

Причиною корозії є термодинамічна нестійкість металів по відношенню до кисню і вологи повітря: $x\text{Me} + (y/2)\text{O}_2 = \text{Me}_x\text{O}_y$

Наприклад, киснева корозія заліза у воді:



Іржа – є загальним терміном для визначення оксидів заліза. Цей термін застосовується до червоних оксидів, що утворюються в результаті реакції заліза з киснем в присутності води або вологого повітря.

Найбільш поширені класифікації:

- за механізмом процесу;
- за умовами протікання;
- за характером корозійних пошкоджень.

За *механізмом* процесу розрізняють такі типи корозії:

- хімічна корозія;
- електрохімічна;
- електрична;
- біологічна.

За *умовами протікання* розрізняють такі типи корозії:

- газова
- атмосферна;
- морська;
- ґрунтова;
- високотемпературна.

За *характером корозійних пошкоджень* розрізняють такі типи корозії:

- суцільна;
- місцева.

15.2 Хімічна корозія. Захисні властивості поверхневих плівок

Хімічна корозія – процес самочинного руйнування металів у атмосфері окиснювальних газів за умов високих температур чи у середовищі рідких неелектролітів.

Хімічній корозії притаманні певні *ознаки*: безпосереднє передавання електронів атомами металів окиснику, що знаходиться у корозійному середовищі; відсутність у системі електричного струму.

Залежно від умов перебігу поділяється на типи:

- *газова корозія*, яка виникає при високих температурах у атмосфері сухих агресивних газів (F_2 , Cl_2 , SO_2 , NO_2 , H_2S тощо), наприклад: корозія двигунів внутрішнього згоряння, деталей турбін, ракетних двигунів;
- *корозія у неелектролітах* – струмонепровідних рідинах (Br_2 , нафта і нафтопродукти).

Для прикладу розглянемо схему корозії металу в атмосфері кисню: $nMe + 0,5mO_2 \rightarrow Me_nO_m$

На швидкість корозії впливають такі чинники:

- характер продуктів корозії: утворення суцільних хімічно стійких поверхневих плівок на металі значно сповільнює, а іноді й зовсім припиняє хімічну корозію, але крихкі, малопластичні чи розчинні плівки сприяють швидкому руйнуванню металу;

- температура: з підвищенням температури інтенсивність корозії зростає, що зумовлюється прискорюванням дифузії газів через поверхневу плівку та утворенням тріщин, через які газ проникає у метал і окислює його;

- природа навколишнього середовища: швидкість корозії збільшується, якщо у повітрі міститься значна кількість агресивних домішок, які при взаємодії з металом утворюють на його поверхні розчинні сполуки;

- властивості металу: чим активнішим є метал, тим швидше і легше він кородує.

Головний фактор, що впливає на процес хімічної корозії, – властивості оксидної плівки, що утворюється на поверхні металу або сплаву.

Якщо плівка, що утворилася на поверхні металу, *суцільна* та не є проникною для молекул кисню, то така плівка *захищає* метал від корозії.

Суцільність плівки оцінюють за допомогою *критерію Пілліга – Бедвордса*: захисними властивостями володіють плівки на поверхні таких металів, для яких відношення молярного об'єму оксиду до об'єму металу, з якого утворилася цей оксид, знаходиться в межах $1 < 2,5$

$$1 < V_{\text{окс}}/n V_{\text{Ме}} < 2,5$$

Розрахунки та досвід показують, що більшість металів (крім лужних та лужно-земельних) мають суцільні плівки.

Властивості плівки мають велике значення при визначенні здатності металів до займання – метали з плівками, що мають погані захисні властивості, легко займаються та інтенсивно горять.

З підвищенням температури швидкість процесу корозії збільшується. Тому в умовах пожежі більшість конструкційних матеріалів інтенсивно кородують. Але вплив високих температур не обмежується тільки підвищенням швидкості корозії. За високих температур погіршуються механічні властивості більшості конструкційних металів, що може призвести до руйнування конструкцій, з яких вони побудовані. Тому треба розрізняти поняття жаростійкості та жароміцності.

15.3 Електрохімічна корозія

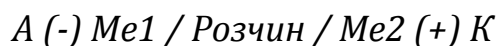
Електрохімічна корозія – руйнування металів у середовищах з іонною провідністю, при якому відбувається просторове перенесення електронів і виникнення електричного струму.

Залежно від умов перебігу розрізняють такі *види*:

- *контактна корозія* (при тривалому контакті двох металів, що мають різні електродні потенціали);
- *атмосферна корозія* (руйнування металів у вологому повітрі при звичайних температурах);
- *корозія у ґрунті* (метал контактує з вологим ґрунтом, який містить розчинений кисень та інші речовини);
- *корозія при нерівномірній аерації* (розчинений у воді кисень має неоднаковий доступ до різних ділянок металу);
- *щілиста корозія* – підсилене руйнування металів у щілинах, отворах, зазорах та каналах;
- *корозія під напруженням*, що спричиняється одночасною дією на метал корозійного середовища і механічного навантаження;
- *фретинг-корозія*, яка виникає внаслідок тертя корозійного середовища по поверхні металу;
- *корозійна кавітація* – руйнування металів, зумовлене ударною дією корозійного середовища, наприклад, руйнування гребних гвинтів суден або лопатей турбін;
- *біокорозія*, що відбувається під впливом продуктів життєдіяльності мікроорганізмів;
- *корозія під дією зовнішнього електричного струму* – руйнування підземних металевих комунікацій та споруд блукаючими струмами. Найчастіше цей вид електрохімічної корозії спостерігається при роботі електричного рейкового транспорту за рахунок витоку струму на стиках заглиблених у ґрунт рейок. У цьому випадку можливе розгалужування струму, частина якого піде через вологий ґрунт. Якщо на шляху проходження струму знаходиться підземна металева споруда, то ділянка конструкції, у яку входить блукаючий струм, буде катодом, а місце його виходу – анодом.

Одже, при контакті металу з *електропровідним середовищем* (у більшості випадків – з вологою повітря) корозія відбувається за *електрохімічним механізмом*.

При виконанні умов виникнення електрохімічної корозії виникають короткозамкнені гальванічні елементи (*гальванопари*), за схемою:



Me1 більш активний ніж *Me2*.

Окисниками при електрохімічній корозії найчастіше виступають O_2 і Cl_2 у вологому повітрі, йони H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- тощо.

Взагалі середовищем електрохімічної корозії може бути:

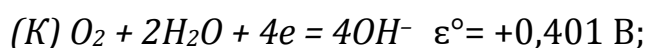
- електроліт (водні розчини кислот, солей, лугів, морська вода);
- вологий газ;
- вологий ґрунт.

Всі окисники, які сприяють перебігу катодної реакції відновлення, називаються *деполяризатор*, а катодний процес – *деполяризація*.

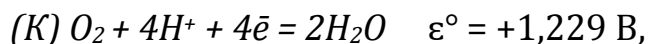
Процес електрохімічної корозії являє собою сукупність двох взаємозв'язаних реакцій – *анодної та катодної*.

На менш активному металі (*катоді*) буде відбуватися процес відновлення окисника:

- у нейтральному чи лужному середовищі ($pH \leq 7$):



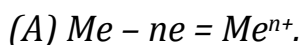
- у кислому середовищі:



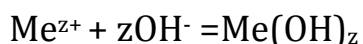
а також виділення водню: $(K) 2H^+ + 2e = H_2$

Корозійний процес, що супроводжується поглинанням і відновленням на катоді газоподібного кисню O_2 , називається корозія з кисневою деполяризацією. Корозійний процес, при якому на катоді відновлюються йони гідрогену H^+ і виділяється газоподібний водень H_2 , називається корозія з водневою деполяризацією.

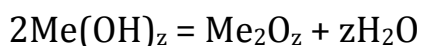
Більш активний метал – анод – буде окислюватися:



Поряд з електрохімічними процесами під час корозії відбуваються вторинні хімічні реакції, наприклад, взаємодія йонів металу з гідроксильними іонами:



Утворена основа протягом часу може піддаватися поступовій дегідратації (втраті молекул H_2O):



15.4 Способи захисту від корозії

Для нормальної експлуатації металевих конструкцій обов'язково приймати засоби щодо їх захисту від корозії. Протикорозійний захист допомагає зберегти великі гроші. Протикорозійні заходи необхідно планувати під час проектування. До таких заходів входить правильний підбір матеріалів і засобів захисту від корозії. Суттєву роль грає вибір раціонального способу виготовлення металоконструкцій в протикорозійному відношенні: щоб не було місць накопичення вологи, було менше щілин, зазорів та небажаних контактів металів. Для захисту від корозії використовуються різноманітні методи:

- нанесення захисних покриттів (фарби, лаки, інші метали);
- електрохімічні методи (заклепки, пластинки, протектори з більш активних металів)
- використання корозійностійких сплавів;
- зміна властивостей середовища (використання інгібіторів корозії).

Захисні покриття – це шари, штучно створювані на поверхні металевих виробів і споруд. Вибір виду покриття залежить від умов, в яких використовується метал.

Неметалічні захисні покриття можуть бути як неорганічними, так і органічними. Захисна дія таких покриттів зводиться в основному до ізоляції металу від навколишнього середовища

Матеріалами для металевих захисних покриттів можуть бути як чисті метали (цинк, кадмій, алюміній, нікель, мідь, олово, хром, срібло та ін), так і їхні сплави (бронза, латунь і т. д.). За характером поведінки металевих покриттів при корозії їх можна розділити на *катодні* (метал, що має більш високий електродний потенціал, ніж захищається, наприклад, на сталі це Cu, Ni, Ag) та *анодні* (метал з меншим потенціалом, наприклад, цинк на сталі).

Катодні покриття можуть захищати метал від корозії лише за відсутності пор і пошкоджень покриття. У разі анодного покриття розчиняється більш активний метал – анод, а захищається метал заряджається негативно і не кородує. Але потенціали металів залежать від складу розчинів, тому при зміні складу розчину може змінюватися і характер покриття. Так, покриття стали оловом в розчині H_2SO_4 – катодне, а в розчині органічних кислот – анодне.

Електрохімічний метод захисту заснований на гальмуванні анодних або катодних реакцій корозійного процесу. Електрохімічний захист здійснюється приєднанням до конструкції, що захищається (корпус судна, підземний трубопровід), що знаходиться в середовищі електроліту (морська, ґрунтова вода), металу з більш негативним значенням електродного потенціалу – протектора.

Легування металів – це ефективний, хоч і дорогий метод підвищення корозійної стійкості металів, при якому до складу сплаву вводять компоненти, що викликають пасивацію металу. В якості таких компонентів застосовують хром, нікель, титан, вольфрам і ін.

Зміна властивостей корозійного середовища пов'язано зі зниженням концентрації компонентів, небезпечних в корозійному відношенні, наприклад, деаерація (видалення кисню), застосування *інгібіторів*. **Інгібіторами корозії** називають хімічні сполуки або їх композиції, присутність яких в невеликих кількостях в агресивному середовищі сповільнює корозію металів, наприклад, NaNO_2 , K_2CrO_4 , Na_3PO_4 , діетиламін $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, уротропін $(\text{CH}_2)_4\text{N}_4$, та ін. Вони адсорбуються на поверхні металу, утворюючи тонкі плівки.

Раціональне конструювання виробів полягає в зменшенні числа небезпечних з погляду корозії ділянок – зварних швів, контактів різнорідних по електродні потенціали металів, а також спеціального захисту цих ділянок від корозії.

15.5 Вплив факторів, що виникають при пожежі, на корозію

Під час пожежі завдяки суттєвому нагріванню метало-конструкцій, значно прискорюється *газова корозія* металів, яка відбувається за хімічним механізмом. А підвищення температури впливає не тільки на корозію металу, а й на його механічні характеристики. Тому треба розрізняти поняття:

Жаростійкість – це здатність металу чинити опір корозії за високих температур.

Жароміцність – це здатність металу підтримувати свої механічні властивості за високих температур.

Після гасіння пожежі металеві конструкції, які знаходилися під впливом високих температур, піддаються прискореній корозії, завдяки руйнуванню поверхневих захисних покриттів, попаданню вологи у важкодоступні місця. За наявності вологи процес корозії металів значно прискорюється, завдяки тому, що корозія починає відбуватися за *електрохімічним механізмом*.

Особливо процес корозії прискорюється, якщо при гасінні були використані різні хімічні засоби пожежогасіння: порошки, піни, фреони. В такому випадку у воду потрапляють різні речовини, які можуть виступати в якості активаторів корозії. Активаторами електрохімічної корозії можуть виступати іони Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} . Ці іони входять до складу вогнегасних порошоків і хімічних пін. Особливо підвищується швидкість корозії, якщо до води потрапляють кислоти. Хлороводнева кислота, наприклад, утворюється при горінні деяких пластмас та термічного розкладання фреонів.

Можливість суттєвого корозійного впливу на пожежну техніку та обладнання треба мати на увазі при роботі з різними хімічними засобами пожежогасіння. Для зменшення корозійного впливу цих засобів на пожежну техніку та обладнання треба виконувати інструкції до її експлуатац

МОДУЛЬ 4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

ЛЕКЦІЯ №16. ХІМІЯ МЕТАЛІВ

План

1. Загальна характеристика металів.
2. Методи одержання металів.
3. Легкі конструкційні метали (Be, Mg, Al, Ti).
4. Важкі конструкційні метали. Хімічні властивості заліза.
5. Горіння металів.

16.1 Загальна характеристика металів

Більшість хімічних елементів є металами. Межа між металами та неметалами проходить в періодичній системі по елементах: Be-Al-Ge-Sb-Po. *S* і *p* – елементи, які знаходяться ліворуч від діагоналі, є металами, праворуч від діагоналі – неметалами. Всі *d* і *f* – елементи відносяться до металів. Деякі елементи за властивостями займають проміжне положення між двома групами елементів. Тому поділ елементів на метали та неметали деякою мірою є умовним.

З точки зору хімії, **метали** – це елементи, здатні легко віддавати свої валентні електрони. Кількісно здатність елементів до віддання електронів виражається енергією іонізації. Метали мають, на відміну від неметалів, невеликі енергії іонізації. Також металічні властивості можна кількісно характеризувати електронегативністю. Метали мають невеликі електронегативності (менше 2,0), неметали – великі (більше 2,0).

В періодичній системі металічні властивості збільшуються в групах зверху до низу (збільшується кількість електронних шарів і розмір атома), в періодах – з кінця до початку (за постійної кількості електронних шарів зменшується заряд ядра, що приводить до збільшення заряду ядра). З усіх елементів в найбільшою мірою металічні властивості проявляє францій.

Для металів характерні деякі загальні фізичні властивості: високі тепло – та електропровідність (найкращі провідники Ag, Au) , здатність до пластичної деформації (висока ковкість). Усі метали, за винятком ртуті, тверді речовини. Температури плавлення деяких металів дуже високі (найбільш тугоплавким металом є вольфрам ($t_{\text{пл}}=3410\text{ }^{\circ}\text{C}$)). Загальні фізичні властивості металів зумовлені тим, що в металах здійснюється металічний зв'язок. У металах невелика кількість електронів одночасно з'єднує велику кількість ядер, а самі електрони можуть вільно переміщатись у металах, отже, у металах має місце сильно делокалізований хімічний зв'язок. Спрощено метал можна розглядати як щільно упаковану структуру з катіонів, з'єднаних один з одним спільними електронами (електронним газом). Узагальненням валентних електронів металічний

зв'язок дещо нагадує ковалентний. Проте на відміну від ковалентного, який з'єднує два атоми, металічний зв'язок з'єднує всі атоми даного кристала, і всі вони беруть участь в узагальненні валентних електронів; валентні електрони не належать якійсь одній парі атомів. Ковалентний зв'язок у твердому тілі не допускає взаємного зміщення атомів без розриву самого тіла, а в металах можливе досить значне взаємне зміщення атомів без порушення зв'язку. Тому для кристалічних сполук з атомним типом зв'язку характерна крихкість, а для металів – пластичність.

У вузлах кристалічних решіток металу розміщуються не тільки відповідні катіони металів, а й нейтральні атоми, тому в металах частково виявляється звичайний ковалентний зв'язок. У разі переходу від лужних і лужно-земельних металів до перехідних здатність до сублімації зменшується, що можна пояснити зростанням частки ковалентного зв'язку між атомами. Непрозорість металів та їх характерний металічний блиск також обумовлені наявністю в металах делокалізованих електронів.

За густиною метали поділяють на легкі (густина менше ніж 5000 кг/м³) і важкі (густина більше ніж 5000 кг/м³).

За іншими ознаками розрізняють такі метали:

- чорні (Fe, Mn, Cr) та кольорові (усі інші);
- рідкі (Li, Rb, Cs, Be, Mo, W, Zr, Hf, Nb, Ta...);
- рідкоземельні (Se, Y, La...);
- розсіяні (Ga, In, Ta, Ge);
- благородні (Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Ir);
- радіоактивні (Tc, Pr, Po, Fr, Ra, Ac).

16.2 Методи одержання металів

Більшість металів знаходяться в природі у вигляді сполук з іншими елементами. У вигляді простих речовин зустрічаються Au, Ag, Pt. Цей факт пояснюється термодинамічною нестійкістю металів по відношенню до впливу навколишнього середовища. Метали вилучають з природних сполук, які називають мінералами або рудами. До складу руди, крім корисних мінералів, входить пуста порода. Руди бувають: оксидні (Fe₂O₃, Al₂O₃), сульфідні (FeS₂, MoS₂), хлоридні (NaCl, MgCl₂), карбонатні (CaCO₃, FeCO₃).

Одержання металів з руд складає задачу металургії, однієї з давніших галузей промисловості. Перша стадія одержання металу – збагачення руди. Внаслідок збагачення дістають рудний концентрат. З рудного концентрату вже отримують метал. Для вилучення металу з концентрату метал треба відновити. В залежності від умов, в яких проводять процес відновлення, розрізняють пірометалургійний і гідрометалургійний методи.

Пірометалургія – це процес добування металів відновленням їхніх сполук за високих температур. **Гідрометалургія** – це процес добування

металів відновленням їхніх сполук у водних розчинах. В якості відновників в пірометалургійних процесах використовуються: кокс (C), оксид карбону (II), водень, активні метали (Al, Mg, лужні метали). Процес одержання металів за допомогою активних металів називають металотермією (найбільш розповсюджена алюмінотермія). Приклади пірометалургійних процесів:

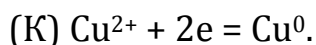


Деякі метали одержують електролізом розчинів чи розплавів. У випадку застосування електролізу розплавів говорять про піроелектрометалургійні процеси.

Приклади гідрометалургійних процесів:

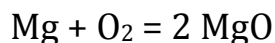


Під час електрометалургійних процесів відновлення відбувається на катоді:



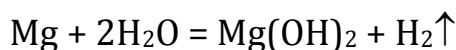
16.3 Легкі конструкційні метали (Be, Mg, Al, Ti)

До легких конструкційних металів відносять метали, густина яких менше ніж 5000 кг/м³. Найбільш важливими з них є : **Be, Mg, Al, Ti**. Магній та багато його сплавів є корозійно нестійкими. Алюміній та особливо титан і берилій є дуже корозійно стійкими металами. Ці метали мають такі ступені окиснення: Mg і Be – **+2**; Al – **+3**; Ti – **+2,+3,+4**. Виходячи з положення металів в ряду активності, можна зробити висновок, що всі легкі конструкційні метали досить активні (йдуть після лужних та лужно-земельних металів). Але завдяки наявності у цих металів (крім магнію) міцної захисної плівки на поверхні, вони по відношенню до кисню, води, кислот та лугів ведуть себе не досить активно. З киснем повітря легко реагує магнієвий порошок і стружка:

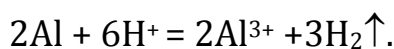
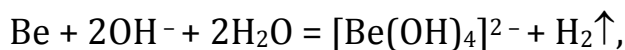


Легкі конструкційні метали у вигляді дрібного порошку (пудри) здатні до самозаймання при контакті з повітрям. Тому пудру з цих металів виготовляють у середовищі інертного газу і потім перетирають з речовиною, яка на поверхні металу утворює плівку (звичайно з парафіном).

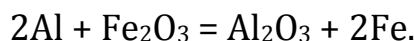
З водою реагує тільки магній, під час кипіння води:



Берилій та алюміній – типові амфотерні метали, вони реагують з розчинами кислот (у випадку відсутності пасивування) та лугів:

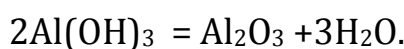


Магній та алюміній відновлюють багато металів з їх оксидів:



Тому ці метали використовуються в металотермії.

Широко використовується в якості адсорбенту алюмогель, який одержують шляхом обережного нагрівання $\text{Al}(\text{OH})_3$:



В пожежній справі застосовується сульфат алюмінію як кислотний компонент газогенеруючого складу:



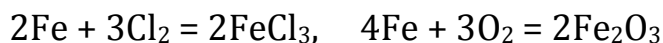
$2\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ використовуються в якості наповнювачів пластичних мас, які знижують їх пожежну небезпечність.

16.4 Важкі конструкційні метали. Хімічні властивості заліза

До важких конструкційних металів відносять такі, густина яких перевищує 5000 кг/м^3 . Це такі метали: залізо, манган, хром, мідь, цинк, нікол, станум і деякі інші.

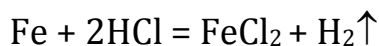
Найбільш важливим з них є **залізо** (елемент **ферум**) – перший метал за рівнем виробництва. Сплави заліза з карбоном називають чавунами, якщо вміст карбону перевищує 2,14%, і сталями при меншому вмісті карбону. В своїх сполуках ферум проявляє ступені окиснення **+2** і **+3**. Згідно з положенням в ряду активності ферум є металом середньої активності.

Залізо реагує з деякими неметалами при нагріванні:

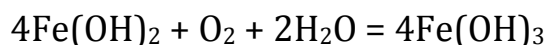


Дрібні порошки заліза можуть займатися при контакті з повітрям (пірофорне залізо).

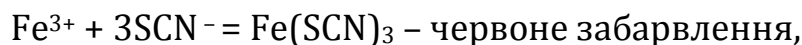
Реакція з кислотами відбувається з помірною швидкістю:



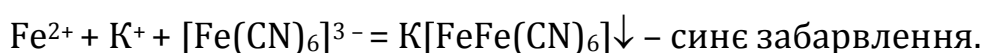
але в концентрованих нітратній та сульфатній кислотах залізо пасивується. Сполуки двовалентного феруму легко окислюються киснем повітря до сполук зі ступінню окислення +3:



На виявлення іонів феруму є якісні реакції. На тривалентний ферум:



На двовалентний ферум:



Іони феруму Fe^{3+} є помірно сильними окисниками:



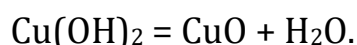
Остання реакція використовується для травління міді та її сплавів.

Оксиди та гідроксиди феруму виявляють амфотерні властивості. Двовалентні сполуки феруму виявляють переважно основні властивості. А оксид та гідроксид тривалентного феруму проявляють більш виражені амфотерні властивості.

Зі сплавів заліза виробляють більшість машин і будівельних конструкцій.

З інших важких конструкційних металів стисло розглянемо загальні характеристики та деякі особливості: міді, марганцю, ніколю та хрому.

Мідь (елемент **купрум**) відносять до відносно малоактивних металів, вона в ряду активності знаходиться після водню. Тому мідь не окислюється іонами водню, але легко реагує з азотною та концентрованою сірчаною кислотою. Сплави міді (бронзи, латуні) досить корозійностійкі. Найбільш поширені сполуки купруму, в яких її ступінь окиснення дорівнює **+2**. Однією з найбільш поширених сполук купруму є мідний купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Гідроксид купруму (II), на відміну від більшості інших гідроксидів, легко розкладається під час невеликого нагрівання:



Мідь, завдяки високій електропровідності, широко використовується для виготовлення дротів.

Особливістю мангану є його можливість перебувати у багатьох ступенях окиснення: +2, +3, +4, +6, +7. У ступенях окиснення +4, +6, +7 манган проявляє властивості сильного окисника (MnO_2 , KMnO_4 , K_2MnO_4). Ок-

сиди та гідроксиди мангану (+2) і (+3) проявляють основні властивості, відповідні сполуки Mn(+4) – амфотерні, а сполуки Mn (+6, +7) – кислотні властивості. Так, оксиду мангану (+7) відповідає кислота HMnO_4 , солі якої використовуються як сильні окисники (KMnO_4 – перманганат калію або марганцівка використовується в медицині).

Нікол – згідно з положенням в ряду активності, метал середньої активності, але, завдяки здатності пасивуватися нікол в багатьох випадках є дуже стійким до корозій матеріалом. Основна ступінь окиснення ніколю є +2.

Хром, подібно до марганцю, може знаходитися у багатьох ступенях окиснення: +2, +3, +6. Сполуки хрому (+6) – сильні окисники. Найчастіше з них в якості окисника використовується біхромат калію ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Сплави заліза з ніколем і хромом дуже корозійностійкі, вони є основою нержавіючих сталей.

16.5 Горіння металів

На здатність металу до горіння впливають властивості як самих металів, так і властивості їх оксидів. Особливо великий вплив мають такі фактори: активність металу, захисні властивості оксидної плівки, що утворюється на поверхні металу, температури плавлення та кипіння металу та оксиду металу. За характером горіння розрізняють *леткі* та *нелеткі* метали.

Горіння летких металів (Li, Na, K, Mg, Ca). Леткі метали – це метали, які під час горіння нагріваються вище температури кипіння, тобто метали з низькими температурами кипіння. У більшості випадків температура плавлення оксидів таких металів вища, ніж температура кипіння оксиду. В такому випадку на поверхні рідкого металу знаходиться тверда оксидна плівка. Пари металу проходять крізь оксидну плівку і в повітрі реагують з киснем. Зона горіння встановлюється поблизу поверхні металу. Більша частина тепла передається металу, і він починає кипіти. Кипіння викликає руйнування твердої оксидної плівки. Інтенсивність горіння збільшується. Поступово температура горіння збільшується і починає випаровуватися оксид, що знаходиться на поверхні металу. Це, в свою чергу, призводить до ще більшого зростання інтенсивності горіння. Пари оксиду, що виходять з зони горіння, – конденсуються та утворюють маленькі частки – дим. Утворення щільного білого диму є ознакою горіння летких металів.

Горіння нелетких металів (Ti, Be). Нелеткі метали – це такі метали, температура кипіння яких перевищує температуру плавлення оксидів, що утворюються на поверхні металу. При горінні таких металів їх оксиди знаходяться на поверхні металу в рідкому стані. Тиск пари над такими металами невеликий. Тому великі частки таких металів не горять. Але

нелеткі метали горять у порошкоподібному стані, у вигляді тонкої стружки або аерозолю. Вони горять без утворення щільного білого диму.

Деякі метали можуть **самозайматися** за звичайних умов. В компактному стані самозаймаються рубідій і цезій. У дрібному стані можуть займатися не тільки активні метали (лужні та лужно-земельні), але і метали середньої активності (цинкова, магнієва, алюмінієва та залізна пудра). Метали, здатні самозайматися при контакті з киснем повітря за звичайних умов, називають **пірофорними**.

Як вже відмічалось, *горючими є тільки ті метали*, які можуть підтримувати самостійне горіння на повітрі після впливу джерела запалювання середньої потужності.

Метали на пожежах можуть горіти суцільною масою (калій, кальцій, натрій, магній) або у вигляді стружок, порошоків (алюміній, титан і ін.). Особливістю займання часток металу, яка відрізняє їх від інших горючих речовин, є утворення на поверхні окисної плівки внаслідок реакцій окислення, що передують горінню і прискорюються при нагріві. Початковою стадією реакції між металом і киснем є адсорбція газу на його поверхні. Адсорбція може бути зумовлена фізичними і хімічними силами. Якість і поведінка поверхневої окисної плівки, що утворилася, впливають на горючість часток. Пориста, рихла окисна плівка не перешкоджує подальшому окисленню металу. Щільна плівка, що добре пов'язана з основним металом, ускладнює окислювальний процес.

Характер горіння металів залежить від температури кипіння самого металу, а також від температури плавлення оксиду та його властивостей. За співвідношенням цих температур метали поділяють на дві групи: *летючі і нелетючі*.

Летючі метали володіють відносно низькими температурами фазового переходу – $T_{пл}$ менше за $1000K$, $T_{кип}$ не перевищує $1500K$ (виключення лише кальцій). $T_{кип. летючих Me} < T_{пл. їх оксидів}$, тому при нагріванні метал буде переходити в рідкий стан, але на поверхні рідкого металу буде знаходитися кірка твердого пористого оксиду. Крім того, температура кипіння летючих металів менше температури їх полум'я, тому в процесі горіння такі метали киплять.

При піднесенні джерела запалювання до летючого металу відбувається нагрівання і подальше його окислення. При подальшому нагріванні окисна плівка залишається твердою (велика температура плавлення), а метал починає плавиться і переходить в рідкий стан. Пара металу дифундує крізь пористий твердий окисел в повітря. Коли концентрація пари металу в повітрі досягне НКМПП, відбувається займання. Зона гомогенного дифузійного горіння встановлюється у поверхні оксиду і велика частка тепла передається металу, внаслідок чого він нагрівається до температури кипіння. Продукти горіння (оксиди металів) дифундують не тільки до поверхні металу, сприяючи утворенню кірки оксиду,

але і в повітря, де вони, охолоджуючись, конденсуються і утворюють тверді частинки у вигляді білого диму. Утворення білого щільного диму є візуальною ознакою горіння летючих металів.

До *нелетучих металів* відносяться насамперед алюміній, берилій, титан та цирконій. Температури фазових переходів нелетких металів значно вище, ніж у летючих. Так, $T_{пл}$ таких металів, як правило, вище за 1000К, а їх $T_{кип}$ більше 2500К, до того ж $T_{кип}$ нелетучих $Me > T_{пл}$ їх оксидів. При нагріванні метал буде переходити в рідкий стан, а оксидна плівка буде в ньому плавитися.

На поверхні нелетучих металів утворюється досить щільна оксидна плівка, яка служить захистом від подальшого процесу окислення. При тепловому впливі на їх поверхню метал починає плавитися, однак температури кипіння таких металів більша, ніж температура їх горіння, крім того наявність щільної плівки обумовлює низьку інтенсивність випаровування, отже швидкість дифузії пари металу в повітря незначна. Концентрація пари металу в повітрі менше, ніж НКМПП, отже полум'яне горіння не виникає.

Якщо інтенсивність теплового впливу недостатня для нагріву окисної плівки до температури більшої, ніж температура її плавлення, то горіння не виникає, а відбувається лише збільшення окисного шару внаслідок протікання повільної реакції окислення за рахунок дифузії кисню через окисну плівку. Збільшення тривалості теплового впливу та температури нагріву приводить до розплавлення оксидної плівки в розплав металу, при цьому на поверхню вийде нагрітий до високої температури метал, який відразу ж починає окислюватися киснем повітря на кордоні розділу фаз. Горіння відбувається в гетерогенному режимі.

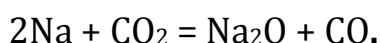
Якщо температура краплі металу всередині оболонки із рідкого окисла досягає температури кипіння, то оболонка вибухає і утворюються краплі металу меншого розміру, що, природно, веде до інтенсифікації горіння.

Як правило, пожежі таких металів мають місце в тому випадку, коли вони знаходяться у вигляді стружки, порошоків і аерозолів. Їх горіння відбувається без утворення щільного диму.

Необхідно відмітити деякі *особливості горіння металів*:

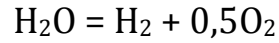
1. Режим горіння металу залежить від природи окисної плівки, що утворюється на поверхні частки металу.

2. Горіння металів може відбуватися не тільки в окислювальному середовищі повітря, але і в продуктах горіння органічних речовин. У цьому випадку горіння протікає за рахунок екзотермічної реакції відновлення води до водню, а двоокиси вуглецю до його оксиду по реакціях:

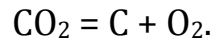


3. Метали горять з виділенням великої кількості енергії із могутнім світловим випромінюванням. Тому особливістю горіння металів є висока температура їх горіння 2500 – 3500 К. У зв'язку з цим заборонено:

а) гасіння металів, що горять, водою внаслідок її розкладання на водень і кисень:



б) гасіння вуглекислотою (розкладається на вуглець і кисень)



ЛЕКЦІЯ №17. ХІМІЯ НЕМЕТАЛІВ

План

1. Загальна характеристика неметалів.
2. Хімічні властивості кисню. Самозаймання речовин при контакті з киснем повітря.
3. Хімічні властивості водню, хімічні властивості води. Вода як засіб пожежогасіння. Самозаймання речовин при контакті з водою.
4. Хімічні властивості галогенів.
5. Хімічні властивості сульфуру.
6. Хімічні властивості нітрогену та фосфору.
7. Хімічні властивості Карбону та Силіцію.

17.1 Загальна характеристика неметалів

З точки зору хімії, **неметали** – це елементи, які мають велику здатність до приєднання електронів. Кількісною характеристикою неметалічних властивостей є спорідненість до електрону. Неметали мають велику спорідненість до електрону. Неметалічні властивості також можна характеризувати величиною електронегативності: неметали мають великі електронегативності. Флуор вважається елементом з найбільшими неметалічними властивостями. До неметалів також відносять інертні (благородні гази), незважаючи на те, що вони практично не можуть приєднувати електрони.

В періодичній системі неметалів значно менше, ніж металів. Вважається, що в періодичній системі тільки 22 елементи, які відносять до неметалів. Неметалічні властивості в групах періодичної системи збільшуються віднизу до верху, а в періодах – з початку до кінця періоду.

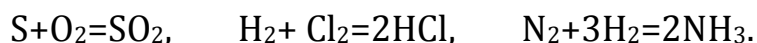
Фізичні властивості неметалів. Серед неметалів є гази (H_2 , N_2 , F_2 , Cl_2), рідини (Br_2) та тверді речовини (S, C, I_2 , As). Неметали, на відміну від металів, погано проводять тепло та електричний струм (за винятком графіту). Це пояснюється відсутністю у них вільних електронів. Більшість неметалів, що знаходяться у твердому стані, крихкі. Багато неметалів здатні розчинятися в органічних розчинниках.

Хімічні властивості неметалів. Типові неметали легко взаємодіють з металами:



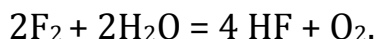
При цьому утворюються сполуки з іонним зв'язком.

Різні неметали можуть реагувати і між собою:

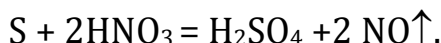


При цьому утворюються сполуки з ковалентним типом зв'язку.

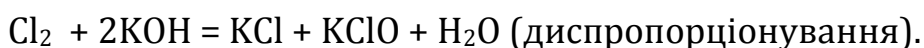
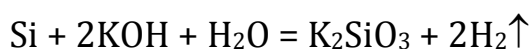
Більшість неметалів не реагують з водою, а лише розчиняються в ній. Інтенсивно реагує з водою фтор:



Завдяки тому, що неметали важко віддають електрони, вони не можуть окислюватися іонами водню. Але нітратна та деякі інші кислоти, які мають великі окислювальні властивості, можуть окислювати деякі неметали:



Деякі неметали можуть реагувати з розчинами лугів:



Характерною особливістю більшості неметалів є утворення ними простих або складних аніонів і невелика здатність, на відміну від металів, утворювати катіони.

17.2 Хімічні властивості кисню. Самозаймання речовин при контакті з киснем повітря

Кисень – найпоширеніший елемент у хімічному складі земної кори, його зміст становить 47 мас.%. Кисень – проста речовина, утворена Оксигеном міститься в атмосферному повітрі (21 об.%), але більша частина знаходиться у зв'язаному стані. Оксиген входить до складу води, силікатів, алюмосилікатів, сполук тваринного і рослинного походження. Крім O_2 в повітрі (в основному на висотах 20-30 км) в невеликих кількостях міститься алотропна модифікація Оксигену – O_3 (озон), який має велике значення, оскільки затримує короткохвильове випромінювання сонця, яке є дуже небезпечним для всіх живих організмів.

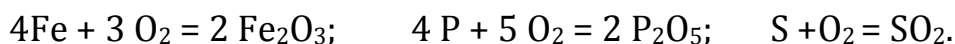
Основною ступенню окиснення кисню є -2 . В пероксидах він має ступінь окиснення -1 (H_2O_2 , Na_2O_2), в супероксидах $-0,5$, а в сполуці зі флуором $+2$ і $+1$ (OF_2 , O_2F_2).

Кисень – типовий активний неметал. За реакційною здатністю він поступається тільки галогенам. Взаємодія багатьох речовин з киснем має характер горіння. При цьому кисень виступає в якості окисника. Для дихання людей та тварин потрібний кисень. При суттєвому зменшенні вмісту кисню в повітрі дихання стає неможливим. Зменшення концентрації кисню в повітрі до 12-14% припиняє процес горіння

більшості речовин. На цьому явищі побудовано і один з методів гасіння – метод флегматизації. В якості флегматизаторів використовують негорючі гази: CO₂, N₂, Ar, пари води.

З більшістю простих речовин кисень реагує безпосередньо за звичайних умов або при нагріванні. З киснем практично не реагують інертні (благородні) гази, благородні метали, галогени та азот.

Більшість металів та неметалів енергійно сполучається з киснем:



Пригорінні складних речовин у кисні або повітрі у випадку недостатньої кількості кисню утворюються в більшій частині випадків вищі оксиди (у випадку сульфуру – SO₂). За наявності в речовині нітрогену утворюється N₂ (NO може утворюватися в невеликих кількостях при температурі вище 1550°C). За наявності в молекулі хлору утворюється HCl, а якщо в цій речовині немає гідрогену, утворюється Cl₂.

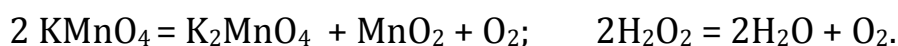
У випадку недостатньої кількості кисню по відношенню до кількості горючої речовини можуть утворюватися продукти неповного згоряння (C, CO, нижчі оксиди).

Реакції взаємодії з киснем відбуваються з різними швидкостями. Повільне окиснення органічних речовин називається “гниттям”. Окиснення, що відбувається інтенсивно з виділенням великої кількості тепла та випромінюванням світла, називається “горінням”. Процес окиснення, який супроводжується помірним розігрівом за відсутності полум’я, називається “**тлінням**”.

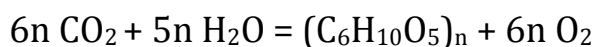
Деякі речовини при контакті з киснем повітря самозаймаються. **Самозаймання** – початок горіння у результаті самоініційованих екзотермічних процесів, які виникають без впливу джерела запалювання. Речовини, які здатні самозайматися при контакті з повітрям і мають температуру самонагрівання нижче за 50°C, називають “пірофорними”. До цієї групи речовин можна віднести: прості речовини, які мають високу хімічну активність (рубідій, цезій; цінкову, магнієву та алюмінієву пудру; білий фосфор), деякі металоорганічні та елементоорганічні сполуки (C₂H₅Na, (C₂H₅)₃Al, P₂H₄, SiH₄), пірофорне сірчисте залізо, деякі масла та жири. Деякі з перелічених речовин займаються дуже швидко після контакту з повітрям, інші – через тривалий проміжок часу (масла та жири). Механізми процесів самозаймання розглянуті при вивченні властивостей окремих елементів.

При змішуванні деяких оксигенвмісних сполук з відновниками може відбуватися самозаймання сумішей. Такі реакції характерні для деяких вищих оксидів (Mn₂O₇, Cl₂O₇, CrO₃) і пероксидів (H₂O₂, Na₂O₂).

У промисловості кисень отримують з повітря або з води (електролізом). В лабораторії кисень отримують шляхом розкладання деяких солей або пероксиду гідрогену:



В природі кисень утворюється в зелених рослинах під дією сонячного світла в результаті реакції фотосинтезу:



Цікаво, що зміна енергії Гіббса для цієї реакції позитивна ($\Delta G > 0$), а йде ця реакція зі збільшенням енергії Гіббса, завдяки зовнішньому джерелу енергії – сонячному світлу.

Кисень широко використовується в різних галузях людського життя: в металургії – для кисневого дуття, в ракетних двигунах (рідкопаливних) як один з найефективніших окисників. Озон використовується для обробки питної води замість хлору. В пожежній справі кисень використовується як компонент газу для дихання в ізолюючих протигазах. З цією ж метою кисень використовується в медицині.

Оксиген входить до складу великої кількості неорганічних і органічних сполук. Тому відповідні реакції розглядаються при вивченні хімічних властивостей відповідних елементів.

17.3 Хімічні властивості гідрогену, хімічні властивості води.

Вода як засіб пожежогасіння. Самозаймання речовин при контакті з водою.

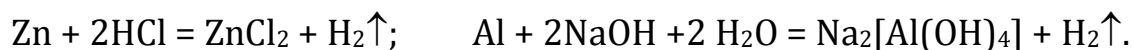
Гідроген належить до найбільш розповсюджених елементів. У хімічному складі земної кори масова частка Гідрогену становить близько 1%. В атмосфері вміст Гідрогену дуже малий (10^{-5} мас.%). Гідроген – найбільш розповсюджений елемент у космосі, він складає більшу частину мас зірок і міжзоряного газу. На Землі основна кількість Гідрогену перебуває у зв'язаному стані. Гідроген входить до складу води, тварин і рослин, нафти, природного газу, багатьох мінералів.

У промисловості водень добувають з природного газу за високих температур:



Ці процеси називаються “пароводяною” та “кисневою конверсією метану”. Методом добування водню високого ступеня чистоти є електроліз води.

У хімічних лабораторіях водень добувають в апаратах Кіппа, діючи за реакціями:



Водень – безбарвний газ, без запаху, найлегший з усіх газів. При температурі $-252,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ водень переходить в рідкий стан. Рідкий водень застосовується як паливо для ракетних двигунів.

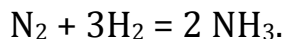
Атоми гідрогену існують у вигляді трьох нуклідів: Протію ${}^1\text{H}$, Дейтерію ${}^2\text{H}$ (D) і Тритію ${}^3\text{H}$ (T). Протій і дейтерій – стабільні ізотопи. Нормальний ізотопний склад відповідає співвідношенню $\text{D}/\text{H}=1/6800$ (за числом атомів). Тритій – радіоактивний елемент, його вміст в атмосфері і земній корі дуже малий.

Основні ступені окиснення гідрогену $+1$ і -1 . За властивостями він частково подібний до лужних металів, але більш подібний до галогенів, тому в в періодичній системі елементів він займає двоїсте положення (розміщується в I і VII групах). За звичайних умов активність водню невелика. За звичайних умов або при нагріванні він реагує з багатьма неметалами:



Суміш водню з киснем у співвідношенні об'ємів, близькому до 2:1, називається “гримучим газом”, оскільки при підпалюванні сильно вибухає.

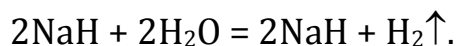
З азотом водень реагує за високого тиску і температури та наявності каталізатора:



Водень реагує з активними металами, при цьому утворюються сполуки, в яких водень має ступінь окиснення -1 (гідриди металів):

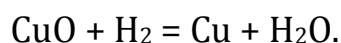


Гідриди металів бурхливо реагують з водою з виділенням водню, який в більшості випадків займається або вибухає:



Такі властивості гідридів металів роблять їх пожежонебезпечними.

Водень використовують в якості відновника, з його допомогою можна відновити ряд неактивних металів :



Водень як проста речовина у великих кількостях використовується в хімічній промисловості, зокрема для синтезу хлороводню, аміаку, метанолу, в металургії – для відновлення деяких металів, в харчовій промисловості – при одержанні маргарину. Водень може стати

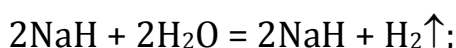
універсальним екологічно чистим джерелом енергії, оскільки під час його згоряння майже не утворюється шкідливих речовин.

Однією з найпоширеніших сполук водню є вода. Завдяки доступності води та її властивостям, вона використовується як основний засіб для пожежогасіння. Вода термічно дуже стабільна речовина – вона починає розкладатися на водень і кисень за температур вище 2000 °С. Вода має велику теплоємність та теплоту випарування, що робить її ефективним охолоджуючим засобом. Пари води не підтримують горіння і мають помірну флегматизуючу дію. Крім того, вода – найбільш дешевий і доступний засіб гасіння.

Але у води є ряд негативних для пожежогасіння властивостей. Висока температура замерзання (0°C) викликає ускладнення при застосуванні води за низьких температур. Особливо небезпечною для обладнання є властивість води при замерзанні розширяться. Вода має великий поверхневий натяг та невелику вязкість, що призводить до поганого змочування деяких поверхонь та швидкого стікання води з вертикальних поверхонь. Вода та водні розчини проводять електричний струм, що призводить до обмежень при застосуванні води при гасінні електрообладнання. До негативних властивостей води можна віднести й її здатність викликати корозію металів. Крім того, воду не можна використовувати для гасіння речовин, з якими вона активно реагує. Це лужні та лужно-земельні метали:



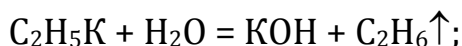
гідриди металів:



деякі карбіди металів:



деякі метало- та елементоорганічні сполуки:



фосфіди і силіциди різних металів:



Наведені вище реакції відбуваються з виділенням великої кількості тепла та горючого газу, який може самозайнятися.

Але контакт деяких речовин з водою теж може викликати займання, навіть якщо ці речовини і продукти взаємодії їх з водою не є горючи-

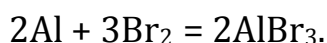
ми речовинами. Оксиди і пероксиди активних металів взаємодіють з водою з виділенням великої кількості тепла. Якщо така реакція відбувається за наявності горючих матеріалів, то ці речовини за рахунок їх розігріву можуть зайнятися.

Компактними струменями води також не можна гасити органічні речовини, з якими вода не змішується і які мають меншу густину, ніж вода, тому що вони вспливають і горіння може в деяких випадках посилюватися.

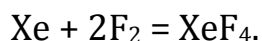
17.4 Хімічні властивості галогенів

Галогени знаходяться в сьомій групі періодичної системи елементів. До них належать Флуор, Хлор, Бром, Йод і Астат. Флуор як найбільш електронегативний елемент проявляє в сполуках тільки одну ступінь окиснення -1 . Решта галогенів виявляють ступені окиснення від -1 до $+7$. Велика здатність галогенів до приєднання електронів характеризує їх як типові неметали.

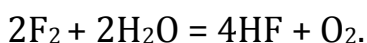
Галогени реагують з більшістю металів. Причому з активними металами реакції відбуваються бурхливо:



Галогени також реагують з неметалами. Фтор реагує з усіма неметалами, за винятком O_2 , He , Ne , Ar . Так, інертний газ ксенон горить у середовищі фтору:



В середовищі фтору горить навіть вода:



Фтор – дуже токсичний газ світло-зеленого кольору з різким запахом. Він надзвичайно хімічно активний, реагує з більшістю простих та складних речовин. Зі сполук флуору найбільш важливими є фтороводень (HF) та його солі. Розчин HF у воді називається плавиковою (фторидною) кислотою. Вона відрізняється від інших галогеноводневих кислот здатністю роз'їдати скло. За силою HF більш слабка, ніж інші галогеноводневі кислоти.

Хлор – жовто-зелений газ з різким запахом, отруйний. Подібно до фтору, реагує з багатьма простими та складними речовинами, але його активність трохи менша. Хлороводень (HCl) – газ, який добре розчиняється у воді. Водний розчин хлороводню називають соляною (хлоридною) кислотою, яка дисоціює в розчині повністю. Солі хлоридної кислоти в більшості розчинені у воді (крім AgCl , PbCl_2), деякі з яких використовую-

ються як засоби пожежогасіння (NaCl, KCl як компоненти *порошкових засобів пожежогасіння*). Хлор утворює багато оксигенвмісних сполук (оксиди – Cl₂O, ClO₂, ClO₃, Cl₂O₇; кислоти – HClO, HClO₂, HClO₃, HClO₄). Багато з таких сполук є окисниками, вони використовуються як компоненти в *піротехнічних генераторах вогнегасних аерозолів* (KClO₃, KClO₄).

Бром – літка коричнева рідина, при попаданні на шкіру викликає дуже сильні опіки. Пари броду дуже токсичні. Бромоводень – газ, який добре розчиняється у воді. У водних розчинах HBr дисоціює повністю.

Йод – темно-фіолетова тверда речовина, в хімічних реакціях може проявляти як окисні, так і відновні властивості.

Галогени в лабораторії одержують окисненням галогенідів:

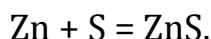


Бром та йодпохідні вуглеводнів (хладони, фреони) є ефективними *інгібіторами горіння*, але завдяки їх руйнуючому впливу на атмосферний озон більшість з них для використання заборонена.

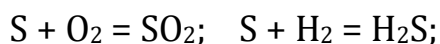
17.5 Хімічні властивості сульфуру

Атом Сульфуру, як і Оксигену, в зовнішньому електронному шарі містить шість електронів, два з яких є неспареними. Але, на відміну від атому оксигену, в атомі Сульфуру є незаповнені 3d орбіталі, тому при збудженні атоми Сульфуру можуть містити до шести неспарених електронів. Для сульфуру характерні ступені окиснення: -2; +4; +6.

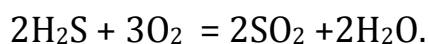
Сульфур існує у вигляді кількох алотропних видозмін. За кімнатної температури термодинамічно стійкою є ромбічна сірка. Молекула ромбічної сірки складається з 8 атомів, які замкнені у кільце. Сірка є типовим неметалом середньої активності, з активними металами вона сполучається за кімнатної температури, з іншими – у разі нагрівання:



Сірка також реагує з багатьма неметалами:

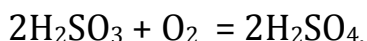


Ступінь окиснення -2 сульфур проявляє в сірководні (H₂S). Сірководень – безбарвний, дуже токсичний газ, з запахом тухлих яєць. Горить сірководень на повітрі блакитнуватим полум'ям:



У водному розчині H₂S – слабка кислота (сульфідна кислота). Солі сульфідної кислоти, як і вона сама, є сильними відновниками.

Ступінь окиснення +4 сульфур проявляє в оксиді сульфуру (IV) (SO₂), сульфатній кислоті (H₂SO₃) та її солях (сульфітах). H₂SO₃ - у водних розчинах двоосновна кислота середньої сили, дуже нестійка сполука, вона існує тільки у водних розчинах. Її розчини, як і розчини її солей, легко окислюються киснем повітря:

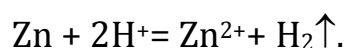
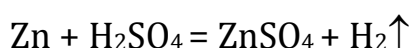


Ступінь окиснення +6 сульфур проявляє в оксиді сульфуру (VI) (SO₃), в сульфатній (сірчаній) кислоті (H₂SO₄) та її солях (сульфатах). H₂SO₄ - це безбарвна оліїста речовина з густиною 1,84 г/см³, при попаданні на шкіру викликає сильні опіки. При змішуванні сульфатної кислоти з водою виділяється велика кількість тепла. Якщо воду додавати до концентрованої H₂SO₄, вода вскипає та розбризкується, тому при приготуванні розчинів H₂SO₄ кислоту додають у воду, а не воду до кислоти. Такі властивості сульфатної кислоти треба враховувати при гасінні приміщень, в яких зберігається велика кількість концентрованої кислоти.

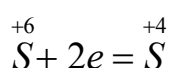
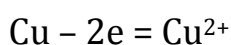
Сульфатна кислота багатотонажний продукт хімічної промисловості: вона використовується у виробництві добрив, для очищення нафтопродуктів, в органічному синтезі, в гідрометалургійних процесах. У промисловості її одержують за реакцією:



У воді сульфатна кислота повністю дисоціює за першою ступінню, за другою ступінню ця кислота середньої сили. Розведена сульфатна кислота реагує з металами, завдяки наявності в розчині іонів гідрогену:



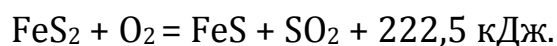
Концентрована сульфатна кислота більш сильний окисник, ніж розведена. Вона окислює метали, що стоять в ряду активності після водню (крім золота та платини). Електроноативним елементом при цьому виступає Сульфур. Зі ступені окиснення +6 він може відновлюватися до ступеней окиснення +4, 0, -2. Ступінь відновлення сірки залежить від концентрації кислоти, температури та активності металу:



Але деякі метали (Fe, Al, Cr) пасивуються при контакті з концентрованою сульфатною кислотою.

Концентрована сульфатна кислота – сильний водовіднімаючий засіб, вона віднімає воду від целюлозних матеріалів, цукру та хімічно зв'язану воду від багатьох органічних і неорганічних речовин.

Сірководневі солі феруму (сульфіди і полісульфіди: FeS, FeS₂, Fe₂S₃) здатні займатися при контакті з повітрям. Так процес окиснення природного мінералу піриту (FeS₂) супроводжується виділенням тепла:

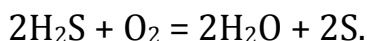


Окисненню піриту сприяє волога, реакція цьому випадку відбувається таким чином:

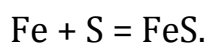


Сульфат феруму (+3), що утворюється, збільшується в об'ємі, спричиняє розтріскування піриту і його подрібнення, при цьому збільшується площа контакту осаду з окисником, що призводить до зростання швидкості реакції та сприяє процесу самозаймання.

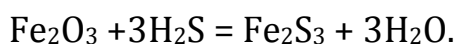
Сульфіди феруму також можуть утворюватися в різній технологічній апаратурі, в якій обробляються або зберігаються продукти, що вміщують сірководень або інші сульфурвмісні сполуки. Вони представляють більшу небезпеку, ніж пірит, тому що їх самозаймання часто відбувається в суміші повітря з горючими парами та газами. Механізм виникнення сульфідів феруму залежить від температурних умов. Якщо температура в апараті вище за температуру дисоціації сірководню (590 К), сульфіди феруму утворюються при взаємодії заліза з елементарною сіркою, що утворилась внаслідок розкладання сірководню або інших сульфурвмісних сполук:



Сірка, що виділилася, сполучається із залізом, утворює пірофорний сульфід феруму:



Пірофорні сполуки утворюються і за більш низьких температурах. При цьому сірководень реагує з продуктами корозії заліза:



Причиною самозаймання сульфідів є їх здатність окислюватися киснем повітря за звичайних температур. Пірофорний осад може накопичуватися на поверхні обладнання. При контактувати з повітрям мо-

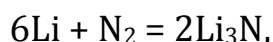
жуть відбуваються реакції окиснення пірофорних сполук з киснем повітря, які супроводжуються значним тепловиділенням, яке може викликати самозаймання пари горючої речовини, що знаходилася в об'ємі резервуара.

Більшість неорганічних сполук сульфуру є негорючими речовинами. Органічні сульфурвмісні сполуки при горінні в більшості випадків утворюють оксид сірки (IV). Деякі солі сульфатної кислоти використовуються як компоненти порошкових вогнегасних засобів (Na_2SO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

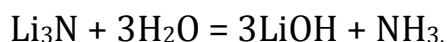
17.6 Хімічні властивості нітрогену та фосфору

Нітроген і фосфор належать до головної підгрупи п'ятої групи періодичної системи елементів. Обидва елементи є неметалами. Нітроген проявляє всі ступені окиснення від -3 до $+5$, для фосфора характерні ступені окиснення -3 , $+3$, $+5$.

За звичайних умов азот – безбарвний газ, без запаху. Азот є основною складовою частиною повітря (78% за об'ємом). Він не є отруйною речовиною, але не підтримує дихання. Азот також не підтримує горіння, але за своєю флегматизуючою дією він поступається вуглекислому газу. Молекула азоту складається з двох атомів, які пов'язані потрійним зв'язком. Завдяки цьому, молекула N_2 – найбільш міцна серед двохатомних молекул простих речовин, а газоподібний азот хімічно малоактивний. За звичайних умов азот реагує тільки з літієм:

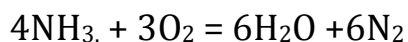


при цьому утворюється нітрид літію. Аналогічна реакція відбувається з іншими активними металами за підвищених температур, тому для гасіння таких металів азот не використовують. При реакції нітридів з водою утворюється аміак:

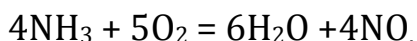


В аміаці та нітридах азот проявляє ступінь окиснення -3 . В промисловості аміак синтезують з азоту і водню за температур 400-500°C, тиску 30 МПа і наявності каталізатора. За звичайних умов NH_3 – безбарвний газ із специфічним запахом (його водний розчин використовують в медицині під назвою “нашатирний спирт”). Аміак добре розчиняється у воді: в 1 об'ємі води розчиняється близько 700 об'ємів аміаку. Концентровані водні розчини аміаку використовуються як добрива.

У повітрі аміак горить з утворенням молекулярного азоту:

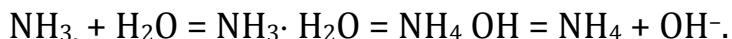


Така сама реакція за наявності каталізатора (паладієво-родієвого) відбувається інакше:

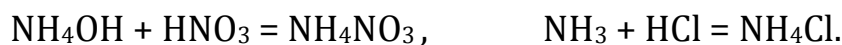


Така реакція використовується в процесі синтезу нітратної кислоти.

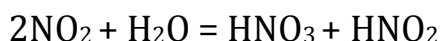
Аміак речовина основного характеру. У водному розчині аміаку встановлюється рівновага:



Традиційно водний розчин аміаку позначають формулою NH_4OH і називають гідроксидом амонію. З кислотами гідроксид амонію дає солі амонію; також солі утворюються при взаємодії газоподібного аміаку:

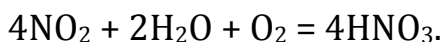


Зусіхоксидівнітрогену (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5) найбільш поширеним є оксид нітрогену (IV). При взаємодії з водою оксиду нітрогену (IV) утворюються дві кислоти (нітратна та нітритна):



Нітратна кислота (HNO_3) є сильною кислотою, яка проявляє окисні властивості завдяки нітрогену в ступені окиснення +5. Вона окислює метали, що стоять в ряду активності, як до гідрогену, так і після гідрогену (крім золота та платини), перетворюючи їх в нітрати. Нітратна кислота при цьому відновлюється до різних продуктів (N_2O , NO , NO_2 , N_2 , NH_4NO_3), залежно від концентрації кислоти, активності металу та температури.

Нітратна кислота, крім металів, окислює багато неметалів і складних речовин, в тому числі органічних. У випадку концентрованої кислоти реакція з деякими органічними речовинами може викликати займання цих речовин, а при активному змішуванні великих кількостей речовин – вибух. Тому нітратна кислота хоча і не є горючою речовиною – є пожежонебезпечною сполукою. У промисловості нітратну кислоту добувають за реакцією:

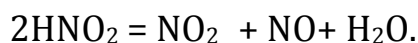


HNO_3 є багатотонажний продукт хімічної промисловості. Більша її частина використовується під час виробництва азотних добрив. Найбільш поширеними азотними добривами є селітри – калієва, натрієва та аміачна (KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3), солі амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, сечовина $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$.

Солі нітратної кислоти – нітрати, завдяки наявності в їх складі атому нітрогену в ступені окиснення +5 теж проявляють окисні властивості.

Їх суміші з відновниками можуть інтенсивно горіти або вибухати. Так, суміш нітрату калію з вугіллям та сіркою відома зі стародавніх часів як “чорний порох”. Нітрати використовуються як компоненти в піротехнічних генераторах вогнегасних аерозолів ($\text{KNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3$).

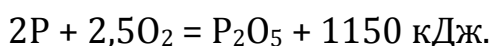
Нітритна кислота (HNO_2) – нестійка сполука, відома лише в розчині. При нагріванні легко розкладається:



Нітритна кислота та її солі (нітрити), завдяки наявності атому Нітрогену з проміжним ступенем окиснення (+3), може виявляти як окисні, так і відновні властивості. У водних розчинах нітритна кислота є слабким електролітом, тому її солі гідролізуються.

Нітроген утворює також слабку азидну кислоту HN_3 . Її солі азиди мають низьку термічну стійкість. Азиди малоактивних металів розкладаються з вибухом під час удару (азидом плюмбуму наповнюють капсули-детонатори).

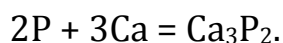
Фосфор, на відміну від нітрогену, тверда речовина. Він має кілька алотропних видозмін. Найбільш вивчені з них білий, червоний та чорний. Білий фосфор утворюється при конденсації пари фосфору, його молекула складається з чотирьох атомів. Білий фосфор пожежонебезпечний і дуже отруйний. При контакті з повітрям за звичайних умов білий фосфор самозаймається. Це пояснюється тим, що на повітрі він інтенсивно окислюється:



Внаслідок цієї реакції він швидко самонагрівається та займається. Для ізоляції білого фосфору від повітря його зберігають під шаром води, з якою він не реагує. Білий фосфор добре розчиняється у легколіткій рідині – сірковуглеці (CS_2). Такі розчини використовуються як запальні: після змочування ними горючих речовин відбувається випарування сірковуглецю, а фосфор, що залишається на поверхні тонким шаром, швидко окислюється та самозаймається. При цьому займається і горюча речовина.

Червоний і чорний фосфор значно менш активні, ніж білий фосфор.

Найбільш поширені ступені окиснення фосфору –3; +3; +5, причому з них найбільш стійка +5. Ступінь окиснення –3 фосфор проявляє в сполуках з металами (фосфідах) та водородом (PH_3 – фосфін). Фосфіди утворюються при взаємодії металів з фосфором:



Фосфіди при взаємодії з водою або кислотами дають фосфін:



Фосфор легко окислюється в повітрі до P_2O_3 , а в кисні – до P_2O_5 :



З киснем фосфор утворює два оксиди – P_2O_3 і P_2O_5 . При взаємодії з водою вони утворюють, відповідно, фосфітну (H_3PO_3) і ортофосфатну (фосфатну) кислоти (H_3PO_4):



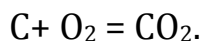
У водних розчинах фосфатна кислота є кислотою середньої сили (за першою ступінню). Солі фосфатної кислоти (фосфати) у великих кількостях використовуються як добрива. Гідрофосфати амонію використовуються як компоненти порошкових засобів пожежогасіння (П-1А, ПФ), вони, крім інгібіруючої дії на полум'я, гальмують процес горіння, завдяки утворенню на поверхні, що горить, ізолюючої плівки розплаву.

17.7 Хімічні властивості Карбону та Силіцію

Карбон і Силіцій відносяться до головної підгрупи четвертої групи періодичної системи елементів. Більшість сполук карбону вивчаються в розділі "Органічна хімія", до неорганічних сполук традиційно відносять оксиди Карбону (CO – чадний газ, CO_2 – вуглекислий газ), карбонатну (вугільну) кислоту та її солі, а також сполуки карбону з металами – карбіди. Відомі також неорганічні сполуки вуглецю – карбоніли.

Карбон утворює декілька алотропних модифікацій: алмаз, графіт, карбін і полікумулен, з яких найбільш поширеною є графіт. Широко зустрічається також аморфний вуглець. Вуглець за звичайних умов – малоактивна речовина, але його активність значно підвищується із зростанням температури. З різних модифікацій Карбону найактивнішою є аморфна, менш активним є графіт і ще менш активним – алмаз.

При спалюванні вугілля, основною складовою частиною якого є карбон, відбувається реакція:



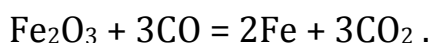
Вуглець також безпосередньо реагує із флуором і при сильному нагріванні за присутності каталізатора з воднем:



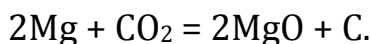
Ступінь окиснення Карбону в його сполуках буває: -4 , $+2$, $+4$. Карбон в неорганічних сполуках може знаходитися в таких станах

гібридизації: sp , sp^2 , sp^3 , яким відповідає координаційне число, відповідно, 2, 3, 4.

Оксид Карбону (II) – безбарвний газ без запаху, дуже отруйний. Він може утворюватися під час пожежі в умовах недостатньої кількості кисню. Чадний газ не поглинається у звичайних протигазах, що викликає потребу використовувати ізолюючі протигази. CO – за підвищених температур сильний відновник, що використовується в металургійних процесах:



Оксид карбону (IV) (вуглекислий газ) – безбарвний газ із слабким кислуватим запахом, не підтримує горіння та дихання. Велика кількість вуглекислого газу небезпечна для людського організму: вже через наявність 7% CO_2 у повітрі людина непритомніє, а за наявності 20% CO_2 настає параліч органів дихання. Вуглекислий газ є більш ефективним флегматизатором, ніж азот і аргон, тому його використовують як газовий засіб пожежогасіння у вогнегасниках типу ВВ (російська аббревіатура ОУ). В цих вогнегасниках CO_2 під тиском 5-20 МПа переходить в рідкий стан. Під час роботи вогнегасника вуглекислий газ, що виходить під тиском з вогнегасника, завдяки інтенсивному випаровуванню та розширенню охолоджується і частково переходить у твердий стан (сухий лід). Він припиняє доступ повітря до осередку загоряння і одночасно охолоджує його, це приводить до припинення процесу горіння. Але найбільш активні метали можуть горіти у вуглекислому газі:

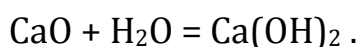


Тому CO_2 не можна використовувати для гасіння таких металів.

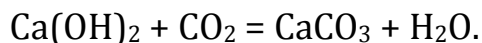
При взаємодії CO_2 з водою утворюється слабка і нестійка двохосновна карбонатна (вугільна) кислота – H_2CO_3 . Солі карбонатної кислоти – карбонати – в більшості не розчинені у воді (крім солей лужних металів та амонію). Нерозчинені у воді карбонати при нагріванні розкладаються на вуглекислий газ та оксид металу:



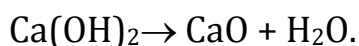
Ця реакція використовується для добування негашеного вапна (CaO). При взаємодії його з водою (процес гасіння) одержують гашене вапно:



Гашене вапно (пушонка) представляє тістоподібний розчин, який при висиханні та взаємодії з вуглекислим газом поступово твердіє, завдяки процесу:

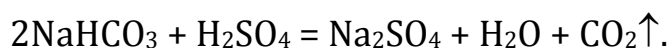


Такі властивості вапна дозволяють використовувати його в якості в'язучого в будівництві. Воно входить до складу будівельних розчинів для кам'яної кладки і штукатурки. Вапно також застосовується при виготовленні силікатної цегли (8-10% вапна + 90-92% піску та біля 7% води від маси сухої суміші). Силікатна цегла один з найбільш поширених силікатних виробів, що використовуються в будівництві. Конструкції з силікатної цегли не витримують довгої дії води і температур більше 500°C. Вода поступово розчиняє Ca(OH)_2 , а при підвищенні температури починається процес дегідратації:

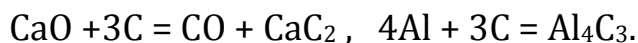


Охолодження водою сильно розігрітих конструкцій з силікатної цегли, що має місце при гасінні пожеж, викликає ще подальше зниження міцності за рахунок вторинного гасіння.

Карбонати лужних металів термічно стійкі – плавляться без розкладення. Найбільш відомими з них є карбонат натрію (Na_2CO_3 – технічна назва “кальцінована сода”) і гідрокарбонат натрію (NaHCO_3 – питна сода). Дрібний гідрокарбонат натрію є основою вогнегасного порошку – ПСБ-3. Водний розчин NaHCO_3 є основою лужної складової в хімічно-пінних вогнегасниках. Кислотна складова хімічно-пінних вогнегасників складається з сульфатної кислоти або її суміші з сульфатом феруму. При роботі таких вогнегасників використовується газоутворююча реакція:



З металами Карбон утворює карбіди, які утворюються при сильному нагріванні вуглецю з металами або оксидами металів:



Під час взаємодії карбідів з водою утворюються відповідні гідроксиди і вуглеводні:



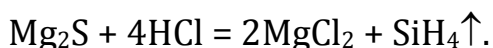
Виділення горючих газів при взаємодії з водою робить карбіди пожежонебезпечними. Крім того, при гасінні карбідів не можна використовувати воду. При взаємодії карбідів активних металів з водою вуглеводні, що виділяються, можуть займатися за звичайних умов.

Карбон входить до складу основних палив. Він складає основну частину викопного вугілля. Так, антрацит містить близько 95%, кам'яне вугілля 75-90%, буре вугілля 65-70% карбону. Близько 50% карбону містять торф та деревина. Нафта, нафтопродукти та природний газ також в якості основної складової частини містять карбон. При згорянні всіх палив утворюється вуглекислий газ, вміст якого в атмосфері поступово збільшується. Завдяки поглинанню вуглекислим газом теплового випромінювання, що відбивається від поверхні землі, підвищується середня температура навколишнього середовища (парниковий ефект). Це явище може привести до суттєвих змін клімату (глобальне потепління). Що, в свою чергу, може привести до плавлення льоду в Арктиці, Антарктиді та Гренландії та підвищення рівня світового океану (затоплення великих площ суші). Для боротьби з цим явищем світовим співтовариством розробляються заходи до зниження викидів парникових газів.

Силіцій є другим за поширеністю елементом земної кори (26,7%). Основними ступіннями окиснення Силіцію є +4 і -4. Ступінь окиснення -4 Силіцій має у сполуках з металами (силіциди) та водородом (силани). Силіциди утворюються за високих температур при взаємодії простих речовин або оксидів металів з кремнієм:



Привзаємодії силіцидів з водою та кислотами утворюється суміш силанів ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$), основним серед яких є моносилан - SiH_4 :

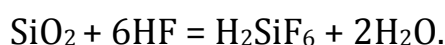


Силан при контакт з повітрям і водою самозаймається:

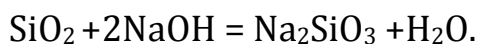


Тому силани є пожежо-небезпечними речовинами, які не можна гасити засобами, до складу яких входить вода.

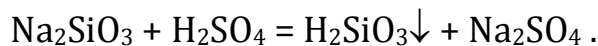
З киснем Силіцій утворює оксид SiO_2 , який є найбільш стійкою сполукою Силіцію. Кристали диоксиду Силіцію зустрічаються у природі у вигляді мінералу кварцу. Звичайний пісок - це дрібний SiO_2 з невеликою кількістю домішок. Пісок широко застосовується в будівництві, для виготовлення скла, цементу, кераміки. Пісок з давніх часів використовується як простіший засіб пожежогасіння. Диоксид Силіцію не реагує з кислотами, крім фторидної (плавикової):



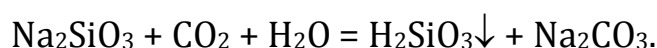
За кімнатної температури SiO_2 повільно реагує з лугами, у разі нагрівання швидкість реакції збільшується:



Ця реакція показує, що SiO_2 - кислотний оксид. Діоксид кремнію з водою не реагує, тому кислоту, яка відповідає цьому оксиду одержують з солей силікатної кислоти - силікатів:



H_2SiO_3 - це умовна формула силікатної кислоти, яка представляє собою драглистий осад - гель змінного складу ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Силікатна кислота у водних розчинах дуже слабка кислота, вона за силою поступається карбонатній кислоті. Водні розчини розчинених силікатів (натрію і калію) на повітрі поступово реагують з вуглекислим газом (процес карбонізації):



При нагріванні гелю силікатної кислоти він поступово втрачає воду і перетворюється на силікагель - дуже порувату речовину. Силікагель використовують як осушник та адсорбент. Силікагель додають у вогнегасні порошкові засоби для попередження злипання цих порошоків (порошки ПСБ-3, П-1А) або використовують як адсорбент для поглинання газоподібних інгібіторів горіння (порошок СИ-2). Водні розчини силікатів натрію та калію (рідке скло) використовують для протипожежного просочування деревини, тканин та виготовлення вогнезахисних фарб та покриттів. Додавання до води рідкого скла значно підвищує ефективність використання води в пожежогасінні завдяки підвищенню в'язкості таких розчинів та їх здатності прилипати до поверхні твердих матеріалів.

Солі силікатної кислоти - силікати - дуже поширені у природі. Силікати та алюмосилікати складають велику частину земної кори. Природними силікатами є глини, азбест, тальк, слюди, польові шпати, граніти, базальти тощо. До штучних силікатів відноситься скло, кераміка, цемент, рідке скло.

ЛЕКЦІЯ № 18. КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

План

- 1.Класифікація та номенклатура неорганічних сполук.
2. Оксиди.
3. Основи.
4. Кислоти.
5. Солі.

18.1 Класифікація та номенклатура неорганічних сполук

Хімічна номенклатура – це система назв індивідуальних речовин, груп і класів хімічних сполук, а також правила, за якими складаються ці назви і правила їх письмового запису (формул). В основі міжнародної номенклатури неорганічних речовин лежить їх склад. Кожна речовина має назву відповідно до її формули. В Україні питаннями номенклатури займається Українська національна комісія з хімічної термінології та номенклатури. Згідно з рішенням цієї комісії впроваджено держстандарт (ДСТУ–2439–94), який вимагає застосовувати в навчальному процесі систематичні назви хімічних елементів та їх сполук. Назви хімічних елементів приведено в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва.

Номенклатура неорганічних речовин складається з формул та назв. **Хімічна формула** – зображення складу речовини за допомогою символів хімічних елементів, числових індексів та інших знаків. **Хімічна назва** – зображення складу речовини за допомогою слова або групи слів.

Символи і назви хімічних елементів наведені у періодичній системі елементів. Елементи умовно поділяють на метали та неметали. До неметалів відносять усі елементи VIIIA групи (благородні газы), VIIA групи (галогени), елементи VIA групи (крім Полонію), Нітроген, Фосфор, Арсен, Карбон, Силіцій, Бор, Гідроген. Інші елементи відносять до металів.

Назви простих речовин складаються з одного слова – найменування хімічного елемента з префіксом (або без нього), наприклад: Mg – (моно) Магній; Hg – (моно) Меркурій; O₂ – диоксиген; O₃ – триоксиген; P₄ – тетрафосфор; S₈ – октасульфур.

На відміну від назви елемента, яка пишеться з великої літери, аналогічна назва простої речовини – з маленької літери. Для деяких простих речовин використовують також спеціальні назви: O₃ – озон; P₄ – білий фосфор.

Хімічні формули складних речовин складаються з позначення електропозитивної та електронегативної складових частин, наприклад NaCl (Na⁺ – електропозитивна, Cl⁻ – електронегативна).

Назви складних речовин утворюють за хімічними формулами зліва направо. Вони складаються з двох слів – назв електропозитивних та електронегативних складових частин, наприклад: CuSO₄–купрум(II)

сульфат; LaCl_3 – лантан (III) хлорид або лантан трихлорид; PCl_3 – фосфор трихлорид або фосфор(III) хлорид; CO – карбон монооксид або карбон(II) оксид.

18.2 Оксиди

Оксидами називаються речовини, що складаються з двох елементів, одним з яких є кисень зі ступенем окиснення -2 . Назва оксиду складається зі слова «оксид» та назви елемента. Після назви елемента, який має змінну ступінь окиснення, вказується його ступінь окиснення. Наприклад, NO – оксид нітрогену(II), N_2O – оксид нітрогену(I). Оксиди поділяються на солетворні та несолетворні. Оксиди, які не утворюють солей, називаються, несолетворними (NO , N_2O , CO). Солетворні оксиди поділяються на основні, кислотні та амфотерні.

Основні оксиди – це оксиди, яким відповідають їх гідрати – основи.

До основних оксидів відносяться оксиди лужних, лужно-земельних, а також інших металів у нижчих ступенях окиснення. Вони реагують з кислотними оксидами, кислотами та амфотерними основами і оксидами з утворенням солей:



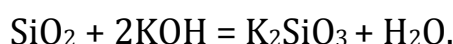
Оксиди лужних і лужно-земельних металів утворюють з водою основи (луги):



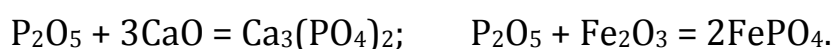
Кислотні оксиди – це оксиди, яким відповідають їх гідрати – кислоти. Більшість кислотних оксидів взаємодіють з водою з утворенням кислот:



З лугами кислотні оксиди утворюють сіль і воду:



З основними та амфотерними оксидами кислотні оксиди утворюють солі:



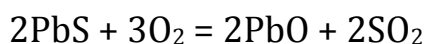
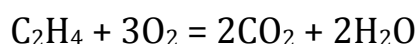
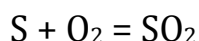
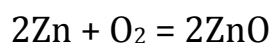
Амфотерними називаються оксиди, які, залежно від умов, виявляють властивості основних або кислотних оксидів. До амфотерних належать оксиди деяких металів головних підгруп (Be , Al), а також оксиди ба-

гатьох металів побічних підгруп періодичної системи елементів у проміжних ступенях окиснення (MnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO).

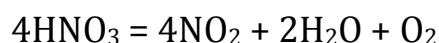
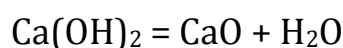
Якщо в сполуках з іншими елементами кисень має ступінь окиснення -1 , то такі сполуки називаються пероксидами, а якщо $-1/2$, то – супероксидами. Найбільш відомий пероксид – пероксид гідрогену H_2O_2 .

Способи одержання оксидів:

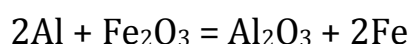
1. Взаємодія простих і складних речовин з діоксигеном:



2. Розклад складних кисневмісних речовин:



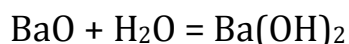
3. Взаємодія активних металів з оксидами менш активних металів:



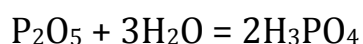
Хімічні властивості оксидів:

1. *Взаємодія з водою.*

З водою взаємодіють тільки оксиди, яким відповідають розчинні у воді гідроксиди (основні або кислотні). Головним чином, це оксиди лужних і лужно-земельних металів, які утворюють луги:

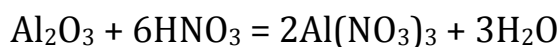
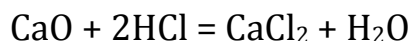


Основні оксиди, яким відповідають нерозчинні у воді гідроксиди, з водою не взаємодіють. Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють тому, що відповідні їм гідроксиди нерозчинні у воді. При взаємодії з водою кислотних оксидів утворюються кислоти:



2. *Взаємодія з кислотами.*

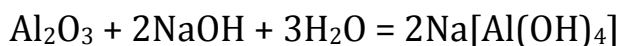
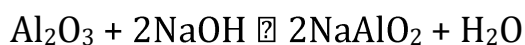
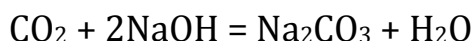
Основні і амфотерні оксиди взаємодіють з кислотами з утворенням солей:



Кислотні оксиди, як правило, з кислотами не взаємодіють, за винятком окисно-відновних реакцій.

3. Взаємодія з основами.

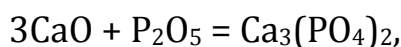
Кислотні і амфотерні оксиди взаємодіють з лугами з утворенням простих або комплексних солей:



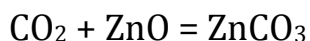
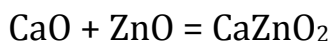
Основні оксиди з основами не взаємодіють.

4. Взаємодія оксидів між собою.

Оксиди протилежної природи взаємодіють між собою: основні оксиди взаємодіють з кислотними:



амфотерні оксиди реагують як з кислотними, так і з основними оксидами:



18.3 Основи

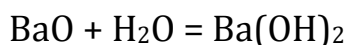
Основами називають сполуки, які складаються з катіонів металу та однієї або декількох гідроксогруп OH^- . З точки зору електролітичної дисоціації основи – це електроліти, які дисоціюють з утворенням OH^- іонів. Наприклад, основами є NaOH ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{La}(\text{OH})_3$.

Назва основи складається з назви металу в називному відмінку та слова «гідроксид». Якщо метал утворює декілька гідроксидів, ступінь його окиснення вказують римською цифрою в дужках. Наприклад, CuOH – купрум(I) гідроксид, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – купрум(II) гідроксид. При цьому кількість гідроксогруп, що зв'язані з атомом металу, визначає кислотність основи, тоб то NaOH , KOH , TlOH – однокислотні основи, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – двокислотні, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – трикислотні, $\text{Th}(\text{OH})_4$ – чотирикислотні. П'яти- та шестикислотні основи невідомі.

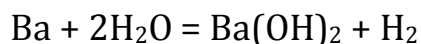
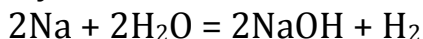
Одержання основ:

1. Прямий спосіб – одержання розчинних основ.

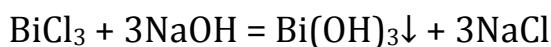
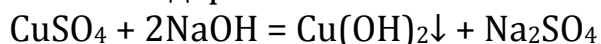
Взаємодія оксидів лужних і лужноземельних металів з водою:



Взаємодія лужних і лужноземельних металів з водою:



2. Непрямий спосіб – одержання слабких основ:



Хімічні властивості основ:

1. Луги, як сильні електроліти, дисоціюють необоротно з утворенням гідроксид-іонів:

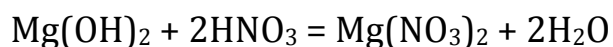
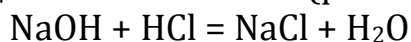


Багатокислотні луги дисоціюють ступінчасто:

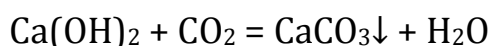


Нерозчинні у воді основи не змінюють колір індикаторів, оскільки практично не дисоціюють.

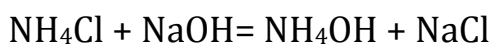
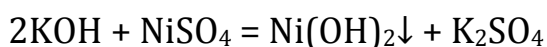
2. Основи взаємодіють з кислотами (реакція нейтралізації):



3. Луги взаємодіють з кислотними оксидами:

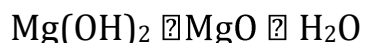


і солями, якщо утворюються нерозчинні сполуки або сильна основа витісняє менш сильну:

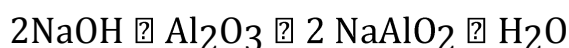


Нерозчинні у воді основи з кислотними оксидами та солями не взаємодіють.

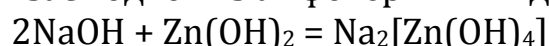
4. Більшість основ при нагріванні розкладаються:



5. Крім того, луги взаємодіють при сплавленні з амфотерними оксидами:



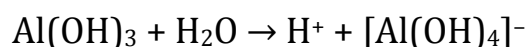
6. Луги також взаємодіють з амфотерними гідроксидами:



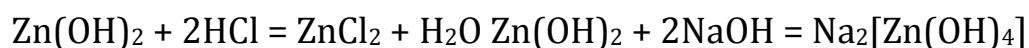
Амфотерні гідроксиди – це гідроксиди, які виявляють основні або кислотні властивості залежно від умов реакцій.

До цих гідроксидів належать: Be(OH)_2 ; Al(OH)_3 ; Zn(OH)_2 ; Cr(OH)_3 та інші.

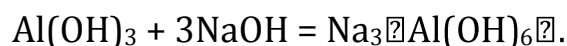
Амфотерні гідроксиди – нерозчинні сполуки і слабкі електроліти. Вони дисоціюють за схемами:



При взаємодії кислот з амфотерними гідроксидами вони виявляють основні, а при взаємодії з лугами – кислотні властивості:



У надлишку розчину лугів амфотерні гідроксиди утворюють комплексні сполуки – комплексні гідроксосоли:



17.4 Кислоти

Кислотами називаються сполуки, до складу яких входять атоми водню, здатні заміщуватися атомами металів. Носієм кислотних властивостей є іон водню H^+ .

В таблиці 4 наведені формули і систематичні назви деяких кислот та їх солей (кислотних залишків).

Іноколи використовують тривіальні (неноменклатурні) назви кислот. Наприклад, H_2SO_4 – сірчана кислота, HNO_3 – азотна кислота, HCl – соляна кислота.

Таблиця 4 – Систематичні назви кислот та їх солей

Формула	Назва кислоти	Назва солі	Формула	Назва кислоти	Назва солі
H ₂ SO ₄	сульфатна	сульфат	H ₂ SO ₃	сульфітна	сульфіт
HNO ₃	нітратна	нітрат	HNO ₂	нітритна	нітрит
H ₃ PO ₄	ортофосфатна	ортофосфат	HPO ₃	метафосфатна	метафосфат
H ₃ PO ₃	фосфітна	фосфіт	H ₂ SiO ₃	метасилікатна	метасилікат
H ₄ SiO ₄	ортосилікатна	ортосилікат	H ₂ CO ₃	карбонатна	карбонат
CH ₃ COOH	ацетатна	ацетат	HF	фторидна	фторид
HCl	хлоридна	хлорид	HBr	бромідна	бромід
HI	іодідна	іодід	H ₂ S	сульфідна	сульфід

Згідно з теорією електролітичної дисоціації до кислот належать електроліти, які при дисоціації утворюють катіони H⁺: HCl → H⁺ + Cl⁻.

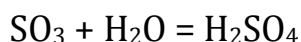
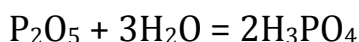
Розрізняють кислоти:

- безоксигенові (HCl, H₂S), оксигеновмісні (HNO₃, H₂SO₄);
- одноосновні (HCl, HNO₃), двоосновні (H₂S, H₂SO₄), триосновні (H₃PO₄);
- сильні (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄), слабкі (H₂SO₃, H₂CO₃, CH₃COOH);
- кислоти-неокисники (HCl, HF, H₂S, H₂SO₄ розведена, всі органічні кислоти), кислоти-окисники (HNO₃ будь-якої концентрації і H₂SO₄ концентрована).

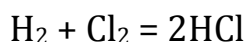
Значення негативного заряду іона кислотного залишку визначається числом гідроген-іонів, що утворюються внаслідок дисоціації.

Способи одержання кислот:

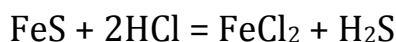
1. Розчинні оксигеновмісні кислоти утворюються при взаємодії кислотних оксидів з водою:

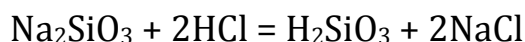
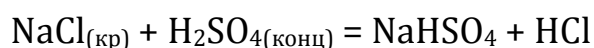


Безоксигенові кислоти одержують взаємодією дигідрогену з металом (з наступним розчиненням у воді отриманої сполуки):



Кислоти (оксигенові та безоксигенові) одержують дією на їх солі іншими кислотами (більш сильними або менш леткими):



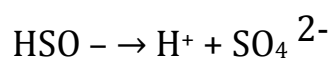
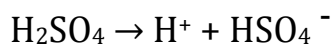


Хімічні властивості кислот:

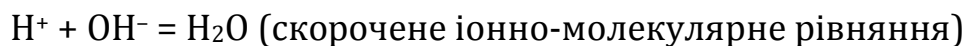
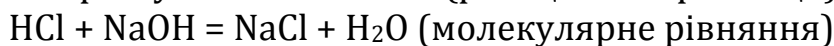
1. Кислоти у водних розчинах дисоціюють з утворенням H^+ -іонів та кислотного залишку, причому сильні кислоти дисоціюють необоротно:



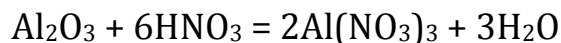
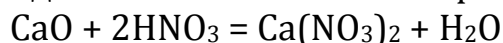
Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:



2. Кислоти реагують з основами (реакція нейтралізації):

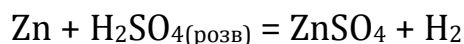


3. Кислоти взаємодіють з основними та амфотерними оксидами:

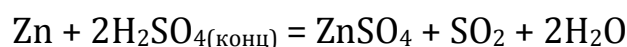
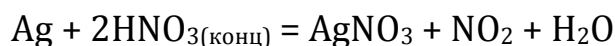


4. Кислоти реагують з металами.

Метали, які в ряду стандартних електродних потенціалів знаходяться до Гідрогену, відновлюють його розчини кислот-неокисників, утворюючи відповідну сіль:

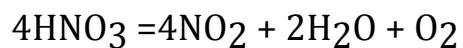
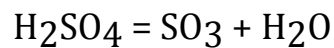


Кислоти-окисники (HNO_3 і концентрована H_2SO_4) відновлюються металами до відповідних оксидів (NO_2 , NO та інші і SO_2 або H_2S), бо окисником у цих випадках є не іони Гідрогену, а солеутворюючий елемент (Нітроген або Сульфур) у вищому ступені окиснення:



5. Кислоти реагують з солями (див. способи одержання кислот).

6. При нагріванні оксигенові кислоти можуть розкладатися:

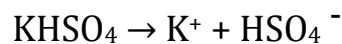
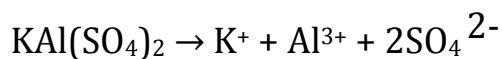
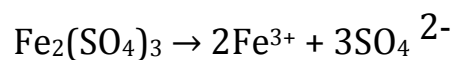


17.5 Солі

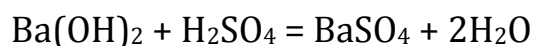
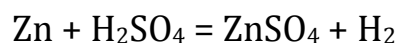
Солі – це продукти повного або часткового заміщення водню кислоти металом, або продукти обміну гідроксигрупи гідроксидів металів на кислотні залишки кислот. Солі бувають середні, кислі та основні.

Назви солей складаються з назви кислотного залишку та назви металу з указанням ступені окиснення (якщо метал має змінні ступені окиснення). Наприклад, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюмінію, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат хрому (III). У назвах кислих солей до назви аніона додають числівник (крім випадку одиниці), що відповідає числу атомів Гідрогену в молекулі, і слово гідроген. Наприклад, KHCO_3 – гідрогенкарбонат калію, KH_2PO_4 – дигідрогенфосфат калію. Аналогічно складаються назви основних солей. Наприклад, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ – нітрат дигідроксобісмуту (III).

З точки зору теорії електролітичної дисоціації до солей належать електроліти, під час дисоціації яких утворюються катіони та аніони кислотного залишку, наприклад:

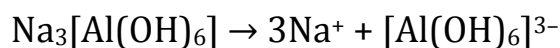
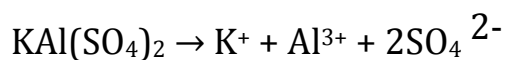


Солі поділяють на середні, кислі, основні. Середні солі – це продукт повного заміщення Гідрогену кислоти металом:



Середні солі бувають прості (найбільш поширені сполуки), подвійні, змішані та комплексні. Прості солі складаються з катіону одного з металів та аніону одного з кислотних залишків (ZnSO_4 , NaCl тощо), подвійні – містять катіони двох різних металів і один і той же аніон ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ тощо), змішані – навпаки, один катіон і два різних аніона ($\text{CaCl}(\text{OCl})$ – кальцій хлорид-хлорат (I)).

Комплексні солі відрізняються від подвійних характером дисоціації у водних розчинах. Якщо подвійні солі дисоціюють на іони солі, з яких вони складаються, то комплексні солі при дисоціації утворюють комплексні іони, які є стійкими у водних розчинах:



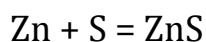
Кислі солі – це продукт неповного заміщення іонів Гідрогену в молекулі кислоти на іони металу. В складі таких солей містяться іони Гідрогену, наприклад, NaHCO_3 , Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 .

Основні солі, окрім іонів металу та кислотного залишку, містять гід-роксогрупи, наприклад, $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$, AlOHCl_2 , $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$. Це продукт неповного заміщення гідроксогруп основ на кислотні залишки.

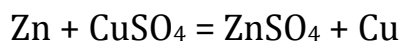
Назви солей складаються з назв катіону і кислотного залишку в називному відмінку (без слова іон): K_2SO_4 – натрій сульфат; $\text{Ba(HCO}_3)_2$ – барій гідрокарбонат; Ca_3P_2 – кальцій фосфід; $\text{KAl(SO}_4)_2$ – алюміній калій сульфат; K_2NaPO_4 – дикалій натрій фосфат; MgOHCl – магній гідроксохлорид.

Способи одержання солей

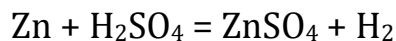
1. Взаємодія металів з неметалами:



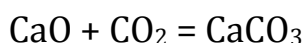
2. Взаємодія металу з сіллю менш активного металу:



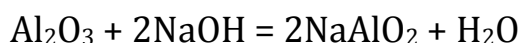
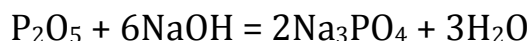
3. Взаємодія металів з кислотами:



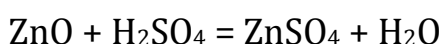
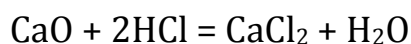
4. Взаємодія оксидів між собою:



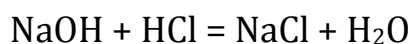
5. Взаємодія кислотних (амфотерних) оксидів з основами (лугами):



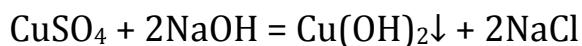
6. Взаємодія основних (амфотерних) оксидів з кислотами:



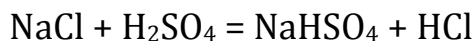
7. Реакція нейтралізації:



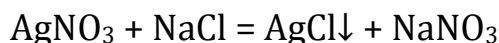
8. Взаємодія лугів з солями (з утворенням нерозчинних основ):



9. Взаємодія кислоти з сіллю:

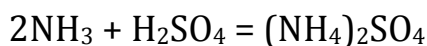


10. Взаємодія між солями (з утворенням нерозчинної солі):

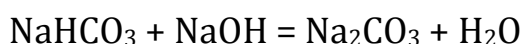


Крім цих, найбільш поширених способів, існують інші способи одержання солей.

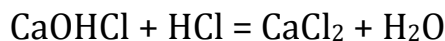
11. Взаємодія амоніаку з кислотами:



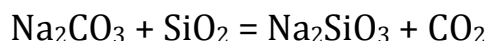
12. Взаємодія кислих солей з лугами:



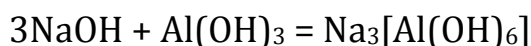
13. Взаємодія основних солей з кислотами:



14. Взаємодія деяких солей з нелеткими оксидами:



15. Взаємодія амфотерних гідроксидів з лугами:



Деякі хімічні властивості солей наведені у прикладах способів їх одержання (приклади 2, 8, 9, 10, 14 див. вище).

Солі розкладаються при нагріванні. Продукти, що утворюються, залежать від природи металу та кислоти:



МОДУЛЬ 5. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ S,P,D-ЕЛЕМЕНТІВ

ЛЕКЦІЯ № 20. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ S¹, S²- ЕЛЕМЕНТІВ

План

1. Загальні положення s¹-елементів.
2. Хімічні властивості лужних металів.
3. Використання лужних металів.
4. Загальні положення s²-елементів.
5. Хімічні властивості лужно-земельних металів.
6. Використання лужно-земельних металів.

20.1 Загальні положення s¹-елементів

Електронна будова атомів цієї групи (ns^1) вказує на те, що всі елементи мають проявляти єдиний ступінь окиснення +1 і при цьому бути металами. Однак для s¹-елементів є ряд особливостей у ході залежності властивостей сполук елементів від порядкового номера. Елемент другого періоду за властивостями завжди суттєво відрізняється від інших елементів своєї групи. Це пов'язано з відносно малим розміром атома і наявністю на внутрішньому рівні лише двох електронів, які майже не екранують зовнішній рівень від ядра. Тому сполуки Li помітно відрізняються за властивостями від сполук Na.

Хімічна активність елементів, що мають назву **лужних металів**, зростає від Li до Cs відповідно до збільшення розміру атома. Однак найменший електродний потенціал у водних розчинах має літій, потенціал іонізації якого є найбільшим (табл. 1.1). Це пояснюють високою енергією гідратації маленького іону Li⁺ (міцний зв'язок з молекулами води). У органічних розчинниках, а також у розплавах солей, літій серед лужних металів має найменший за модулем електродний потенціал відповідно до нижчої активності.

Таблиця 20.1 – Забарвлення полум'я сполуками лужних металів

Метал	Забарвлення полум'я
Li	карміново-червоний
Na	жовтий
K	фіолетовий
Rb	червоний
Cs	блакитний

Однозарядні іони лужних металів не мають непарних електронів, тому відповідні солі безбарвні, якщо не забарвлений аніон.

Легкість збудження атомів використовують у простому способі якісного визначення присутності сполук лужних металів. Енергії газово-

го пальника вже достатньо для активації електронного переходу $ns A \rightarrow np$, тому полум'я набуває характерного забарвлення (табл. 20.1):

Саме завдяки характерним лініям у спектрі були відкриті та одержали свої назви рубідій (лат. rubidium – червоний) та цезій (лат. caesius – блакитний).

20.2 Хімічні властивості лужних металів

Прості речовини є сріблясто-білими (Cs – золотистий) металами з доволі високою електричною та тепловою провідністю. Це легкі речовини, причому літій – найбільш легка тверда речовина ($\rho = 0,54 \text{ г/см}^3$) при нормальних умовах. М'якість металів (легко ріжуться ножом) і низькі температури плавлення вказують на слабкість зв'язків у кристалічній решітці металу, а це, в свою чергу, пояснює високу активність металів.

Схеми взаємодії s^1 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 20.1 і рис. 20.2.

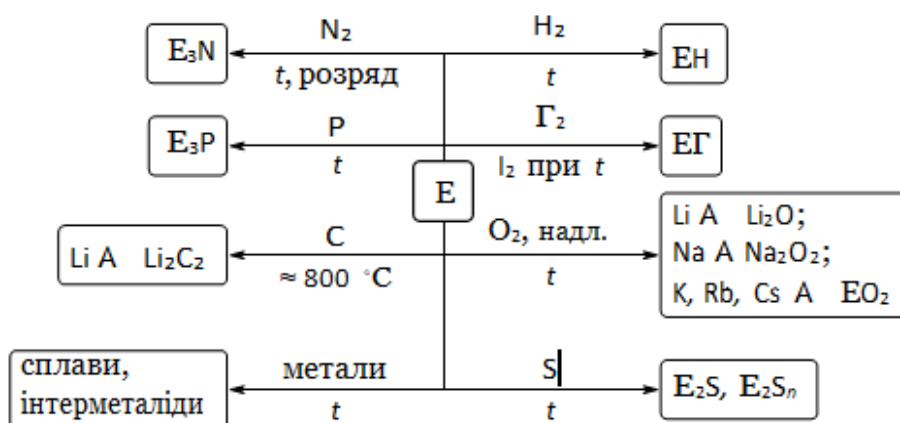


Рисунок 20.1– Схема взаємодії s^1 -елементів з простими речовинами

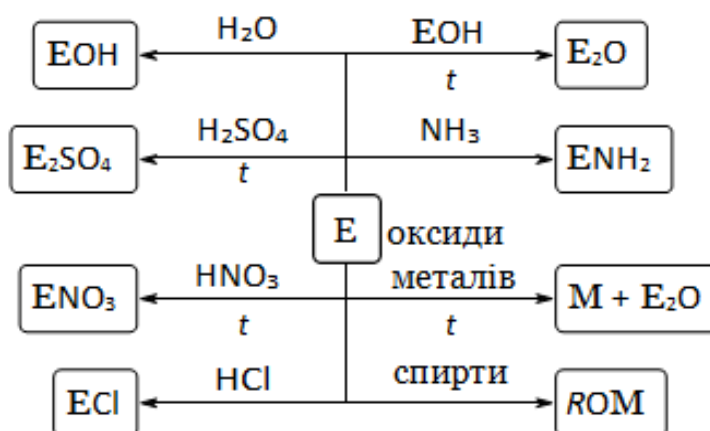


Рисунок 20.2– Схема взаємодії s^1 -елементів з важливими реагентами

Робота з лужними металами вимагає великої акуратності. Зокрема невикористані шматочки металів потребують утилізації в етиловому спирті: $2\text{Na} + 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa} + \text{H}_2$.

20.3 Використання лужних металів

Літій. Li – анод в акумуляторах; LiOH – компонент електроліту лужних акумуляторів; Li_2CO_3 – виробництво алюмінію та його сплавів.

Натрій. $\text{CH}_3 - \underset{\text{t}}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{Cl} + 2\text{Na} + \text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ – синтез Вюрца; сплав з K має $t_{\text{пл}} = -12^\circ\text{C}$; NaOH, Na_2CO_3 – виробництво скла та миючих засобів; $\text{K}_2\text{NbF}_7 + 5\text{Na} = \text{Nb} + 5\text{NaF} + 2\text{KF}$ – натрійтермія.

Калій. Сполуки K важливі як мінеральні добрива; KO_2 – основний компонент у ізолюючих дихальних апаратах.

Рубідій та цезій. Ці елементи знаходять використання у фотоелементах.

20.4 Загальні положення s^2 -елементів

Валентний рівень цих елементів має вигляд ns^2 , тому єдиним ступенем окиснення у сполуках буде +2. Як і для ns^1 -елементів, збільшення атомного номеру приводить до посилення металічних властивостей елемента. Однак, порівняно з лужними металами, елементи цієї групи утворюють іони з меншим радіусом, тому:

іони s^2 -елементів сильніше сольватовані;

висока енергія кристалічної решітки зменшує розчинність солей зі складним аніоном (карбонати, сульфати, фосфати тощо);

зменшується термічна стійкість солей зі складним аніоном.

$2p$ -підрівень у берилію є кайносиметричним і активно задіяний в утворенні хімічного зв'язку. Тому валентність берилію, як правило, дорівнює 4 і його численні сполуки полімеризовані.

Відмінності у властивостях елементів цієї підгрупи більш суттєві, ніж у s^1 -елементів. Зокрема амфотерний Be утворює переважно ковалентні сполуки, а Ca, Sr, Ba є типовими металами та подібні за властивостями між собою, як і лужні метали. Магній у цьому ряду займає проміжне положення. Через подібні властивості останні 3 метали виділяють у окрему групу **лужно-земельних металів** (ЛЗМ).

У ступені окиснення +2 атоми елементів не мають непарних електронів, тому відповідні сполуки не мають забарвлення (якщо це забарвлення не надає аніон типу MnO_4^-). Магній і кальцій розповсюджені на Землі (2,4% та 2,9%), а інші елементи цієї групи – ні.

Прості речовини є металами, однак якщо Be і Mg вкриті суцільною захисною оксидною плівкою, яка захищає їх від корозії, то лужно-земельні метали легко кородують на повітрі. Тому ЛЗМ зберігають під

шаром гасу. Активність металів висока, але Be і Mg проявляють активність лише при нагріванні.

Схеми взаємодії s^2 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 20.3 і рис. 20.4.

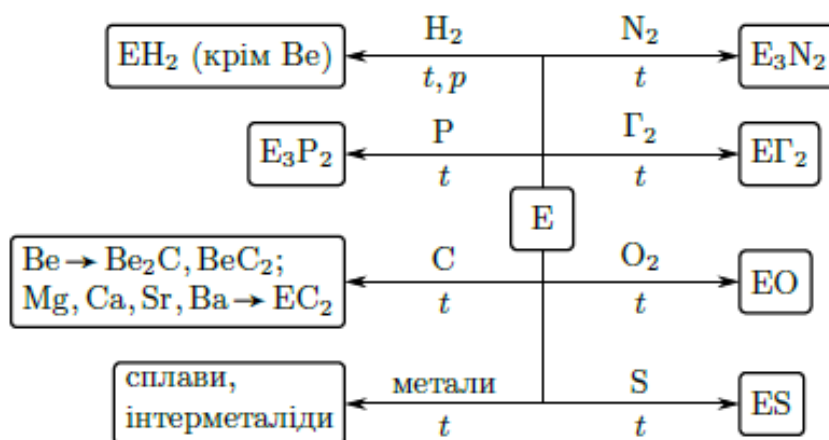


Рисунок 20.3– Схема взаємодії s^2 -елементів з простими речовинами

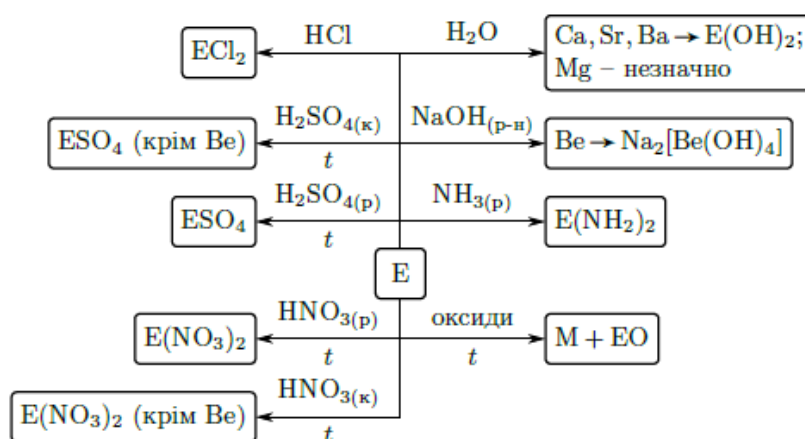


Рисунок 20.4 – Схема взаємодії s^2 -елементів з важливими реагентами

20.6 Використання лужно-земельних металів

Берилій. Легуючий компонент (до 2%) у деяких сплавах (берилієві бронзи) використовується як сповільнювач нейтронів у ядерних реакторах; оксиди берилію та магнію – вогнетриви.

Магній. Використовують для одержання металів, він входить у склад легких сплавів; сполуки Mg використовують у органічних синтезах (реактив Грін'єра).

Кальцій. Сполуки кальцію та магнію використовують як будівельні матеріали (цемент, алебастр, вапно); CaCl_2 і $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ – осушувачі.

Стронцій та барій. У піротехніці надають полум'ю красивого червоного кольору; Металічний барій – гетер (видаляє сліди газів); BaTiO_3 – відомий сегнетоелектрик.

ЛЕКЦІЯ № 21. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ P¹, P²- ЕЛЕМЕНТІВ

План

1. Загальні положення p¹-елементів.
2. Хімічні властивості бору, алюмінію, галію, індію та талію.
3. Використання p¹-елементів.
4. Загальні положення p²-елементів.
5. Хімічні властивості карбону, сіліцію, германію, стануму та плюмбуму.
6. Використання p²-елементів.

21.1 Загальні положення p¹-елементів

Бор – перший p-елемент Періодичної системи, тому його властивості унікальні, як і у першого s-елемента. Електронна конфігурація $2s^22p^1$ вказує на те, що характерним ступінем окиснення має бути +3. Однак цьому ступеню окиснення відповідають два різних типи гібридизації атомних орбіталей бору. Використання лише трьох наявних АО з трьома власними електронами призводить до появи сполук з sp^2 -гібридизованим атомом бору, а використання вакантної АО через утворення донорно-акцепторного зв'язку (як акцептора) відповідає sp^3 -гібридизації.

На відміну від s^1 і s^2 елементів, а також інших представників своєї групи, бор ніколи не утворює катіонів B^{3+} через величезну поляризацію, яку створював би подібний невеликий за розмірами катіон з великим зарядом. Тому бор – типовий неметал і за властивостями нагадує силіцій (діагональна схожість).

Бор виявляє сильні акцепторні властивості по відношенню до електронної пари, тому найбільш стійкими сполуками цього елемента є сполуки з атомами-донорами. У цьому випадку утворюються міцні зв'язки, що сприяють полімеризації сполук. Гомоланцюги В-В-В нестійкі, а гетероланцюги типу В-О-В-О-В є міцними завдяки додатковому донорно-акцепторному зв'язуванню, яке відсутнє у гомоланцюгах.

Природний бор складається з 2 ізотопів: ^{10}B (20%) і ^{11}B (80%). Цей елемент – рідкісний ($3 \cdot 10^{-4}$), але утворює власні мінерали, в яких знаходиться у вигляді сполук з киснем.

Алюміній. Порівняно з бором алюміній має більший розмір атома, тому металічні властивості у нього виражені сильніше. Al – типовий амфотерний елемент, для якого характерні як катіонні ($[Al(H_2O)_6]^{3+}$), так і аніонні ($[Al(OH)_6]^{3-}$) комплекси. КЧ алюмінію у таких сполуках може приймати значення 4 і 6. КЧ 6 проявляється за рахунок наявності у атома алюмінію вакантного d-підрівня. Однак, Al є p-елементом, тому не утворює амоніачних та ціанідних комплексів. Найважливіші ліганди у комплексах алюмінію – H_2O , OH^- і F^- .

Характерним ступінем окиснення є +3, хоча за високих температур зустрічаються сполуки Al(+1): AlF, Al₂O, AlCl.

За розповсюдженістю на Землі алюміній займає перше серед металів місце (і поступається лише неметалам O та Si); має один природний ізотоп ²⁷Al. Найбільш стабільними серед сполук цього елемента є сполуки з киснем через велику спорідненість Al до O (аналогія з бором).

Галій, індій, талій. Із збільшенням порядкового номера у групі зменшується стабільність вищого ступеню окиснення +3 і збільшується стабільність нижчого +1. Ця тенденція спостерігається для всіх груп *p*-елементів, тоді як у *d*-елементів проявляється зворотня тенденція.

Талій сильно відрізняється від інших елементів групи за властивостями сполук внаслідок *лантаноїдного стиснення* та ефекту проникнення. Усі три елементи є рідкісними і розсіяними, хоча галій іноді зустрічається разом з алюмінієм.

Галій, індій і талій – доволі м'які та легкоплавкі метали. Особливість індію – рівномірне відбивання світлових променів будь-якої довжини хвилі – використовується при виготовленні дзеркал. Галій має схильність до переохолодження і температурний інтервал існування його рідкого стану найбільш широкий серед усіх металів. Це пояснюється наявністю молекул Ga₂ у рідкому галії. Ця рідина дуже агресивна по відношенню до інших металів. Вона розчиняє їх усі, за винятком W, Ta, Re і Be, вже до 600 °C.

21.2 Хімічні властивості бору, алюмінію, галію, індію та талію

Бор у кристалічній сірій модифікації важкоплавка речовина (2075 °C) і має напівпровідникові властивості. В хімічних реакціях, де продуктом є бор, утворюється коричневий порошок аморфного бору. У звичайних умовах бор реагує лише з фтором, що можна пояснити не термодинамічною вигодою, а кінетичними факторами: реакції можливі, але відбуваються надзвичайно повільно. При нагріванні активність бору підвищується і він реагує з усіма сильними окисниками.

Хімічна активність Al висока, адже $E(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = 1,66 \text{ В}$. Однак вона знижена через утворення суцільної водостійкої оксидної плівки на поверхні метала. У реакціях металічний алюміній проявляє свою високу активність лише у тому випадку, коли вдається зруйнувати оксидну плівку.

Схеми взаємодії усіх *p*¹-елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами представлено на рис. 21.1 і рис. 21.2.

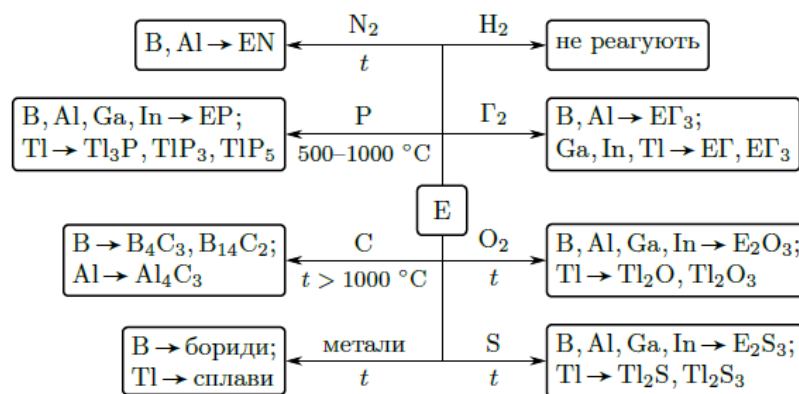


Рисунок 21.1 – Схема взаємодії p^1 -елементів з простими речовинами

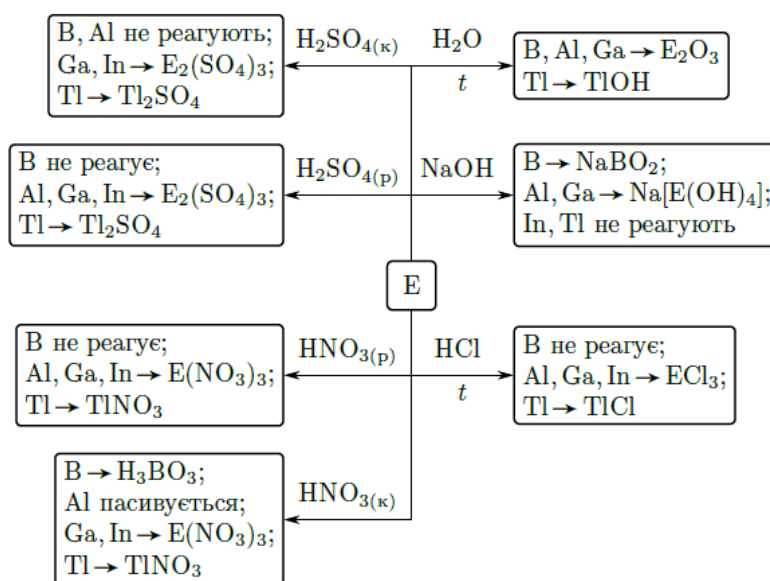


Рисунок 21.2 – Схема взаємодії p^2 -елементів з важливими реагентами

20.3 Використання p^1 -елементів

Бор. Легуюча добавка; сповільнювач нейтронів у ядерній техніці; виробництво скла і фарфору (B_2O_3); $Li[BH_4]$ і $Na[BH_4]$ використовують у органічних синтезах; бориди металів – вогнетриви.

Алюміній. Сплави; алюмотермія; лазерна техніка; органічний синтез ($Li[AlH_4]$, $AlCl_3$); очищення води, шкіряне виробництво ($Al_2(SO_4)_3$).

Галій, індій, талій. Напівпровідникові матеріали та вакуумна техніка; Індій використовують у виробництві дзеркал, а також у ювелірній справі («зелене золото» – сплав 75% Au, 20% Ag і 5% In); численні сплави індію мають низькі температури плавлення, тому використовуються у запобіжниках і як припої. Розподілення індію за галузями використання у XXI сторіччі наведено у табл. 21.3. Японія використовує 53% світового виробництва індію, США – 21%, а на країни колишнього СРСР припадає менше 1%.

Таблиця 21.3 – Використання індію у розвинених країнах

Галузь використання	Використання, %
Припої та сплави	10
Покриття і сплави у виробництві підшипників	20
Електротехніка	15
Оксидні покриття	25
Потреби науки	7

20.4 Загальні положення p^2 -елементів

Карбон. Електронна конфігурація $2s^22p^2$ атома карбону характеризується важливою властивістю: кількість електронів на зовнішньому рівні збігається з числом орбіталей на ньому. Подібна ситуація спостерігається ще лише для одного елемента у Періодичній системі – гідрогену – і саме ці два елементи утворюють найбільшу кількість сполук у природі. За умови відсутності неподілених електронних пар на валентному рівні, карбон виявляє схильність до утворення гомоланцюгів, адже сусідні атоми не зазнають додаткового відштовхування між неподіленими парами електронів.

Характерними ступенями окиснення карбону у неорганічних сполуках є $-4, +2, +4$. При цьому реалізуються три типи гібридизації атомних орбіталей – sp , sp^2 і sp^3 . Висока електронегативність карбону (2,5) вказує на неможливість існування катіонів типу C^{2+} чи C^{4+} . Як типовий неметал карбон проявляє тенденцію до утворення аніонних похідних навіть у позитивних ступенях окиснення: CO_3^{2-} , CN^- . Природний карбон складається з двох ізотопів: ^{12}C (98,9%) та ^{13}C (1,1%). Радіоактивний ізотоп ^{14}C зустрічається лише у слідових кількостях ($10^{-10}\%$), однак має велике значення для встановлення віку біоматеріалів.

Кремній. Електронна конфігурація атому силіцію $3s^23p^2$ вказує на можливість існування ступенів окиснення $+4, -4$ і $+2$. Однак, наявність вакантного d - підрівня сприяє стабілізації позитивного ступеню окиснення $+4$ за рахунок утворення донорно- акцепторних зв'язків, тому сполуки Si ($+2$) нечисленні. З тієї ж причини силіцій, на відміну від карбону, здатний проявляти координаційне число 6.

Вакантні орбіталі d -підрівня полегшують перебіг реакцій заміщення і це суттєво відрізняє Si від C. Так, CCl_4 – малоактивна сполука, яка не гідролізується, а $SiCl_4$ гідролізується дуже легко. Гомоланцюги силіцію малостійкі, проте гетеро ланцюги Si-O-Si мають високу стійкість і є найбільш розповсюдженими зв'язками на нашій планеті.

У багатьох своїх сполуках силіцій проявляє подібність до бору (діагональна схожість). Природний силіцій складається із суміші 3 ізотопів і за розповсюдженістю поступається лише оксигену.

Германій, станум, плумбум. У ряду Ge Sn Pb спостерігаються ті ж тенденції, що й для p^1 -елементів: зменшується стабільність вищого сту-

пеню окиснення і збільшується стабільність нижчого. При цьому сполуки у ступені окиснення +4 нагадують сполуки неметалів, а у ступені окиснення +2 – сполуки металів. Усі елементи цієї підгрупи мало розповсюджені, проте знаходять широке використання.

20.5 Хімічні властивості карбону, сіліцію, германію, стануму та пльумбуму

Сполуки C (-4). Карбіди поділяють на 3 групи за характером хімічного зв'язку: іонні карбіди утворені металами I-A, II-A підгруп і Al. Хімічно активні, гідролізуються. Металоподібні – карбіди *d*-елементів. Сполуки включення ($TiC_{0,6-1,0}$, $VC_{0,58-1,0}$).

Сполуки C (+4). Подібні сполуки існують лише для неметалів з більшою, ніж у карбону, електронегативністю: галогенів, кисню, сульфуру і нітрогену. При взаємодії з водою можуть утворювати кислоти, а з осн'овними реагентами – солі.

Сполуки C (+2). Найважливішою сполукою у цьому ступені окиснення є CO – газ без запаху і забарвлення, з низькою розчинністю у воді (чадний газ). За фізичними властивостями і електронною будовою CO близький до N_2 , однак, на відміну від азоту, характеризується деякою полярністю ($\mu = 0,04 \cdot 10^{-29}$ Кл·м).

Схеми взаємодії усіх p^2 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами представлено на рис. 21.4 і рис. 21.5.

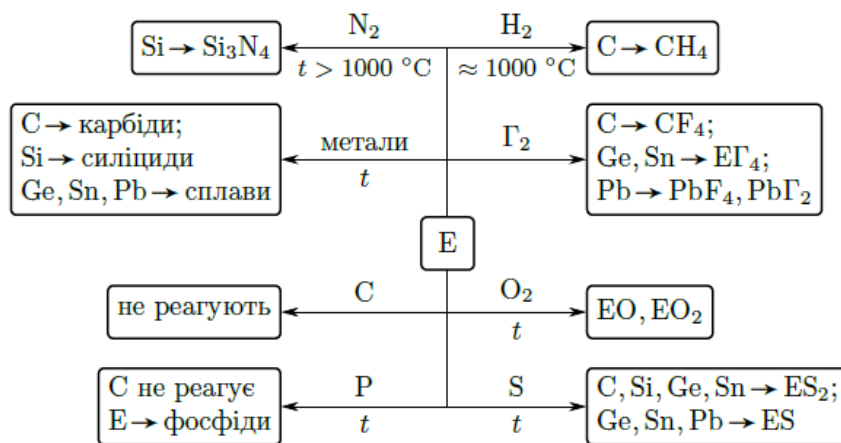


Рисунок 21.4 – Схема взаємодії p^2 -елементів з простими речовинами

Проста речовина сіліцію (кремній) є доволі інертною. З простих речовин за кімнатної температури реакція відбувається лише з фтором; при нагріванні кремній окиснюється більшістю неметалів до Si (+4).

Головним оксидом сіліцію виступає SiO_2 , хоча за високої температури існує SiO (по аналогії з карбоном). SiO_2 відомий у декількох модифікаціях, найважливіша з яких для хіміків – кварц. Чистий кварц є

гарним матеріалом для хімічного посуду. Він витримує нагрівання до 1200 °С, причому швидке охолодження не викликає його розтріскування.

Германій – крихка речовина, що лиже ззовні нагадує метал, а Sn (проста речовина – олово) і Pb (свинець) є типовими металами. Для олова характерний перехід $\alpha \rightarrow \beta$ при 13 °С, що супроводжується перетворенням компактного металу на порошок («олов'яна чума»).

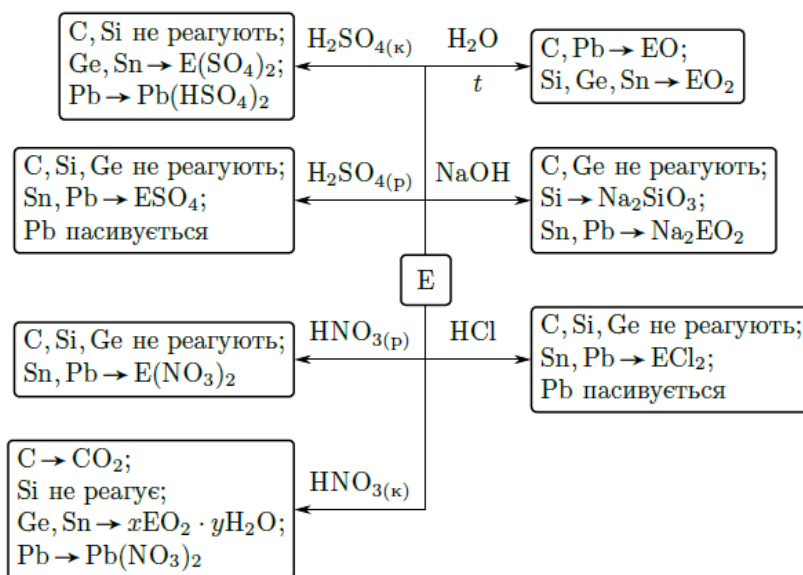


Рисунок 21.5 – Схема взаємодії p²-елементів з важливими реагентами

20.6 Використання p²-елементів

Карбон. Кам'яне вугілля, нафта і газ використовують як паливо; матеріали на основі графіту широко вживані у промисловості: електроди, тиглі, стрижні у ядерних реакторах, електрощітки у двигунах, графітове волокно; активоване вугілля – адсорбент; алмази (природні та, особливо, штучні) – абразивний матеріал; CO₂ (сухий лід) – охолоджувач продуктів, активна речовина вогнегасників; SiC – абразивний матеріал, а також нагрівальний елемент у електропечах.

Силіцій. Скло, фарфор, хімічний посуд містять SiO₂; напівпровідникова техніка – галузь використання дуже чистого кремнію; розкислювач (видаляє зайвий кисень) сталі, кислотостійкий легуючий компонент; входить до складу цегли і цементу; ситали – закристалізовані скловидні фази; вони характеризуються поєднанням механічної міцності та хімічної стійкості.

Германій, станум, плюмбум. Германій використовують у напівпровідниковій техніці. Станум йде на захисні покриття заліза (лужене залізо), виробництво припоїв, легкоплавких сплавів. Плюмбум входить до складу кислотостійких та легкоплавких сплавів, деяких видів скла (кристаль). Велика кількість плюмбуму йде на виробництво автомобільних акумуляторів.

ЛЕКЦІЯ № 22. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ P³, P⁴- ЕЛЕМЕНТІВ

План

1. Загальні положення p³-елементів.
2. Хімічні властивості нітрогену, фосфору та елементів підгрупи арсену
3. Використання p³-елементів.
4. Загальні положення p⁴-елементів.
5. Хімічні властивості оксиген, фосфор, селену, телуру та полонію.
6. Використання p⁴-елементів.

22.1 Загальні положення p³-елементів

Здатність утворювати сполуки у нижчому ступені окиснення монотонно зменшується у межах групи з ростом розміру атома і у цьому ж ряду збільшується стабільність ступеня окиснення +3. Стабільність вищого ступеня окиснення змінюється немонотонно: вона підвищена у фосфору та стибію, а для бісмуту цей ступінь окиснення малохарактерний.

Нітроген. Атом нітрогену не має *d*-підрівня на валентному рівні (2s²2p³), тому максимальна валентність цього елемента дорівнює 4. Нітрогену притаманно різноманіття ступенів окиснення (від -3 до +5 включно), але переважно зустрічаються -3, +5 і +3. Ступені окиснення +2 і +4 зустрічаються лише в оксидах NO і NO₂; у реакціях цих оксидів за відсутності окисників чи відновників відбувається диспропорціонування.

Нітроген – типовий неметал з високою відносною електронегативністю (3,0). На відміну від карбону, нітроген не утворює міцних гомоланцюгів через наявність неподіленої електронної пари на 2s-підрівні. Саме ця пара зумовлює донорні властивості N (-3), які проявляються, наприклад, у іоні амонію NH₄⁺ і органічних аміносполуках.

Елемент має надзвичайне значення для життя, адже він входить до складу білків. Однак більша частина нітрогену на Землі знаходиться у незв'язаному стані (азот) і входить до складу атмосфери (з вмістом 78%). Звідси породжується проблема «зв'язаного нітрогену», тому що наявні запаси нітрогенвмісної сировини (мінерали, органічна сировина) не можуть задовільнити потреби у ньому.

Фосфор. Порівняно з нітрогеном, фосфор має вакантний 3*d*-підрівень і тому хімія його сполук має ряд особливостей. По-перше, з'являються нові типи гібридизації (*sp*³*d*, *sp*³*d*²) і максимальна валентність збільшується до 5 і навіть 6 ([PF₆]⁻). По-друге, фосфор проявляє схильність до утворення полімерних структур за рахунок додаткових π-зв'язків, в утворенні яких беруть участь *d*-орбіталі фосфору.

Сполуки фосфору у низьких ступенях окиснення поведуть себе як відновники, а у вищому ступені окиснення фосфор не проявляє помітно виражених окисних властивостей.

Підгрупа арсену. Представники цієї підгрупи – арсен, стибій і бісмут – належать до металоподібних елементів, для яких не характерні негативні ступені окиснення; зокрема бісмут є металом. Тому стійкість нижчого ступеня окиснення закономірно зменшується від As до Bi. Стійкість вищого ступеня окиснення також зменшується, особливо у бісмуту, через ефект проникнення пари s-електронів під шар внутрішніх заповнених електронних рівнів. У назві елемента Sb та його похідних використовують два різних латинських корені: стибій (елемент) та антимоній (похідні).

Сполуки елементів цієї підгрупи знаходять специфічне використання. Так, всі сполуки арсену отруйні, тому їх використовують для боротьби зі шкідниками. Крім того, сполуки арсену знаходять використання у напівпровідниковій техніці.

22.2 Хімічні властивості нітрогену, фосфору та елементів підгрупи арсену

Як проста речовина нітроген існує у вигляді двохатомних молекул (азот) і знаходиться у вигляді газу за нормальних умов. Молекула N_2 є найбільш стійкою формою існування нітрогену; це – найміцніша з усіх двохатомних молекул. Енергія дисоціації на атоми дуже велика (945 кДж/моль), що має два важливі наслідки.

1. Вільний азот хімічно малоактивний, хоча за електронегативністю поступається лише фтору й оксигену.
2. Деякі сполуки нітрогену ендотермічні і молекула N_2 є продуктом окиснення численних органічних нітрогенвмісних сполук.

За кімнатної температури N_2 реагує лише з літієм, але в жорстких умовах (висока температура, тиск, каталізатор, електричний розряд) реакції відбуваються з багатьма сполуками.

У вигляді простої речовини фосфор існує у вигляді декількох алотропних модифікацій. Білий фосфор (найбільш хімічно активна модифікація) утворених чотирьохатомними тетраедричними молекулами. Червоний і чорний фосфор – полімери, що зумовлює зменшення реакційно активності цих форм і збільшенню їх стабільності.

Фосфор утворює два ряди сполук з неметалами, де ступінь його окиснення становить +3 і +5, наприклад PCl_3 , PBr_5 . Одержання галогенідів зводиться, як правило, до взаємодії простих речовин, за винятком PF_3 (фтор переводить P одразу до ступеня окиснення +5).

Усі три елементи утворюють найбільш стійку металоподібну модифікацію; для стибію й арсену відомі модифікації типу білого фосфору. Прості речовини легкоплавкі: стибій и бісмут мають температури

плавлення нижчі, ніж у алюмінію (630 і 270 °С відповідно). Арсен при атмосферному тиску не плавиться, а випаровується при 613 °С. При $t > 550$ °С цей процес стає помітним, але й при 25 °С парціального тиску пари арсену вистачає для отруєння робочих приміщень.

Усі прості речовини характеризуються позитивним значенням електродного потенціалу, тому з кислотами-неокисниками вони не реагують. Схеми взаємодії усіх p^3 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами представлено на рис. 22.1 і рис. 22.2.



Рисунок 22.1 – Схема взаємодії p^3 -елементів з простими речовинами

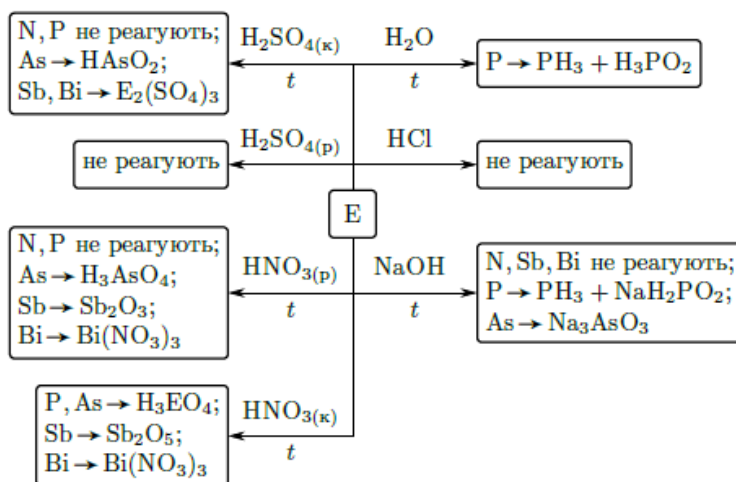


Рисунок 22.2 – Схема взаємодії p^3 -елементів з важливими реагентами

22.3 Використання p^3 -елементів

Нітроген і фосфор належать до життєво важливих елементів. Втрату цих елементів у ґрунті компенсують внесенням, зокрема, мінеральних добрив. Нітроген може входити до складу добрив як у вигляді амонію, так і у вигляді нітрату. Фосфор завжди входить до складу добрив у вигляді фосфат-іону

Нітроген. Азот використовують як інертне середовище (наприклад при транспортуванні палива); нітрати використовують у піротехніці; тринітротолуол (ТНТ) – відома вибухівка; амоніак обмежено використовують у медицині для повернення людини до свідомості; нітратна кислота – дуже широко вживана сполука у різноманітних галузях діяльності людини.

Фосфор. Червоний фосфор використовують у виробництві сірників (бокова поверхня коробки); фосфати використовують для пом'якшення води; зокрема вони входять до складу пральних порошків; Також фосфати використовують у якості пасиваторів для захисту металів від корозії; серед фосфорорганічних сполук є багато сильно отруйних речовин, що знаходять використання у боротьбі зі шкідниками.

Арсен. Сполуки арсену використовують напівпровідниковій техніці; У дуже незначних дозах арсен входить до складу деяких специфічних ліків; численні отруйні сполуки арсену використовують як гербіциди, бойові отруйні сполуки.

Стибій. Стибій знаходить використання у напівпровідниковій техніці; входить до складу важливого сплаву «бабіт»; оксид стибію використовують у виробництві вогнетривів.

Бісмут. Металічний бісмут входить до складу деяких сплавів у якості легуючого компонента; бісмут є компонентом числених високо-температурних надпро-відних сплавів.

22.4 Загальні положення p^4 -елементів

Оксиген. Елементи оксиген, сульфур, селен, телур і полоній мають наступну будову валентної електронної оболонки: ns^2np^4 . Для представників цієї групи використовують спільну назву «халькогени» (грец. бронза). На відміну від нітрогену, оксиген ніколи не проявляє вищого ступеню окиснення +6, однак інші представники групи можуть його проявляти. Мінімальний ступінь окиснення -2 більш стабільний, ніж -3 у сполуках p^3 -елементів.

Оксиген займає особливе місце у хімії. Це – найбільш розповсюджений елемент на Землі, а його сполука з гідрогеном – вода – зустрічається на кожному кроці. Значення оксигену для життя неможливо переоцінити.

Оксигенвмісні сполуки елементів настільки важливі, що вони вивчаються для кожного елемента і складають велику частину неорганічної хімії.

Різноманіття ступенів окиснення для оксигену не характерне; за одиничними винятками це негативні числа 1 і 2. Валентність оксигену у молекулярних сполуках дорівнює, як правило, двом.

Сульфур. З електронною будовою $3s^23p^43d^0$ сульфур є електронним аналогом оксигену, але має ряд особливостей. Валентні можливості су-

льфуру розширені завдяки наявності d-підрівня. Наявність цього підрівня зумовлює високу міцність як гетероатомних, так і гомоатомних ланцюгів. При цьому у гомоланцюгах стійкими є одинарні зв'язки; кратні зв'язки стабілізуються у парі з атомами-донорами електронної пари. Деякі сполуки сульфуру утворюються через заміну атомів кисню на атоми сульфуру, наприклад: CH_3SH з CH_3OH і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з Na_2SO_4 . У такому випадку назва сполуки містить частинку «тіо»: метантіол, натрій тіосульфат тощо.

Найважливішими ступенями окиснення сульфуру у сполуках є -2 , $+4$ і $+6$.

Селен, телур, полоній. У підгрупу селену входять Se, Te і Po для яких характерні парні ступені окиснення завдяки електронній конфігурації ns^2np^4 : -2 , $+4$ і $+6$. Ці елементи не утворюють власних мінералів і належать до рідкісних розсіяних. Полоній, як і всі елементи після бісмуту, не має стабільних ізотопів та утворюється в невеликих кількостях внаслідок радіоактивного розпаду урану. У ряду Se Te Po закономірно посилюються металічні властивості та зменшується стабільність нижчого (-2) та вищого ($+6$) ступенів окиснення.

22.5 Хімічні властивості кисню, фосфору, селену, телуру та полонію

Молекула O_2 представляє собою газ, який доволі погано розчиняється у воді (3 об'єми у 100 об'ємах води при 20°C). Цієї розчинності, однак, вистачає для перебігу багатьох процесів від дихання риб до корозії тих металів, що у чистій воді не кородують.

Молекула кисню менш міцна, ніж N_2 ($E_{\text{зв}} = 498$ кДж/моль), тому реакційна здатність молекулярного кисню набагато вища за активність азоту. Безпосередньо кисень реагує з усіма простими речовинами, за винятком благородних газів і найбільш благородних металів (Au, Pt). Активність кисню помітно збільшується з підвищенням температури.

Сульфур – розповсюджений елемент на Землі. Окрім різноманітних своїх сполук, сульфур зустрічається в значних кількостях у само родному стані (сірка). Стійкою формою існування елемента у простій речовині є короноподібні молекули S_8 , хоча відомо ще декілька алотропних модифікацій.

Для селену і телуру відомо декілька алотропних модифікацій. У своїй більшості це – напівпровідники p -типу, на відміну від сірки (діелектрик), тоді як полоній – типовий метал.

З трьох простих речовин лише селен відрізняється підвищеною летючістю, що використовують у його технології.

Схеми взаємодії усіх p^4 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами представлено на рис. 22.3 і рис. 22.4. Характерною є поведінка простих речовин по відношенню до окисників:

компактний селен не окиснюється розведеними кислотами-окисниками, телур же (і полоній) окиснюється навіть водою.

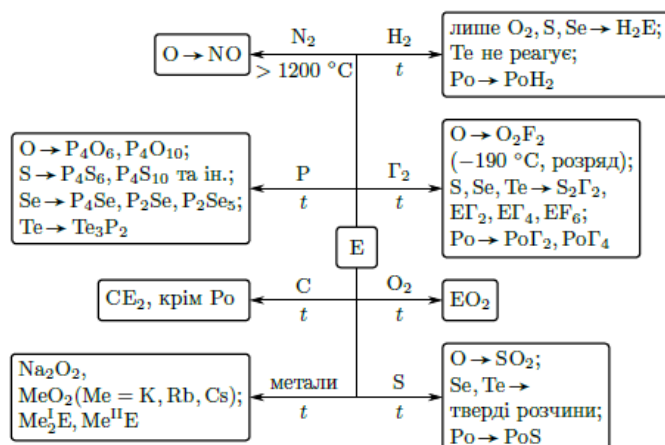


Рисунок 22.3 – Схема взаємодії r^4 -елементів з простими речовинами

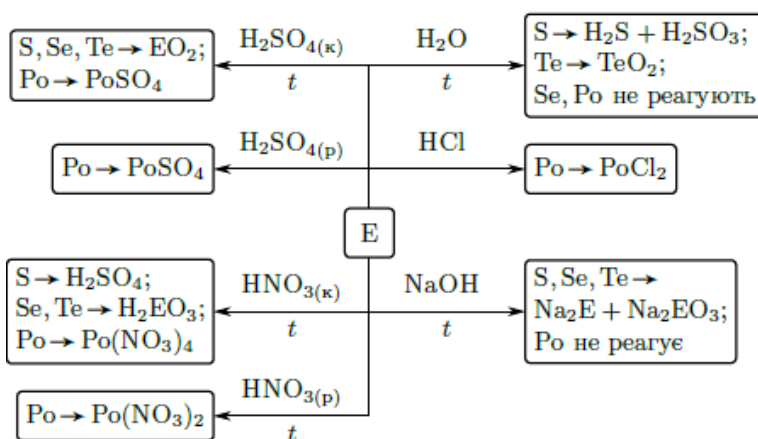


Рисунок 22.4 – Схема взаємодії r^4 -елементів з важливими реагентами

1. Використання r^4 -елементів

Сполуки кисню та сульфуру знаходять настільки широке використання, що перелічити навіть найважливіші сполуки дуже складно. Кисень у великих кількостях потрібен при виробництві сталі, а сульфатну кислоту використовують, наприклад, у хімічній промисловості й автомобільних кислотних акумуляторах.

Селен, телур. На виготовлення чутливих фотоелементів для мно- жильної техніки йде біля 30% Se і 15% Te. Металургія споживає близько 10% Se і більше 55% Te для виробництва різних сплавів спеціального призначення. 35% Se використовують у виробництві скла для корекції кольору маси. 5% Se йде на виробництво харчових добавок та лікарських препаратів.

ЛЕКЦІЯ № 23. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ P⁵, P⁶- ЕЛЕМЕНТІВ ТА ГІДРОГЕНУ

План

1. Загальні положення p⁵-елементів.
2. Хімічні властивості галогенів.
3. Використання галогенів та їх сполук.
4. Хімічні властивості та використання водню.
5. Загальні положення p⁶-елементів.
6. Хімічні властивості та використання благородних газів.

23.1 Загальні положення p⁵-елементів

Відповідно до своєї електронної структури ns^2np^5 атоми елементів цієї групи виступають як активні неметали: атому треба приєднати лише один електрон для утворення стійкої конфігурації благородного газу. Це призводить до того, що фтор, хлор, бром і йод виступають типовими аніоноутворювачами. Для представників цієї групи широко вживається загальна назва «галогени» (ті, що утворюють солі). Прості речовини галогенів об'єднує наявність специфічного запаху, а також характерне забарвлення.

Фтор. Характерною особливістю хімії фтору є обмеженість валентних можливостей: завдяки своїй електронній будові атом фтору завжди виступає одновалентним і проявляє два ступені окиснення: 1 і 0. Фтор – найсильніший окисник, найбільш активний неметал, проте спорідненість до електрону в нього менша, ніж у хлору. Це пояснюється кайносиметричністю $2p$ – підрівня у атомі фтору, електрони якого займають набагато менший об'єм простору, ніж така ж кількість $3p$ -електронів хлору. Тому приєднання електрону до атому фтору виявляється енергетично не таким вигідним процесом, як у випадку атома хлору.

Хлор, бром, йод. Елементи хлор, бром і йод за властивостями сполук мають багато спільного між собою та суттєво відрізняються від фтору. Так, найбільш характерними ступенями окиснення галогенів виступають непарні ступені -1, +5 і +7. Кайносиметричність заповненої $3d$ -оболонки бромю призводить до того, що сполуки Br (+7) проявляють сильні окисні властивості; можливість їхнього існування тривалий час була під сумнівом.

Властивості астату вивчені недостатньо через його малу стабільність: найбільш стабільний ізотоп ^{210}At має період напіврозпаду 8,3 години і не може бути виділений у помітних кількостях.

Лише самий важкий з галогенів – йод – починає проявляти металеві властивості через утворення катіонів I^+ і IO^+ .

23.2 Хімічні властивості галогенів

Газоподібний фтор складається з двохатомних молекул F_2 і виступає надзвичайно активним реагентом. Він безпосередньо реагує з усіма елементами, крім легких благородних газів та кисню. Така поведінка зумовлена високою міцністю зв'язків, що утворюються, і низькою енергією дисоціації молекули F_2 (160 кДж/моль). Останній факт пояснюється відсутністю у атома фтору вакантних d -орбіталей котрі брали б участь у π -зв'язуванні. Замість цього заповнені $2p$ -орбіталі атомів фтору сильно відштовхуються одна від одної і полегшують дисоціацію молекули F_2 . Згадані раніше сполуки фтору з киснем (див. стор. 80) одержують або непрямим шляхом, або у екстремальних умовах. Це – єдині ендотермічні сполуки фтору.

Реакції з F_2 перебігають бурхливо, часто з вибухом. На відміну від реакцій з хлором, реакції за участю F_2 можуть відбуватися у темряві через низьку стійкість молекули F_2 . Деякі метали (Ni, Cu) при взаємодії з F_2 вкриваються суцільною фторидною плівкою (запобігає подальшому окисненню) і це відкриває шлях для практичного використання F_2 . Як правило, у реакції з фтором елементи утворюють вищі фториди.

За стандартних умов хлор є газом, бром – рідиною, а йод – легколетючими кристалами. Летючість останнього пояснюється тим, що (так само, як інші галогени) у вільному стані йод утворений двохатомними молекулами, котрі пов'язані між собою слабкими ван-дер-Ваальсовими силами. Основний спосіб одержання хлору у промисловості – електроліз розчину NaCl, в якому він є цінним побічним продуктом. Бром і йод найдоцільніше одержувати витісненням хлором з їх солей. У даному випадку застосовується загальне правило: легкий галоген витискує більш важкий з галогенідів.

Схеми взаємодії усіх p^5 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами представлено на рис. 23.1 і рис. 23.2.

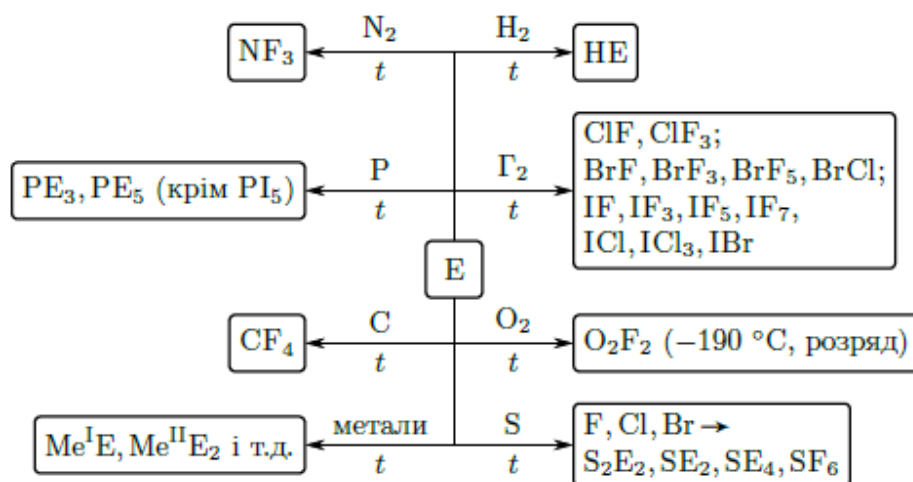


Рисунок 23.1 – Схема взаємодії p^5 -елементів з простими речовинами

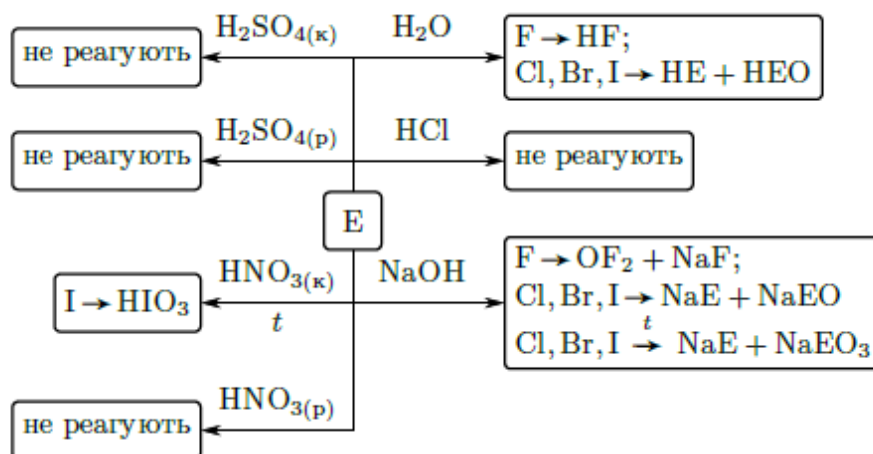


Рисунок 23.2.– Схема взаємодії p^5 -елементів з важливими реагентами

23.3 Використання галогенів та їх сполук

Фтор. Виробництво фреонів і тефлону. Леткий UF_6 використовують при розділенні ізотопів урану. SF_6 – газоподібний діелектрик для високовольтної техніки. Деякі фториди неметалів – окисники ракетного палива.

Хлор. Синтез полімерів, зокрема полівінілхлориду (ПВХ). Знезараження питної води (зараз заміщується більш безпечним озonom). Деякі сполуки хлору (хлорамін, $NaOCl$) використовують для вибілювання тканин та паперу.

Бром. $AgBr$ – світлочутливий матеріал. Органічні похідні обмежено використовують у медицині (бромізовалеріанова кислота). Серед сполук бромру є пестициди, на виготовлення яких витрачають більшу частину бромру.

Йод. I_2 – антисептик у медицині. Йодовану сіль (домішки KI у $NaCl$) використовують для компенсації недостачі сполук йоду в їжі.

23.4 Хімічні властивості та використання гідрогену

Завдяки унікальній будові свого атома гідроген посідає особливе місце у хімії. Конфігурація $1s^1$ означає, з одного боку, що на новий рівень додається один електрон. Така ситуація спостерігається для s^1 -елементів, котрі виступають типовими металами через відносну легкість видалення електрона зовнішнього рівня. З іншого боку, атому гідрогену не вистачає лише одного електрона для отримання конфігурації найближчого благородного газу – гелію ($1s^2$) і це зближує гідроген з галогенами. Вивчення властивостей гідрогену та його сполук вказує на більшу схожість цього елемента з галогенами, ніж з лужними металами.

З карбоном ($2s^2 2p^2$) гідроген має унікальну спільну рису: кількість валентних електронів збігається з кількістю валентних орбіталей. І саме ці два елементи утворюють найбільшу кількість сполук.

Через малу атомну масу у гідрогену найсильніше відчувається різниця між властивостями ізотопів. Їх відомо три і всі вони мають власні назви: протій (H), дейтерій (D) та тритій (T). Перші два зустрічаються у природі (співвідношення H : D становить 6800 : 1), а останній одержують штучно, причому період напіврозпаду тритію становить 12,3 роки.

Очевидно, що у сполуках гідроген може проявляти ступені окиснення +1 і -1.

У природі гідроген виступає найбільш розповсюдженим елементом (92 мол. %), на Землі його значно менше (3 мол. %) і він практично не зустрічається у вільному стані. Гідроген входить до складу води, компонентів ґрунту, живих організмів, рослин і продуктів їхнього розкладу (нафта, газ, вугілля).

У вигляді простої речовини гідроген представляє собою газ (водень), який складається з двохатомних молекул H_2 . Через малу масу і малу поляризованість цих неполярних молекул температури кипіння і плавлення дуже низькі ($t_{пл} = 252\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 259\text{ }^\circ\text{C}$), що дозволяє відділяти водень від інших газів виморожуванням останніх.

Як і молекули галогенів, молекула H_2 має доволі велику енергію дисоціації (435 кДж/моль), тому за звичайних умов газоподібний водень доволі інертний і безпосередньо реагує лише зі фтором. При нагріванні або опроміненні УФ променями активність водню різко зростає. При цьому з активними неметалами він реагує з утворенням похідних H (+1), а з активними металами – з утворенням похідних H (-1), що називають **гідридами**.

Сполуки гідрогену у цьому ступені окиснення (-1) нагадують галогеніди. Однак, внаслідок незначної спорідненості атома гідрогену до електрону ($1/2H_2 + e = H^-$, $\Delta H^\circ = 144,7\text{ кДж}$) кількість таких сполук обмежена найбільш активними відновниками – у першу чергу s^1 і s^2 -елементами. Безпосередня взаємодія між елементами відбувається при підвищеній температурі. Сполуки H (+1) детально розглядаються як характеристичні у хімії відповідних елементів. Через високу електронегативність гідрогену (2,1) подібні сполуки мають ковалентний характер (відмінність від лужних металів).

Кислотно-основні властивості гідридів залежать від партнера гідрогену. У будь-якому періоді Періодичної системи кислотні властивості гідридів посилюються, що пояснюється зменшенням спорідненості до H^+ через збільшення кількості неподілених електронних пар атома-партнера. Так NH_3 – основа у воді, а HF – кислота. У групах спорідненість до протону зменшується зі збільшенням порядкового номера елемента, тому кислотна функція у цьому напрямку зростає. Іон H^+

відзначається унікальною особливістю – у нього відсутня електронна оболонка. Це зумовлює можливість утворення особливого виду зв'язку – водневого (гідрогенного). Такий зв'язок виникає у сполуках, до складу яких входять зв'язки H – E, де E = F, O, N, Cl. Водневий зв'язок змінює характер міжмолекулярної взаємодії і визначає появу аномалій багатьох властивостей сполук, що мають цей зв'язок, порівняно з однотипними сполуками інших елементів. Особливо у цьому ряду виділяються NH₃, H₂O і HF. Фактично, наявністю водневого зв'язку зумовлене існування ряду комплексів гідрогену (+1), наприклад міцного іону [HF₂]⁻.

Особливі властивості H⁺ проявляються у факті існування кислих солей: NaH₂PO₄, KHCO₃, KHS і т.п.

Сполуки *d* і *f* металів з воднем – нестехіометричні сполуки (VN, TiH₂, UH₃), що мають властивості вихідного металу. Іноді зустрічаються і молекулярні сполуки типу K₂ReH₉.

Перші 3 *d*-метали кожного періоду поглинають H₂ із значним екзотермічним ефектом, а *d*⁴ *d*⁸-метали по відношенню до водню малоактивні (виняток – Pd).

Металічні гідриди використовують як відновники для одержання покриттів з відповідного металу, а також для одержання металів у вигляді порошків. Гідриди також використовують у реакціях гідрування, синтезу численних сполук *d* і *f*-елементів. Сполука TiH₂ виступає «сховищем» водню.

Використання сполук водню. Водень використовують у металургії та хімічній промисловості (синтез CH₃OH, NH₃ і т.п.).

Високу температуру полум'я при спалюванні водню у кисні використовують у ракетній техніці (рідкий водень – паливо, кисень – окисник), а також у пальниках для різання тугоплавких матеріалів. Неорганічні кислоти H₂SO₄, HNO₃ і HCl знаходять дуже широке використання у великих обсягах. Найбільш розповсюджений розчинник – вода. У стабілізації третинної структури білків беруть участь водневі зв'язки.

23.5 .Загальні положення *p*⁶-елементів

До благородних газів належать *p*⁶-елементи Періодичної системи, а саме гелій, неон, аргон, криптон, ксенон і радон. Загальна назва елементів пов'язана з їх винятковою хімічною стійкістю: перші хімічні сполуки благородних газів були отримані лише у 1962 р. і їх число суттєво обмежене. Сполуки, у яких гелій, неон чи аргон мають валентність, що відрізняється від нуля, не виявлені.

У природі благородні гази представлені досить широко, особливо гелій, який посідає друге місце серед усіх елементів за розповсюдженістю у Всесвіті. На Землі місцями накопичення благородних газів є атмосфера, природні гази і деякі мінерали.

Атмосфера Землі містить переважно азот і кисень, однак третє місце (майже 1% за об'ємом) посідає аргон, випереджаючи при цьому CO₂. Тому при сучасних масштабах розділення повітря для отримання O₂ і N₂ можливості для одночасного отримання Ar досить широкі. Взагалі ж 1000 м³ повітря містять 9,34 м³ Ar; 18,18 дм³ Ne; 5,24 дм³ He; 1,14 дм³ Kr і 86 см³ Xe. Вмістом Rn у повітрі ($6 \cdot 10^{-20}$ % за об'ємом) можна знехтувати.

Значні кількості He (до 7% за об'ємом) містяться у природних газах деяких родовищ, зокрема у США і Канаді. Концентрація інших благородних газів у природних газах нижча, ніж у повітрі.

Певні мінерали (торіаніт, фергюсоніт, монацит та ін.) містять переважно He, де його вміст становить 0,8-3,5 см³/г. Однак такі джерела гелію не мають промислового значення.

Таким чином можна зробити наступні висновки.

1. Вміст Ar у повітрі, а He у природних газах досить великий.
2. Повітря – єдине джерело промислового отримання аргону і рідкісних благородних газів – He, Kr, Xe. Видобування благородних газів фактично зводиться до фракційної переробки газової сировини, наприклад повітря.
3. Природні гази з відносно великим вмістом гелію є основним джерелом його промислового видобування.

Гелій на Землі з'являється внаслідок процесів α -розкладання важких радіоактивних ізотопів. За приблизними оцінками це джерело He постачає близько $3 \cdot 10^6$ м³ газу на рік, а запас гелію у атмосфері, гідросфері та літосфері разом оцінюється у $5 \cdot 10^{14}$ м³. Більша частина гелію, що утворився на Землі, повільно виходить з атмосфери у Космос, тому питання про ефективне використання наявного на Землі гелію стоїть досить гостро.

Більша частина представленого в атмосфері аргону (99,6%) складається з важкого ізотопу ⁴⁰Ar.

Це перетворення відбувається в більших масштабах, ніж інші реакції утворення благородних газів. Крім того, на відміну від гелію, аргон не виноситься з атмосфери, що сприяє його концентруванню. Вже зараз ресурси аргону майже невичерпні: атмосфера містить у досить концентрованому стані $6,6 \cdot 10^{13}$ т Ar. Теорії походження на Землі інших благородних газів досить суперечливі.

23.6 Хімічні властивості та використання благородних газів

Електронна будова атомів благородних газів визначає їх високу стабільність до будь-яких хімічних перетворень. Енергія збудження атомів усіх елементів (особливо легких) дуже висока, тому здатність сполучатись з іншими елементами в них суттєво обмежена. Лише Kr, Xe і

Rn утворюють сполуки з хімічними зв'язками, причому найбільш багатий на хімічні сполуки радон має період напіврозпаду лише 3,8 діб і робота з ним пов'язана зі значними труднощами. При пропусканні електричного розряду крізь кожний з газів спостерігається відповідне забарвлення світла, однак ніяких хімічних наслідків такий процес не має.

Залежно від характеру процесу благородні газы можуть виконувати наступні функції:

- створювати пасивне середовище, що виключає можливість зміни складу і поверхневої структури хімічно активних матеріалів;
- регулювати швидкість хімічних реакцій, що залежить від концентрації активних газів;
- десорбувати розчинені газы з розплавлених металів (шляхом барботажу гелію);
- забезпечувати інтенсивне відведення тепла;
- створювати робоче середовище для джерел світла та електровакуумної техніки;
- забезпечувати отримання низьких температур (рідкі He і Ne).

З розвитком техніки вимоги до чистоти матеріалів лише підвищуватимуться. Робота з матеріалами високого ступеню чистоти можлива лише у вакуумі або у атмосфері благородного газу. Обрання одного з цих шляхів чи їх комбінація на різних стадіях техпроцесу залежить від конкретних вимог, але використання газу має ряд переваг. Наприклад, на відміну від вакууму, газы виконують динамічні функції: відводять тепло та газы, які не належать до цільових продуктів реакції.

Отримання Zr, Ti, U і деяких інших металів відбувається шляхом відновлення хлоридів у інертній атмосфері. При вакуумному плавленні сталі інертні газы використовують для попередження бурхливого кипіння рідини під час виділення CO.

Зварювання металів у захисному середовищі (Ar, He) використовується для багатьох металів і сплавів. У поточний час цим методом виконується майже 20% зварювальних робіт.

У ядерній техніці благородні газы необхідні не лише на певних стадіях отримання ядерного пального. При використанні у реакторах рідкометалічних теплоносіїв останні працюють у середовищі гелію. Гелій знаходить використання при пошуку дефектів на поверхнях реактору та є неперевершеним у цій ролі.

Отримання низьких температур на рівні 4 К неможливе без використання гелію. Так само Ar, Kr і Xe є незамінними як при наповненні ламп розжарювання, так і люмінісцентних ламп. Заміну азоту повітря на гелій використовують при лікуванні деяких захворювань, а також як ди-хальну суміш для водолазів.

ЛЕКЦІЯ № 24. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ D^4 - D^8 ЕЛЕМЕНТІВ

План

1. Загальні положення d^4 -елементів.
2. Хімічні властивості d^4 -елементів.
3. Використання d^4 -елементів та їх сполук.
4. Загальні положення, хімічні властивості та використання d^5 -елементів.
5. Хімія елементів тріади феруму.
6. Хімія платиноїдів.

24.1 Загальні положення d^4 -елементів

У дану групу входять хром, молібден і вольфрам. У перших двох елементів підгрупи спостерігається провал зовнішнього s -електрона на d -підрівень, внаслідок чого електронні конфігурації хрому та молібдену мають вигляд $3d^54s^1$ і $4d^55s^1$. У вольфраму провал електрона не відбувається, тому його електронна конфігурація має вигляд $4f^{14}5d^46s^2$. Енергія відриву першого електрона від нейтрального атома зростає від Cr до W через посилення ефекту проникнення зовнішнього електрона під екран d і (у вольфраму) f оболонки. Тому хімічне благородство зростає у цьому ж ряду. Другі потенціали іонізації хрому і молібдену відповідають відриву вже d -електрона, тоді як у W – ще s . Тому значення цих потенціалів близькі у Cr і Mo, але відрізняються від другого потенціалу вольфраму. Шості потенціали іонізації близькі для Mo і W, тому можна прогнозувати близькість властивостей Mo (+2) до Cr (+2), а властивостей сполук Mo (+6) – до властивостей сполук W (+6).

У вищому ступені окиснення d^4 -елементи проявляють схожість з p^4 -елементами через подібність електронних конфігурацій E (+6).

Наявність великої кількості неспарених електронів на d -підрівні дозволяє елементам цієї групи утворювати додаткові зв'язки між атомами. Ці зв'язки надзвичайно характерні для даної групи, особливо для молібдену і вольфраму. Сполуки, у яких атоми метала безпосередньо пов'язані між собою ковалентними зв'язками, називаються кластерними.

Стійкість ступенів окиснення змінюється у елементів закономірно. У хрому найбільш стійким є ступінь окиснення +3, а у молібдену і вольфраму – вищий ступінь окиснення +6.

24.2 Хімічні властивості d^4 -елементів

У вигляді простих речовин усі три елементи – метали з високими температурами плавлення. Це найбільш тугоплавкі метали у своїх d -рядах, а вольфрам – самий тугоплавкий серед металів. Тугоплавкість можна пояснити значним внеском ковалентного зв'язку за рахунок неспарених електронів на d -підрівні.

Схеми взаємодії d^4 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 24.1 і рис. 24.2.

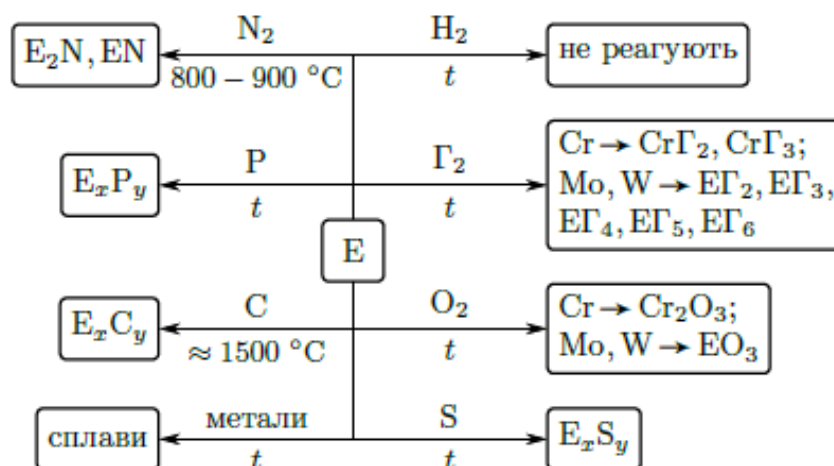


Рисунок 24.1 – Схема взаємодії d^4 -елементів з простими речовинами

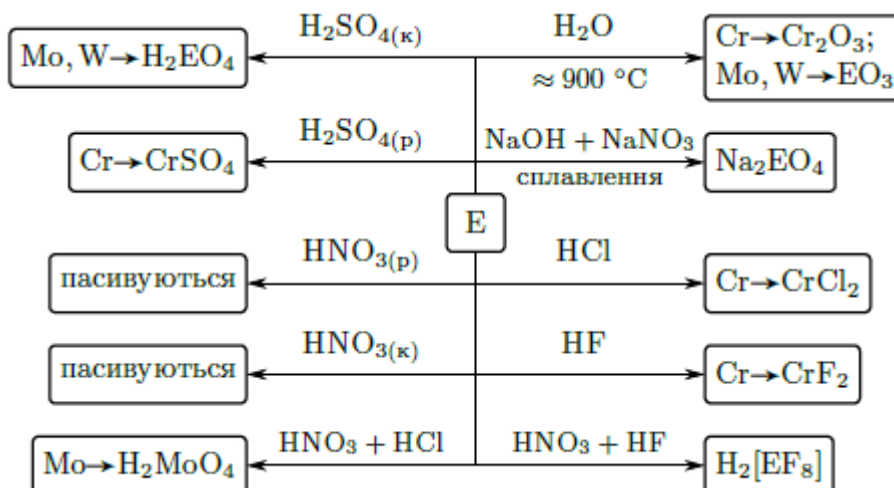


Рисунок 24.2 – Схема взаємодії d^4 -елементів з важливими реагентами

Метали доволі інертні та стійкі по відношенню до води та кисню за рахунок утворення суцільної оксидної плівки. Руйнування оксидної плівки різко збільшує активність металів, адже, наприклад, хром має доволі низький електродний потенціал. Хром реагує з розведеними кислотами, оскільки характер його оксидної плівки (близької за складом до Cr_2O_3) – амфотерний.

У цих умовах Mo і W стійкі завдяки захисним плівкам складу EO_3 кислотного характеру. Слід зауважити, що усі три метали пасивуються у концентрованих кислотах-окисниках. У лужних середовищах Mo і W менш стійкі за хром, для якого не характерне утворення вищого оксиду на поверхні.

Кращими розчинниками для молібдену та вольфраму є розплавлені луги у присутності окисника, а також гаряча суміш нітратної та фторидної кислот.

У порошкоподібному стані метали більш активні: при нагріванні вони легко згоряють до оксидів (Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3), а також реагують з більшістю інших неметалів. При цьому найбільшу активність серед трьох металів виявляє хром.

Одержання металів зводиться на останній стадії до відновлення їх оксидів алюмінієм (у випадку хрому), або воднем.

Якщо металічний вольфрам використовуватиметься для виготовлення твердих сплавів на основі його карбіду, то відновлення можна вести більш дешевим вуглецем.

24.3 Використання d^4 -елементів та їх сполук

Хром. Основний споживач хрому – чорна металургія. Сталь, що містить більше 10% хрому називається нержавіючою. Сплав нікелу з хромом (ніхром) має високу жаростійкість і використовується у нагрівальних елементах. У вигляді тонкої (5 мкм) плівки хром – тверде декоративне покриття. Cr_2O_3 у вигляді пасти використовують як м'який абразивний матеріал.

Молібден. Компонент спеціальних легованих сплавів, що характеризуються корозійною стійкістю і термічною міцністю. Молібден – важливий мікроелемент, компонент добрив. Дисульфід молібдену використовують як тверду змазку. Металічний молібден – матеріал утримувачів спіралей у лампах розжарювання.

Вольфрам. Матеріал спіралей ламп розжарювання. Сплави вольфраму використовують у машинобудуванні (матеріал інструменту, сплав побідит). Легуючий компонент у сталях.

24.4 Загальні положення, хімічні властивості та використання d^5 -елементів

До d^5 -елементів належать манган, технецій і реній. Попри наявність у атомах елементів стійкої конфігурації наполовину заповненого d -підрівня $(n-1)d^5ns^2$, ступінь окиснення +2 виявляється стійким лише для Mn. Властивості сполук Tc і Re більше схожі між собою, ніж зі сполуками мангану.

Для мангану характерні ступені окиснення +2, +4 і +7, хоча можна одержати і похідні Mn (0), Mn (+3), Mn (+5), Mn (+6) і навіть Mn (-1). Для ренію характерні та стійкі сполуки у вищому ступені окиснення, а для технецію – сполуки Tc (+4), Tc (+6) і, особливо, Tc (+7).

Технецій є радіоактивним елементом, що рідко зустрічається у природі, адже $t_{1/2}({}^{97}\text{Tc}) = 2,6 \cdot 10^6$ років. Це – перший штучно синтезова-

ний елемент (1947), про що свідчить його назва. Згодом спектральні лінії технецію були знайдені й у деяких зірках.

Манган широко розповсюджений на Землі, причому утворює як власні мінерали на основі MnO_2 (піролюзит), так і супроводжує ферум у його мінералах. Реній належить до найбільш рідкісних і розсіяних елементів та знаходиться у вигляді домішок у рудах Мо і W. Технецій знаходиться у природі лише у незначних кількостях і основним джерелом його є плутонієві реактори.

Tc накопичується в ядерних реакторах, причому ^{99}Tc становить до 6% маси уламків ділення U. З огляду на те, що $t_{1/2}(^{99}Tc) = 2 \cdot 10^5$ років, за певний проміжок часу можна накопичити кілограмові кількості технецію.

У вигляді простих речовин елементи є тугоплавкими металами з низькою активністю за звичайних умов. Високі температури плавлення, особливо у Tc і Re, зумовлені наявністю міцних зв'язків метал-метал.

Схеми взаємодії d⁵-елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 24.3 і рис. 24.4.

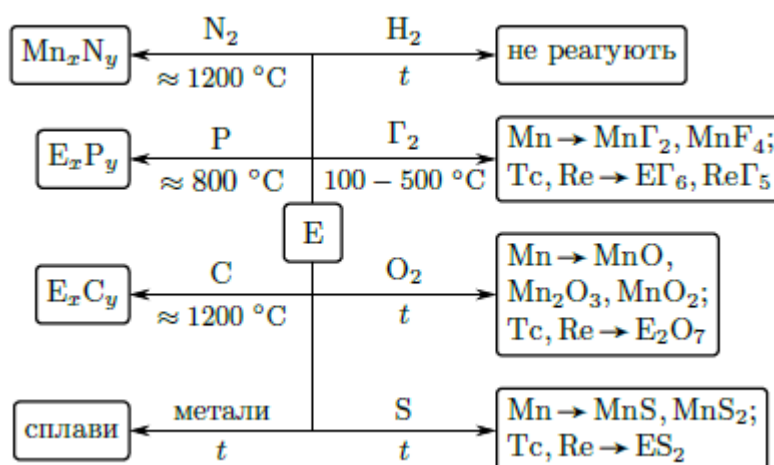


Рисунок 24.3 – Схема взаємодії d⁵-елементів з простими речовинами

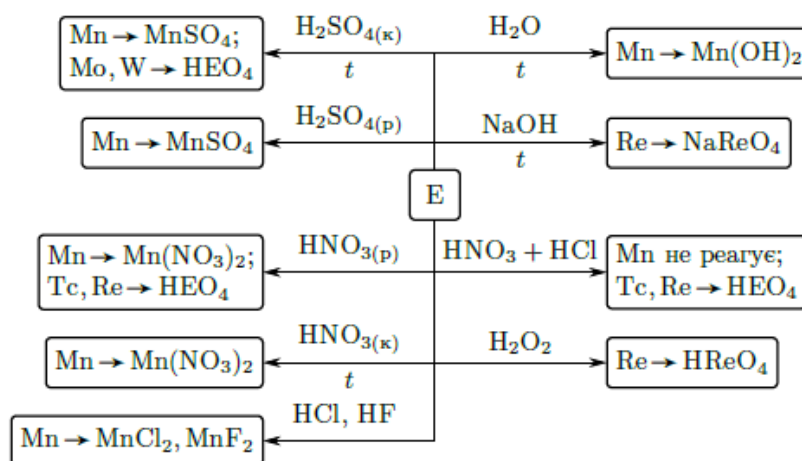


Рисунок 24.4 – Схема взаємодії d⁵-елементів з важливими реагентами

Низька активність металів пояснюється різними чинниками. Манган має негативний електродний потенціал і пасивність марганцю (простої речовини) пов'язана з існуванням оксидної плівки на поверхні метала. Тому на повітрі цей метал стійкий та окиснюється киснем лише при нагріванні.

Використання. Манган. Великі кількості мангану використовують у чорній металургії для легування сталей (видаляє кисень та сульфур). Сплав 83% Сu, 13% Мn і 4% Ni (манганін) – матеріал для виготовлення реостатів, адже його електричний опір майже не змінюється з температурою. MnO_2 використовують у виробництві сухих гальванічних елементів (елемент Лекланше). $KMnO_4$ – окисник як у неорганічній, так і органічній, а також аналітичній хімії.

Реній. Реній – дуже коштовний метал, його використання обмежене. Входить до складу сплавів з високою хімічною стійкістю, зокрема при високих температурах (матеріал нагрівальних елементів та сопел реактивних двигунів). При введенні до складу сплавів з платиновими металами збільшує їхню механічну стійкість. Матеріал спеціальних електричних контактів для високострумних мереж.

24.5 Хімія елементів тріади феруму

Електронна конфігурація елементів не є повністю подібною: $3d^64s^2$ (Fe), $3d^74s^2$ (Co) і $3d^84s^2$ (Ni). Проте внутрішні $3d$ -електрони ніколи повністю не беруть участь в утворенні зв'язків, тому властивості сполук елементів виявляються схожими. Основними ступенями окиснення феруму, кобальту і ніколу є +2 і +3. Однак для феруму більш стійким є ступінь окиснення +3, тоді як для двох інших елементів це +2. За кислотно-основними властивостями Fe (+2) нагадує Mg (+2), а Fe (+3) – Al (+3). Причина подібної аналогії полягає у схожості іонних радіусів.

Ферум за розповсюдженістю на Землі займає четверте місце (4,5%), проте більша його частина знаходиться у непридатному для промислового використання стані (алюмосилікати). Промислове значення мають лише руди на основі оксидів феруму FeO і Fe_2O_3 . Кобальт і нікол – малорозповсюджені елементи ($3 \cdot 10^{-3}$ і $8 \cdot 10^{-3}\%$), котрі у промисловості видобуваються з поліметалічних руд, хоча й утворюють власні мінерали.

Властивості простих сполук сильно залежать від наявності у них домішок інших елементів. Чисті компактні метали, особливо нікол, стійкі на повітрі за невисоких температур через утворення захисної оксидної плівки, особливо нікол. Проте у високодисперсному стані дані метали пірофорні, тобто самозаймаються.

Схеми взаємодії елементів тріади Fe з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 24.5 і рис. 24.6.

Одержання простих речовин зводиться до відновлення оксидів. Як відновник використовують похідні карбону (кокс, CO), тому одержаний

метал містить до кількох відсотків карбону. Залізо з вмістом карбону більше 2% називають чавуном; цей матеріал добре підходить для відливу масивних виробів, проте його механічна стійкість є невисокою. Шляхом випалу карбону у конверторах одержують сталь, з якої можна виготовляти механічно міцні вироби. Залежність властивостей матеріалу від способу його одержання і обробки особливо чітко спостерігається для сплавів заліза: поєднання загартовування і відпуску дозволяє виготовляти різні за структурою і властивостями матеріали. Одержання Co і Ni – складний процес. На кінцевому етапі оксиди металів (CoO, Co₂O₃, NiO) відновлюють вуглецем, а одержаний метал очищують електролізом.

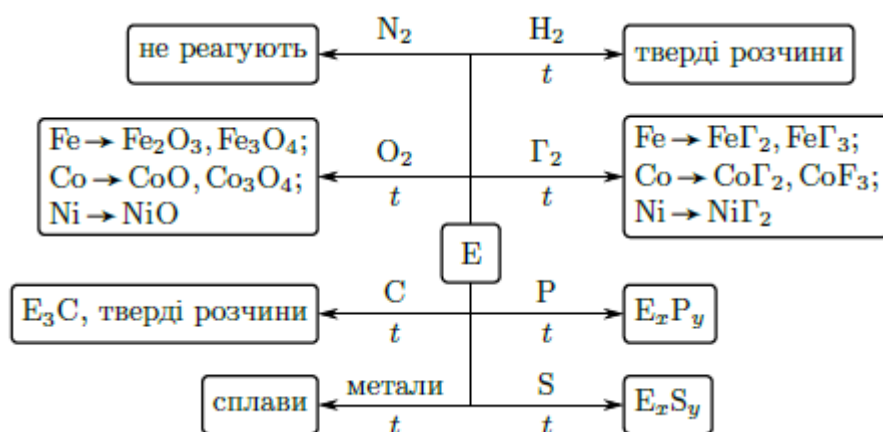


Рисунок 24.5 – Схема взаємодії заліза, кобальту та ніколу з простими речовинами

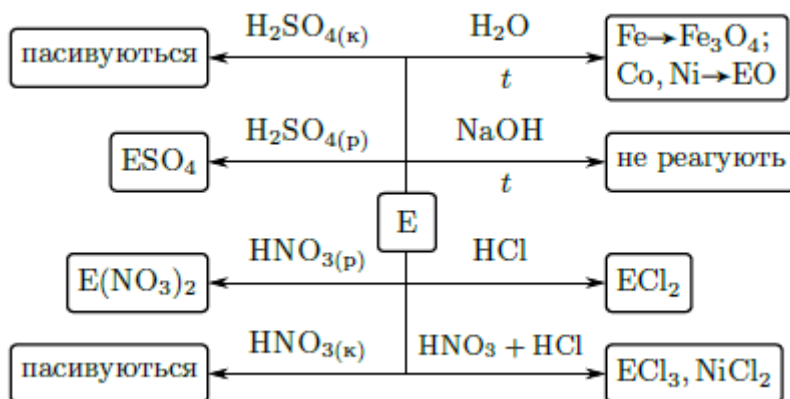


Рисунок 24.6 – Схема взаємодії заліза, кобальту та ніколу з важливими реагентами

Використання. Ферум. Різноманітні чавуни та сталі, зокрема нержавіючі, є основними конструкційними матеріалами сучасної промисловості. У обмежених кількостях карбонільне залізо знаходить використання як каталізатор.

Кобальт. Сполуки кобальту використовують як синій пігмент при виготовленні фарб. Кобальт – компонент потужних постійних магнітів. Як каталізatori сполуки кобальту відомі для певних органічних реакцій.

Нікол. Більша частина ніколу йде на виготовлення спеціальних сплавів (ніхром, нейзильбер, монель-метал тощо). Нікол використовують у роботі з деякими агресивними речовинами, зокрема з F_2 та розплавленими лугами. Як каталізатор при гідруванні ненасиченої рослинної олії використовують порошкоподібний нікол. Ni – складова частина залізно-нікелових акумуляторів. Декоративні нікелові покриття використовують у побуті.

24.6 Хімія платиноїдів

Електронна будова атомів платиноїдів відрізняється різноманітністю внаслідок можливості провалу електрона. Лише у осмію та іридію спостерігається нормальна послідовність заповнення підрівнів, тоді як у платини стабільна d^9 -конфігурація, а у Pd – $4d^{10}5s^0$. Останні дві конфігурації є унікальними у Періодичній системі. В цілому для металів цього сімейства характерні ступені окиснення від 0 до +8:

Схожість ступенів окиснення елементів є аргументом на користь поділу 6 елементів на три вертикальні діади. Перша діада близька за властивостями до d^5 -елементів, а третя діада – до d^9 -елементів. Платиноїди виступають найкращими комплексоутвірниками з усіх елементів Періодичній системі.

Усі платиноїди – рідкісні елементи, зустрічаються разом і, як правило, у самородному стані (прості речовини). Важливим джерелом цих металів є анодні шлами виробництва міді та ніколу. Складним технологічним процесом є розділення платиноїдів через схожість хімічної поведінки металів.

У вигляді простих речовин платиноїди є тугоплавкими важкими металами, що вказує на міцність зв'язків у кристалах і значну частку ковалентної складової.

Схеми взаємодії платиноїдів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 24.7 і рис. 24.8. У хімічному плані платиноїди – благородні метали. З киснем платиноїди різних діад реагують по-різному.

При нагріванні з вуглецем утворюються карбіди, тому платиновий посуд не слід нагрівати на полум'ї пальника, що коптить. H_2 поглинається платиноїдами у великих кількостях: 1 об'єм Pd при 20 °C розчиняє до 900 об'ємів H_2 . При цьому стехіометричні сполуки не утворюються і саме тому платинові метали використовують як ефективні каталізатори.

Платиноїди використовують як каталізатори, а також для виготовлення відповідальних деталей апаратів, що працюють у агресивних (але не лужних!) середовищах. Світове річне виробництво платиноїдів сягає 400 тон, з яких близько 96% припадає на паладій і платину. У США споживається приблизно 80 т/рік платинових металів, розподіл яких за галузями використання наведено у табл. 24.1.

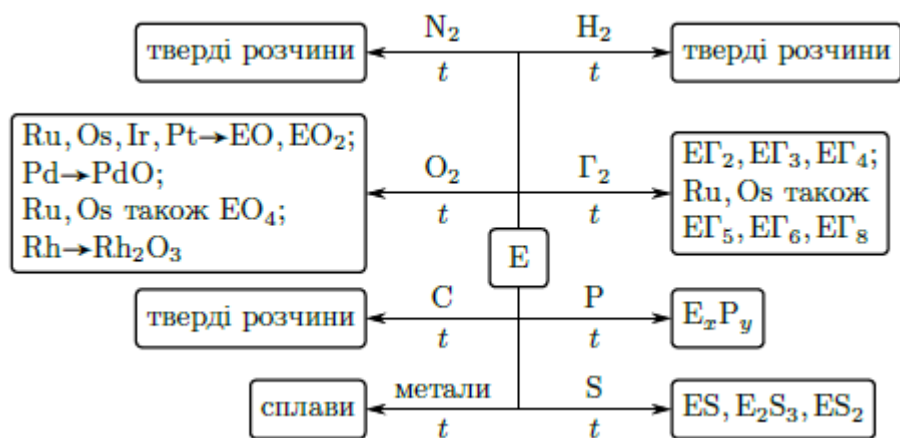


Рисунок 24.7 – Схема взаємодії платиноїдів з простими речовинами

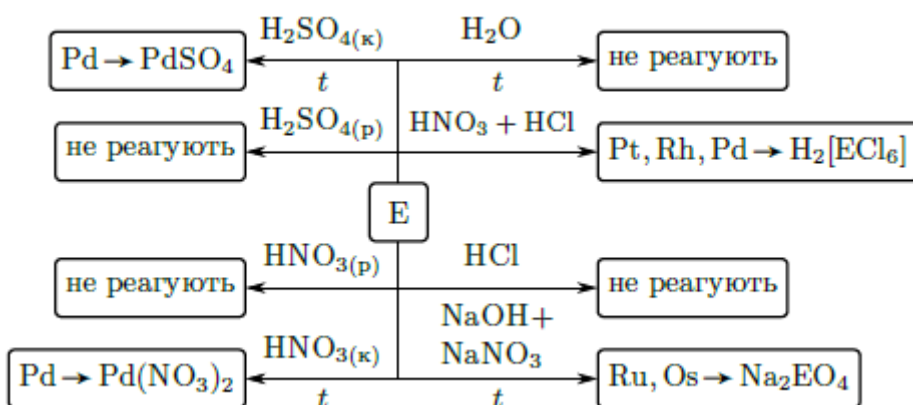


Рисунок 24.8 – Схема взаємодії платиноїдів з важливими реагентами

Паладій часто використовують замість платини через меншу вартість; його ефективність як каталізатора навіть вище за Pt у ряді синтезів. Каталітичними нейтралізаторами на основі платиноїдів, головним чином Pt та Pd, для знешкодження газоподібних викидів двигунів внутрішнього згоряння облаштовані майже всі автотранспортні засоби сьогодення. Паладієві втулки працюють як водневі клапани і дозволяють відокремити H_2 від будь-якого газу.

Таблиця 24.1 – Галузі споживання платиноїдів у США (%)

Промисловість	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Автомобільна	-	-	-	-	21	38
Хімічна	75	83	33	33	15	14
Нафтопереробна	-	-	<1	44	2	14
Виробництво скла	-	-	30	<1	2	6
Електротехнічна	12	-	17	11	44	9
Медична	1	16	<1	1	13	3
Ювелірна	3	1	14	4	3	3
Інші разом	9	-	5	6	-	13

ЛЕКЦІЯ № 25. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ d^9 . d^{10} ЕЛЕМЕНТІВ

План

1. Загальні положення d^9 -елементів.
2. Хімічні властивості d^9 -елементів.
3. Використання d^9 -елементів та їх сполук.
4. Загальні положення d^{10} -елементів.
5. Хімічні властивості d^{10} -елементів.
6. Використання d^{10} -елементів та їх сполук.

25.1 Загальні положення d^9 -елементів

Сполуки d^9 -елементів помітно відрізняються між собою, мабуть більше, ніж елементи будь-якої іншої групи Періодичної системи. Електронні конфігурації атомів елементів мають вигляд $(n-1)d^{10}ns^1$ за рахунок провалу s -електрона на d -підрівень. Тим не менш високою стійкістю характеризується лише заповнений $4d$ -підрівень (вже у Pd!), тому лише для Ag характерний нижчий ступінь окиснення +1. Стійкими ступенями окиснення для купруму є +1 і +2, аргентуму +1 та ауруму +3. У вигляді простих речовин елементи є металами, причому мідь і золото мають характерне забарвлення, а срібло – ні.

25.2 Хімічні властивості d^9 -елементів

На відміну від лужних металів, у атомів Cu, Ag і Au велику роль відіграє ефект проникнення зовнішнього електрона під екран d -підрівня. Тому, по-перше, всі d^9 -метали є благородними і, по-друге, благородство металів збільшується від міді до золота. Температури плавлення металів не дуже високі внаслідок відсутності внеску ковалентного зв'язку, адже на d -підрівні немає непарних електронів. Дані метали виступають найкращими провідниками тепла та електричного струму.

Для купруму відомі два важливих ступені окиснення: +1 і +2, причому останній є більш характерним для цього елемента. Відповідно до електронної будови сполуки Cu (+1) безбарвні, а Cu (+2) – забарвлені.

Оксиди купруму краще за все одержувати непрямим шляхом. Для CuO використовують термічне розкладання сполук Cu (+2), а для Cu₂O – їх відновлення.

У Ag стійкий єдиний ступінь окиснення +1. Відповідний оксид одержують дією луку на розчинну сіль аргентуму:

Одержати основу AgOH не вдається з огляду на нестійкість цієї сполуки, яка розкладається у момент виділення на оксид і воду. Тим не менш це – сильна основа, тому солі Ag (+1) не гідролізуються у розчині. Ag₂O має основний характер, тому його розчинення у кислотах має відбуватися легко. Однак цей процес ускладнюється низькою

розчинністю солей аргентуму (+1); добре розчиняються лише AgNO_3 , AgF , AgAc і AgClO_4 . Остання сіль добре розчиняється як у воді, так і у органічних розчинниках, зокрема у бензені.

Окисна активність Ag (+1) доволі велика. У органічній хімії це використовують для ідентифікації альдегідів (реакція срібного дзеркала).

Схеми взаємодії Cu , Ag і Au з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 25.1 і рис. 25.2.

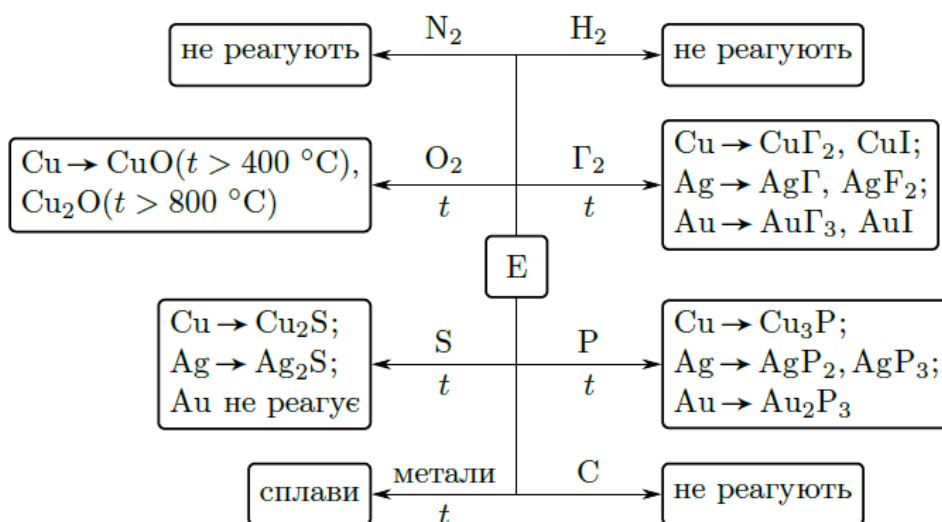


Рисунок 25.1 – Схема взаємодії з простими речовинами d -елементів

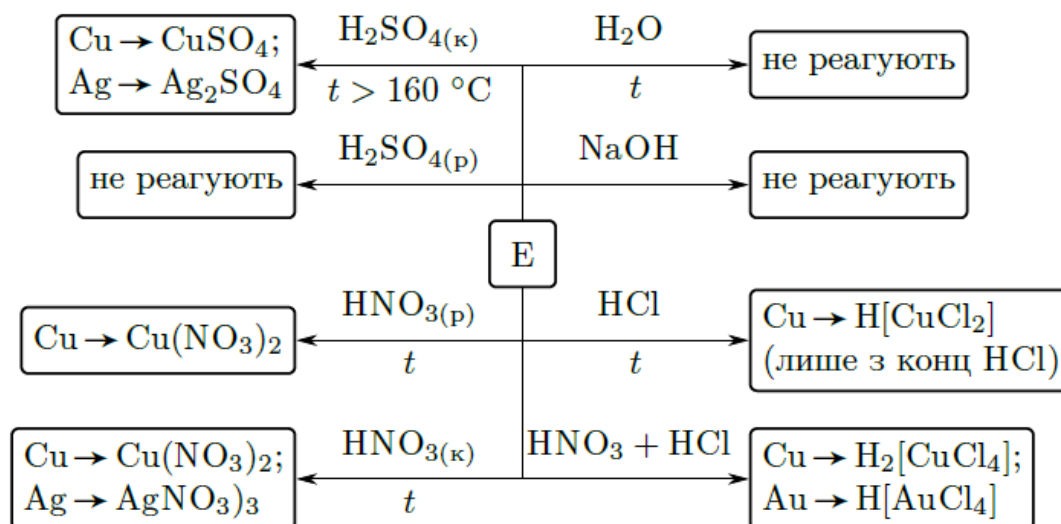


Рисунок 25.2 – Схема взаємодії d -елементів з важливими реагентами

Аурум у сполуках проявляє два ступені окиснення: +1 і +3, причому останній більш характерний. Сполуки Au (+1) нечисленні та схильні до диспропорціонування:

Відповідний оксид і гідроксид Au (+1) не існують, оскільки прямий синтез неможливий, а обмінні реакції закінчуються

диспропорціонуванням. Найбільш відомими солями Au (+1) є AuI і AuCN, котрі одержують аналогічно похідним Cu (+1). Комплексоутворення зазвичай стабілізує цей нехарактерний ступінь окиснення ауруму. Велике практичне значення має ціанідний комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, який використовують при видобуванні золота з породи.

25.3 Використання d^9 -елементів та їх сполук

Метали цієї групи знаходять використання у електротехніці (кращі провідники струму), а також як декоративні гальванічні покриття.

Купрум. Мідь використовують як конструкційний матеріал у чистому вигляді, або у складі сплавів (латунь, бронза). Металічна мідь – матеріал різноманітних теплообмінників. Сполуки купруму у сільському господарстві допомагають у боротьбі зі шкідниками.

Аргентум. Окисну активність Ag^+ використовують для знезараження питної води. Похідні Ag (+2) – сильні окисники, використовуються у лужних срібно-цинкових гальванічних елементах і акумуляторах. Галогеніди аргентуму використовують у фотографії, а також у аналітичних цілях.

Аурум. Основна частина ауруму у вигляді золота накопичена у банківських сховищах. Висока електрична провідність та хімічна стійкість золота зумовлюють його використання у ЕОМ та системах зв'язку (контакти електричних мереж). У вигляді фольги золото наносять на різноманітні поверхні (металічні та неметалічні) з декоративною або захисною метою.

25.4 Загальні положення d^{10} -елементів

Електронні конфігурації цинку, кадмію та ртуті мають вигляд $(n-1)d^{10}ns^2$. Стійкість заповненого d - підрівня призводить до того, що валентними у цих елементів виступають лише зовнішні s -електрони. Тому у сполуках Zn і Cd проявляють єдиний ступінь окиснення +2, а ртуті додатково дає сполуки Hg (+1). Проте всі сполуки Hg (+1) містять атоми металу безпосередньо зв'язані між собою (у вигляді групи $[\text{Hg Hg}]^{2+}$), отже валентність ртуті дорівнює 2. Здатність утворювати сполуки Hg (+1) пояснюється ефектом проникнення зовнішніх електронів під подвійний екран d і f -електронів. Властивості елементів групи цинку дуже нагадують властивості s^2 -елементів, хоча за здатністю утворювати комплексні сполуки d^{10} -елементи суттєво переважають лужноземельні метали.

25.5 Хімічні властивості d^{10} -елементів

Прості сполуки елементи представляють собою сріблясто-білі легкоплавкі метали (ртуть – найбільш легкоплавкий серед металів). Остан-

ня особливість пояснюється відсутністю взаємодії між внутрішніми *d*-елекtrонами (немає ковалентної складової зв'язку). Як і в інших групах *d*-елементів хімічне благородство посилюється зі збільшенням порядкового номеру елемента.

Схеми взаємодії *d*¹⁰-елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 25.3 і рис. 25.4.

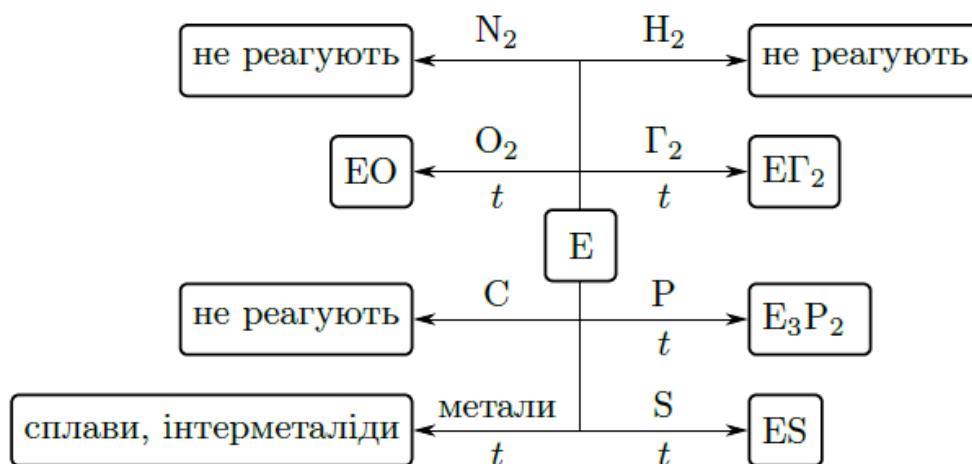


Рисунок 25.3 – Схема взаємодії *d*¹⁰-елементів з простими речовинами

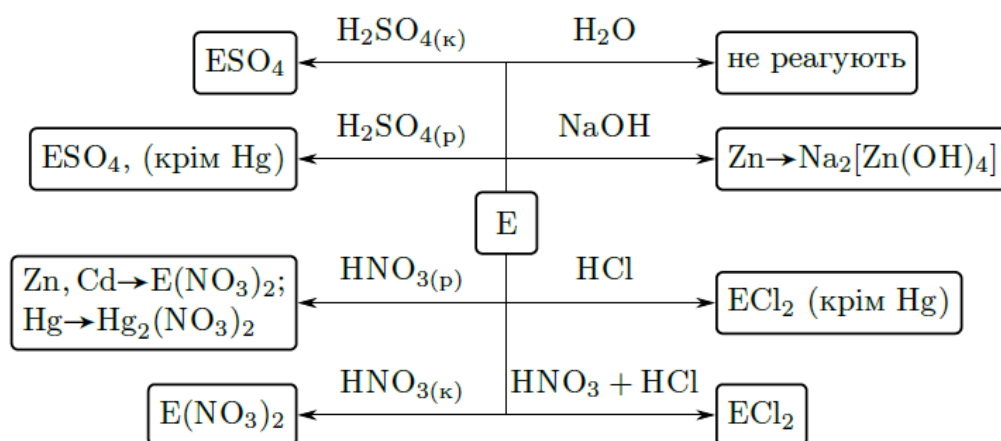


Рисунок 25.4– Схема взаємодії *d*¹⁰-елементів з важливими реагентами

Метали у компактному стані стійкі по відношенню до кисню, адже вони швидко вкриваються захисною оксидною плівкою. Проте у вигляді порошку (цинк та кадмій) або при сильному нагріванні метали стгоряють у кисні з утворенням відповідних оксидів.

Оксид ртуті утворюється лише при нагріванні суміші простих речовин до температури кипіння ртуті; при підвищенні температури HgO розкладається на елементи. Це вказує на невисоку спорідненість ртуті до кисню. У той же час спорідненість Hg до сульфуру набагато вища і HgS утворюється вже при кімнатній температурі. Галогени та-

кож окиснюють метали за не дуже високих температур через те, що продукти реакції практично не ізолюють поверхню метала. Ртуть розчиняє багато металів; одержані розчини називають амальгамами (HgAu_3 , KHg_2). Нагрівання амальгам супроводжується їх розкладанням на компоненти: при цьому ртуть випаровується, а другий компонент амальгами утворює тонкий шар на розігрітій поверхні. Через те, що ферум не утворює амальгаму, зберігати ртуть можна у залізному посуді.

25.6 Використання d¹⁰-елементів та їх сполук

Цинк. Велику частину цинку використовують для захисту заліза від корозії (40% видобутку). Деякі кольорові сплави містять цинк – латунь, бронза. Цинк є матеріалом аноду у гальванічних елементах. ZnS – один з найкращих неорганічних люмінофорів. Присутність ZnCl_2 у розчині сприяє розчиненню клітковини, тому цю сполуку використовують у виробництві паперу. ZnSO_4 використовують для боротьби зі шкідниками у сільському господарстві ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – цинковий купорос, найважливіша сполука цинку). ZnO – пігмент білої фарби, відомої як цинкові білила.

Кадмій. Основне використання кадмію – анод у Cd/Ni акумуляторі. Cd є кращим за цинк протектором для захисту Fe від корозії, проте знаходить лише обмежене використання через свою отруйність.

Меркурій. У хімічній промисловості металічна ртуть – катод у виробництві лугу, а також реагент для виділення золота з породи. Також ртуть використовують у деяких типах барометрів та термометрів. Пара ртуті є робочим тілом у газорозрядних лампах. У медицині сполуки меркурію використовують для лікування захворювань шкіри.

ЛЕКЦІЯ № 26. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ d^1 - d^3 ЕЛЕМЕНТІВ

План

1. Загальні положення d^1 -елементів.
2. Хімічні властивості і використання d^1 -елементів та їх сполук.
3. Загальні положення d^2 -елементів.
4. Хімічні властивості і використання d^2 -елементів та їх сполук.
5. Загальні положення d^3 -елементів.
6. Хімічні властивості і використання d^3 -елементів та їх сполук.

26.1 Загальні положення d^1 -елементів

Електронні конфігурації елементів цієї групи мають загальний вигляд $(n-1)d^1ns^2$. Наявність лише одного електрона на d -підрівні не виявляється стійкою конфігурацією, тому, на відміну від інших d -елементів, скандій, ітрій, лантан і актиній проявляють єдиний ступінь окиснення +3. У цьому ступені окиснення скандій та інші елементи групи є повними електронними аналогами алюмінію, але не інших елементів його групи (Ga, In і Tl). Особливо схожі властивості скандію й алюмінію. Інша важлива особливість d^1 -елементів – схожість у хімічній поведінці з s^2 -елементами, зокрема із лужно-земельними металами.

Скандій є першим елементом Періодичної системи, у якого починається заповнення d -підрівня ($3d^14s^2$).

Відомо, що властивості подібних елементів, у яких підрівень певного типу заповнюється вперше, мають унікальні хімічні властивості. Наприклад, водень, у якого вперше заповнюється s -підрівень, утворює унікальний тип зв'язку – водневий, а для бору (вперше заповнюється p -підрівень) відома велика кількість електроннедефіцитних сполук – боранів. Скандій відрізняється від названих елементів тим, що в нього починає заповнюватися не зовнішній, а внутрішній електронний підрівень. Тому у хімії скандію немає таких чітких особливостей, як у H або B.

Ітрій, лантан і актиній належать до родини рідкісно-земельних елементів (РЗЕ), але за електронною будовою ($4d^15s^2$, $5d^16s^2$ і $6d^17s^2$ відповідно) вони нагадують скандій. Схожість між представниками даної групи й алюмінієм полягає у наявності єдиного ступеню окиснення +3, а відмінність – у значно більшій схильності до утворення комплексів. Електронегативність елементів достатня для появи певної частки ковалентної складової у хімічному зв'язку як простих, так і комплексних сполук.

26.2 Хімічні властивості і використання d¹-елементів та їх сполук

Прості сполуки скандію, ітрію, лантану і актинію є сріблястими металами, з яких La швидко тмяніє на повітрі та вкривається плівкою оксиду (гідроксиду). Властивості металів, особливо фізичні, суттєво залежать від чистоти зразка і попередньої обробки. Метали мають не дуже високі температури плавлення і доволі низькі електродні потенціали.

Схеми взаємодії d¹-елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 26.1 і рис. 26.2.

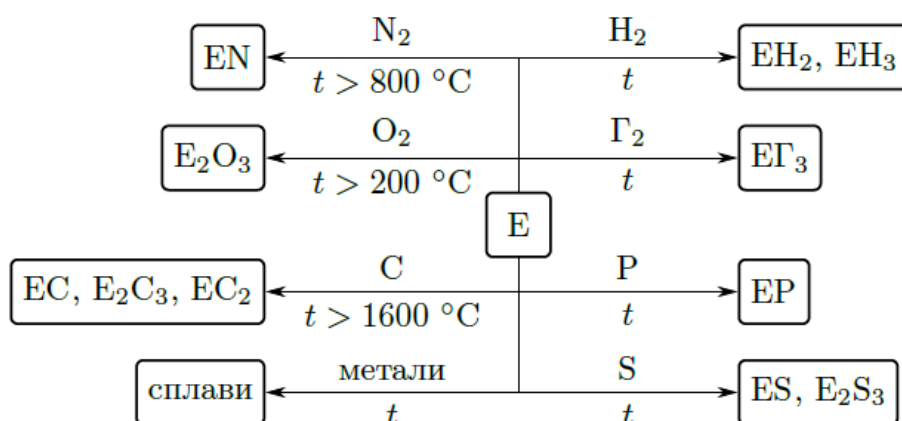


Рисунок 26.1 – Схема взаємодії d¹-елементів з простими речовинами

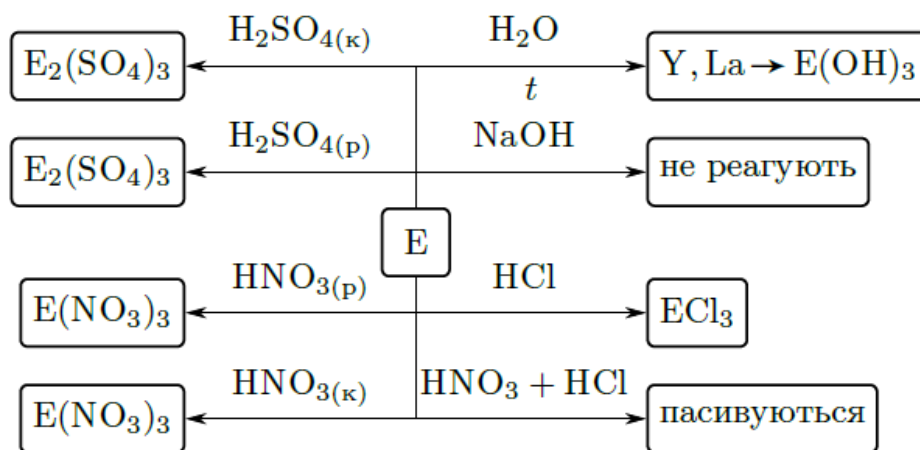


Рисунок 26.2 – Схема взаємодії d¹-елементів з важливими реагентами

Характерним ступенем окиснення d¹-елементів є +3, тому синтез з елементів дає E₂O₃, E₂S₃, EN і т.п. Проте, подібно s²-елементам, нагрівання з воднем призводить до утворення EH₂ (недостача водню) і EH₃ (надлишок). Остання сполука є сполукою включення атомів водню у структуру EH₂. Властивості гідридів відповідають властивостям гідридів лужно-земельних металів і відрізняються від властивостей сполук інших d-

елементів з водородом: вони легко окиснюються киснем, реагують з водою і т.ін. Винятком є гідриди скандію, адже вони не окиснюються киснем і водою, хоча розкладаються кислотами.

Використання сполук елементів. У першу чергу метали використовують як легуючі добавки до сплавів, хоча це використання обмежується ціною металів. Оксиди елементів використовують як каталізатори.

Скандій. Металічний скандій – гарний гетер: він легко розчиняє гази вже при кімнатній температурі, що використовують у техніці глибокого вакууму для видалення залишків газів. Скандій – легуюча добавка до сталей, що суттєво змінює їх властивості. Серед сплавів скандію є напівпровідники, феро- й антиферомагнетики, а також надпровідники.

Ітрій. Y_2O_3 – компонент прозорої для інфрачервоного світла кераміки (Yttralox), що витримує нагрів до $2200\text{ }^\circ\text{C}$. Змішаний оксид $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ проявляє надпровідні властивості при 90 K . Ізотоп ^{90}Y використовують у медицині для боротьби з раком.

Лантан. La_2O_3 – важливий компонент так званої просвітленої оптики. LaB_6 використовують як матеріал катодів у вакуумній техніці. Фторид лантану та деякі інші його сполуки мають властивості люмінофорів.

26.3 Загальні положення d^2 -елементів

Електронні конфігурації елементів цієї групи мають загальний вигляд $(n-1)d^2ns^2$. Наявність чотирьох валентних електронів дозволяє проявляти характеристичний ступінь окиснення +4. На відміну від d^1 -елементів, для представників цієї групи характерні й нижчі ступені окиснення +2 і +3. Наявність низьких ступенів окиснення характерна для титану через те, що електрони кайносиметричного $3d$ -підрівня доволі міцно зв'язані з ядром атома. Для Zr і Hf нижчі за +4 ступені окиснення не характерні.

Особливістю d^2 -елементів є велика схожість властивостей цирконію і гафнію. Це унікальний у Періодичній системі випадок, коли два елементи мають настільки близькі атомні ($0,160$ і $0,159\text{ нм}$) та іонні радіуси (по $0,089\text{ нм}$), що ускладнює розділення цих елементів. Причина подібного явища полягає у ефекті лантаноїдного стиснення.

26.4 Хімічні властивості і використання d^1 -елементів та їх сполук

Прості речовини елементів Ti, Zr і Hf – тугоплавкі пластичні метали. На d -підрівні присутні 2 електрони, котрі вносять помітну ковалентну складову у хімічний зв'язок між атомами метала. При цьому температури плавлення у ряду Ti – Zr – Hf збільшуються, а температури плавлення простих речовин p^2 -елементів зменшуються через менший внесок зовнішніх p -електронів, порівняно із внутрішніми d -елекtrонами.

Схеми взаємодії d^2 -елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 26.3 і рис. 26.4.

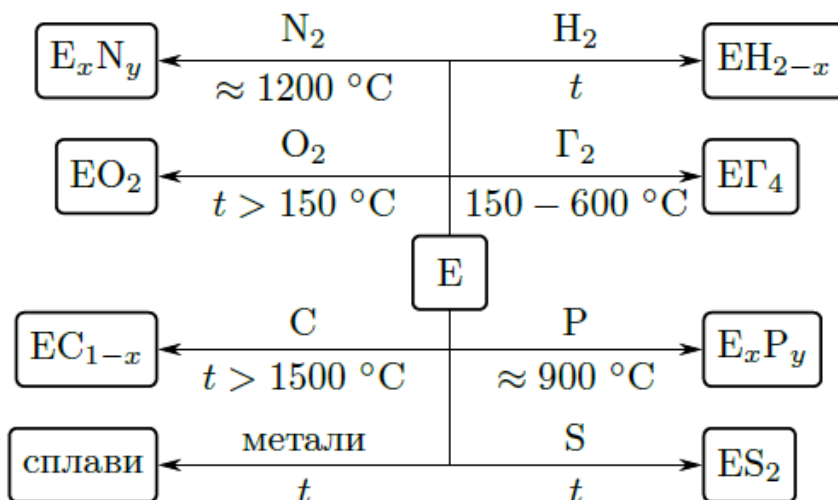


Рисунок 26.3 – Схема взаємодії d^2 -елементів з простими речовинами

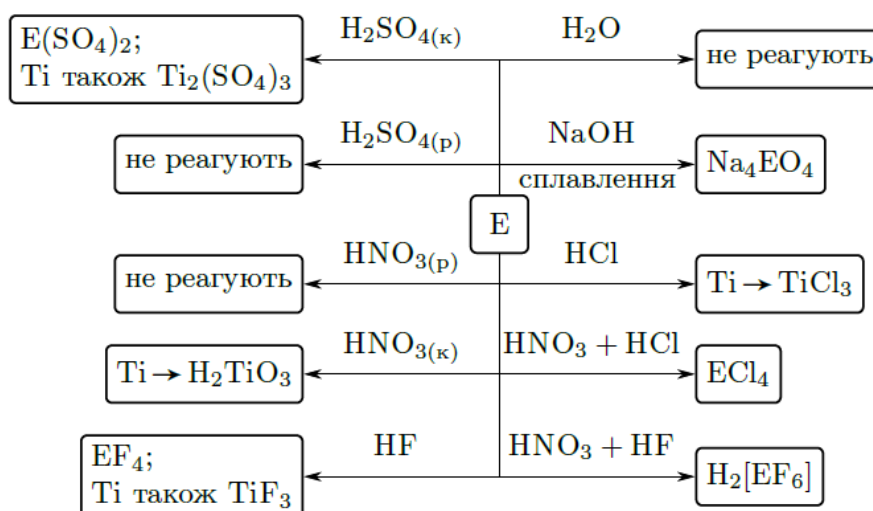


Рисунок 25.4 – Схема взаємодії d^2 -елементів з важливими реагентами

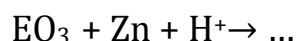
Використання сполук елементів. Титан. Титан є легким і корозійно стійким (навіть у морській воді) конструкційним матеріалом. Інертність титану дозволяє використовувати його для протезування (імплантування). TiO_2 – каталізатор та пігмент білої фарби. $TiCl_4$ – каталізатор синтезу поліетилену (Циглер-Натт).

Цирконій. Металічний цирконій не захоплює нейтрони, тому знаходить використання як конструкційний матеріал ядерних реакторів. ZrO_2 – високовогнетривкий матеріал.

Гафній. На відміну від цирконію, гафній захоплює нейтрони і тому входить у матеріал регулюючих стрижнів в ядерних реакторах. Сплав 80% TaC і 20% HfC найбільш тугоплавкий серед речовин ($4215^\circ C$).

26.5 Загальні положення d³-елементів

Електронні конфігурації елементів цієї групи мають передбачуваний вигляд (n-1)d³ns². Характеристичним ступенем окиснення є +5, проте нижчі ступені окиснення відомі і характерні у першу чергу для ванадію. Так само, як і для d²-елементів, два елементи – Nb і Ta – проявляють велику схожість у властивостях сполук. Причиною цього явища є ефект лантаноїдного стиснення. Стабільність вищого ступеню окиснення збільшується при переході від V до Ta. Так, відновлення EO₃ цинком у кислому середовищі за схемою:



відбувається у d³-елементів по-різному. Ванадій поступово відновлюється до сполук V (+2), ніобій переходить у Nb (+3), а тантал не відновлюється взагалі:

VO ₃ →	VO ²⁺ →	V ³⁺ →	V ²⁺
жовтий	синій	зелений	фіолетовий
NbO ₃ →	-	Nb ³⁺	-
TaO ₃ →	-	-	-

У природі V, Nb і Ta розсіяні, хоча ванадію у 2,5 рази більше, ніж купрум.

26.6 Хімічні властивості і використання d³-елементів та їх сполук

Схеми взаємодії d³-елементів з найважливішими простими речовинами та іншими реагентами наведено на рис. 26.5 і рис. 26.6.

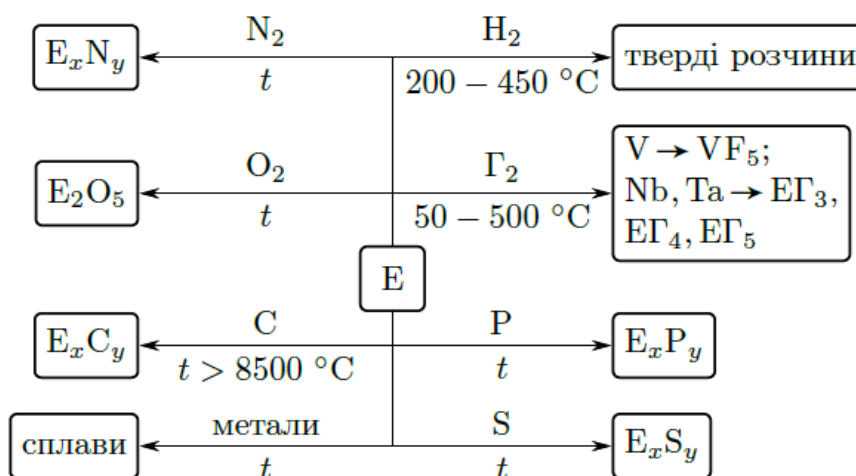


Рисунок 26.5 – Схема взаємодії d³-елементів з простими речовинами

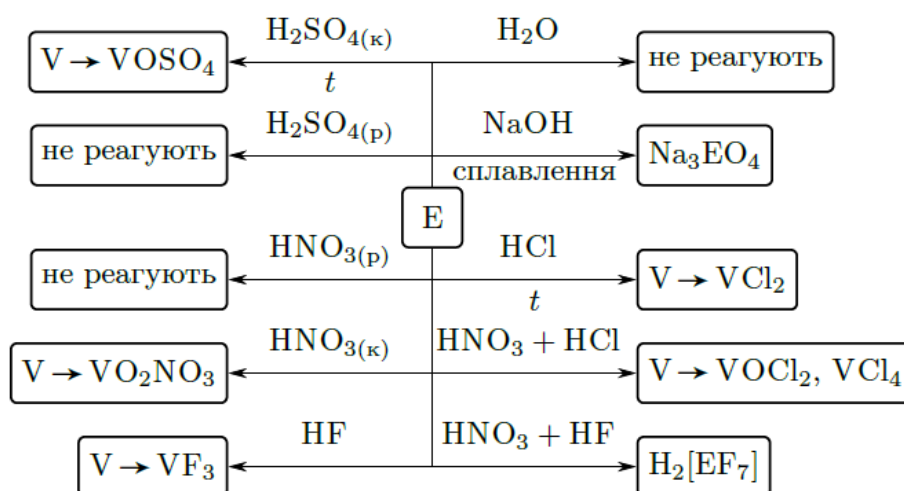


Рисунок 26.6 – Схема взаємодії d³-елементів з важливими реагентами

Прості речовини V, Nb і Ta – сріблясто-білі метали, які швидко втрачають на повітрі свій блиск через утворення оксидної плівки. Чисті метали характеризуються високою механічною міцністю, проте при забрудненні домішками будь-яких неметалів вони стають крихкими.

Використання сполук елементів.

Ванадій. Ванадій на 95% використовується металургією як легуючий компонент у сталях різного призначення. Сполуки ванадію використовують як каталізатори. Зокрема V_2O_5 каталізує процес окиснення SO_2 у SO_3 .

Ніобій. Ніобій використовують у сплавах спеціального призначення з такими характеристиками як висока термо- та корозійна стійкість, механічна міцність та інші.

Тантал. У металургії використовують спеціальні сплави з танталом (подібний до ніобію). Тантал – унікальний матеріал для протезування, адже він не зазнає відторження у організмі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Хімія у сфері цивільного захисту: підручник для здобувачів вищої освіти / О.О. Кіреєв та ін. Харків: НУЦЗУ, 2021. 380 с.
2. Хімія: методичні вказівки для самостійної роботи. Для здобувачів вищої освіти, які навчаються на першому (бакалаврському) рівні за заочною (дистанційною) формою навчання / О. О. Кіреєв та ін. Харків: НУЦЗУ, 2021. 74 с.
3. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. Загальна та неорганічна хімія: підруч. для студентів вищ. навч. закл. 3-тє вид. Харків : НФаУ. Золоті сторінки, 2017. 512 с.
4. Телегус В. С. Основи загальної хімії : підручник для вищих навчальних закладів. Львів : Світ, 2000. 215 с.
5. Яворський В. Т. Основи теоретичної хімії: навч. посібник. Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2004. 256 с.
6. Теоретичні основи хімії рідкісних і розсіяних елементів : підручник / Сахненко М. Д. та ін. Харків : НТУ «ХПІ», 2010. 432 с.
7. Основи хімії біогенних елементів, біохімії і біофізики: практичний курс: навчальний посібник / Ведь М. В. та ін. 2-ге вид., Харків : НТУ «ХПІ», 2016. 310 с.

Навчальне видання

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Конспект лекцій

Підписано до друку 28.02.23. Формат 60x84 1/16.

Умовн.-друк. арк. 12,0.

Вид. № 04/23.

Сектор редакційно-видавничої діяльності
Національного університету цивільного захисту України
61023 м. Харків, вул. Чернишевська, 94.
www.nuczu.edu.ua