

С. Ю. Кельїна, Л.М. Гирля

НЕОРГАНІЧНА ТА АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Частина I

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Миколаїв

2021

УДК 546:543

К34

Друкується за рішенням вченої ради Миколаївського національного аграрного університету від _____ 2021 р. Протокол №

Рецензенти:

О.П. Мітрясова – д-р пед. наук, професор, професор кафедри екології та природокористування, Чорноморський національний університет імені Петра Могили;

Г.М. Ющишина – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри біології та хімії, Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського

В.Г. Миколайчук – канд. біол. наук, доцент, доцент кафедри рослинництва та садово-паркового господарства, Миколаївський національний аграрний університет

Неорганічна та аналітична хімія. Частина I. : навч. посіб. / Кельїна С.Ю., К34 Гирля Л.М. – Миколаїв : МНАУ, 2021. 111 с.

У посібнику розглянуто теоретичні та практичні питання неорганічної та аналітичної хімії: основи теорії будови атомів і хімічного зв'язку, періодичного закону Д. І. Менделєєва, основні хімічні закони, класифікація та властивості неорганічних сполук, окисно-відновні реакцій, теорія комплексних сполук. Викладається сучасна теорія розчинів – способи одержання, фізико-хімічні властивості та визначення складу розчинів, дисоціації електролітів в розчинах, поняття водневого показника, гідролізу солей.

Для студентів спеціальності 201 «Агрономія» та фахівців у галузі сільського господарства.

УДК 546:543

© Миколаївський національний
аграрний університет, 2021
© Кельїна С.Ю., Гирля Л.М., 2021

Зміст

Передмова.....	5
Програма дисципліни.....	6
Розділ 1. Основні хімічні поняття.....	9
Розділ 2. Будова речовини.....	14
2.1. Будова атомів.....	14
2.2. Хімічний зв'язок.....	22
Розділ 3. Періодичний закон і періодична система Д.І. Менделєєва.....	36
3.1. Загальні відомості.....	36
3.2. Характеристики атомів хімічних елементів.....	37
3.3. Класифікації та властивості елементів та їх простих сполук.....	41
Розділ 4. Класи неорганічних сполук.....	45
4.1. Оксиди.....	45
4.2. Кислоти.....	48
4.3. Основи.....	51
4.4. Солі.....	53
Розділ 5. Основні хімічні закони.....	58
5.1. Фундаментальні закони хімії.....	58
5.2. Газові закони.....	59
5.3. Стехіометричні закони.....	60
Розділ 6. Властивості розчинів.....	65
6.1. Основи теорії розчинів.....	65
6.2. Розчинність і способи вираження кількісного складу розчинів.....	66
6.3. Розчинність газів в рідинах.....	71
6.4. Розбавлені розчини неелектролітів. Закони ідеальних розчинів.....	73
6.5. Розчини електролітів.....	76
6.6. Дисоціація води. Водневий показник.....	82
6.7. Добуток розчинності.....	86
6.8. Гідроліз солей.....	87
Розділ 7. Комплексні сполуки.....	93

7.1. Загальні відомості про комплексні сполуки.....	93
7.2. Номенклатура і класифікація комплексів.....	95
7.3. Будова комплексних сполук.....	96
7.4. Дисоціація і стійкість комплексних сполук.....	97
Розділ 8. Окисно-відновні реакції.....	99
8.1. Ступінь окиснення.....	99
8.2. Загальні поняття про окисно-відновні реакції.....	100
8.3. Рівняння окисно-відновних реакцій: метод електронного балансу	101
8.4. Окисники і відновники.....	103
Література.....	106
Предметний показник.....	107

Передмова

Мета методичних вказівок – забезпечити здобувачів вищої освіти науково-методичною літературою, в якій в стислій формі викладені основні розділи навчальної програми курсу «Неорганічна та аналітична хімія».

Посібник складається з двох частин.

Перша частина містить основні розділи загальної та неорганічної хімії – основні відомості про будову речовини, періодичну систему, властивості елементів, класи неорганічних сполук, основні положення теорії розчинів, відомості про ідеальні розчини і розчини електrolітів, основні поняття і відомості теорії окисно-відновних реакцій і комплексних сполук.

Друга частина містить розділ з хімії найважливіших біогенних елементів, їх біологічної ролі та використання в сільськогосподарській практиці. Основна увага приділяється розділам класичного якісного і кількісного хімічного аналізу, основним відомостям з інструментальних методів аналізу речовин.

В розділі «Якісний аналіз» розглянуті основні типи хімічних реакцій і реагентів, що використовуються в аналізі, класифікації катіонів та аніонів. Більш детально розглянута кислотно-основна класифікація катіонів, основні аналітичні реакції катіонів і аніонів окремих аналітичних груп, реакції з груповими реагентами, систематичний хід аналізу. В розділі «Кількісний аналіз» розглянуті два класичних методи – гравіметричний та титриметричний (ациди-метрія, комплексонометрія, редоксиметрія та ін.) методи аналізу, а також наведені основні відомості про інструментальні методи аналізу. Розглянуто багато прикладів використання цих методів в практиці аналізу вод, ґрунтів, добрив, сільськогосподарської продукції тощо.

Вказівки призначені для спеціальності «Агрономія» в рамках очного та дистанційного навчання в МНАУ і підготовлені відповідно з вимогами програми з цієї дисципліни. Вони будуть також корисними для здобувачів інших сільськогосподарських та технологічних спеціальностей університету, в яких планом навчального курсу передбачено вивчення цієї дисципліни.

Програма з дисципліни «Неорганічна та аналітична хімія» для здобувачів вищої освіти зі спеціальності «Агрономія»

Вступ

Хімія – наука про речовини та їх перетворення. Поняття про матерію (речовина, поле). Значення хімії у вивченні природи, процесах обробки ґрунтів, вирішенні екологічних проблем.

Основні хімічні поняття: атом, молекула, відносна атомна та молекулярна маса, хімічний елемент, хімічна сполука, моль і молярна маса. Фундаментальні теорії і закони хімії: атомно-молекулярна теорія, закон збереження маси і енергії, періодичний закон, теорія хімічної будови. Газові та стехіометричні закони: закон Авогадро, рівняння Менделєєва – Клапейрона, закон збереження маси, закон сталості складу. Поняття про еквівалент та закон еквівалентів. Обчислення еквівалентів і молярних мас еквівалентів різних речовин.

Будова атомів і систематика хімічних елементів. Складність будови атомів і її експериментальний доказ. Моделі атома. Будова ядра. Будова електронної оболонки атомів. Послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів багатоелектронних атомів. Електронна структура атомів і властивості елементів.

Періодичний закон Д.І. Менделєєва та періодична система елементів. Класифікація елементів за електронними структурами атомів. Сучасне формулювання періодичного закону та його значення. Періодичність властивостей атомів елементів: радіуси атомів та йонів, енергія іонізації, спорідненість до електрона, електронегативність.

Хімічний зв'язок. Загальні відомості про хімічний зв'язок. Енергія та довжина зв'язку. Ковалентний зв'язок. Координаційний зв'язок. Полярність хімічного зв'язку. Дипольний момент. Іонний зв'язок. Міжмолекулярна взаємодія. Водневий зв'язок.

Класи неорганічних сполук. Загальна характеристика металів та неметалів і їх сполук. Класифікація. Добування та властивості оксидів, кислот, основ і солей.

Розчини. Загальні уявлення про дисперсні системи. Характеристики розчинів. Способи вираження складу розчинів. Розчини неелектролітів. Закони ідеальних розчинів: тоноскопичний, ебуліоскопічний

та кріоскопічний закони Рауля. Осмос. Осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа.

Розчини електролітів. Їх властивості. Електролітична дисоціація. Ізотонічний кое-фіцієнт. Ступінь дисоціації. Сильні та слабкі електроліти. Константа електролітичної дисоціації. Закон розбавлення Оствальда.

Властивості розчинів сильних електролітів. Дисоціація води. Іонний добуток води. Водневий показник. Іонні реакції у розчинах електролітів. Теорії кислот і основ. Гідроліз солей. Добуток розчинності.

Комплексні сполуки. Основні відомості про комплексні сполуки та їх використання в агрохімічних процесах та хімічному аналізі.

Окисно-відновні процеси. Окисно-відновні хімічні реакції. Ступінь окиснення та його зв'язок з електронною будовою атома. Окисники та відновники. Рівняння окисно-відновних реакцій.

Загальна характеристика елементів ІА-підгрупи. Хімічні властивості оксидів, гідроксидів та солей. Значення елементів у життєдіяльності організмів. Використання в тваринництві. Калійні добрива.

Загальна характеристика елементів ІІА-підгрупи. Сполуки елементів – гідриди, оксиди, гідроксиди, солі. Твердість природної води та способи її усунення. Значення сполук Кальцію та Магнію для життєдіяльності організмів. Хлорофіл, його будова, властивості.

Загальна характеристика нітрогеновмісних сполук. Водневі сполуки Нітрогену – аміак і солі амонію. Нітратна та нітритна кислоти. Взаємодія нітратної кислоти з металами. Натратні добрива. Добування, властивості та використання в практиці сільського господарства.

Властивості фосфатних добрив.

Загальна характеристика елементів VІА групи. Кисень та озон. Значення кисню в життєдіяльності живих істот.

Властивості сполук Сульфуру. Сірководень та сірководнева кислота. Сульфіді, полісульфіді. Оксиди Сульфуру. Сульфатна кислота. Тіосульфати. Сульфур як органогенний елемент. Застосування сполук Сульфуру в сільському господарстві.

Загальна характеристика елементів VIIA-підгрупи. Роль хлоридної кислоти та її солей у живих організмах. Оксигенвмісні сполуки галогенів, їх бактерицидні властивості. Йод як мікроелемент.

Властивості сполук біологічно активних *d*-металів – Феруму, Цинку, Купруму, Молібдену та ін.

Теоретичні основи аналітичної хімії. Аналітичні реакції, вимоги до них. Основні принципи якісного аналізу. Дробний та систематичний аналіз. Загально-аналітичні, групові, селективні, специфічні реагенти та реакції.

Кислотно-основна класифікація катіонів.

Якісні реакції на окремі катіони біогенних елементів (Калію, амонію, Барію, Кальцію, Феруму, Мангану, Цинку, Купруму тощо).

Класифікація аніонів за групами. Визначення окремих іонів за якісними реакціями.

Значення кількісного аналізу для сільськогосподарського виробництва. Гравіметрія. Визначення вмісту кристалізаційної води у кристалогідратах, вологи в ґрунтах.

Сучасна класифікація титриметричних методів аналізу. Основи методу.

Стандартні та стандартизовані розчини. Розрахунки в титриметричному аналізі.

Метод нейтралізації. Встановлення концентрації лугів.

Метод осадження. Визначення хлорид-іонів методом аргентометрії.

Комплексонометрія. Встановлення загальної твердості води.

Редоксиметрія. Перманганатометрія та йодометрія як приклади окисно-відновного титрування. Приготування робочих розчинів. Аналіз солі Мора. Визначення активного хлору в хлорному вапні, масової частки пероксиду водню у розчині.

Загальна характеристика фізико-хімічних методів аналізу.

Властивості Гідрогену. Властивості, екологічне та біологічне значення води та гідроген пероксиду.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ПОНЯТТЯ

Хімія – це наука про склад та будову речовин, їх властивості та взаємні перетворення. **Речовина** – вид матерії, який складається з елементарних частинок, які мають масу спокою.

Будь-які зміни з речовиною називають явищами. Фізичними явищами є такі, під час яких не змінюється склад речовини, але можуть змінюватися форма, агрегатний стан, температура, тощо. Хімічні явища зв'язані зі зміною складу та властивостей речовини.

Будь-яка речовина складається з хімічних елементів.

Елементом називається сукупність атомів, які мають однаковий заряд ядра. Кожний елемент має свою назву та хімічний символ. Носієм властивостей елемента є атом.

Атом – хімічно неподільна електронейтральна частинка речовини, яка складається з ядра і електронів. Ядро (центральна частина атома) складається з протонів і нейтронів. Електрони утворюють електронну оболонку. Позитивний заряд ядра, який відповідає числу протонів, дорівнює негативному заряду електронної оболонки, що визначається числом електронів.

Кількісними характеристиками атома є його маса і заряд ядра.

В Періодичній системі наведена середня атомна маса елемента з урахуванням поширення у природі атомів різного складу, але з однаковою кількістю протонів.

Заряд ядра дорівнює порядковому номеру (Z) елемента у періодичній системі.

Основною властивістю атомів хімічних елементів є їх схильність до сполучення з утворенням хімічних речовин.

Молекула – здатна до самостійного існування частинка речовини, що зберігає її хімічні властивості. Молекули складаються з атомів, які з'єднані між собою хімічними зв'язками в певній послідовності та певним чином орієнтовані у просторі.

Число атомів у молекулах становить від двох (H_2 , O_2) до кількох тисяч (гормони, білки). Атоми інертних газів іноді називають одноатомними молекулами (He , Ar). Усі молекули конкретної речовини

мають однаковий склад, розміри, масу і властивості. Молекули різних речовини різняться за цими характеристиками.

Молекули безперервно рухаються. У твердих речовинах вони здійснюють коливальний рух навколо положень рівноваги, в рідких – теж коливаються і прямолінійно переміщуються в нові положення, в газах – здійснюється прямолінійний хаотичний рух. Відстань між молекулами у твердих речовинах і рідинах складає $\sim 10^{-10}$ м, у газах – $10^{-8} \dots 10^{-7}$ м. Під час фізичних явищ молекули зберігаються, під час хімічних перетворень – руйнуються, поєднуються в нові комбінації, утворюючи нові речовини.

Сполуки, які складаються з атомів одного елемента, називаються гомосполуками. Найбільш стійка за звичайних умов гомосполука елемента називається простою речовиною. Наприклад, Карбон утворює графіт і алмаз, Оксиген утворює атомарний кисень O, молекулярний кисень O₂ і озон O₃. Серед цих прикладів простими сполуками є графіт та молекулярний кисень, як більш стійки за звичайних умов. Явище існування кількох гомосполук одного елемента називається *алотропією*.

Сполуки, які складаються з атомів різних елементів називають складними речовинами, наприклад, вода H₂O, амоніак NH₃, сульфатна кислота H₂SO₄ тощо.

Найважливішою характеристикою молекули є її склад, який описується хімічними формулами. Використовують декілька видів хімічних формул. Для сполук з молекулярною будовою використовуються *молекулярні* формули, які відображають якісний склад та кількісні співвідношення атомів у молекулі. Наприклад, молекула CO₂ складається атомів з Карбону і Оксигену у співвідношеннях 1:2.

В *електронних* формулах зображуються зв'язки між атомами у молекулі, які утворюються спільними електронними парами, наприклад, H·H, O::O, H·O·H. Такими формулами користуються, коли треба розібрати механізми утворення зв'язків у молекулі.

Структурні формули показують порядок з'єднання атомів в молекулах:



Не всі речовини складаються з молекул. Молекулярну будову мають більшість органічних речовин та частина неорганічних, наприклад, прості речовини водень H_2 , кисень O_2 , йод I_2 ; складні – оксиди неметалів (CO_2 , SO_3), безводні неорганічні кислоти (HBr , HI).

Більшість твердих неорганічних речовин (основні оксиди, луги, солі) складаються з іонів або поляризованих атомів. Носієм хімічних властивостей речовини в них є сукупність частинок, яка називається фазою. Кількісне співвідношення атомів в фазі відображається формулою, наприклад, $NaCl$, KOH , K_2SO_4 . Формули немoleкулярних сполук визначаються на основі результатів дослідів елементного аналізу.

Йоном називається заряджена частинка, яка утворюється внаслідок відщеплення або приєднання електронів та внаслідок електролітичної дисоціації. Позитивно заряджений іон називається катіоном (K^+ , H^+), негативно заряджений – аніоном (OH^- , CO_3^{2-}).

Масові та кількісні характеристики атомів і молекул

Атоми і молекули мають дуже маленьку масу, яку виражати у звичайних одиницях маси (г, кг) незручно.

Атомна одиниця маси – це сучасна позасистемна одиниця вимірювання атомних та молекулярних мас (позначається а.о.м.)

Вона є 1/12 часткою маси атому ізотопу Карбону ^{12}C . Маса цього ізотопу дорівнює $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг. З цього випливає, що

$$1 \text{ а.о.м.} = \frac{19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Ця величина – одна з фундаментальних фізичних сталих.

Відносна атомна маса (A_r , *r* – relative – відносний) – це величина, що визначається відношенням маси атома елемента до величини 1 а.о.м. :

$$\begin{aligned} A_r(\text{ат}) &= m(\text{ат})/1 \text{ а.о.м;} \\ A_r(\text{H}) &= 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/1 \text{ а.о.м.} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,008 \\ A_r(\text{U}) &= 395 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/1 \text{ а.о.м.} = 395 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = \\ &238,03. \end{aligned}$$

Відносна молекулярна маса – це величина, що визначається відношенням маси молекули до величини 1 а.о.м. Відносна молекулярна маса розраховується за хімічною формулою і дорівнює сумі відносних атомних мас усіх атомів, які входять до складу молекули. Наприклад, для молекули води H_2O :

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + 1 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1,008 + 1 \cdot 15,99 = 18.$$

Відносні атомні та молекулярні маси – безрозмірні величини. Вони чисельно дорівнюють атомній і молекулярній масам, вираженим у а.о.м. Наприклад, молекулярна маса води дорівнює 18 а.о.м.

Кількість речовини (ν) визначається числом частинок – структурних одиниць речовини, з яких вона складається: молекул, атомів, йонів, електронів, протонів, тощо. Одиницею вимірювання кількості речовини є моль.

Моль – кількість речовини, що містить стільки структурних або формульних одиниць, скільки атомів міститься в ізотопі Карбону ^{12}C масою 0,012 кг. Один моль містить $6,02 \cdot 10^{23}$ частинок. Ця величина називається сталою Авогадро, позначається N_A і має розмірність моль $^{-1}$. Наприклад,

1 моль води H_2O містить $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів Оксигену та $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 12,04 \cdot 10^{23}$ атомів Гідрогену;

1 моль солі натрій хлориду NaCl містить $6,02 \cdot 10^{23}$ формульних одиниць, $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів Натрію та $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів Хлору;

1 моль йонів міді Cu^{2+} містить $6,02 \cdot 10^{23}$ йонів міді.

Молярна маса – це маса одного моля речовини, позначається через M і має розмірність г/моль (кг/моль, кг·моль $^{-1}$). У г/моль вона чисельно дорівнює відносній молекулярній масі.

$$M(\text{г/моль}) = M_r.$$

Молярний об'єм – об'єм газоподібної речовини або суміші газів, в якому міститься один моль речовини ($6,02 \cdot 10^{23}$ молекул).

$$V_M = V/\nu.$$

На відміну від молярної маси, молярний об'єм газу залежить від умов – тиску і температури. В хімії найчастіше використовують молярний об'єм газу за нормальних умов ($T_0 = 273 \text{ K}$, $P_0 = 760 \text{ мм рт. ст.}$): $V_m = 22,4 \text{ л/моль}$.

Кількість речовини ν (в моль) розраховується за формулами:

$$\nu = m/M; \quad \nu = N/N_A; \quad \nu = V/V_m.$$

де m – маса речовини, г; M – молярна маса речовини, г/моль; N – число часток речовини, N_A – число Авогадро, моль⁻¹; V – об'єм газуватої речовини, л; V_m – молярний об'єм речовини, л/моль.

Валентність (В) – кількість зв'язків, які утворює атом в сполуці.

Контрольні питання і завдання

1. Дати формулювання поняттям «атом», «молекула», «йон».
2. Сформулювати визначення поняттям «атомна одиниця маси», «відносна атомна маса», «відносна молекулярна маса».
3. Маси атомів дорівнюють: $m(\text{O})=2,67 \cdot 10^{-27}$ кг, $m(\text{Cr}) = 86,30 \cdot 10^{-27}$ кг, $m(\text{Fe})= 92,71 \cdot 10^{-27}$ кг. Визначити $A_r(\text{O})$, $A_r(\text{Cr})$, $A_r(\text{Fe})$. Порівняти ці значення з даними Періодичної системи.
5. Визначити кількість молів всіх видів атомів в 2 молях речовини в наступних прикладах: H_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, P_2O_5 .
6. Визначити кількість молекул в 10 л вуглекислого газу, 20 л кисню, 44,8 л азоту за н.у.
7. Записати структурні формули з урахуванням валентності для наступних сполук: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, HNO_3 , Na_2SO_4 , CaSO_4 .

РОЗДІЛ 2. БУДОВА РЕЧОВИНИ

2.1. Будова атомів

До кінця XIX сторіччя в хімії панувало метафізичне уявлення про атом. Вважали, що атом – це найменша неподільна частина простої речовини.

Перші дані про складну будову атома було здобуто наприкінці XIX сторіччя, коли були зроблені фундаментальні відкриття в цій області знань. Були відкриті катодні промені (потік електронів), що утворюються внаслідок проходження електричного струму крізь розряджені газу. Було визначено заряд і масу електронів ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; $9,1 \cdot 10^{-28}$ г) й доказано, що вони є складовими атомів і можуть відриватись від них за певних умов.

Велику роль у встановленні складної природи атомів відіграло відкриття і вивчення радіоактивності. Дослідженнями у цій галузі науки займалися французькі вчені А. Беккерель і М. Склодовська-Кюрі.

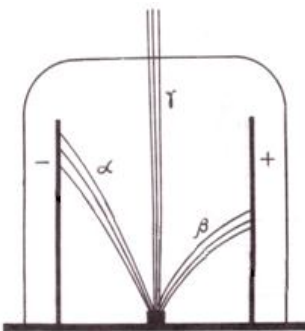


Рис. 1. Розщеплення радіоактивного випромінювання

Вивчаючи природу радіоактивного випромінювання Е. Резерфорд встановив, що воно неоднорідне. Під дією електромагнітного поля це випромінювання розщеплюється на три пучки, один з яких не змінює свого початкового напрямку (γ -випромінювання, потік коротких електромагнітних хвиль), другий відхиляється до позитивного полюсу магніту (β -випромінювання, потік електронів), а третій відхиляється у бік негативного полюсу магніту (α -випромінювання, потік ядер атомів гелію, ${}^4_2\text{He}$).

У 1895 році В. К. Рентген відкрив новий вид короткохвильового випромінювання (довжина хвиль $0,06 - 2,0$ нм), що не відхиляється в електромагнітному полі й виникає внаслідок раптового гальмування швидких електронів при зіткненні їх з атомами елементів. Зараз їх називають рентгенівським випромінюванням. Передбачив природу та механізм виникнення рентгенівських променів також український вчений Іван Пулюй.

Англійський вчений Ернст Резерфорд у 1911 році запропонував планетарну модель будови атомів. Згідно з нею, у центрі атомів розташовано позитивно заряджене масивне ядро, біля якого рухаються електрони. Позитивний заряд ядра дорівнює сумі негативних зарядів усіх електронів.

На основі ретельного вивчення ядерних реакцій німецькими і одночасно українськими радянськими фізиками Д. Д. Іваненко і Е. П. Гапоном була запропонована протонно-нейтронна теорія будови атомного ядра. Згідно з нею, атомні ядра складаються з протонів (p) та нейтронів (n). Ці частини об'єднують під загальною назвою нуклони. Маса протону – $1,6726 \cdot 10^{-27}$ кг, маса нейтрону – $1,6749 \cdot 10^{-27}$ кг, тобто їх маса приблизно однакова і дорівнює 1 а. о. м. Ці частинки приблизно в 1820 разів важче, ніж електрон. Отже, маса атому майже повністю зосереджена у ядрі. Масове число A дорівнює сумі кількості протонів $N(p)$ і нейтронів $N(n)$: $A = N(p) + N(n)$. Виходячи з цього рівняння, число нейтронів розраховують за формулою:

$$N(n) = A - N(p).$$

В ядрах з однаковою кількістю протонів може бути різна кількість нейтронів. Такі атоми одного елемента називають ізотопами. Наприклад, елемент Гідроген складається з ізотопів трьох видів: Протію (${}^1_1\text{H}$, тобто до складу ядра входить тільки протон), Дейтерію (${}^2_1\text{D}$, до складу ядра входить один протон і один нейтрон) і Тритію (${}^3_1\text{T}$, до складу ядра входять один протон і два нейтрони). Майже кожний елемент має кілька ізотопів, тому зараз відомо понад 3437 ізотопів, з них – 254 стабільних. Ізотопи займають одне і те ж місце в періодичній таблиці.

В таблиці Менделєєва вказується середня атомна маса елемента, яка розраховується як середня величина масових чисел всіх його ізотопів з урахуванням відсоткового вмісту їх поширеності в природі. Ізотопи одного і того ж хімічного елемента мають однакову будову електронної оболонки, тому більшість фізичних та хімічних властивостей їх майже однакові.

Розміри атома визначаються розмірами їх електронних оболонок ($\sim 10^{-10}$ м).

Планетарна модель атома мала низку суперечностей з класичною механікою. Виходячи з поняття про атомні спектри і квантову теорію світла Макса Планка датський вчений Нільс Бор удосконалив її на прикладі атома Гідрогену, розрахував радіуси електронних орбіт та енергію електрона на них, а також енергію, що виділяється при переході від однієї орбіти на іншу. Отримані дані майже збіглися з експериментальними, що було справжнім тріумфом в розробці теорії будови атомів.

Н. Бор розглядав електрон як класичну матеріальну частину. Проте, теорії Планка – Ейнштейна про світлові кванти довели, що на об'єкти мікросвіту – фотони, електрони, атоми закони макросвіту не поширюються. Розміри цих частинок дуже малі порівняно з розмірами макротіл, тому їх властивості відрізняються від властивостей великих об'єктів. З часом виникла потреба в розробці нових теорій для описання властивостей і поведінки елементарних частин.

Завдяки роботам де Бройля, Шредінгера, Гейзенберга та інших вчених на початку ХХ сторіччя була розроблена теорія про корпускулярно – хвильовий дуалізм природи світлового випромінювання. Виходячи з рівнянь Ейнштейна ($E = mc^2$) і Планка ($E = h\nu$) було визначено основне рівняння хвильової механіки – рівняння де Бройля:

$$\lambda = h/mv.$$

З нього можна зробити висновок, що кожній частинці з масою m , яка рухається зі швидкістю v , відповідає хвиля з довжиною λ .

Це рівняння використовується для фотонів, електронів, протонів, атомів тощо. Отже, електрон має двоїсту корпускулярно – хвильову природу – є одночасно і частинкою і хвилею.

Нове уявлення про електрон дозволило удосконалити модель атома. На цей час в квантовій механіці прийнято уявлення про електронну хмару, густина відповідних ділянок якої пропорційна ймовірності перебування там електрона. Розміри електронної хмари і розподіл заряду в ній визначає міцність зв'язку електрона з ядром. Область простіру навколо ядра, де перебування електрона найбільш ймовірно називається *електронною орбіталлю*, або *електронним рівнем*.

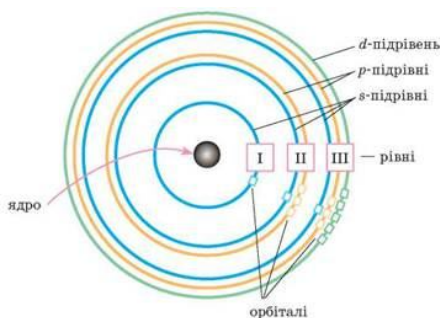
Основними характеристиками, які визначають рух електрона навколо ядра, є його енергія і просторові особливості відповідної йому орбіталі.

Згідно з квантово-механічною теорією стан електрона в атомі характеризується значеннями чотирьох квантових чисел: n – головного, l – орбітального, m_l – магнітного і m_s – спінового.

Енергію електрона та радіус його орбіталі визначає *головне квантове число*. Воно може мати додатні цілочисельні значення $1, 2, 3, \dots, \infty$. Найменшу енергію електрон має при $n = 1$ і цей рівень називається основним. Зі збільшенням значення n загальна енергія електрона збільшується і рівні, які відповідають цим енергіям називаються збудженими. В основному стані електрон пов'язаний з атомом найміцніше. Для енергетичних рівнів електрона у атомі прийняті позначення цифрами від 1 до 7.

Максимальна кількість рівнів у атомі відповідає номеру періоду, в якому розміщений певний елемент в періодичній системі.

Орбітальне квантове число l . Основні енергетичні рівні складаються з певного числа підрівнів. Для характеристики енергії електрона на підрівні і форми електронних орбіталей введено орбітальне квантове число. Воно може мати значення від 0 до $(n-1)$. Кожному значенню l відповідає певний підрівень, який позначається прописними латинськими літерами – s, p, d і f .



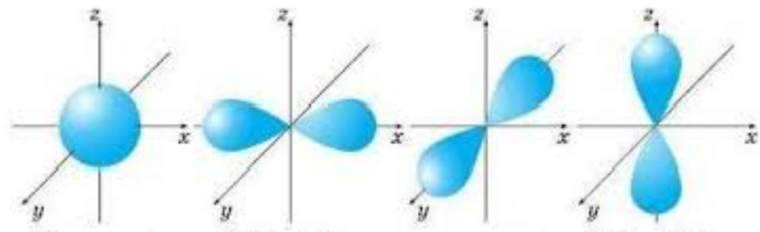
Можлива кількість підрівнів у кожному рівні дорівнює величині головного квантового числа. Так на першому рівні може бути тільки один підрівень, з $l = 0$, на другому – два, з $l = 0$ та $l = 1$. Третій рівень має три підрівні з $l = 1, 2, 3$. Відповідно до буквених позначень енергетичних підрівнів електрони, які перебувають на них називаються s -, p -, d - та f -електронами. При певному значенні головного квантового числа n найменшу енергію мають s -електрони, найбільшу – f -електрони.

Відповідно до буквених позначень енергетичних підрівнів електрони, які перебувають на них називаються s -, p -, d - та f -електронами. При певному значенні головного квантового числа n найменшу енергію мають s -електрони, найбільшу – f -електрони.

Відповідно квантово-механічним розрахункам s -орбіталі мають форму кулі, p -орбіталі – форму вісімки, d - і f -орбіталі – складну форму.

Орієнтація електронних хмар в просторі характеризується *магнітним квантовим числом* – m_l . Воно може бути будь-яким цілим числом в межах від $+l$ до $-l$, включно 0, кількість всіх можливих значень магнітного квантового числа дорівнює $2l + 1$. При $l = 0$ магнітне квантове число має одне значення, $m_l = 0$, це означає, що s -електрони мають кульову симетрію і тільки одним образом розташовані у просторі. При $l = 1$ магнітне квантове число має три значення: 1, 0 і -1 .

Ці значення m_l характеризують три стани p -електронів, що відповідає орієнтації p -хмар в просторі в трьох взаємо перпендикулярних площинах по осях координат x , y та z .



При $l = 2$ m_l має п'ять значень: $m_l = 2, 1, 0, -2, -1$, тобто можливо п'ять просторових положень d -електронних хмар. Орбітальному квантовому числу 3 відповідає сім значень магнітного числа і сім просторових положень f -хмар.

З атомних спектрів було доведено, що електрон, рухаючись в полі ядра атома, крім орбітального руху має також веретеноподібне обертання навколо власної осі. Ця властивість електрона отримала назву *спін* (від англ. *spin* – обертання). Спін характеризує спінове квантове число m_s , яке може приймати значення $+\frac{1}{2}$ та $-\frac{1}{2}$ (обертання за і проти годинникової стрілки).

Спін – векторна величина, тому його позначають стрілкою, направленою вгору або вниз: \uparrow і \downarrow . Електрониз однаковими спінами називаються *паралельними*, з протилежними спінами – *антипаралельними*.

Будова багатоелектронних атомів

В атомі Гідрогену електрон перебуває в силовому полі одного ядра. В багатоелектронних атомі на кожний електрон діє не тільки ядро, але й всі інші електрони. При цьому електронні хмари окремих електронів немов би зливаються в єдину загальну багатоелектронну хмару. Електронні оболонки атомів заповнюються згідно наступних правил і принципів.

1. Принцип мінімуму енергії

Заповнення електронами рівней і підрівней відбувається від підрівня з меншою енергією до підрівнів з більшою енергією так, щоб сумарна енергія електронів в атомі залишалась мінімальною.

За енергетичними підрівнями енергія зростає в такому порядку:

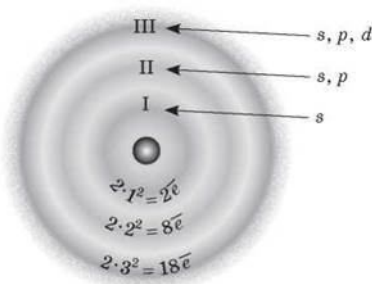
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p \text{ і т. д.}$$

Цей принцип доповнює *правило Клечковського*:

заповнення енергетичних рівней електронами здійснюється в порядку зростання суми $n + l$, а при рівних значеннях $n + l$ – в порядку зростання n . Наприклад, у атомі Аргону завершується заповнення $3p$ -підрівня. При переході до наступного елемента Калію ($Z = 19$) можливе заповнення $4s$ - або $3d$ -підрівня. Для першого з них сума $n + l$ дорівнює чотирьом ($4 + 0$), а для другого п'яти ($3 + 2$), тому заповнюється $4s$ -підрівень.

Виключення з правила Клечковського спостерігаються для деяких елементів, у яких для заповнення повністю або наполовину d - або f -підрівня необхідний лише один електрон. В таких випадках можливий «проскок» одного з двох електронів зовнішнього s -підрівня на відповідну орбіталь d - або f -підрівня.

Так, у атомі Си для електронної конфігурації $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ енергія менша ніж для конфігурації $[\text{Ar}]3d^94s^2$. (Порядок складання електронних формул буде розглянуто далі).



2. Принцип Паулі

На основі аналізу атомних спектрів і врахування положення елементів у періодичній системі в 1925 р. фізик Паулі сформулював принцип, який дав змогу визначити такі ком-

бінації квантових чисел, які відповідають реальному розподілу електронів в атомах.

Кожний електрон в атомі характеризується певним набором чотирьох квантових чисел. Суть принципу полягає у тому, що на кожній орбіталі, яка характеризується числами n , l і m_l можна розташувати не більше ніж два електрони з антипаралельними спінами.

На основі цього принципу можна визначити максимальну кількість електронів на рівні (N_n) і підрівні (N_l).

$$N_n = 2n^2;$$

$$N_l = 2(2l + 1).$$

Так, два можливих електрони першого рівня характеризуються такими квантовими числами:

№ електрона	n	l	m_l	m_s
1,2	1	0 (s)	1	+1/2, -1/2

Електрони третього рівня (всього їх може бути 18, $N_n = 18$) характеризуються такими квантовими числами:

№ електрона	n	l	m_l	m_s
1,2	1	0 (s)	1	+1/2, -1/2
3,4,5,6,7,8	2	1 (p)	-1, 0, +1	3·(+1/2, -1/2)
9 ...18	3	2(d)	-2,-1,0,+1,+2	5·(+1/2, -1/2)

Наприклад, електрони атома Бору характеризуються наступними значеннями квантових чисел:

В ($1s^22s^2$) № електрона	Квантове число			
	n	l	m_l	m_s
1,2	1	0	0	+1/2, -1/2
3,4	2	0	0	+1/2, -1/2
5	2	1	1	+1/2

Правило Хунда

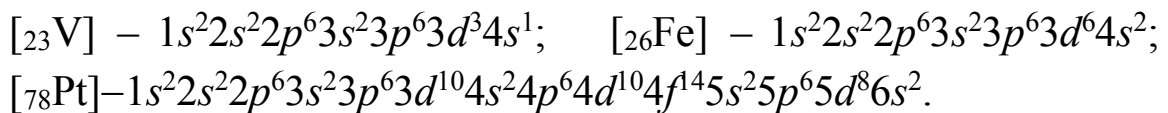
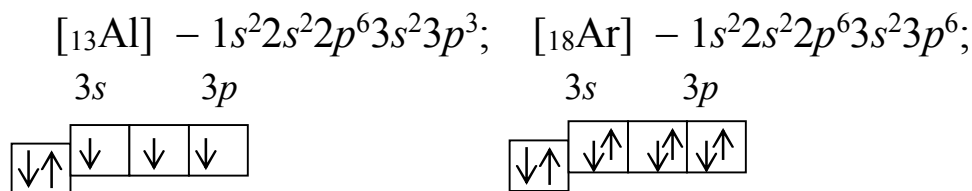
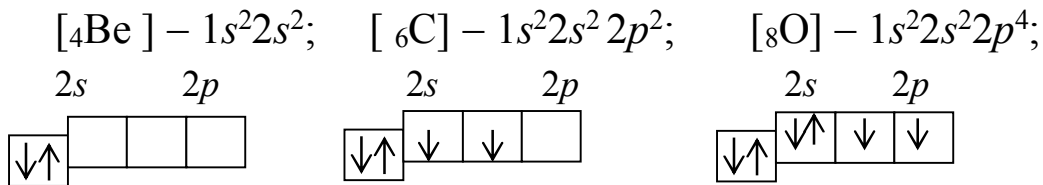
Правило визначає порядок заповнення підрівнів: сумарний спін електронів на підрівні повинен бути максимальним. Наприклад, в

атомі Карбону будова оболонки виражається формулою: $[{}^{12}_6\text{C}] - 1s^2 2s^2 2p^2$; p -електрони можуть мати паралельні спіни ($\Sigma = 1/2 + 1/2 = 1$) або антипаралельні спіни ($\Sigma = 1/2 + (-1/2) = 0$). Реалізується перша конфігурація, тому що сумарний спін цієї конфігурації максимальний. За принципом Паулі ці електрони знаходяться на різних орбіталах (див. розташування електронів по комірках далі).

Для зображення будови електронних оболонок атомів і йонів використовують електронні або електронно-графічні формули. Електронна формула показує розподіл електронів в атомах по орбіталах (енергетичних рівнях) і підрівнях, де рівні позначають цифрами 1, 2, 3, 4, ..., підрівні літерами s, p, d, f . Верхній правий індекс показує кількість електронів на підрівні.

Електронно-графічна формула для зображення будови електронних оболонок атомів використовує сукупності квантових комірок (орбіталей).

Наведемо декілька прикладів запису електронних і електронно-графічних формул:



Приклад 2.1. Написати схему розподілу електронів в атомі Бром, його електронну і електронно-графічну формулу зовнішнього (третього) рівня. Записати електронну формулу йону Br^- .

Розв'язання:

Бром знаходиться в четвертому періоді, тому його атом має чотири енергетичних рівні.

Він знаходиться в VII групі, головній підгрупі, тому число електронів на останньому рівні дорівнює семи. Число електронів на інших рівнях визначається по формулі $N = 2n^2$, тобто 2 і 8, 18. Отже, маємо:

електронна формула Броду: $[_{35}\text{Br}] - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

електронно-графічна формула четвертого рівня: $4s$

↓↑	↓↑	↓↑	↓
----	----	----	---

 $4p$

При утворенні йону Br^- на зовнішній рівень потрапляє додатковий електрон і формула йону буде наступною:

$[_{35}\text{Br}^-] - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$.

Такий йон внаслідок наявності повністю заповненого рівня є більш стабільним, ніж атомна структура. Тому в природі елемент Бром зустрічається, головним чином, саме у вигляді цього йону.

Приклад 2.2. Написати електронні формули атомів Cr та Cu та йону Cu^{2+} . Пояснити розташування одного s -електрона на четвертому рівні.

Розв'язання:

У елементів Хрому ($Z = 24$) і Купруму ($Z = 29$), які знаходяться в четвертому періоді, атоми мають чотири електронні рівні, відбувається заповнення $3d$ – підрівня. Оскільки енергетично вигідним для цих атомів є наявність повністю або напівзаповненого d -підрівня, відбувається «проскок» одного з $4s$ -електронів на незавершений $3d$ -підрівень. Електронні формули будуть мати вигляд

$[\text{Cr}] - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2 \leftrightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$;

$[\text{Cu}] - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2 \leftrightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

При утворенні йону Cu^{2+} з останнього електронного рівня відриваються два електрони і формула для йону буде наступною:

$[\text{Cu}^{2+}] - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^0$.

2.2. Хімічний зв'язок

Атоми взаємодіють між собою з утворенням хімічного зв'язку.

При цьому виникають стійкі багатоатомні системи – молекули, молекулярні йони, кристали.

«Учення про хімічний зв'язок – одне з основних у сучасній хімії. Хімічний зв'язок – взаємодія атомів з перекриванням їх електронних оболонок, що приводить до зменшення загальної енергії системи.

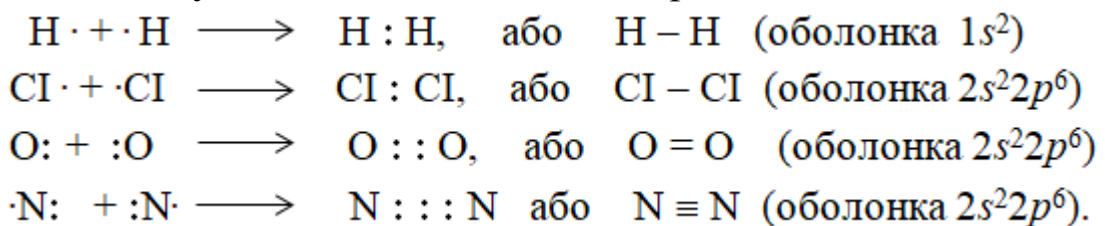
Існують три типи хімічних зв'язків – ковалентний, іонний та металічний. Кожний з яких має певні характеристики.

Ковалентний зв'язок

Ковалентний зв'язок – найпоширеніший універсальний тип хімічного зв'язку, характерний для неорганічних та органічних сполук.

Він виникає при утворенні однієї або декількох спільних електронних пар, що призводить до утворення атомами стійких електронних конфігурацій інертних газів – s^2 або s^2p^6 . Існують два основних механізми утворювання – обмінний і донорно-акцепторний.

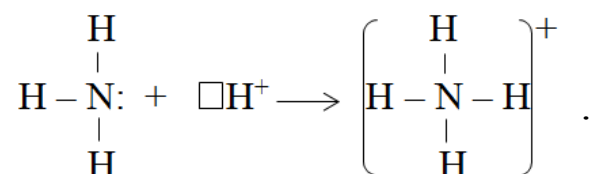
За обмінним механізмом кожний з взаємодіючих атомів віддає на утворення зв'язку один або декілька електронів:



Аналогічно можуть бути зображені інші взаємодії між атомами.

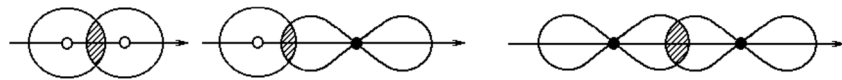
Якщо один з атомів має вільну електронну орбіталь, а другий – неподільну електронну пару, то між ними теж може виникати ковалентний зв'язок. Такий механізм утворення і, відповідно, зв'язок, називається донорно–акцепторним (або дативним, координаційним).

Донор – частинка, яка віддає електрони у спільне користування, атом чи молекула, яка приймає електронну пару є акцептором. Цей механізм спостерігається, наприклад, при утворенні йона амонію:

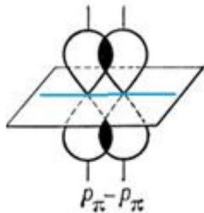


Нітроген в молекулі амоніаку має неподільну пару електронів, а у йоні Гідрогену є вакантна орбіталь. При наближенні цих частинок електронна пара притягує до себе протон і стає спільною для обох атомів. В йоні амонію всі зв'язки рівноцінні хоча механізми їх утворення різні. Заряд протона, який приєднався до молекули амоніаку, є спільним між всіма атомами.

При утворенні зв'язку існують наступні види перекривання електронних хмар. При взаємодії $s-s$ – , $s-p$ – і $p-p$ – орбіталей область найбільше перекривання проходить через пряму, яка зв'язує центри атомів:



Такий зв'язок називається σ -зв'язком.



При взаємодії $p-p$ –орбіталей, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку, утворюється дві області перекривання, розмішені по різні боки від цієї осі. Такий зв'язок називається π -зв'язком.

Характеристики хімічного зв'язку

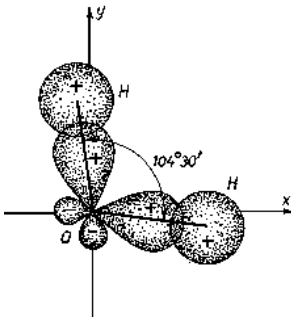
Хімічний зв'язок має енергетичні, геометричні та електронні характеристики.

Енергією зв'язку називається енергія, яка поглинається при розриві або виділяється при утворенні зв'язку між атомами. Ця енергія є мірою його міцності.

Геометричними характеристиками є довжина і валентний кут. *Довжиною* зв'язку називається відстань між двома центрами ядер атомів в молекулі.

Валентним кутом називається кут між двома осями симетрії електронних орбіталей одного атома при утворенні ними з орбіталами іншого атома ковалентного зв'язку.

Наприклад, довжина зв'язку C–H в молекулі метана CH_4 дорівнює 0,154 нм, а зв'язку O–H в молекулі води H_2O – 0,096 нм, валентний кут α у молекулі води дорівнює $104,5^\circ$.



Ковалентний зв'язок має ряд важливих властивостей, до яких відносяться насиченість і напрямленість.

Напрямленість – напрямок взаємодії електронних орбіталей у просторі у бік найбільшого. Ця властивість визначає геометричну конфігурацію молекул.

Насиченість – здатність атомів утворювати певну кількість ковалентних зв'язків. Це пояснюється можливістю орбіталі утворювати один ковалентний зв'язок. Насиченість визначає склад молекул. Наприклад, при взаємодії атомів Гідрогену утворюється молекула H_2 , а не H_3 , тому що набір квантових чисел для двох з трьох електронів, що утворює буде однаковим, що протиречить принципу Паулі.

Визначення кількісних значень характеристик зв'язку досить складне, тому для його розрахунку використовують наближені методи. Найбільше значення має метод валентних зв'язків (МВЗ).

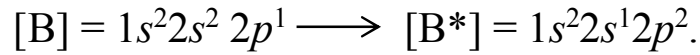
Метод валентних зв'язків. Теорія гібридизації

Метод був розроблений на основі квантово–механічних розрахунків молекули водню В. Гейтлером і Ф. Лондоном у 1928 році. Потім значний вклад в його розвиток вніс Л. Полінг. Основні положення методу такі.

1. Загальна енергія системи атомів, що взаємодіють, при утворенні зв'язку зменшується.
2. При утворенні молекули атоми, в деякій мірі, зберігають свої характеристики, тому, що перекриваються орбіталі тільки валентних електронів (електронів з зовнішньої оболонки).
3. Електронні орбіталі перекриваються, якщо вони мають антипаралельні спіни – при цьому збільшується максимум електронної густини на 15...20 %, який сконцентрований між двома атомами, що призводить до зменшення загальної енергії системи.
4. Ковалентний зв'язок напрямлений у бік найбільшого перекривання електронних хмар атомів, які взаємодіють.

Теорія гібридизації

Дуже часто атом утворює рівноцінні зв'язки, використовуючи електрони різних енергетичних підрівнів. Наприклад, збуджений атом В утворює три рівноцінні зв'язки за участю своїх s - та p -електронів:



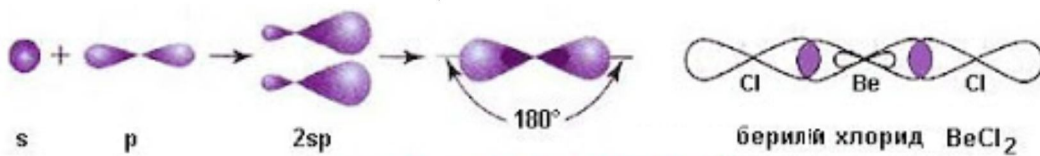
Рівноцінність хімічних зв'язків пояснюється уявленням про гібридизацію, теорію якої запропонував Полінг.

Гібридизацією називається квантово-механічне змішування певної кількості вихідних атомних орбіталей одного атома з різними енергіями, формою і розташуванням у просторі, з утворенням тієї ж кількості орбіталей однакової форми і енергії, симетрично розташованих у просторі. При гібридизації зовнішніх орбіталей відбувається їх змішування і вирівнювання за формою і енергією. Гібридизація енергетично вигідна, тому що енергія, витрачена при перерозподілі електронної густини в атомі компенсується утворенням більш міцних зв'язків.

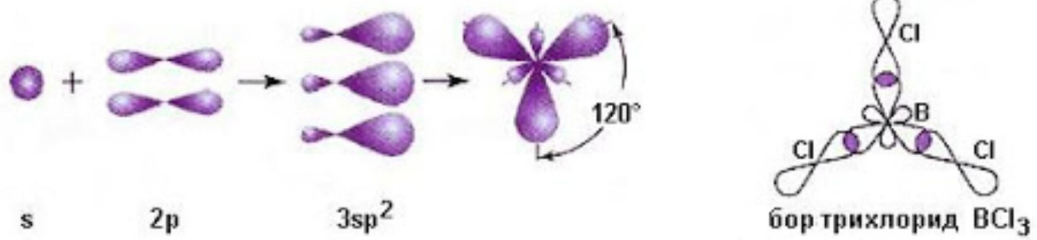
Розглянемо деякі типи гібридизації.

Гібридизація s -орбіталі і p -орбіталі викликає утворення двох гібридних хмар, розташованих під кутом 180° . Це зумовлює лінійну конфігурацію молекул.

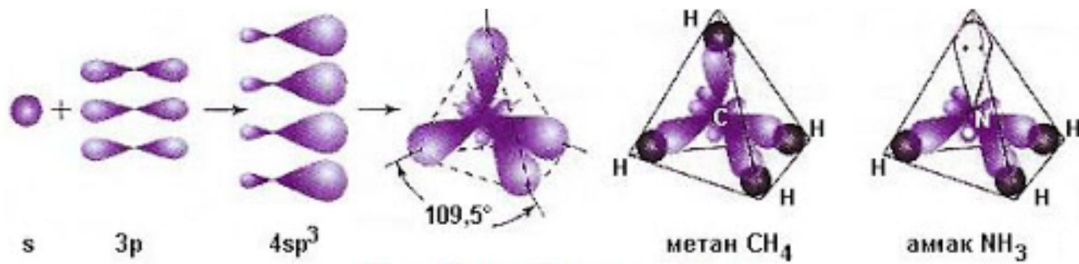
Наприклад, при утворенні молекули BeCl_2 відбувається sp -гібридизація атома Be і молекула має лінійну конфігурацію (ядра усіх атомів знаходяться на одній осі):



Аналогічно, у Бора при збудженні відбувається гібридизація одної s - і двох p -орбіталей – sp^2 -гібридизація. Ці орбіталі розташовані у одній площині під кутом 120° . Зв'язки у молекулах бінарних сполук, де центральним атомом є Бор, теж будуть так орієнтовані, тобто молекула матиме форму трикутника. Така гібридизація спостерігається, наприклад, при утворенні молекули BCl_3 .



При гібридизації однієї s -орбіталі і трьох p -орбіталей, утворюються sp^3 -гібридизовані хмари, які розташовані в тетраедрі (кут складає $109^\circ 29'$). Такий стан реалізується в молекулах метану та аміаку:



Починаючи з третього періоду в утворенні гібридних орбіталей можуть приймати участь також d -орбіталі. При цьому утворюються різні, більш складні стереохімічні конфігурації.

Отже, теорія гібридизації дозволила пояснити рівноцінність зв'язків в молекулах, їх розташування у просторі і геометричну конфігурацію молекул.

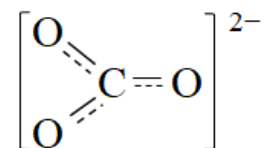
Локалізований і нелокалізований зв'язок

Якщо спільні електронні пари знаходяться в просторі між двома ядрами атомів, зв'язок вважають *локалізованим*. Завжди локалізованими є тільки σ -зв'язки.

У π -зв'язках може відбуватися делокалізація, при якій спільна електронна пара належить більш ніж двом атомним ядрам. Такий зв'язок називають *делокалізованим*. Делокалізація електронних пар спостерігається в багатьох випадках у органічних і неорганічних сполуках (молекулах бензолу, дивінілу, йонах NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} і ін.). Делокалізацію зображують пунктирними лініями.

Наприклад, будова йона CO_3^{2-} буде наступною:

Полярність молекул і зв'язків. Диполі



При утворенні зв'язку між атомами одного елемента, спільні електронні хмари розподіляються у просторі симетрично відносно ядер обох атомів. Такий ковалентний зв'язок називається неполярним

або гомополярним, наприклад, Н–Н, Сl–Сl. При утворенні зв'язків між атомами різних елементів виникає асиметрія в розподілі електронної густини і, відповідно, заряду і утворюється гетерополярний зв'язок, наприклад, Н–Сl.

Здатність атома притягувати спільні електронні пари називають електронегативністю (X). Сильніше за всіх притягують електрони атоми найактивніших неметалічних елементів – Флуору, Оксигену, Хлору, адже їм для завершення зовнішнього рівня бракує одного або двох електронів. Електрони, які вони прийматимуть, розташуються досить близько до ядра – на другому або третьому електронному рівні. Тому електронегативність цих елементів найбільша.

Легше за всіх віддають електрони атоми активних металічних елементів, у першу чергу лужних Літію, Натрію, Калію тощо. Вони виявляють найменшу електронегативність.

Спосіб кількісного визначення електронегативності вперше розробив американський хімік Лайнус Полінг. В таблиці наведені значення електронегативностей (X) деяких елементів

Елемент	H	Na	K	Mg	Ca	B	Al	C	N	P	O
X	2,1	0,93	0,82	1,2	1,0	2,0	1,5	2,5	3,0	2,1	3,44
Елемент	S	F	Cl	Br	Fe	Zn	Cr	Mo	Pb	Mn	
X	2,5	3,98	3,16	2,8	1,8	1,6	1,6	1,8	1,9	1,5	

Якщо між двома елементами утворився хімічний зв'язок, то різниця електронегативностей цих елементів (ΔX) дозволить судити про характер зв'язку.

При цьому для обчислення ΔX потрібно з більшої електронегативності відняти меншу.

Для неполярного ковалентного зв'язку така різниця завжди дорівнює нулю. Наприклад: в молекулі водню H_2 : $\Delta X = 2,1 - 2,1 = 0$ (неполярний ковалентний зв'язок);

Якщо величина ΔX менше, ніж 0,4, такий зв'язок малополярним; при різниці ΔX від 0,4 до 2,0 зв'язок називають сильно полярним ковалентним, наприклад: зв'язок Н–F в молекулі HF: $\Delta X = (3,98 - 2,10) = 1,88$ (сильно полярний ковалентний зв'язок);

Чим більше різниця електронегативності, тим більше частка

йонности зв'язку. Умовно прийнято, що зв'язки з $\Delta X > 2,0$ вважаються йонними. Наприклад:

- зв'язок Na–Cl в NaCl: $\Delta X = (3,16 - 0,93) = 2,23$ (іонний зв'язок);
- зв'язок Na–F в NaF: $\Delta X = (3,98 - 0,93) = 3,05$ (іонний зв'язок);
- зв'язок K–O в K_2O : $\Delta X = (3,44 - 0,82) = 2,62$ (іонний зв'язок).

Таким чином, при виникненні хімічного зв'язку відбувається не тільки усупільнення електронів, а й у ряді випадків передача електронів від одного атома іншому. Ця передача може бути частковою або майже повною. Електрони завжди передаються від атома з меншою електронегативністю до атома з більшою електронегативністю.

Для полярних ковалентних зв'язків характерна властивість, що називають полярністю.

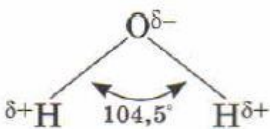
Наявність часткових (ефективних) електричних зарядів на атомах внаслідок асиметричного розподілу електронної густини між ними називається *полярністю*. Часткові заряди позначаються δ^+ та δ^- . Наприклад,

$$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \text{H}-\text{Cl} \end{array}$$

Полярність залежить від довжини зв'язку і різниці в електронегативностях атомів, що утворюють зв'язок. Чим більша ця різниця, тим більше полярність. Найбільшу електронегативність мають галогени і Оксиген, тому вони легко перетягують до себе електронну густину зв'язку, утвореного з атомами інших елементів.

Ефективні (часткові) заряди змінюються в межах від 0 до 1. Якщо $\delta = 0$ зв'язок неполярний, якщо $\delta > 0$, зв'язок полярний. При $\delta \rightarrow 1$ полярний ковалентний зв'язок наближується до йонного.

Диполь – це частинка, в якій центри зарядів протилежного знаку не співпадають. Диполь складається з двох зарядів протилежного знаку, рівних за величиною й розташованих на певній відстані один від одного. Сумарний заряд діполя дорівнює нулю. Диполями є полярні молекули або їх фрагменти.



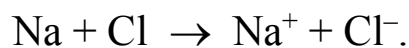
Наприклад, у молекулі H_2O полярні зв'язки розташовані під кутом $104,5^\circ$:

Іонний зв'язок

Іонний зв'язок – це зв'язок між іонами,

утвореними внаслідок перебудови електронної конфігурації їх атомів. Як було вказано вище, він виникає у випадку, коли електронегативності елементів дуже відрізняються між собою. Іонний зв'язок є граничним випадком полярного ковалентного зв'язку, коли одна або декілька спільних пар електронів, що утворюють зв'язок, сильно зміщені до одного з атомів і практично належать тільки цьому атому. В цьому випадку електронні конфігурації атомів практично відповідають електронним конфігураціям найближчих інертних газів.

Наприклад, при взаємодії атомів Натрію ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) та Хлору ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^5$), Натрій втрачає свій електрон і перетворюється на позитивно заряджений іон – катіон Na^+ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$), а Хлор приєднує цей електрон і перетворюється на йон з негативним зарядом – аніон Cl^- ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), тобто відбувається процес:



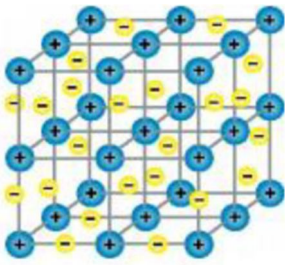
Ці йони мають конфігурації інертних газів – іон Натрію отримує конфігурацію Неону, а йон Хлору – конфігурацію Аргону. Обидва атоми набувають стійкої електронної конфігурації.

Різнойменні йони в сполучі утримуються разом звичайними кулонівськими силами. При наближенні йонів один до одного діють сили тяжіння, але при досягненні деякої відстані починають діяти сили відштовхування атомних ядер. Отже різнойменні йони притягуються і зближуються на таку відстань, на якій сили притягання дорівнюють силам відштовхування.

Характерними ознаками йонного зв'язку є його ненасиченість і ненапрявленність. Силі поля йонів рівномірно розподіляються по всіх напрямках у просторі. Тому, наприклад, у сполучі NaCl йони Натрію можуть взаємодіяти з іонами Хлору у будь-якому напрямку, притягуючи певне їх число.

Енергетично вигідно (внаслідок ненапрявленності та ненасиченості зв'язку), щоб кожний іон оточувався максимальною кількістю йонів протилежного знаку, тобто йони утворюють не молекули, а великі агрегати молекул – іонні кристали, що складаються з великої кількості частинок, розташованих в певному порядку. Йонні зв'язки

мають дость міцні, тому йонні кристали характеризуються високими температурами плавлення і кипіння.



Металевий зв'язок

Металевий зв'язок – це багатоцентровий хімічний зв'язок з дефіцитом делокалізованих електронів в твердому або рідкому стані. Його утворюють валентні електрони атомів металів.

Металевий зв'язок, як і ковалентний, утворюється спільними електронами, які делокалізовані по всьому об'єму кристала.

Металевий зв'язок ненасичений і ненапрявлений. У чистому вигляді характерний тільки для лужних і лужно-земельних металів. Для перехідних металів у кристалах наявні металевий і ковалентний зв'язки, тобто частина валентних електронів належать всім атомам, а частина утворює звичайні ковалентні зв'язки.

Делокалізовані електрони утворюють, так званий «електронний газ», який при накладенні зовнішнього електричного поля набуває певного руху та спричинює появу електричного струму.

Ці електрони спричинюють високу тепло- і електропровідність металів. При збільшенні температури ці показники зменшуються внаслідок збільшення неупорядкованого руху йонів в вузлах металеві гратки і руху електронів.

Міжмолекулярні взаємодії

Міжмолекулярна взаємодія не супроводжується утворенням нових зв'язків. Вона визначає відмінності реальних газів від ідеальних, існування рідин і молекулярних кристалів. Поняття про міжмолекулярну взаємодію було введено вченим И. Д. Ван-дер-Ваальсом, тому міжмолекулярну взаємодію часто називають ван-дер-ваальсовою.

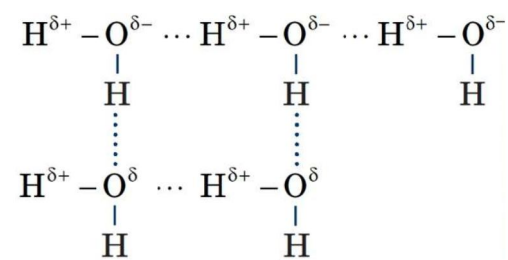
Між молекулами в основному діють електростатичні сили, що виникають між електронами і ядрами молекул. Взаємодія залежить від відстані між молекулами, їхньої взаємної орієнтації та будови.

Для водних розчинів електролітів характерна диполь-дипольна (орієнтаційна) взаємодія. При зближенні двох полярних молекул води, вони орієнтуються так, щоб позитивний кінець однієї молекули

знаходиться поряд з негативним кінцем іншої молекули. Орієнтації полярних молекул у газах і рідинах перешкоджає тепловий рух. Міжмолекулярні сили у цілому є силами притягання.

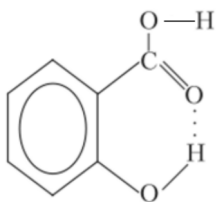
Водневий зв'язок

«Водневий зв'язок виникає між молекулами, у яких атом Гідрогену зв'язаний з атомом другого елемента, який має високе значення електронегативності. Найчастіше водневий зв'язок утворюється за участю атомів Оксигену, Хлору, Флору, Нітрогену. Його прийнято зображувати крапками: $O-H\dots O$. Звичайно енергія водневого зв'язку значно менше енергії хімічного зв'язку, але набагато більше енергії ван-дер-ваальсової взаємодії.



Прикладом сполуки з водневими зв'язками є вода. У рідкій воді існують асоціати $(H_2O)_n$, а в кристалах льоду атоми Оксигену утворюють по два водневих зв'язки, що зумовлює утворення тетраедричних структур.

Властивості речовин істотно залежать від наявності водневого зв'язку. Так, при його наявності підвищуються температура кипіння та плавлення, теплоти випаровування та ін.



За певних умов існує й внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, який утворюється між різними частинами однієї молекули. На приклад, такий зв'язок є в молекулі саліцилової кислоти.

Структура і властивості більшості органічних речовин визначаються утворенням саме таких зв'язків. Так, через водневі зв'язки молекули протеїнів зберігають свою спіральну форму, утримуються разом подвійні спіралі ДНК.

Наслідком асоціації в результаті виникнення водневих зв'язків пояснюються порівняно високі значення $t_{\text{кип}}$ і $t_{\text{пл}}$ води. Температури кипіння рідин підвищуються зі збільшенням молярної маси. Температура кипіння сірководню H_2S , у якому водневі зв'язки виражені слабо, дорівнює $-60,8$ °С. При відсутності водневих зв'язків вода би кипіла при більш низькій температурі і на Землі не було би

водойм, тому що вся вода знаходилася б у газоподібному стані. Тетраедрична структура льоду має меншу густину, ніж рідка вода, що зумовлює унікальну властивість води – розширюватися при замерзанні. Збереження живих істот пояснюється тим, що лід плаває на поверхні води й природні водойми узимку не промерзають до дна. При плавленні льоду за атмосферним тиском структура зберігається, цим зумовлені біологічні властивості «поталої» води.

Контрольні питання і завдання

1. Перелічити відкриття, які довели складність будови атома.
2. Коротко охарактеризувати суть радіоактивного випромінювання. Що з себе представляють рентгенівські промені?
3. Хто запропонував планетарну модель будови атома і в чому її суть?
4. Суть моделі атома Гідрогену за Бором. Досягнення теорії Бора.
5. Пояснити поняття про корпускулярно-хвильовий дуалізм.
6. Пояснити поняття «атомна орбіталь».
7. Пояснити головне і орбітальне квантові числа.
8. Пояснити магнітне і спінове квантові числа.
9. Чим відрізняється стан електрона в одноелектронному і багатоелектронних атомах.
10. За якими принципами і правилами будується електронна оболонка багатоелектронних атомів.
11. Сформулювати правило мінімуму енергії і навести порядок заповнення електронних оболонок.
12. Сформулювати і пояснити правило Клечковського.
13. Сформулювати і пояснити принцип Паулі.
14. Сформулювати і пояснити правило Хунда.
15. Написати електронні формули атомів Натрію та Сульфуру.
16. Написати електронні формули йонів Ca^{2+} , Cr^{3+} , S^{2-} , N^{3-} .
18. Скільки електронів не вистачає до октету атомам Нітрогену, Хлору, Сульфуру, Карбону, Флуору, Оксигену?
19. До електронної конфігурації яких інертних елементів прагнуть атоми Літію, Оксигену, Кальцію, Алюмінію, Хлору? Атоми цих еле-

ментів будуть віддавати чи приєднувати електрони в разі утворення хімічних зв'язків?

20.Визначити, скільки електронів можуть віддати атоми Літію, Магнію, Калію, Алюмінію, Фосфору, Хлору.

21.Скільки електронних пар і неспарених електронів містять на зовнішньому енергетичному рівні атоми: а) Хлору; б) Сульфуру; в) Фосфору?

22.Скільки неспарених електронів містить: а) атом Нітрогену; б) молекула азоту; в) атом Оксигену; г) молекула кисню?

23.Коротко охарактеризувати всі типи хімічного зв'язку.

24.Пояснити способи утворення ковалентного зв'язку.

25.Характеристики ковалентного зв'язку.

26.Способи перекривання атомних орбіталей.

27.Пояснити локалізований і делокалізований зв'язок. Навести приклади таких зв'язків.

28.Пояснити різницю між гомополярним і гетерополярним зв'язком.

29.Пояснити поняття «ефективний заряд», «диполь». Навести приклади таких систем.

30.Утворення і властивості йонного зв'язку.

31.Утворення і властивості металевого зв'язку.

32.Міжмолекулярні взаємодії.

33.Властивості та приклади водневого зв'язку.

34.До електронної конфігурації яких інертних елементів прагнуть атоми Li, O, Ca, Al, Cl? Атоми цих елементів будуть віддавати чи приєднувати електрони в разі утворення хімічних зв'язків?

35.Визначити, скільки електронів можуть віддати атоми Mg, K, P.

36.Чому не можуть існувати двоатомні молекули інертних елементів?

37.Виписати в окремі стовпчики формули речовин з полярним та неполярним зв'язком: S₈, NH₃, O₂, SO₂, F₂, P₄, NO₂, NO, N₂.

38.Записати формули речовин за порядком збільшення полярності зв'язку в їхніх молекулах: H₂O, CH₄, HF, NH₃.

39.Обчислити різницю між електронегативностями елементів у па-

рах: B–Cl, C–Cl, N–Cl, O–Cl, F–Cl. Указати пару елементів з найбільш полярним і найменш полярним зв'язками.

40. Визначивши різницю електронегативностей, указати формулу найполярнішої молекули: H_2 , HCl, HF, ClF, Cl_2 , F_2 .

41. Серед наведених речовин виберіть сполуки з найбільшою та найменшою полярністю зв'язку: HCl, HBr, H_2O , H_2S , Cl_2 , CH_4 , PH_3 .

РОЗДІЛ 3. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА. ПЕРІОДИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ ТА ЇХ СПОЛУК

3.1. Загальні відомості

Періодичний закон Д.І. Менделєєва – один з фундаментальних законів природи, який визначає періодичну залежність властивостей елементів і їх сполук від атомної маси. В 1969 році вчений дав формулювання відкритому ним закону: *властивості елементів, а також властивості утворених ними простих і складних тіл перебувають у періодичній залежності від величини ваг (атомних мас) елементів.*

Менделєєв перший зрозумів виявлену залежність як об'єктивну закономірність природи і вважав, що у періодичній залежності перебувають склад сполук, їхні хімічні і фізичні властивості, тобто температури кипіння і плавлення, будова кристалів, реакційна здатність тощо.

Вчений обґрунтував існування багатьох нових елементів й залишив для них місце в періодичній системі. Його передбачення підтвердились відкриттям трьох елементів – Галію, Індію та Скандію наприкінці ХІХ сторіччя.

Згодом було виявлено, що основною характеристикою атома є не атомна маса, а заряд його ядра (порядковий номер елемента в періодичній системі), тому Періодичний закон дістав нове формулювання: *властивості елементів, а також форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від заряду ядра їхніх атомів.* На основі цього формулювання підтверджено розташування в системі деяких елементів.

На цей час відомо 118 елементів, з них останні п'ять отримані вже в ХХІ сторіччі в Росії, на прискорювачі в ядерному центрі в Дубні.

Періодична система елементів є графічним виразом Періодичного закону. В ній елементи розташовані певним чином у порядку зростання їх порядкового номеру.

Основними структурними одиницями періодичної системи є періоди і групи.

Період – це горизонтальний ряд, в якому елементи розташовані в порядку зростання їх атомних мас. Всього є сім періодів. Кожний період, крім першого, починається з лужного металу і закінчується благородним газом. Перші три періоди називаються малими періодами. Першій період має два елементи: Гідроген і Гелій. Два наступних періода містять по вісім елементів – від Li до Ne і від Na до Ar. Елементи другого та третього періодів називають типовими, оскільки і властивості їхніх сполук є основою розподілу всіх інших елементів на вісім груп. Великі четвертий і п'ятий періоди містять по 18 елементів, шостий – 32 елементи, сьомий – майже закінчений – 31 елемент.

Групою періодичної системи називають вертикальний ряд, в якому розміщені елементи у порядку зростання їх атомних мас. У короткоперіодному варіанті (найпоширенішому) кожна група складається з двох підгруп – головної і побічної. В головну підгрупу входять типові елементи, в побічну – перехідні. У періодичній системі є вісім груп. Лантаноїди та актиноїди розміщені в окремій ряди внизу системи.

3.2. Характеристики атомів хімічних елементів

Енергетичні характеристики атомів

Енергія іонізації – мінімальна енергія, що потрібна для відриву електрона від незбудженого атома. Вона визначається потенціалом іонізації I та вимірюється у кДж/моль або еВ/атом ($1 \text{ еВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Багатоелектронні атоми мають декілька значень потенціалів ($I_1, I_2, I_3 \dots$) що відповідає відриву першого, другого і дальших електронів. При цьому завжди $I_1 < I_2 < \dots < I_n$. Потенціал іонізації залежить від багатьох факторів – заряду ядра, розмірів атома, екрануючої дії внутрішніх електронів тощо.

Потенціал іонізації змінюється в межах періодів і груп. В межах періодів він зростає – найменший I мають s -елементи I групи (Li, Na, K та ін.), а найбільший – елементи VIII групи (He, Ne, Ar). Зростання потенціалу пояснюється тим, що із збільшенням заряду ядра збільшується притягання до нього електронів, внаслідок чого збільшується енергія відриву їх від атома.

В рядах перехідних елементів I змінюється мало, оскільки збільшення заряду ядра компенсується екрануючою дією електронів, розміщених на внутрішніх енергетичних рівнях.

Величина потенціалу йонізації є кількісною характеристикою відновної активності певного елемента і характеризує його «металічність» елемента.

Спорідненість до електрона (E) – це енергія реакції приєднання електрона до атома або молекули. При цьому енергія може як виділятися (система стабілізується і утворюється стійкий аніон), так і поглинатися (система дестабілізується). Найбільші значення E мають галогени (F, Cl, Br, I), а найменші і, іноді, від'ємні значення, мають атоми з конфігурацією s^2 (Be, Mg), s^2p^6 (Ne, He) або атоми з наполовину заповненими p -підрівнями. Величина E є кількісною характеристикою окисної властивості елементів.

Електронегативність (X) – характеристика відносної здатності атомів в певній сполуці набувати негативний заряд відтягуванням на себе електронної густини зв'язку.

Полінг запропонував визначати електронегативність в умовних відносних одиницях і склав таблицю відносних електронегативностей (див. роз. 3).

В межах періодів електронегативність елементів збільшується, в межах підгруп – зменшується. Найменші значення її мають s -елементи, найбільші – p -елементи VII і VI груп (F, Cl, O, S).

Розмірні характеристики атомів та йонів

Електронні хмари не мають певних меж, тому абсолютні розміри ізольованих атомів визначити неможливо. Атомні розміри звичайно характеризують деякими умовними поняттями.

Орбітальний радіус атома – відстань від ядра до положення максимуму густини зовнішньої електронної хмари. Він залежить від електронної конфігурації атомів і має певні значення для нормального і збудженого станів.

За допущенням, що атоми дотикаються один до одного своїми поверхнями в кристалах чи молекулах і вважаються пружними кулями, то половина найкоротшої відстані між атомами називається *ефе-*

ктивним атомним радіусом. Ці радіуси визначаються експериментально, виходячи з даних про міжатомні відстані. Наприклад:

елемент	Li	Na	K	O	S	Se
$r_{\text{орб}}, \text{ нм}$	0,17	0,19	0,22	0,05	0,85	0,09
$r_{\text{еф}}, \text{ нм}$	0,16	0,189	0,24	0,07	0,10	0,11

З цих даних видно, що для типових металів ці величини майже співпадають, а для неметалів ця різниця суттєва.

Орбітальний радіус ближче до істинного розміру атома, ніж ефективний і не залежить від природи хімічного зв'язку та інших факторів.

Радіуси, як і інші характеристики атомів, періодично змінюються в залежності від заряду ядра. В періодах радіуси зменшуються, тому що збільшується притягання електронів до ядра при збільшенні його заряду. Найбільші радіуси в періоді мають s^1 -елементи.

В групах при зростанні порядкового номеру з радіуси атомів більшуються, тому що в них зростає кількість електронних рівнів. Атомні радіуси s - та p -елементів у підгрупах зростають більш інтенсивно, ніж у підгрупах d -елементів. Наприклад, радіуси $5d$ -елементів від Zr до Tc майже не відрізняються від атомних радіусів $6d$ -елементів від Hf до Re ($r(\text{Zr}) = 0,16 \text{ нм}$, $r(\text{Hf}) = 0,159 \text{ нм}$). Таке аномальне зменшення розмірів атомів елементів шостого періоду зумовлене f -стисненням електронних оболонок.

Радіуси аніонів завжди більше, ніж розміри нейтральних атомів. Наприклад $r(\text{Cl}) = 0,06 \text{ нм}$, $r(\text{Cl}^-) = 0,167 \text{ нм}$.

Радіуси катіонів завжди менше розмірів нейтральних атомів. Наприклад $r(\text{Na}) = 0,17 \text{ нм}$, $r(\text{Na}^+) = 0,116 \text{ нм}$.

Спінова валентність і ступінь окиснення елементів

Спінова валентність визначається кількістю неспарених електронів. Неспареними є електрони, які мають паралельні спини. Спарені електрони можуть розпарюватися при збудженні атома під час хімічної реакції. Це відбувається, якщо енергія розпарювання менше енергій, яка виділяється при утворенні зв'язка.

Нижче наведені електронні формули основних і збуджених станів деяких елементів II і III періодів.

[Li] = $1s^2 2s^1$, один неспарений електрон, виявляє валентність – 1;

[Be] = $1s^2 2s^2$, в основному стані не має неспарених електронів;

[Be*] = $1s^2 2s^1 2p^1$, в збудженому стані має два неспарених електрони, валентність – 2.

[B] = $1s^2 2s^2 2p^1$; [B*] = $1s^2 2s^1 2p^2$; найчастіше Бор має валентність 3.

[C] = $2s^2 2p^2$; [C*] = $2s^1 2p^3$; Карбон проявляє валентність 2 і 4.

Другий рівень має тільки два підрівня, тому збудження атомів Нітрогену ($2s^2 2p^3$), Оксигену ($2s^2 2p^4$), та Флуору ($2s^2 2p^5$) в межах другого квантового рівня не може привести до збільшення числа неспарених електронів. Внаслідок цього атом Нітрогену може утворити тільки три зв'язки, атом Оксигену – два, атом Флуору – один зв'язок.

В третьому періоді атоми елементів на зовнішньому рівні мають вакантний *d*-підрівень, на який при збудженні можуть переходити *3p*- та *3s*-електрони, тому з'являється можливість збільшення числа неспарених електронів. Так, наприклад, атом Хлору може бути переведений у збуджений стан, який характеризується наявністю трьох, п'яти або семи неспарених електронів, виявляючи при цьому валентність 1 (основний стан), 3, 5, 7 (збуджений стан).

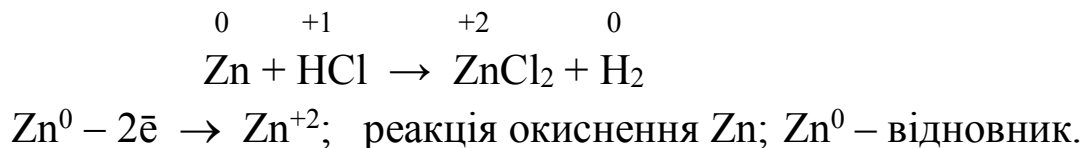


Ступень окиснення (СО) – умовний електричний заряд на атомі в молекулі, виходячи з припущення, що вона складається з уявних іонів.

Відновником називається частинка – йон, атом, молекула – здатна віддавати електрони. *Окисником* називається частинка, здатна приймати електрони).

Окисненням називається процес віддачі електронів.

Відновленням називається процес приймання електронів. Наприклад:



$H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^0$; реакція відновлення H_2 ; H^+ – окисник.

Докладно ці питання будуть розглянуті в розд. 7 (Окисно-відновні реакції).

3.3. Класифікації та властивості елементів та їх простих сполук

За хімічними властивостями розрізняють елементи з металічними та неметалічними властивостями (метали та неметали).

З 118 відомих елементів більш 90 є металами.

До металів належать всі елементи побічних або *B* підгруп (*d*-елементи) періодичної системи, елементи IA (крім Гідрогену), IIA груп (*s*-елементи), лантаніди, актиноіди (*f*-елементи). З елементів IIIA-VIIA груп (*p*-елементи), ті, які розміщуються нижче діагоналі, проведеної крізь B-Si-As-Te-At, належать до металів, останні – до неметалів.

Наприклад, до металічних елементів належать Натрій, Калій, Кальцій, Ферум, Купрум, Платина, Меркурій. Елементи, які розміщені поблизу вказаної межі, проявляють властивості одночасно металів і неметалів. Це, наприклад, Бор, Арсен, Стібійум, Телур. Проявляючи різний ступінь окиснення, елементи можуть мати властивості металів та неметалів.

В зв'язку з новою українською номенклатурою багато елементів змінило свої назви. В таблиці наведені нові назви деяких елементів і простих речовин, які вони утворюють.

Символ елемента	Назва за українською номенклатурою	Назва простої речовини	Символ елемента	Назва за українською номенклатурою	Назва простої речовини
Ag	Аргентум	срібло	Mn	Манган	марганець
As	Арсен	миш'як	N	Нітроген	азот
Bi	Бісмут	бісмут	O	Оксиген	кисень
C	Карбон	вуглець	S	Сульфур	сірка
F	Флуор	фтор	Ni	Нікол, Нікель	нікель
H	Гідроген	водень	Fe	Ферум	залізо
Hg	Меркурій	ртуть			

Загальні властивості металів

При вивченні фізичних і хімічних властивостей елементів-металів і їх простих сполук – металічних фаз необхідно чітко розрізняти ці поняття. Атоми металів характеризуються порівняно невеликим набором фізико-хімічних властивостей: зарядом ядра, атомною масою, електронною будовою, потенціалом іонізації тощо.

Для металів – простих речовин набір фізичних властивостей досить великий – фізико-механічні, електрофізичні, оптичні, магнітні, тощо. До них відносяться температури плавлення й кипіння, твердість і в'язкість, електрична провідність і теплопровідність, непрозорість, металевий блиск, твердість, ковкість, здатність до пластичної деформації, завдяки якій метали можна кувати, прокатувати, штампувати та ін. Всі метали, крім ртуті за звичайними умовами є твердими речовинами. Фізичні й часто хімічні властивості простих сполук металів зумовлені не тільки будовою їх атомів, але й металевим зв'язком.

Загальною особливістю атомів металів є великі розміри (порівняно з атомами неметалів). Зовнішні електрони в атомах перебувають на значній відстані від ядра і зв'язані з ним порівняно слабо, тому атоми металів характеризуються низькими потенціалами йонізації.

Метали класифікуються залежно від їх хімічних і фізичних властивостей, промислового використання, знаходження у природі тощо.

В окремі групи виділяють метали з близькими хімічними властивостями – лужні метали (Na, K, Rb, Cs), лужноземельні метали (Ca, Mg, Ba, Sr), метали підгрупи заліза, платиноїди та ін.

Різні метали виявляють різну активність у хімічних взаємодіях.

Чим більша активність металу, тим енергійніше він взаємодіє з іншими речовинами. За активністю всі метали розташовують в ряд активності металів. Цей ряд уперше склав і дослідив видатний російський учений М. М. Бекетов на базі Харківського університету. Активність металів дослідник вивчав на взаємодії з кислотами, тому водень присутній як сполука, відносно якої досліджувалася ця характе-

ристика (у ХХ сторіччі був створений водневий електрод, який грав роль «точки відліку» і дав змогу кількісно оцінити активність металів за значенням потенціалів).

K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----------------	----	----	----	----	----

В залежності від хімічної активності метали поділяють на дуже активні (від Калію до Цинку), активні (від Феруму до водню), малоактивні (від водню до Аргентуму) й неактивні (благородні – Аурум і платиноїди). Докладно взаємодію металів з кислотами розглянуто в розділі 5 (властивості кислот).

Загальні властивості неметалів

До елементів неметалів відносяться Гідроген, Нітроген, Оксиген, Карбон, галогени (F, Cl, Br, I), Бор, Сульфур, Фосфор. Характерною особливістю неметалів є велике (в порівнянні з металами) число електронів на зовнішньому енергетичному рівні їх атомів. Це визначає їх велику здатність до приєднання додаткових електронів, і прояву високої окисної активності.

Для більшості з них характерна здатність приймати електрони і утворювати аніони, наприклад, $S^0 + 2\bar{e} \rightarrow S^{2-}$, тобто проявляти окисні властивості. Іноді вони можуть виявляти й відновні властивості.

Неметали мають високі значення спорідненості до електрону та електронегативності.

Інертні гази складають окрему групу елементів і не відносяться до розглянутих вище груп.

Серед простих сполук неметалів є гази (водень H₂, азот N₂, кисень O₂, хлор Cl₂, фтор F₂), рідини (бром Br₂), тверді речовини (бор, вуглець, сірка, фосфор, кремній). Часто неметали знаходяться в хімічно зв'язаному вигляді – це вода, мінерали, гірські породи.

Більшість їх простих речовин є діелектриками (але графіт, силіцій проводять електричний струм), не мають металевого блиску, мають невелику твердість і є крихкими.

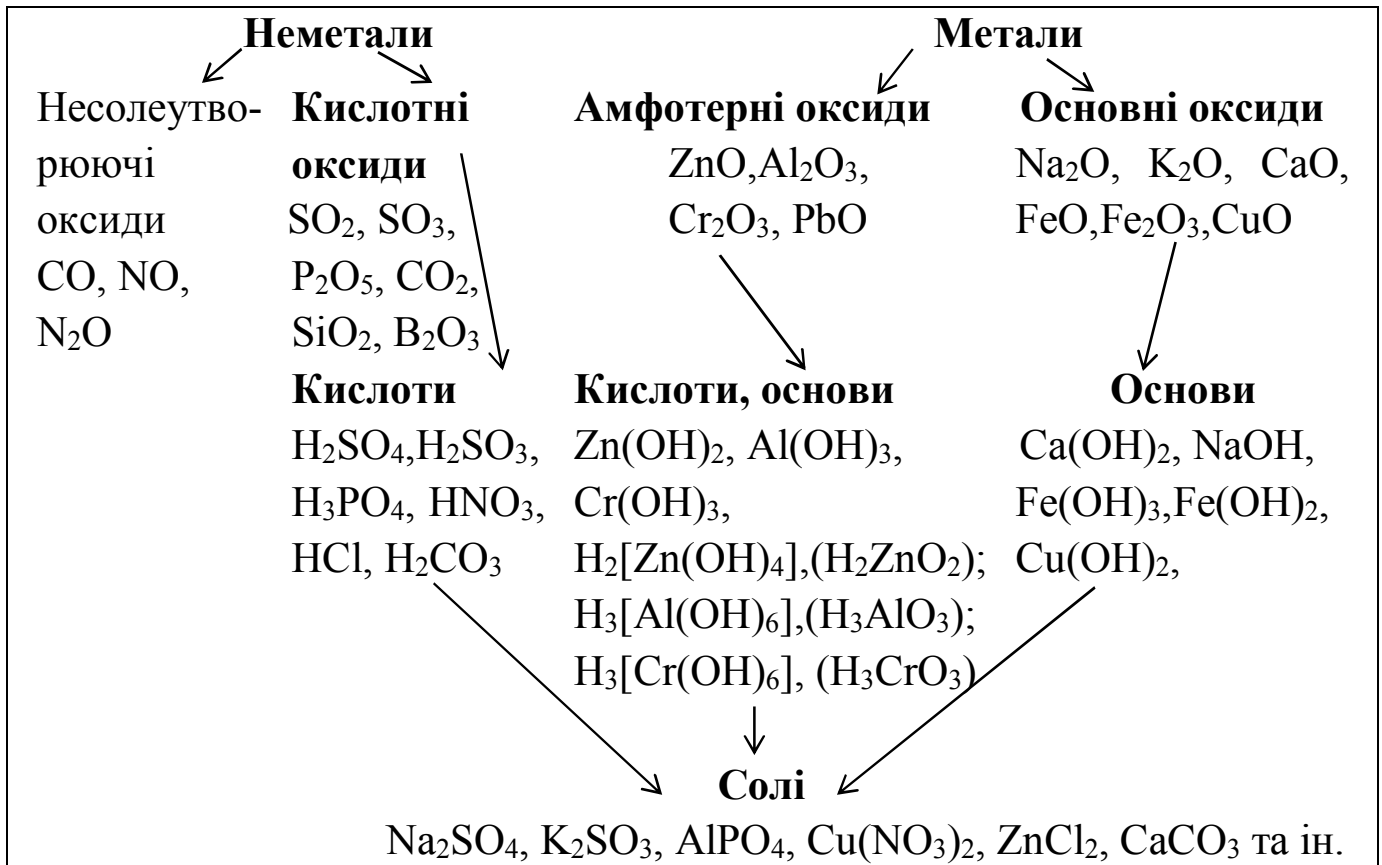
Контрольні питання і завдання

1. Сформулювати періодичний закон в редакції Д.І. Менделєєва та в сучасній редакції.
2. В чому полягає заслуга вченого при відкритті цього закону?
3. Перелічити великі і малі періоди. Скільки елементів вони містять? Як змінюються металічні та неметалічні властивості в періодах?
4. Що таке група і підгрупа в періодичній системі? Які елементи розташовані в головних і побічних підгрупах? Як змінюються металічні властивості в групах?
5. Перелічити і дати визначення енергетичним характеристикам атомів. Як вони змінюються в групах і періодах?
6. Перелічити і дати визначення розмірним характеристикам атомів. Як вони змінюються в групах і періодах?
7. Що таке спінова валентність і як вона визначається?
8. Що таке ступінь окиснення елемента?
9. Скільки на сьогодні відомо елементів і на які дві основні групи вони поділяються?
10. Пояснити основні відмінності атомів металів і неметалів. Які характеристики визначають належність елементів до металів і неметалів?
11. Чим відрізняються поняття елемент-метал і проста речовина – метал?
12. Які властивості характерні для елементів-металів?
13. Які властивості характерні для простих сполук металів?
14. Що таке активність металів, ряд активності металів?
15. Які елементи є неметалами?
16. Навести приклади простих сполук неметалів і описати їх характеристики.

РОЗДІЛ 4. КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Класифікація неорганічних сполук складена за класифікацією елементів і має велике значення для розуміння хімічних процесів. Хімічні властивості елементів проявляються в хімічних реакціях.

Основними класами неорганічних сполук є оксиди, основи, кислоти і солі. Генетичний зв'язок між класами неорганічних сполук наведений в схемі нижче:



4.1. Оксиди

Оксидами називаються бінарні сполуки елементів з Оксигеном. Наприклад: Na₂O, K₂O, CaO, FeO, Fe₂O₃, CuO, SO₂, P₂O₅, CO₂.

Номенклатура оксидів. Назви оксидів будуються з назви елемента (не Оксигена) і слова «оксид». Якщо елемент утворює декілька оксидів, то вказується його ступінь окиснення: Na₂O – натрій оксид, Al₂O₃ – алюміній оксид, ZnO – цинк оксид. FeO ферум (II) оксид, Fe₂O₃ – ферум (III) оксид, Cl₂O₇ – хлор (VII) оксид.

Оксиди поділяються на несолеутворюючі (ті, які не утворюють солі – CO, NO, N₂O) та солеутворюючі. Останні поділяються на основні, кислотні та амфотерні.

Основними називаються оксиди металів, які утворюють солі при взаємодії з кислотами або кислотними оксидами. Основному оксиду відповідають певні основи, наприклад CaO – Ca(OH)₂, FeO – Fe(OH)₂, K₂O – KOH.

Кислотними називаються оксиди, які реагують з основами або основними оксидами та утворюють солі. Їм відповідають кислоти SO₂ – H₂SO₃, P₂O₅ – H₃PO₄, N₂O₅ – HNO₃. Оксиди неметалів у вищих ступенях окиснення (рівних номеру групи, де знаходяться ці елементи в періодичній системі) іноді називають ангідридами кислот. Кислотні оксиди утворюються неметалами і деякими металами у вищих ступенях окиснення. Наприклад: манган (VII) оксиду (Mn₂O₇) відповідає перманганатна кислота HMnO₄, хром (VI) оксиду (CrO₃) – хроматна кислота H₂CrO₄.

Амфотерними називаються оксиди, які взаємодіють з кислотами і основами з утворенням солей, наприклад: ZnO, Al₂O₃, PbO, Cr₂O₃.

Властивості оксидів змінюються в залежності від положення елементів у періодичній системі. Так, властивості оксидів елементів в третьому періоді (Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl₂O₇) змінюються зі збільшенням порядкового номера елемента від основних (Na₂O, MgO) через амфотерні (Al₂O₃) до кислотних (SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl₂O₇).

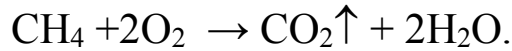
На властивості оксидів впливає також ступінь окиснення елементів. Наприклад, оксиди Хрому: CrO – основний оксид, Cr₂O₃ – амфотерний, CrO₃ – кислотний. Тобто, оксиди елементів нижчого ступеню окиснення проявляють основні властивості, середнього – амфотерні, вищого – кислотні.

Одержання оксидів

I. Окиснення простих речовин:



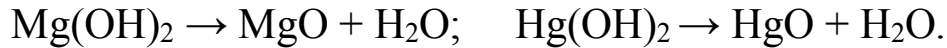
2. Окиснення (горіння – окиснення за високих температур) складних речовин:



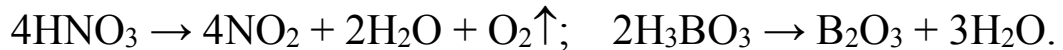
3. Розклад (за високих температур) солей:



4. Розклад (за високих температур) основ:



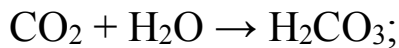
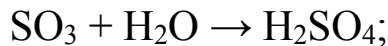
5. Розклад кислот:



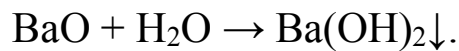
Хімічні властивості оксидів

1. Розчинність і взаємодія з водою

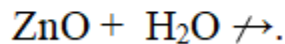
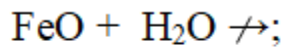
Більшість кислотних оксидів (крім B_2O_3 та SiO_2) добре розчиняються у воді з утворенням кислот:



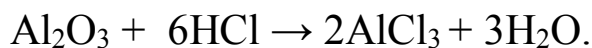
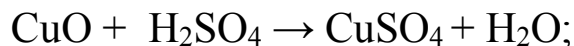
Оксиди металів ІА- (Na, K) і ІІА-підгруп (крім Mg і Ca) добре розчиняються у воді з утворенням гідроксидів:



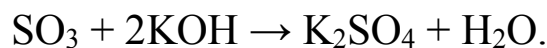
Більшість основних оксидів – оксиди d - і p -металів і MgO не розчинні у воді й не реагують з нею:



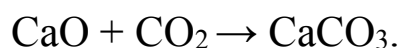
2. Основні і амфотерні оксиди завжди взаємодіють з кислотами з утворенням солі та води:



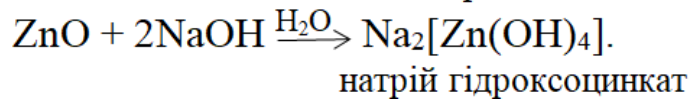
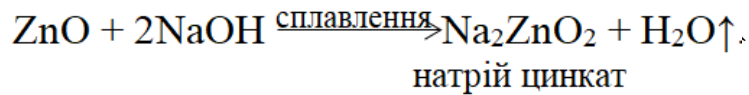
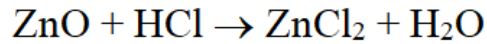
3. Кислотні оксиди взаємодіють з основами з утворенням солі і води:



4. При взаємодії кислотних і основних оксидів утворюється сіль:



5. Амфотерні оксиди реагують з кислотами і основами:



4.2. Кислоти

Кислотами називаються речовини, які при електролітичній дисоціації утворюють катіони Гідрогену і аніони кислотних залишків. Наприклад:

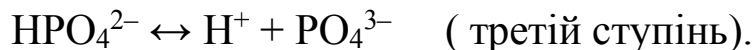
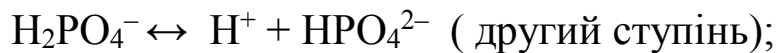


Таблиця 4.1. Поширені кислоти

Формула	Назва систематична	Назва тривіальна	Формула і назва кислотного залишку
H ₂ SO ₄	сульфатна	сірчана	SO ₄ ²⁻ сульфат
HNO ₃	нітратна		NO ₃ ⁻ нітрат
HCl	хлоридна	соляна	Cl ⁻ хлорид
HBr	бромідна		Br ⁻ бромід
HI	йодидна		I ⁻ йодид
H ₃ PO ₄	фосфатна (ортофосфатна)	фосфорна	PO ₄ ³⁻ фосфат
H ₂ SO ₃	сульфітна		SO ₃ ²⁻ сульфит
H ₂ S	сульфідна		S ²⁻ сульфід
H ₂ CO ₃	карбонатна	вугільна	CO ₃ ²⁻ карбонат
H ₂ SiO ₃	силікатна		SiO ₃ ²⁻ силікат
HNO ₂	нітритна		NO ₂ ⁻ нітрит
HCN	ціанатна	ціанідна	CN ⁻ ціанід
HCNS	тіоціанатна	роданідна	CNS ⁻ тіоціанат
HCIO ₄	перхлоратна	хлорна	CIO ₄ ⁻ перхлорат
CH ₃ COOH	ацетатна	оцтова	CH ₃ COO ⁻ ацетат
HMnO ₄	перманганатна		MnO ₄ ⁻ перманганат
H ₂ CrO ₄	хроматна		CrO ₄ ²⁻ хромат
H ₂ Cr ₂ O ₇	дихроматна		Cr ₂ O ₇ ²⁻ дихромат

Кислоти класифікуються за основністю; наявності у їх складі Оксигену, силі кислот (їх ступені дисоціації) та їх окисними властивостями.

Основність кислоти визначається числом утворених при дисоціації йонів Гідрогену. Поділяють кислоти на одноосновні (HCl, HNO₃), двоосновні (H₂SO₄, H₂S), триосновні (H₃PO₄). Дво- і багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто: Наприклад:



Дисоціація проходить найбільше за першим ступенем, менше – за другим і ще менше – за третім. Тому в розчині фосфатної кислоти є молекули H₃PO₄ та йони H₂PO₄⁻ і H⁺. Йонів HPO₄²⁻, PO₄³⁻ в розчинах практично немає.

Розрізняють кислоти оксигеновмісні (HNO₃; H₂SO₄; H₃PO₄), які є гідратами відповідних оксидів, і безоксигенні (HCl; H₂S; HCNS).

Всі кислоти є електролітами, тобто піддаються дисоціації з утворенням іонів, наприклад:



Цей процес є рівноважним, тобто відбувається в двох напрямках, причому швидкості прямої та зворотної реакції рівні. Такі системи характеризуються ступенем дисоціації α . $\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_{\text{заг}}}$, де $n_{\text{дис}}$ – кількість дисоційованих молекул, $n_{\text{заг}}$ – загальна кількість молекул в системі.

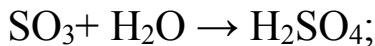
За ступенем дисоціації кислоти поділяються на сильні ($\alpha > 30\%$) – H₂SO₄, HNO₃, HCl, HBr, HI, HClO₄, слабкі ($\alpha < 3\%$) – H₂CO₃, H₂SO₃, H₂S, H₂SiO₃, HNO₂ і середньої сили – H₃PO₄, HCOOH (мурашина кислота).

За елементом-окисником розрізняють звичайні кислоти, у яких окисником є йон Гідрогену і кислоти-окисники, де окисником є елемент, що утворює кислоту. Кислотами – окисниками є сульфатна кислота концентрована та нітратна кислота будь-якої концентрації. Всі інші кислоти, в тому числі й сульфатна кислота розбавлена є звичай-

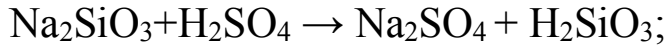
ними (простими) кислотами.

Одержання кислот

1. Взаємодія кислотних оксидів з водою:

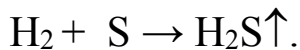
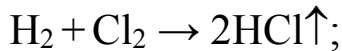


2. Взаємодія солей з кислотами:



Одержана кислота повинна бути більш слабкою, менш розчинною або більш леткою, ніж взята.

3. Взаємодія неметалів з воднем:



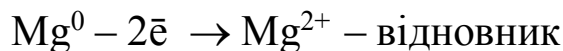
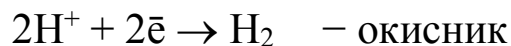
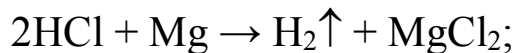
Хімічні властивості кислот

1. Розчинність у воді

Більшість кислот добре розчиняються у воді. Нерозчинними є силікатна кислота і боратна кислота – H_3BO_3 .

2. Взаємодія з металами

а) метали, розташовані в ряду напруг до водню, реагують з звичайними кислотами (HCl , H_2SO_4 розб., H_2S) і витісняють водень:

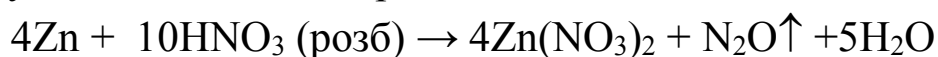


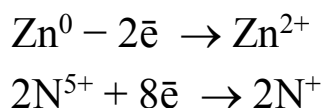
б) метали, розміщені у ряді напруг після водню із звичайними кислотами не реагують:



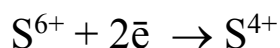
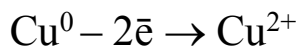
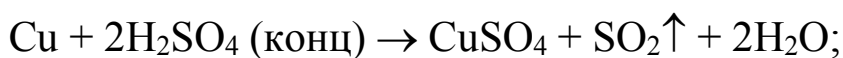
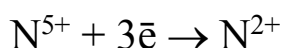
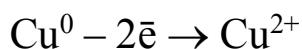
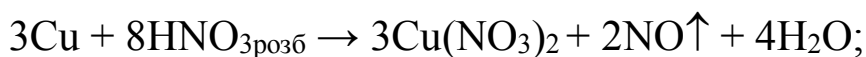
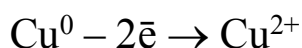
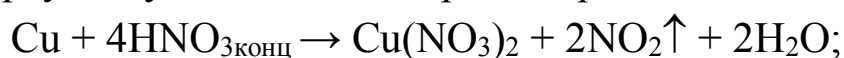
в) кислоти-окисники (HNO_3 , H_2SO_4 конц) реагують з більшістю металів, причому відновлюються нітроген (V) і сульфур (VI).

Ступінь відновлення залежить від активності металів і ступеню розбавлення (для нітратної кислоти). Активні метали (до цинку у ряді активностей) відновлюють нітратну кислоту до солей амонію NH_4NO_3 , вільного азоту – N_2 , нітроген (I) оксиду – N_2O , а сульфатну кислоту до H_2S і вільної сірки – S^0 .

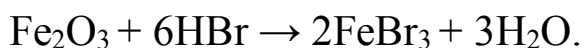
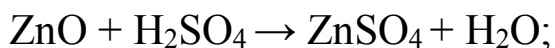




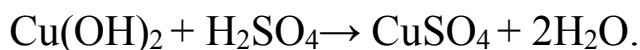
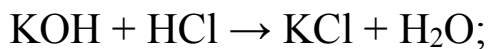
Метали середньої активності (від цинку до свинцю) відновлюють нітратну кислоту до N_2O , NO , а сульфатну – до S^0 та SO_2 . Малоактивні метали (після водню до срібла) відновлюють HNO_3 до NO і NO_2 , H_2SO_4 – до SO_2 або солей сульфітної кислоти H_2SO_3 . Благородні метали (Au , Pt , Pd) не реагують з цими кислотами. З концентрованими HNO_3 і H_2SO_4 не реагує залізо внаслідок утворення нерозчинних у цих кислотах первинних продуктів окиснення, тому їх транспортують у залізних цистернах. Приклади:



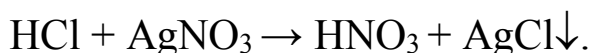
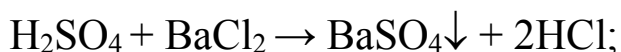
2. Взаємодія з основними оксидами:



3. Взаємодія з основами (реакція нейтралізації):



4. Взаємодія з солями:



Такі реакції відбуваються, якщо утворюються нерозчинні солі або слабкі кислоти.

4.3. Основи

Основами (гідроксидами) називають речовини, які при електролітичній дисоціації утворюють гідроксид-іони (OH^-).

Загальна формула основ – $Me(OH)_n$. Основи є гідратами основних оксидів.

Назви основ складаються з назви катіона і слова «гідроксид». Якщо елемент утворює декілька основ, то вказують ступінь його окиснення. Наприклад: KOH – калій гідроксид, $Fe(OH)_2$ – ферум (II) гідроксид, $Fe(OH)_3$ – ферум (III) гідроксид.

Лугами називають основи, розчинні у воді. До лугів відносять гідроксиди лужних і лужно-земельних металів: $NaOH$; KOH ; $Ca(OH)_2$; $Sr(OH)_2$; $Ba(OH)_2$.

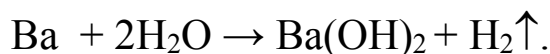
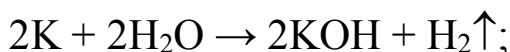
Кількість гідроксильних груп визначає кислотність основи. Так, KOH – однокислотна, $Mg(OH)_2$ – двокислотна основа.

Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто:



Одержання основ

1. Взаємодія лужних і лужно-земельних металів з водою:

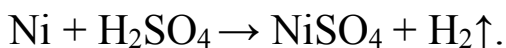


2. Взаємодія оксидів лужних і лужно-земельних металів з водою:

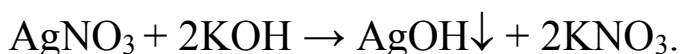
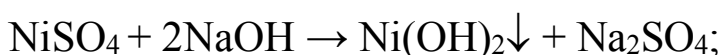


3. Взаємодія солей з лугами. Цей спосіб використовується для одержання нерозчинних у воді основ:

Спочатку при взаємодії кислоти з металом отримують сіль:

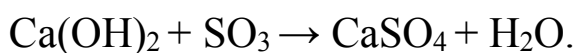
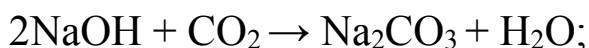


Далі в розчин солі додають луг і відповідний гідроксид випадає у осад:

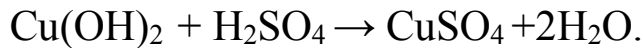
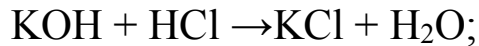


Хімічні властивості основ

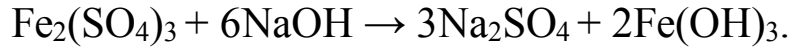
1. Основи взаємодіють з кислотними оксидами:



2. Основи взаємодіють з кислотами (реакція нейтралізації):



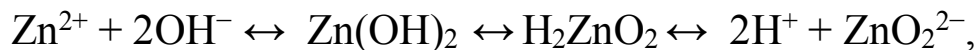
3. Основи взаємодіють з солями:



Такі реакції відбуваються, якщо утворюються нерозчинні сполуки.

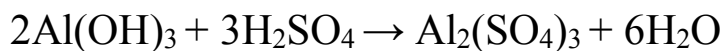
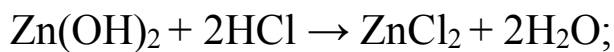
Амфотерні гідроксиди

Гідроксиди $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Cr}(\text{OH})_3$; $\text{Sn}(\text{OH})_2$ та ін. мають амфотерні властивості, тобто реагують з кислотами і з основами. Цей факт пояснюється тим, що енергії зв'язків $\text{Me}-\text{O}$ і $\text{O}-\text{H}$ приблизно однакові й залежно від партнера по реакції розривається перший або другий зв'язки. Можна вважати, що в розчинах існує рівновага:

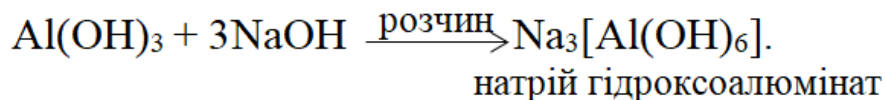
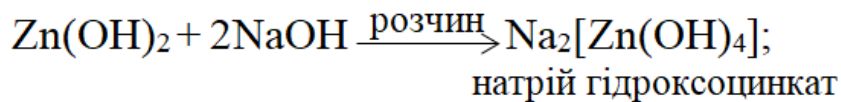
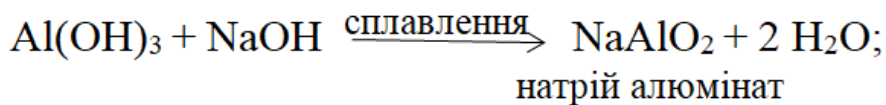
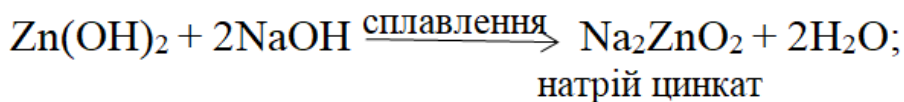


де H_2ZnO_2 – цинкова кислота, солі якої – цинкати – реально існують.

При взаємодії з кислотами амфотерні гідроксиди реагують як основи:



При взаємодії з основами вони проявляють кислотні властивості:



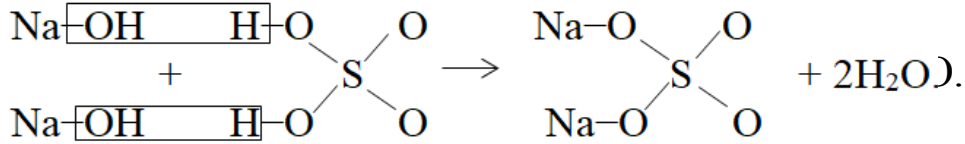
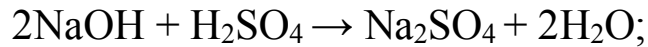
4.4. Солі

Солями називають продукти заміщення атомів Гідрогену в кислоті на метал.

В водних розчинах солі дисоціюють на катіон металу і аніон кислотного залишку:

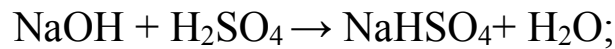


Солі бувають середніми, кислими, основними, подвійними та ін. Будь-яка сіль є продуктом взаємодії основи з кислотою:

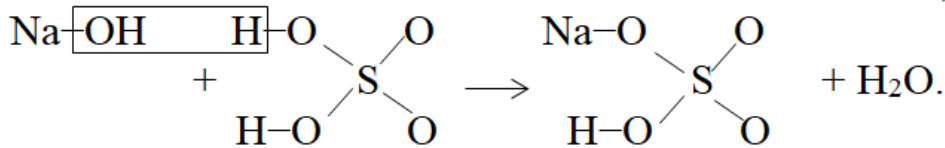


Na_2SO_4 – середня сіль – продукт повної нейтралізації.

При недостатній для повної нейтралізації кількості лугу утворюється кисла сіль:



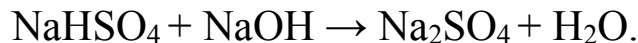
натрій гідрогенсульфат



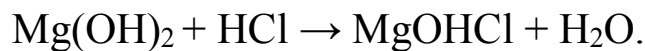
Кисла сіль дисоціює за рівнянням:



Кислі солі утворюються багатоосновними кислотами. Перевести кислі солі в середні можна, діючи на них основами:



Основні солі є продуктом неповного заміщення гідроксигруп основи на кислотні залишки. Вони утворюються з багатокислотних основ, наприклад:

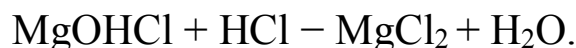


магній гідроксид хлорид

Основна сіль дисоціює з утворенням катіону MgOH^+ :



Перевести основні солі в середні можна, діючи на них кислотою:



Назви середніх солей утворюються з назви катіону металу і назви кислотного залишку. Якщо йон металу може мати різні ступені окиснення, вказується ступінь окиснення металу: Na_2CO_3 – натрій карбонат, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – алюміній сульфат, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ – ферум (II) нітрат.

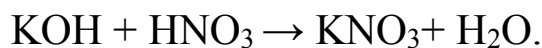
Назва кислих солей утворюється додаванням до аніону префікса «гідроген», а якщо необхідно, то з відповідним числівником: NaHSO_4 – натрій гідрогенсульфат; KH_2PO_4 – калій дигідрогенфосфат.

Назви основних солей утворюють, додаючи до назви катіону слово «гідроксид»: Al(OH)Cl_2 – алюміній гідроксид дихлорид, $\text{Fe(OH)}_2\text{NO}_3$ – ферум (III) дигідроксид нітрат.

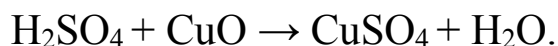
Подвійні солі складаються з іонів двох різних металів і кислотного залишку: $\text{KAl(SO}_4)_2$ – алюміній калій сульфат; $\text{NH}_4\text{Fe(SO}_4)_2$ – аммоній ферум (III) дисульфат.

Одержання солей

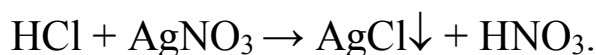
1. Реакція нейтралізації:



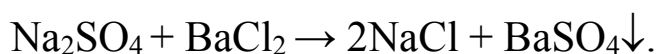
2. Взаємодія кислот з основними оксидами:



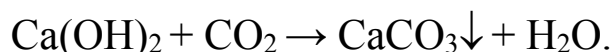
3. Взаємодія кислот з солями:



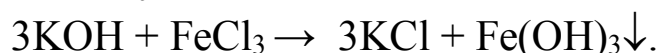
4. Взаємодія солей:



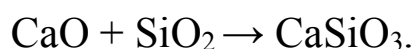
5. Взаємодія основ з кислотними оксидами:



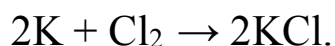
6. Взаємодія солей з лугами:



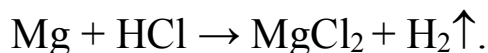
7. Взаємодія основних оксидів з кислотними:



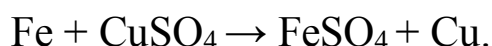
8. Взаємодія металів з неметалами:



9. Взаємодія металів з кислотами:

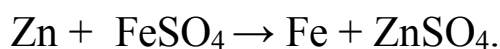


10. Взаємодія металів з солями:

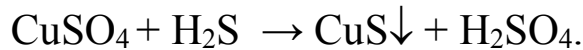


Хімічні властивості солей

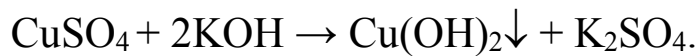
1. Більш активні метали витісняють із солі менш активний метал:



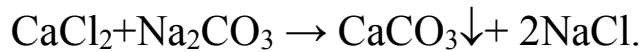
2. Солі взаємодіють з кислотами:



3. Солі взаємодіють з лугами:



4. Солі взаємодіють між собою:



Три останні типи взаємодій відбуваються у випадку, коли утворюються гази (SO_2 , CO_2) або нерозчинні речовини ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, CaCO_3).

Контрольні питання і завдання

1. Перелічити основні класи неорганічних сполук і дати їм визначення.

2. Чим відрізняються властивості основних і амфотерних гідроксидів? Записати рівняння реакцій.

3. Записати класифікації кислот. Навести приклади сильних і слабких кислот, одноосновних і багатоосновних кислот. Від чого залежить сила кислот?

4. Навести формули солей: натрій нітрат, натрій нітрит, натрій гідрогенкарбонат.

5. Записати можливі реакції взаємодії з водою оксидів: P_2O_5 , CO_2 , Mn_2O_7 , Cl_2O_7 , CaO , Al_2O_3 .

6. Записати реакції утворення нерозчинних гідроксидів на прикладі $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

7. Пояснити термін «амфотерність». Перелічити амфотерні оксиди і основи.

8. Записати реакції цинк гідроксиду з хлоридною кислотою і натрій гідроксидом і пояснити їх.

9. Пояснити умови утворення солей лужних металів та алюмінатної кислоти і гідроксиалюмінатів.

10. Пояснити типи солей. Навести приклади.

11. Навести формули солей: натрій нітрат, натрій нітрит, натрій гідроген карбонат.

12. Навести схему утворення кислох солі на прикладі натрій дикарбонату.

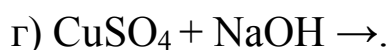
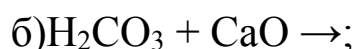
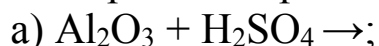
13. Навести схему утворення основної солі на прикладі алюміній дигідроксид хлориду.

14. Записати рівняння реакції утворення кислої солі кальцій гідрогенфосфату і перетворення її в середню сіль.

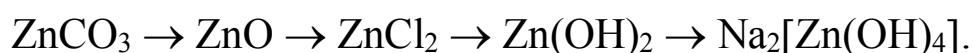
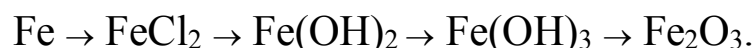
15. З якими з названих нижче речовин реагує хлоридна кислота:

а) алюміній; б) купрум (II) оксид; в) купрум (I) оксид; г) сульфур (IV) оксид; д) ферум (III) гідроксид; е) сульфатна кислота? Написати рівняння реакцій.

16. Записати рівняння реакцій:



17. Записати рівняння реакцій перетворень:



18. Скільки грамів магній нітрату утвориться при розчиненні 8 г магнію в розведеній нітратній кислоті.

19. Скільки кг міді можливо одержати з 950 кг купрум (II) оксиду, що містить 90 % CuO .

20. Скільки грамів деревного вугілля, що містить 90 % карбону, необхідно для відновлення заліза з 32 г ферум(II) оксиду ?

21. Розрахувати, скільки грамів фосфатної кислоти та амоніаку необхідно для одержання 23 грамів амоній дигідрогенфосфату.

РОЗДІЛ 5. ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ЗАКОНИ

5.1. Фундаментальні закони хімії

Хімічна наука базується на фундаментальних законах, тобто на законах, які виконуються за будь-яких умов. Крім того, є велика кількість основних законів, які мають відносний характер, тобто виконуються тільки за певних умов.

До фундаментальних законів відносяться атомно-молекулярне вчення, періодичний закон Д.І. Менделєєва, закон збереження маси і енергії А. Ейнштейна та теорія хімічної будови О.М. Бутлерова.

Атомно-молекулярне вчення

Вперше його висловив М.В. Ломоносов. Речовини складаються з молекул, молекули – з атомів. Ці частинки перебувають в безперервному русі. В сучасному розумінні речовини можуть мати як молекулярну, так і немоллекулярну будову. Молекулярну будову мають багато органічних речовин та деякі неорганічні сполуки. До них відносяться прості речовини: водень H_2 , кисень O_2 , йод I_2 ; складні – галогеніди, сульфідиди, гідриди, оксиди неметалів (CO_2 , SO_3 , PCl_3 , H_2S) і безводні неорганічні кислоти (HBr , HI).

Більшість твердих неорганічних речовин (основні оксиди, луги, солі) складаються з іонів або поляризованих атомів. Носієм хімічних властивостей речовини в них є сукупність частинок, кількісне співвідношення в якій відображає склад речовини, наприклад, $NaCl$, KOH , K_2SO_4 . Тому не можна застосовувати поняття «молекула» до речовин з немоллекулярною будовою.

Закон збереження маси і енергії

Історично склалося так, що спочатку були сформульовані два закони – закон збереження маси (в хімії) та закон збереження енергії (в фізиці) (Ломоносов, 1760 рік).

В 1905 році Ейнштейн довів зв'язок між масою та енергією, який кількісно виражається співвідношенням

$$E = mc^2,$$

де c – швидкість світла у вакуумі (3,108 м/сек), m – маса матерії. У звичайних хімічних процесах кількість енергії коливається у межах 100 – 1000 кДж. Цій зміні відповідає дуже мала зміна маси, яку не-

можливо виміряти сучасними приладами, тому вважають, що в хімічних реакціях маса речовин залишається сталою. У ядерних реакціях зміни енергії складають мільйони кДж, тому зміну маси можна зафіксувати, що підтверджує цей закон.

Періодичний закон

Періодичний закон – найбільше узагальнення в хімії. Його табличний вираз – періодична система. Закон був сформульований у 1871 році Д.І. Менделєєвим. Сучасне формулювання його таке: властивості елементів і їх сполук перебувають в періодичній залежності від заряду ядра їх атомів.

Теорія хімічної будови

Теорія була висловлена у 1861 році видатним російським вченим О.М. Бутлеровим. Властивості сполук визначаються їх кількісним та якісним складом, а також залежать від хімічної будови сполуки, тобто взаємного розташування атомів в молекулах, хімічного зв'язку між ними та їх взаємного впливу.

5.2. Газові закони

Багато хімічних процесів відбуваються в газовій фазі, тому більшість методів визначення молярних мас сполук засновані на використанні газових законів.

Стан газу характеризується його тиском, температурою і об'ємом.

Об'єднаний газовий закон: Відношення добутку тиску на об'єм газу до абсолютної температури є сталою величиною:

$$PV/T = \text{const.}$$

Нормальні умови (н.у., позначаються індексом $_0$) – $t_0 = 0^\circ\text{C}$

(T – абсолютна температура, $T = 273 + t$, $T_0 = 273 \text{ K}$), $P_0 = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$, (760 мм рт. ст, 1 атм.)

Для 1 молю речовини $\frac{P_0 V_0}{T_0} = R$ – універсальна газова стала. Ця

характеристика має різні числові значення в залежності від використаних одиниць:

$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ (Система Інтернаціональна – СІ) = $0,0821 \text{ л}\cdot\text{атм}/(\text{моль}\cdot\text{К}) = 62360 \text{ мл}\cdot\text{мм рт. ст.}/(\text{моль}\cdot\text{К}) = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

Закон Авогадро: в рівних об'ємах різних газів за однакових умов (тиску і температури) міститься однакова кількість молекул.

Закон Авогадро має два наслідки:

1. *Відношення мас в однакових об'ємах двох газів дорівнює відношенню їх молярних мас.*

Це відношення називається відносною густиною першого газу за другим ($D_2(1)$), тобто

$$D_2(1) = \frac{m(1)}{m(2)} = \frac{M(1)}{M(2)}.$$

Цей закон дає можливість визначати невідомі молярні маси га-

$$\text{зів. } M(1) = \frac{D_2(1)}{M(2)}.$$

Відносна густина часто визначається експериментально за воднем або за повітрям: $M(\text{H}_2) = 2 \text{ г}/\text{моль}$; $M(\text{пов}) = 29 \text{ г}/\text{моль}$.

2. За нормальних умов один моль будь-якого газу займає об'єм $22,416 \text{ л}$ (молярний об'єм газу – V_M).

Закон Менделєєва-Клапейрона

Рівняння ідеального газу Менделєєва – Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{M}RT,$$

де R – універсальна газова стала, m , M – маса і молярна маса газу відповідно.

5.3. Стехіометричні закони

Стехіометричні закони визначають кількісні співвідношення реагуючих речовин і базуються на атомно-молекулярному вченні.

Закон сталості складу. Склад молекулярної сполуки не залежить від способу її одержання. При відсутності молекулярної структури в даному агрегатному стані склад сполуки залежить від умов добування.

Закон еквівалентів

Хімічним еквівалентом (або просто еквівалентом) речовини (E) називають таку її кількість, яка поєднується з одним молем атомів Гідрогену, або заміщує таку ж кількість атомів Гідрогену у хімічних реакціях. Розмірність еквівалента – моль.

Фактор еквівалентності – $f_{\text{екв}}$ – безрозмірна величина, яка показує частку кількості речовини, що відповідає одному молю атомів Гідрогену. Чисельно фактор еквівалентності дорівнює еквіваленту:

$$E(\text{ел}) = 1 \text{ моль} \cdot f_{\text{екв}}.$$

Наприклад, в молекулі води $f_{\text{екв}}(\text{O}) = 0,5$, оскільки один моль атомів Оксигену у бінарній сполуці H_2O поєднується з двома молями атомів Гідрогену, а з одним молем атомів Гідрогену поєднуються 0,5 моль Оксигену, $E(\text{O}) = 1 \cdot 0,5 = 0,5$ моль.

Молярною масою еквівалента (M_E) називається маса одного еквівалента речовини. Розмірність її – г/моль. $M_E = M \cdot f_{\text{екв}}$, де M – молярна маса речовини. Наприклад, $M_E(\text{O}) = 16 \cdot 0,5 = 8$ г/моль.

Математичний вираз закону еквівалентів:

$$\frac{m(1)}{m(2)} = \frac{M_E(1)}{M_E(2)}, \quad \frac{v(1)}{v(2)} = \frac{E(1)}{E(2)},$$

де $m(1)$ і $m(2)$ – маси реагуючих речовин, $M_E(1)$ і $M_E(2)$ – молярні маси їх еквівалентів, $v(1)$ і $v(2)$ – кількості реагуючих речовин, $E(1)$ і $E(2)$ – їх еквіваленти.

В деяких випадках корисно користуватися значенням еквівалентного об'єму, тобто об'єму, який займає за даних умов 1 еквівалент газової речовини – $V_E(\text{реч}) = f_{\text{екв}} \cdot V_M(\text{реч})$.

Так, еквівалентний об'єм водню за н.у. $V_E(\text{H}_2) = f_{\text{екв}} \cdot V_M$; $f_{\text{екв}} = 1:(1 \cdot 2) = 0,5$, $V_M = 22,4$ л/моль; $V_E(\text{H}_2) = 11,2$ л/моль. $V_E(\text{O}_2) = 5,6$ л/моль, $V_E(\text{CO}_2) = 5,6$ л/моль.

З урахуванням $V_E(\text{реч})$ закон еквівалентів має ще один математичний вираз:

$$\frac{m(1)}{V(2)} = \frac{M_E(1)}{V_E(2)}.$$

Еквівалент і молярну масу еквівалента можна визначити за складом його сполуки з іншим елементом, еквівалент якого відомий.

Розрахунок еквівалентів і молярних мас еквівалентів для різних типів сполук

Частинка	$f_{\text{екв}} = 1 : n$	Приклади
Елемент в сполуці	$n = V(\text{ел})$ V – валентність	$\text{H}_2\text{S}: V(S) = 2;$ $f_{\text{екв}} = 1:2 = 0,5, E(S) = 0,5$ моль, $M_E(S) = M \cdot f_{\text{екв}} = 0,5 \cdot 32 = 16$ г/моль.
Проста речовина	$n = m \cdot V(\text{ел})$ V – валентність, m – кількість атомів в сполуці	$\text{O}_2: V = 2, m = 2; f_{\text{екв}} = 1:(2 \cdot 2) = 0,25,$ $E(\text{O}_2) = 0,25$ моль, $M_E(\text{O}_2) = M \cdot f_{\text{екв}} = 32 \cdot 0,25 = 8$ г/моль.
Оксид	$n = m \cdot V(\text{ел})$ V – валентність, m – кількість атомів другого елемента в сполуці	$\text{CO}_2: V(C) = 4, m = 1;$ $f_{\text{екв}} = 1:(1 \cdot 4) = 0,25, E(\text{CO}_2) = 0,25$ моль, $M_E(\text{CO}_2) = M \cdot f_{\text{екв}} = 44 \cdot 0,25 = 11$ г/моль.
Кислота	n – кількість атомів Гідрогену в кислоті, що обмінюються в реакції	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{екв}} = 1:2 = 0,5, E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$ моль, $M_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot f_{\text{екв}} = 98 \cdot 0,5 = 49$ г/моль. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{екв}} = 1:1 = 1, E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль, $M_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot f_{\text{екв}} = 98 \cdot 1 = 98$ г/моль.
Основа	n – кількість гідроксильних груп в основі, що обмінюються в реакції	$2\text{HCl} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{екв}} = 1:2 = 0,5, E(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 0,5$ моль, $M_E(\text{Cu}(\text{OH})_2) = M \cdot f_{\text{екв}} = 97,5 \cdot 0,5 = 48,75$ г/моль. $\text{HCl} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuOHCl} + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{екв}} = 1:1 = 1, E(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1$ моль, $M_E(\text{Cu}(\text{OH})_2) = M \cdot f_{\text{екв}} = 97,5 \cdot 1 = 97,5$ г/моль.
Сіль	$n = m \cdot V(\text{ел})$ V – валентність метала, m – кількість атомів метала в солі	$2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{NaOH}.$ $\text{Na}_3\text{PO}_4: V = 1, m = 3; f_{\text{екв}} = 1:(1 \cdot 3) = 0,33, E(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,33$ моль, $M_E(\text{Na}_3\text{PO}_4) = M \cdot f_{\text{екв}} = 164 \cdot 0,33 = 54,6$ г/моль.

З наведених прикладів можна зробити висновок, що еквівалент речовини залежить від реакції, в якій вона бере участь.

Приклад 6.1. При згорянні 10 г металу утворюється 18,88 г оксиду металу. Визначити молярну масу еквівалента металу.

Розв'язання:

1. $m(\text{O})$ у оксиді – ?

$$m(\text{O}) = m(\text{окс}) - m(\text{Ме}) = 18,88 - 10,0 = 8,88 \text{ г.}$$

2. $M_E(\text{Ме})$ – ?

$M_E(\text{O}) = 8 \text{ г/моль}$. За законом еквівалентів маємо:

$$\frac{m(\text{Ме})}{m(\text{O})} = \frac{M_E(\text{Ме})}{M_E(\text{O})}, \quad M_E(\text{Ме}) = \frac{m(\text{Ме})}{m(\text{O})};$$

$$M_E(\text{O}) = \frac{10,0 \cdot 8}{8,88} = 9,01 \text{ г/моль.}$$

Відповідь: молярна маса еквівалента металу дорівнює 9,01 г/моль.

Приклад 6.2. Визначити атомну масу двовалентного металу, якщо 16,68 г металу окиснюються 1,36 л кисню (н.у.).

Розв'язання:

1. $M_E(\text{Ме})$ – ?

$$\frac{m(\text{Ме})}{V(\text{O}_2)} = \frac{M_E(\text{Ме})}{V_E(\text{O}_2)}; \quad M_E(\text{Ме}) = \frac{m(\text{Ме})}{V(\text{O}_2)} \cdot V_E(\text{O}_2) = \frac{16,68 \cdot 5,6}{0,68} = 137,6 \text{ г/моль.}$$

2. $A(\text{Ме})$ – ?

$$M_E(\text{ел}) = A/B, \quad A = M_E(\text{ел}) \cdot B = 68,8 \cdot 2 = 137,6 \text{ г/моль.}$$

Відповідь: атомна маса металу дорівнює 137,6 г/моль.

Контрольні питання і завдання

1. Навести основні положення атомно-молекулярної теорії.
2. Сформулювати і записати закон збереження маси.
3. Навести основні положення теорії хімічної будови М.О. Бутлерова.
4. Сформулювати і записати об'єднаний газовий закон.
5. Закон Авогадро.
6. Наслідки з закону Авогадро.
7. Які умови називають нормальними?

8. Що таке універсальна газова стала? Як вона розраховується. Навести її значення в СІ.

9. Що таке відносна густина одного газу за іншим? Для чого вона використовується?

10. Що таке еквівалент і фактор еквівалентності?

11. Дайте формулювання поняттю «молярна маса еквівалента речовини».

12. Сформулювати і записати математичні вирази закону еквівалентів.

13. Знайти фактори еквівалентності, еквіваленти, молярні маси еквівалентів для наступних сполук: N_2 , Cl_2 , P_2O_5 , SO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_3 (для реакцій повного заміщення), $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ (при утворенні однозаміщених основних солей), $Mg_3(PO_4)_2$, $CuSO_4$. Для газів знайти молярний об'єм еквіваленту.

14. Газ знаходиться за н.у. Об'єм його складає 500 мл, маса – 1,806 г. Визначити його молярну масу і густину за повітрям.

15. Визначити об'єм аміаку, якщо для його одержання було взято 1650 л водню при температурі 450 °С і тиску 50662,5 Па.

16. Зразок металу при взаємодії з кислотою утворює 105 мл водню (н.у.). $M_E = 29,355$ г/моль. Розрахувати масу зразка металу.

17. Сіль масою 0,60 г прореагувала з 0,42 г лугу, молярна маса еквівалента якого 56,10 г/моль. Визначити молярну масу еквівалента солі.

18. Визначити чотиривалентний елемент, якщо 1 г його сполучається з 0,27 г кисню.

19. Визначити молярну масу еквівалента елемента, якщо він утворює з воднем сполуку, яка містить 3,85 % водню.

20. Сіль масою 1,20 г прореагувала з 0,84 г лугу, молярна маса еквівалента якого 56,10 г/моль. Визначити молярну масу еквівалента солі.

РОЗДІЛ 6. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

6.1. Основи теорії розчинів

Розчини – гомогенні, стійкі системи змінного складу, які містять два або більше компонентів. Між компонентами може відбуватися фізико-хімічна взаємодія.

Розчини називають істинними, якщо розчинена речовина подрібнена до молекулярного або йонного стану (розмір молекул та йонів < 1 нм). Висока стійкість таких розчинів пояснюється відсутністю поверхні розділу між розчинником і розчиненою речовиною. Такі розчини протягом тривалого часу не розділяються на складові компоненти.

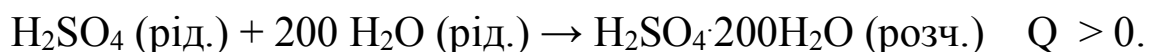
За агрегатним станом розчини бувають газові (суміші газів, повітря), тверді (солі, сплави) та рідкі. За розчинник вважають той компонент розчину, агрегатний стан якого при розчиненні не змінюється. Якщо обидва компоненти знаходяться в одній фазі, розчинником буде той компонент, якого в розчині більше. Наприклад, є розчин солі у воді, коли концентрація розчиненого компонента не дуже велика і сам розчин – рідина; також є розчин води у солі, коли вода знаходиться у кристалічній решітці солі і розчин – тверда фаза. Рідкі розчини мають найбільше значення, тому далі ми будемо розглядати насамперед їх.

Сучасна теорія розчинів об'єднує фізичну та хімічну теорії розчинення і розглядає цей процес як дифузію частинок розчиненої речовини в усьому об'ємі розчинника та взаємодії компонентів розчину за допомогою водневих зв'язків, електростатичних сил або хімічної взаємодії.

Якщо молекули компонентів розчину полярні, то, насамперед, відбувається електростатична взаємодія. Вода є найбільш поширеним полярним розчинником. Кислоти, спирти, етери, кетони та ін. теж відносяться до полярних розчинників. Виходячі з положення про те, що подібне розчиняється у подібному, в таких розчинниках добре розчиняються полярні сполуки. У неполярних розчинниках (рідких вуглеводнях, тетрахлоркарбоні, бензолі) добре розчиняються неполярні сполуки.

Розчини мають одночасно деякі властивості механічних сумішей і хімічних сполук. Для них характерні несталість складу в широких межах та можливість виявлення деяких властивостей окремих компонентів. Розчини, як і хімічні сполуки однорідні, а при їх утворенні спостерігаються поглинання або виділення теплоти, зменшення або збільшення об'ємів, зміна кольору компонентів та ін. Наприклад:

1. При додаванні концентрованої сульфатної кислоти до води спостерігається значне виділення теплоти:



Теплоти виділяється так багато, що вода закипає і може виплеснутися з пробірки. Щоб запобігти цього треба кислоту доливати у воду, а не навпаки.

2. Об'єм розчину води і спирту менше суми об'ємів окремих компонентів:

При змішуванні 100 мл води з 100 мл етилового спирту утворюється 180 мл розчину, тобто об'єм зменшується на 3,5 %. Це пояснюється утворенням водневих зв'язків між молекулами спирту і води та внаслідок цього, зменшенням відстані між молекулами у розчині.

3. Класичний приклад зміни кольору при розчиненні:

Безводна сіль CuSO_4 – безбарвна речовина; при розчиненні її у воді утворюється блакитна сполука $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – гідрат солі. Іноді гідрати настільки стійкі, що їх можна виділити з розчину, тоді їх називають кристалогідратами (блакитні кристали $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – це кристалогідрат цієї солі).

6.2. Розчинність і способи вираження кількісного складу розчинів

Вміст різних речовин у певному розчиннику або будь-якої речовини в різних розчинниках може коливатись у досить широких межах. Кількісний склад розчину виражать концентраціями або частками.

Концентрація – це співвідношення неоднотипних величин, що має певну розмірність г/л, моль/л та ін. Відношення однотипних величин називається часткою. Частка – безрозмірна величина.

Позначимо через цифру 1 розчинник, а 2 – розчинену речовину.

1. Масова частка розчиненої речовини – $\omega(2)$ – є відношенням маси розчиненої речовини до маси розчину. Масову частку звичайно виражають у частках одиниці або у відсотках.

$$\omega(2) = m(2)/m(1)+m(2), \quad \text{або} \quad \omega(2) = m(2)/m(1)+m(2) \cdot 100\%.$$

2. Мольна частка розчиненої речовини – $X(2)$ – це відношення кількості розчиненої речовини $\nu(2)$ до сумарної кількості речовини всіх компонентів розчину $\nu(1) + \nu(2)$:

$$X(2) = \nu(2)/\nu(1) + \nu(2).$$

3. Молярна концентрація (молярність, C_M) – це відношення кількості моль розчиненої речовини до об'єму розчину V , розмірність – моль/л:

$$C_M = \nu(2)/V.$$

Так, 1 і 0,1 моль/л розчини називаються одномолярними, децимолярними тощо. Скорочено записують так: 1M розчин NaOH, 0,1 M розчин HCl.

4. Молярна концентрація еквівалентів (нормальність, C_H) – це відношення кількості еквівалентів розчиненої речовини – $\nu_{\text{екв}}(2)$ до об'єму розчину V , розмірність моль_{екв}/л:

$$C_H = \nu_{\text{екв}}(2)/V.$$

Наприклад, розчини, які містять в одному літрі 1 та 0,1 моль еквівалентів розчиненої речовини, називаються однонормальними (1 н.) децинормальними (0,1 н.) відповідно.

Згідно з законом еквівалентів речовини реагують без залишку, якщо

$$C_{H1}V_1 = C_{H2}V_2,$$

де індекси 1 і 2 відносяться до двох різних розчинів 1 і 2.

Це відношення використовується в об'ємному аналізі, тобто при визначенні концентрації речовини вимірюванням об'ємів реагуючих речовин.

5. Моляльна концентрація (моляльність, C_m) – це кількість розчиненої речовини – $\nu(2)$ в одному 1 кг розчинника, розмірність моль/кг розчинника.

$$C_m = \nu(2) : \frac{m}{1000} = \frac{m(2)}{M(2)} \cdot \frac{1000}{m(1)} \text{ моль/кг розчинника,}$$

де $m(2)$ і $M(2)$ – маса і молярна маса розчиненої речовини, г/моль;
 $m(1)$ – маса розчинника, кг, 1000 – коефіцієнт перерахунку г у кг.

Приклади рішення задач з розділу « приготування розчинів»

I. Приготування розчину розчиненням речовин у розчиннику

Приклад 6.1. Знайти маси води і мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необхідні для приготування одного літру розчину, що містить 8 % (мас.) безводної солі. Густина 8%-го розчину CuSO_4 дорівнює 1,084 г/мл.

Розв'язання:

1. Маса 1 л розчину ($m_{\text{р-ну}}$) – ?

$$m_{\text{р-ну}} = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,084 = 1084 \text{ г.}$$

2. $m(\text{CuSO}_4)$ – ?

У цьому розчині міститься 8 % безводної солі, $m(\text{CuSO}_4) = 1084 \cdot 0,08 = 86,7 \text{ г.}$

3. $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ – ?

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,7 \text{ г/моль}; \quad M(\text{CuSO}_4) = 159,6 \text{ г/моль.}$$

Масу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ визначаємо з пропорції:

$$\begin{array}{ccc} 249,7 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} & \text{містять} & 159,6 \text{ г } \text{CuSO}_4, \\ \text{а } X \text{ г} & \text{—————} & 86,7 \text{ г } \text{CuSO}_4 \end{array}$$

$$X = (249,7 \cdot 86,7) / 159,6 = 135,6 \text{ г.}$$

4. $m(\text{H}_2\text{O})$ – ?

Маса води для утворення розчину складає: $1084 - 135,6 = 948,4 \text{ г.}$

Відповідь: $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 135,6 \text{ г, } m(\text{H}_2\text{O}) = 948,4 \text{ г.}$

II. Приготування розчинів розбавленням (додаванням води) розчинів

Приклад 6.2. Скільки мл 96%-го розчину H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/мл}$) необхідно для приготування 1 л 0,25 M розчину.

Розв'язання:

1. $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ у 1 л 0,25 M розчину – ?

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}; \quad m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \cdot 98 = 24,5 \text{ г.}$$

2. $m_{\text{р-ну}}$ – ?

Знаходимо масу концентрованого розчину, необхідну для виготовлення 1 л 0,25 М розчину за пропорцією:

$$\begin{aligned} 100 \text{ г конц. р-ну містять } 96 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4; \\ X \text{ г } - 24,5 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4. \\ X = 100 \cdot 24,5 / 96 = 25,52 \text{ г.} \end{aligned}$$

3. $V(96\%$ -го роз-ну H_2SO_4)—?

$$V_{\text{р-н}} = \frac{m_{\text{р-ну}}}{\rho}; \quad V = 25,52 / 1,84 = 13,9 \text{ мл.}$$

Відповідь: Для приготування 1 л 0,25 М розчину H_2SO_4 необхідно взяти 13,9 мл 96%-го розчину H_2SO_4 і довести об'єм розчину до 1 л водою.

III. Приготування розчинів змішуванням вихідних розчинів

Приклад 6.3. Які об'єми 2 М та 6 М розчинів HCl треба взяти, щоб отримати 500 мл 3 М розчину. Зміною об'єму при розчиненні нехтувати.

Розв'язання:

Складемо матеріальні баланси об'ємів розчинів та кількостей молів розчиненої речовини. Позначимо V_1 – об'єм 2 М розчину, кількість молів кислоти в ньому $2V_1$; V_2 – об'єм 6 М розчину, кількість молів кислоти в ньому $6 \cdot V_2$; тоді:

$$\begin{cases} V_1 + V_2 = 0,5 \\ 2V_1 + 6V_2 = 3 \cdot 0,5 = 1,5. \end{cases}$$

С цієї системи двох рівнянь визначимо V_1 та V_2 :

$$V_1 = 0,5 - V_2. \quad 2(0,5 - V_2) + 6V_2 = 1,5. \quad V_2 = 0,125 \text{ л}; \quad V_1 = 0,5 - 0,125 = 0,375 \text{ л.}$$

Відповідь: $V_2 = 0,125$ л; $V_1 = 0,375$ л.

IV. Перерахунок концентрацій і часток

Приклад 6.4. Визначити нормальність та молярність 15 %-го розчину H_2SO_4 , $\rho = 1,1$ г/мл.

Розв'язання:

1. $m_{\text{р-н}}$ – ?

$$m_{\text{р-н}} = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,1 = 1100 \text{ г.}$$

2. $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ у 1 л розчину – ?

$$\begin{array}{l}
 100 \text{ г розчину містять } 15 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \\
 1100 \text{ г} \quad \quad \quad - \quad \quad \quad X \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \\
 X = (1100 \cdot 15) / 100 = 165 \text{ г}
 \end{array}$$

3. $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}; C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M} = 165/98 = 1,68 \text{ моль/л.}$$

4. $C_H(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$

$$M_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) / 2 = 49 \text{ г/моль}; C_H(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M_E} =$$

$$165/49 = 3,37 \text{ н.}$$

Відповідь: $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,68 \text{ моль/л}$, $C_H(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,37 \text{ н.}$

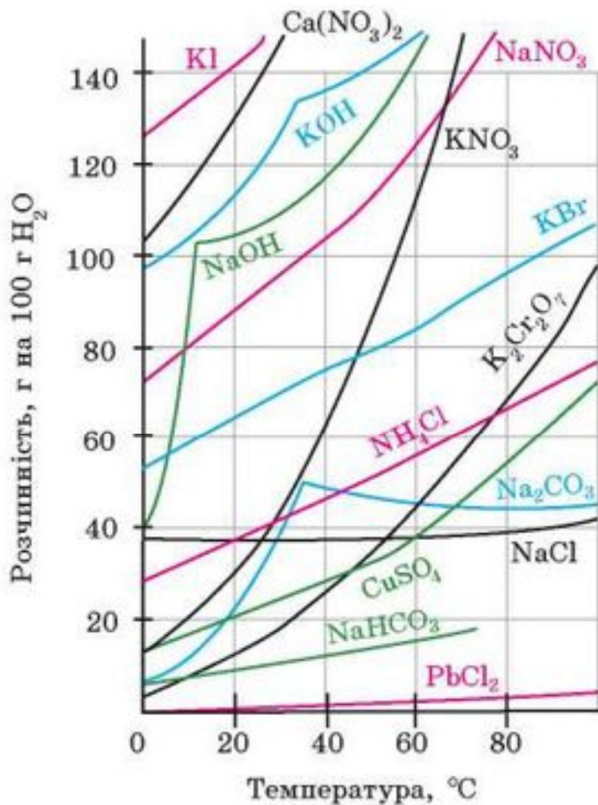


Рис. 1. Криві розчинності деяких солей у воді

Розчинність характеризує здатність речовини до утворення з розчинником однорідної стійкої системи. Речовини можуть характеризуватися необмеженою розчинністю, тобто змішуватися з розчинником у будь-яких співвідношеннях. Цей процес зумовлено або близькістю хімічних та фізичних властивостей розчинника і розчиненої речовини, або хімічною взаємодією між ними. Але значно частіше зустрічається обмежена розчинність, яка ха-

рактеризується станом рівноваги між *насиченим* розчином та надлишком речовини, що розчиняється.

Насичений розчин – це розчин, у якому розчинена максимальна кількість речовини за даних умов.

Мірою розчинності речовини є концентрація її насиченого розчину, яка зветься *розчинністю* (не плутати з розчинністю як фізико-хімічним процесом) і позначається літерою S . Найчастіше розчин-

ність має розмірність г/100 г розчинника і при 20 °С (іноді при 25 °С) є табличною величиною.

Якщо розчин містить менше розчиненої речовини, ніж потрібно для насичення, то такий розчин називається ненасиченим. Часто концентрації насичених розчинів при різних температурах відображаються у вигляді кривих розчинності (графіків).

Приклад 6.5. При охолодженні 300 г 15%-го розчину частина розчиненої речовини випала у осад і концентрація її стала 8 %. Чому дорівнює маса осаду?

Розв'язання:

1. $m^I(\text{реч.})$ у 300 г гарячого розчину – ?

$$m^I(\text{реч.}) = 300 \cdot 0,15 = 45 \text{ (г)}.$$

2. $m(\text{H}_2\text{O})$ у 300 г гарячого розчину – ?

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 300 - 45 = 255 \text{ (г)}.$$

3. $m^{II}(\text{реч.})$ у охолодженому розчині – ?

255 г складає 92 %

$$m^{II} \text{ ————— } 8 \text{ \%};$$

$$m^{II} = (255 \cdot 8) : 92 = 22,2 \text{ (г)}.$$

4. $m(\text{осад})$ – ?

$$m(\text{осад}) = m^I(\text{реч.}) - m^{II}(\text{реч.}) = 45 - 22,2 = 22,8 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{осад}) = 22,8 \text{ (г)}$.

За електричною провідністю розчини розподіляють на два види: *розчини неелектролітів*, що не проводять електричний струм та *розчини електролітів*, які проводять електричний струм. Слід зазначити, що в технічній літературі часто замість терміну «розчин електроліту» використовується термін «електроліт».

6.3. Розчинність газів в рідинах

Розчинність газів в рідинах залежить від ряду факторів: природи газу і рідини, тиску, температури, концентрації розчинених в рідині речовин (особливо сильно впливає на розчинність газів концентрація електролітів).

Найбільший вплив на розчинність газів в рідинах надає природа речовин. Так, в 1 л води при $t = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ і $p = 1 \text{ атм}$ розчиняється 0,017 л

азоту, 748,8 л аміаку, 427,8 л хлороводню. Аномально висока розчинність газів в рідинах зазвичай зумовлюється їх специфічною взаємодією з розчинником – утворенням хімічної сполуки (для аміаку) або дисоціацією в розчині на йони (для хлороводню).

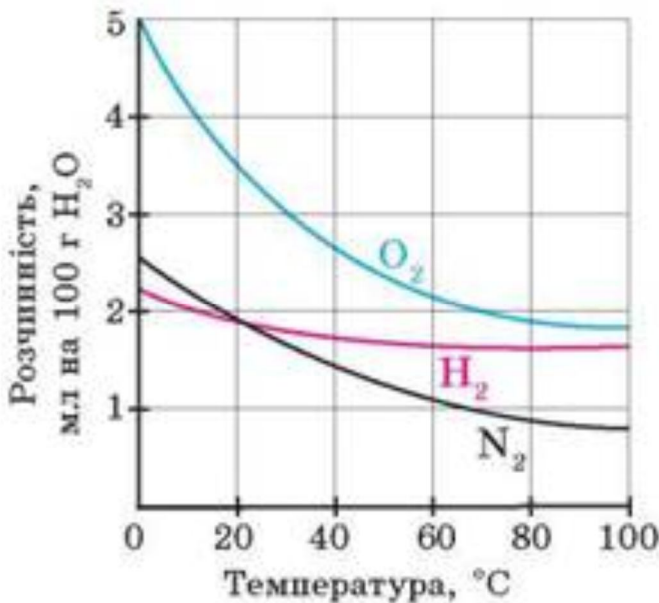
Гази, молекули яких неполярні, розчиняються, як правило, краще в неполярних рідинах, і навпаки.

Залежність розчинності газів від тиску виражається **законом Генрі**: розчинність газу в рідині прямо пропорційна його тиску над рідиною:

$$C = kp,$$

де C – концентрація газу в рідині; k – коефіцієнт пропорційності (коефіцієнт Генрі), що залежить від природи газу, рідини і т. д.

Розчинність суміші ідеальних газів підпорядковується **закону Дальтона**: розчинність окремих компонентів газової суміші пропорційна їх парціальному тиску і практично не залежить від наявності інших газових компонентів.



Закони Генрі і Дальтона справедливі тільки для розбавлених розчинів при малих тисках, коли гази можна вважати ідеальними. Гази, здатні до специфічної взаємодії з розчинником, цим законом не підкоряються.

Розчинність газів в рідинах суттєво залежить від температури; кількісно дана залежність визначається рівнянням Клапейрона – Клаузіуса:

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

де X_1 та X_2 – мольні частки газу в розчині при температурах T_1 і T_2 ; ΔH – тепловий ефект розчинення 1 моля газу в його насиченому розчині, R – універсальна газова стала, $R = 8,3$ Дж/моль·К.

Розчинність кисню у водних розчинах

Кисень, O_2 , газ без смаку та кольору, важчий за повітря, $t_{зрідження} = -183\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кристалізації} = -218,8\text{ }^\circ\text{C}$. У рідкому та твердому стані кисень блакитного кольору. Кисень погано розчиняється у воді. Так, при $10\text{ }^\circ\text{C}$ розчинність складає $11,53\text{ мг/л}$, при $20\text{ }^\circ\text{C}$ – $9,17\text{ мг/л}$, при $30\text{ }^\circ\text{C}$ – $7,68\text{ мг/л}$. Це пояснює поширеність фауни в холодних водах (де багато кисню є багато риби та морепродуктів); в теплих екваторіальних водах кисню мало, тому поширена флора (рослини).

Залежність розчинності газів від присутності у розчині електролітів

Експериментально доведено, що розчинність газів у розчинах електролітів завжди менша, ніж у чистій воді. Наприклад, якщо в 1 дм^3 води за температури $0\text{ }^\circ\text{C}$ розчиняється $2,2\text{ дм}^3$ хлору, то у розчині з масовою часткою натрій хлориду 26% розчиняється його тільки $0,2\text{ дм}^3$, що пояснюється зменшенням кількості «вільної» води, оскільки частина її витрачається на гідратацію йонів.

Відомо, що всі біологічні рідини, і зокрема кров, є водними розчинами багатьох неорганічних і органічних речовин, тому розчинність у ній кисню, вуглекислого газу і азоту є меншою, ніж у чистій воді. Так, в 1 дм^3 води за температури $37\text{ }^\circ\text{C}$ розчиняється $23,7\text{ см}^3$ кисню, а у плазмі крові – $23,0\text{ см}^3$.

Розчинність газів у фізіологічних розчинах і розчинах електролітів вивчав російський фізіолог І. Сеченов. Він довів, що *розчинність газів у розчинах електролітів менша, ніж у чистому розчиннику*.

6.4. Розбавлені розчини неелектролітів.

Закони ідеальних розчинів

Розчини, в яких компоненти не реагують між собою, у називаються *ідеальними*. Утворення таких розчинів не супроводжується тепловими ефектами, зміною об'єму системи тощо.

Властивості ідеальних розчинів, як і властивості сумішей ідеальних газів, не залежать від природи розчиненого компонента, а визначаються лише його кількістю. Вважається, що до ідеальних розчи-

нів відносяться дуже розбавлені розчини неелектролітів (наприклад, розбавлений розчин сахарози у воді) та розчини неполярних речовин, що мають близькі хімічні та фізичні властивості (розчин толуолу у бензолі, розчин пропанолу в етанолі тощо).

Властивості, які визначаються тільки кількістю частинок у розчині, називаються колігативними. Ідеальні розчини мають чотири колігативні властивості.

1. Тоноскопічний закон Рауля

Тиск насиченої пари – це тиск, при якому (за певних температур) швидкість випаровування рідини дорівнює швидкості конденсації пари над рідиною. Такий стан є динамічною рівновагою.

Тиск насиченої пари розчинника буде зменшуватися, якщо розчинити нелеткий компонент. Це відбувається внаслідок зменшення концентрації розчинника у розчині.

Зниження тиску пари над розчином пропорційно мольній частці розчиненої речовини.

$$\Delta P = P_{\text{розч}} \cdot X(2),$$

де $X(2)$ – мольна частка нелеткої розчиненої речовини, $P_{\text{розч}}$ – тиск пари над чистим розчинником.

2. Ебуліоскопічний та кріоскопічний закони Рауля

Вказане вище зниження тиску пари розчинника над розчином, внаслідок розподілу в розчиннику нелеткої розчиненої речовини, впливає на температуру кипіння і замерзання розчину.

Підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розбавлених розчинів неелектролітів прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{еб}} C_m(2) \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} C_m(2),$$

де $K_{\text{кр}}$ та $K_{\text{еб}}$ – коефіцієнти пропорційності. Вони є сталими величинами для розчинників і вказуються в таблицях. Чисельно константи дорівнюють $\Delta t_{\text{кип}}$ або $\Delta t_{\text{зам}}$ для одномолярного розчину ($C_m = 1$ моль/кг розчинника). Наприклад, для води $K_{\text{еб}} = 0,52$, $K_{\text{кр}} = 1,85$; для ацетатної кислоти $K_{\text{еб}} = 3,07$, $K_{\text{кр}} = 3,9$.

Ебуліоскопічний та кріоскопічний закони є теоретичною основою для експериментальних методів визначення молярних мас роз-

чинених речовин. Кріометрія – метод, що ґрунтується на зниженні температури замерзання, в ебуліометрії вимірюються температури кипіння розчинника і розчинів. Викорисовуючи формулу для визначення молярної концентрації

$$C_m = \frac{m(2)}{M(2)} \cdot \frac{1000}{m(1)}$$

і формули законів Рауля, отримуємо рівняння для визначення молярних мас речовин:

$$M(2) = \frac{K_{\text{еб}} \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta t \cdot M_2 \cdot m_1}; \quad M(2) = \frac{K_{\text{кр}} \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta t \cdot M_2 \cdot m_1},$$

де $m(2)$ – маса (наважка) розчиненої речовини В, $M(2)$ – її молярна маса, $m(1)$ – маса (наважка) розчинника.

Приклад 6.6. Розчин камфори масою 1,104 г в 34 г етеру кипить за температурою на 0,461 °С вище, ніж чистий етер. Визначити молярну масу камфори. $K_{\text{еб}}(\text{ет}) = 2,16$ °С.

Розв'язання:

$M(\text{камфори}) - ?$

$$M(\text{камфори}) = \frac{K_{\text{еб}} \cdot m_2}{\Delta t \cdot M_2} \cdot \frac{1000}{m_1} = \frac{2,16 \cdot 1000 \cdot 1,104}{0,461 \cdot 34} = 155,14 \text{ (г/моль)}.$$

Відповідь: $M(\text{камфори}) = 155,14$ г/моль.

3. Осмотичний закон Вант-Гоффа

Закон Вант-Гоффа встановлює залежність між осмотичним тиском розчину і молярною концентрацією розчиненої речовини.

Осмозом зветься одностороння дифузія розчинника через напівпроникну мембрану у бік розчину з більшою концентрацією розчиненої речовини.

В напівпроникних мембранах є пори, через які можуть проходити тільки молекули розчинника. Такі властивості можуть мати деякі природні матеріали (стінки клітин живих і рослинних організмів, стінки сечового міхура, повітряного міхура у риб тощо) і штучні мембрани (плівки з целюлози та багатьох інших полімерних матеріалів).

Через напівпроникну мембрану відбувається дифузія, зумовлена тепловим рухом частинок розчиненої речовини та розчинника.

Цей рух сприяє вирівнюванню концентрації розчиненої речовини по обидві сторони мембрани.

Осмотичний тиск – це тиск, який чинить розчинник на напівпроникну мембрану при переході з області з більшою концентрацією розчинника в бік з меншою його концентрацією.

На підставі експериментальних даних при вимірюванні осмотичного тиску було встановлено, що розведені розчини неелектролітів підлягають законам ідеальних газів, тому для кількісної характеристики осмотичного тиску вчений використовував рівняння газового стану Менделєєва-Клайперона:

$$PV = \nu(2)RT ; p_{\text{осм}} \cdot V = \nu(2)RT; \quad p_{\text{осм}} = C_M RT$$

Формулювання закону Вант–Гоффа:

Осмотичний тиск розчинів дорівнює тиску, який би створювала розчинена речовина, якби вона за тієї ж температури перебувала у газоподібному стані і займала б об'єм, рівний об'єму розчину.

Метод визначення осмотичного тиску називають осмометрією і використовують найчастіше для визначення молярних мас високомолекулярних сполук, наприклад, гемоглобіну.

Приклад 6.7. Розрахувати молярну масу речовини неелектроліту, якщо 2,5 г його міститься у 5 л розчину. Осмотичний тиск цього розчину дорівнює $0,23 \cdot 10^5$ Па при 20 °С.

Розв'язання:

$$1. M(\text{реч.}) - ? \quad p_{\text{осм}} = C_M RT; \quad p_{\text{осм}} = \frac{m}{MV} RT;$$

$$M(\text{реч.}) = mRT / V p_{\text{осм}} = (2,5 \cdot 8,31 \cdot 293) : (0,23 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}) = 52,96 \text{ (г/моль)}.$$

Відповідь: $M(\text{реч.}) = 52,96$ г/моль.

6.5. Розчини електролітів

Загальні поняття теорії розчинів електролітів

Електролітами називаються речовини, розчини чи розплави яких при накладенні різниці потенціалів проводять електричний струм. Це відбувається внаслідок дисоціації (розпаду) їх молекул на іони. Електроліти є провідниками з йонною провідністю (провідники другого роду), тому що електричний струм утворюється внаслідок руху

йонів (на відміну від провідників першого роду – металів, в яких струм зумовлюється рухом електронів).

Процес дисоціації характеризується *ступенем дисоціації* – α , який є відношенням кількості молекул, що розпались на йони до загальної кількості молекул:

$$\alpha = n_{\text{дис}}/n_{\text{заг.}}$$

В залежності від чисельного значення α електроліти розділяють на сильні ($\alpha > 30\%$), слабкі ($\alpha < 3\%$) та електроліти середньої сили ($30\% > \alpha > 3\%$),.

За величиною α розподілити електроліти на сильні та слабкі можна тільки приблизно, тому що *ступінь дисоціації* залежить від багатьох факторів – природи розчинника, температури, концентрації розчину тощо. В таблиці 6.1 наведені приклади різних типів електролітів.

Таблиця 6.1. Приклади різних типів електролітів

	Сильні електроліти	Слабкі електроліти	Електроліти середньої сили
Соли	Майже всі соли ZnSO ₄ , NaCl, MgCl ₂ , CuSO ₄ , KNO ₃ та ін.	–	–
Кислоти	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HCl, HBr, HI, HClO ₄	H ₂ SO ₃ , H ₂ S, HCN, H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , HNO ₂ , CH ₃ COOH, HCNS, майже всі органічні кислоти	H ₃ PO ₄ , HCOOH
Основи	Луги – KOH, NaOH	Всі нерозчинні основи – Fe(OH) ₂ , Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , Al(OH) ₃ і NH ₄ OH	Ca(OH) ₂ Ba(OH) ₂

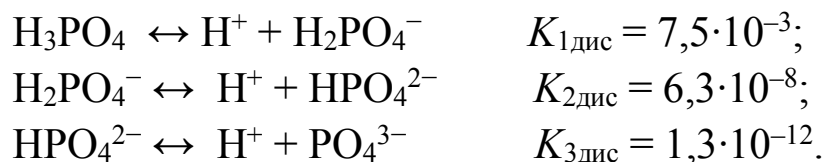
Процес електролітичної дисоціації слабких електролітів характеризують константою хімічної рівноваги, яку в даному випадку називають *константою дисоціації*. Так, для реакції $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$, відповідно до закону діючих мас, константа дисоціації $K_{\text{дис}}$ дорівнює:

$$K_{\text{рівн}} = [K^+][A^-] / [KA] = K_{\text{дис}},$$

де $[K^+]$, $[A^-]$ і $[KA]$ – рівноважні концентрації катіонів, аніонів та недисоційованих молекул.

Величина константи дисоціації не залежить від концентрації компонентів розчину, але на неї впливають температура, природа електроліту та розчинника. Чим більше $K_{\text{дис}}$, тим більш сильним є електроліт. Наприклад, $K_{\text{дис}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$, тобто ацетатна кислота, більш сильна, ніж карбонатна.

Електроліти, що дисоціюють ступінчасто мають декілька констант дисоціації, причому кожний наступний ступінь дисоціації менший, ніж попередній, тобто $K_1 > K_2 \dots K_n$. Наприклад:



Зменшення величини констант дисоціації пояснюється тим, що енергія відриву йона від нейтральної молекули значно менше енергії відриву йона від зарядженої частини.

Використання законів ідеальних розчинів до розбавлених розчинів електролітів

Досліджуючи розчини електролітів Вант-Гофф довів, що у разі їх розбавлених розчинів теж можна використовувати закони ідеальних розчинів, але треба вводити поправочний коефіцієнт, якій він назвав ізотонічним коефіцієнтом (i). Ізотонічний коефіцієнт враховує зростання кількості частинок у розчині внаслідок дисоціації. Для таких розчинів математичні вирази цих законів мають вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta P &= iP_A^0 X(2); \quad \Delta T_{\text{зам}} = iK_{\text{кр}} C_m(2); \quad \Delta T_{\text{кип}} = iK_{\text{еб}} C_m(2); \\ P_{\text{осм}} &= iC_m(2)RT. \end{aligned}$$

Коефіцієнт i змінюється від одиниці до числа, яке дорівнює кількості йонів, на які розпадається електроліт. При розбавленні розчину i зростає. Наприклад: i (0,2 М розчина KCl) = 1,81, i (0,02 М розчину KCl) = 1,96. Ізотонічний коефіцієнт i і ступінь дисоціації зв'язані між собою рівнянням:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

де n – кількість йонів, на які дисоціює електроліт.

Приклад 6.8. Розчин лугу, який містить 8 г NaOH у 1000 г H₂O, закипає при 100,184 °С. Визначити ізотонічний коефіцієнт для цього розчину. $K_{\text{еб}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,516 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Розв'язання:

1. i –?

Закон Рауля для розчинів електролітів виражається рівнянням

$$\Delta t_{\text{кип}} = i K_{\text{еб}} C_m(\text{NaOH}); \quad C_m(2) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} \cdot \frac{1000}{m_1}, \quad \text{звідки}$$

$$i = \frac{\Delta t_{\text{кип}} \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{NaOH})}{K_{\text{еб}} \cdot 1000 \cdot m(\text{NaOH})} = \frac{0,184 \cdot 100 \cdot 40}{0,516 \cdot 1000 \cdot 8} = 1,78.$$

Відповідь: $i = 1,78$.

Теорія слабких електролітів

Рівняння дисоціації слабого електроліту, що розкладається на два йони має такий вигляд:



Позначимо молярну концентрацію електроліта через C_M , ступінь його дисоціації у розчині через α , тоді концентрація кожного з іонів буде αC , а концентрація недисоційованих молекул $C_M(1 - \alpha)$. Рівняння константи дисоціації матиме вигляд:

$$K_{\text{дис}} = (\alpha C_M)^2 / C_M(1 - \alpha).$$

Це рівняння виражає залежність ступені дисоціації від концентрації електроліту і називається законом *розбавлення Оствальда*. Для розчинів, в яких α мала ($\alpha \rightarrow 0$) рівняння набуває вигляду

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 C_M \quad \text{або} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_M}}.$$

Це рівняння наочно показує зв'язок, що існує між концентрацією слабого електроліту та ступенем його дисоціації: α зростає при розбавленні розчину. Це відбувається внаслідок зменшення кількості потрібних зіткнень іонів.

Теорія сильних електролітів

Згідно з теорією сильних електролітів відмінності у поведінці сильних та слабких електролітів в розчинах пов'язані з міжіонними

взаємодіями.

Сильними електролітами є сполуки, які мають йонну кристалічну ґратку. Прикладом таких сполук є більшість солей. В їх кристалічних структурах неможливо виділити окрему молекулу, тому при розчиненні у полярних розчинниках (таких, як вода) всі йони сольватуються (оточуються молекулами розчинника) і процес електролітичної дисоціації відбувається повністю.

Для характеристики цих розчинів не використовуються поняття ступеня і константи дисоціації, тому що в розчинах немає недисоційованих молекул.

За певних умов (наприклад, у достатньо концентрованих розчинах) іони протилежних знаків наближуються і утворюють йонний асоціат (йонну пару),.

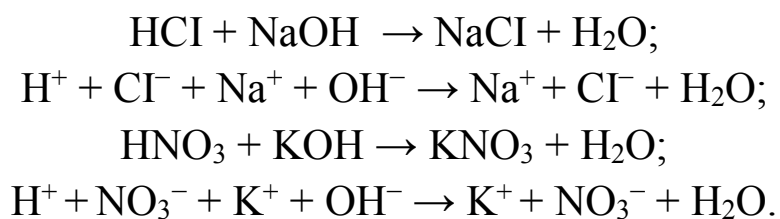
Не слід отожднювати поняття Недисоційованої молекули та йонної пари є різними структурами. У йонних парах відстань між іонами більше, ніж у молекулах, тому між ними немає хімічної взаємодії.

Йонно - молекулярні реакції

Будь-які реакції між іонами відбуваються, коли внаслідок їх взаємодії утворюється малорозчинні або легкі сполуки, слабкий електроліт або комплексна сполука.

Йонно-молекулярні взаємодії записують у вигляді молекулярних, повних і коротких йонних рівнянь. Сильні електроліти пишуть в йонному виді, слабкі – в молекулярному .

В реакціях нейтралізації між сильними електролітами завжди утворюється вода:

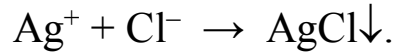
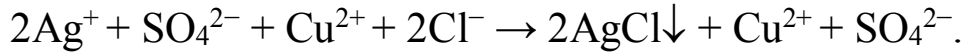
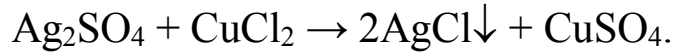
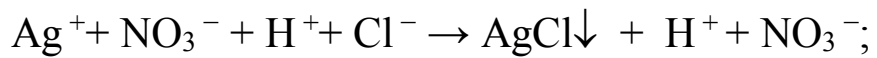
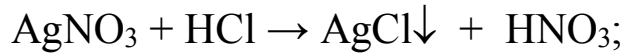


Всі подібні реакції зводяться до процесу утворення води:

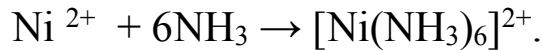
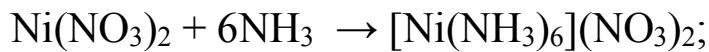
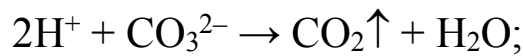


Вода – дуже слабкий електроліт, тому реакція нейтралізації відбувається до кінця.

У двох наступних випадках реакції зводяться до процесу утворення осаду аргентум хлориду:



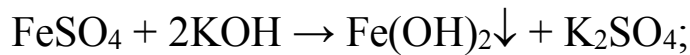
У наведених нижче прикладах процеси зводяться до утворення газу або комплексної сполуки:



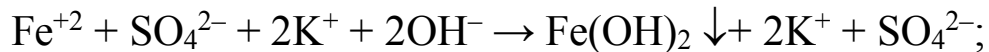
Приклад 6.9. Записати рівняння утворення осаду ферум (II) гідроксиду при взаємодії ферум (II) сульфату з калій гідроксидом у йонному та молекулярному виді.

Розв'язання:

Молекулярне рівняння:



повне йонне рівняння:



коротке йонне рівняння: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow$.

Теорії кислот і основ

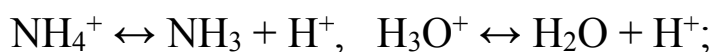
Теорія електrolітичної дисоціації С. Ареніуса (1887) була першою обґрунтованою теорією розчинів. Згідно з нею, кислотами є речовини, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням іонів Гідрогену H^+ . Всі загальні властивості кислот – кислий смак, дія на метали, індикатори тощо, по суті є властивостями іонів Гідрогену.

Основами є речовини, у водних розчинах яких присутні гідроксид-іони OH^- . Кислотно-основна взаємодія відбувається за реакцією нейтралізації $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Ця теорія повністю підтвердилася для речовин, які реагують у водних розчинах.

Вивчення процесів, які відбуваються без участі розчинника (води), або у неводних розчинниках (наприклад, рідкий амоніак) дозволили створити ряд нових сучасних теорій кислот і основ.

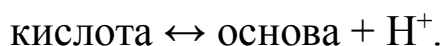
2. *Протонна теорія кислот і основ.* Протон – унікальна частинка. Виключно рухливий катіон Гідрогену приблизно у 10000 разів менше інших іонів, має здатність глибоко проникати в електронну оболонку інших атомів і йонів, утворювати водневі зв'язки. Враховуючи особливі властивості цієї частинки вчені Бренстед і Лоурі в 1923 році створили протонну теорію кислот і основ.

Згідно з цією теорією, кислотою є будь-яка частинка (молекула або йон) яка віддає протон, основою є будь-яка частина, яка приєднує протон. Наприклад:



Частинки HSO_4^- , HPO_4^{2-} , NH_4^+ , H_3O^+ є кислотами, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NH_3 є основами.

Виходячі з протонної теорії, будь-яка кислотно-основна реакція відщеплення протона, виражається схемою:



Кислота та основа, які беруть участь у даному процесі називаються спряженими. Наприклад, H_3O^+ , HSO_4^- – кислоти, їм спряжені основи H_2O та SO_4^{2-} . Протонна теорія дала можливість створити теоретичні основи кислотно-основних взаємодій в неводних середовищах і класифікацію розчинників, пояснити основний характер органічних сполук – амінів, етерів, кетонів та ін.

Інші теорії ще більше розширили поняття кислоти і основи. В основному вони використовуються в теорії органічних взаємодій і будуть розглядатися в наступних розділах.

6.6. Дисоціація води. Водневий показник

Вода є дуже слабким електролітом, ступінь дисоціації цієї сполки дорівнює $1,8 \cdot 10^{-9}$.

Основною причиною такої незначної дисоціації є наявність водневих зв'язків.

Дисоціацію води можна записати у вигляді рівнянь:



Такі реакції називаються реакціями автоіонізації або автопротолізу. Одна молекула води в них є кислотою (відщеплює протон), друга – основою (приєднує протон). Протон в водних розчинах миттєво приєнується до молекули води з утворенням йона *гідроксонію* H_3O^+ . Утворення при дисоціації води катіонів H_3O^+ і аніонів OH^- свідчить про амфотерну природу води.

Для спрощення і зручності запису найчастіше використовують

рівняння (1). Для цього рівняння $K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$;

$$C_M(\text{H}_2\text{O}) = 1000:18 = 55,56 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = C_M \cdot \alpha = 55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-9} = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

$K_{\text{дис}} [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_W$ – йонний добуток води. K_W , як будь-яка константа рівноваги, є сталою величиною і залежить тільки від температури.

Нейтральними називаються розчини, у яких концентрація протонів та гідроксид-іонів однакові і дорівнюють 10^{-7} моль/л. У кислих розчинах концентрація $[\text{H}^+]$ більше, ніж $[\text{OH}^-]$, у лужних – навпаки. Проте, незалежно від величин цих концентрацій, їх добуток лишається сталою величиною. Це дає можливість обчислювати одну з концентрацій, якщо друга відома:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}; \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Водневий показник

Використовувати від'ємний ступінь для запису концентрацій йонів H^+ або OH^- не зовсім зручно. У 1909 році датський аптекар-біохімік С. Серенсен запропонував визначати концентрацію протонів величиною водневого показника рН, який визначається за формулою

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

Оскільки концентрація йонів Гідрогену може змінюватися у межах $0 - 10^{-14}$, то pH змінюється в межах від 0 до 14. Відповідно, у нейтральному розчині $\text{pH} = 7$. У кислому $\text{pH} < 7$, у лужному $\text{pH} > 7$.

При значеннях pH в інтервалі від 0 до 3 розчини відносять до сильнокислих, в інтервалі pH від 4 до 6 – до слабкокислих. Слабколужними вважають розчини з $\text{pH} 8 \dots 10$, сильнолужними – з $\text{pH} = 11 \dots 14$.

Часто необхідно експериментально визначити pH розчину. Приблизно це можна зробити за допомогою спеціальних реактивів – індикаторів, або просоченими ними папірцями. Зараз відомо біля 100 кислотно-основних індикаторів. Головними з них є метилоранж, фенолфталеїн і лакмус. Індикатори змінюють свій колір в розчинках з різною кислотністю.

Таблиця 6.2. Колір індикаторів в різних середовищах

Середовище індикатор	кисле	нейтральне	лужне
метилоранж	червоний	оранжевий	жовтий
фенолфталеїн	безкольоровий	безкольоровий	малиновий
лакмус	червоний	фіолетовий	синій

Використовуються також паперці, просочені сумішшю різних індикаторів, т. з. універсальний індикатор. Вони дозволяють визначити pH з точністю до одиниці. Більш точно pH вимірюють приладами – pH-метрами. Сучасні pH-метри вимірюють pH з точністю до 0,001, що є необхідним в різноманітних дослідженнях.

Приклад 6.10. Концентрація йонів Гідрогену в розчині дорівнює $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Визначити pH розчину.

Розв'язання:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(4 \cdot 10^{-3}) = 2,4.$$

Відповідь: pH розчину дорівнює 2,4.

Приклад 6.11. pH розчину дорівнює 10.8. Визначити концентрацію гідроксид-іонів у розчині.

Розв'язання:

1. pOH – ?

$$pH + pOH = 14; \quad pOH = 14 - 10,80 = 3,2.$$

2. $C[OH^-]$ – ?

$$pOH = -\lg[OH^-]; \quad -\lg[OH^-] = 3,2; \quad \lg[OH^-] = -3,2.$$

$$[OH^-] = 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: концентрація OH^- дорівнює $6,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Приклад 6.12. Визначити pH 0,17 н. розчину CH_3COOH , $K_{дис}(к-ти) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язання:

1. α (кислоти) – ?

Для слабких електролітів $\alpha = \sqrt{\frac{K_{дис}}{C_M}}$; $\alpha = \sqrt{\frac{17,5 \cdot 10^{-5}}{0,17}} = \sqrt{10^{-4}} = 10^{-2}$.

2. pH – ?

$[H^+] = C \cdot n \cdot \alpha = 0,17 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 0,17 \cdot 10^{-2}$ моль/л (n – кількість йонів Гідрогену, що утворюються при дисоціації молекули ацетатної кислоти).

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,17 \cdot 10^{-2} = 2,77.$$

Відповідь: pH розчину дорівнює 2,77.

Приклад 6.13. Є розчин 0,01 M розчину амоній гідроксиду. Визначити pH цього розчину, якщо $K_{дис}(NH_4OH) = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язання:

1. α (NH_4OH) – ?

$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$; $[OH^-] = \alpha n C_M$, де C_M – молярна концентрація електроліту, α – ступінь дисоціації, n – кількість гідроксид-іонів, утворених при дисоціації однієї молекули NH_4OH .

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{дис}}{C_M}} = \sqrt{\frac{177 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = 0,042.$$

2. $[OH^-]$ – ?

$$[OH^-] = 10^{-2} \cdot 0,042 \cdot 1 = 0,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$\text{або } [OH^-] = \sqrt{K_{дис} \cdot C_M} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 0,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

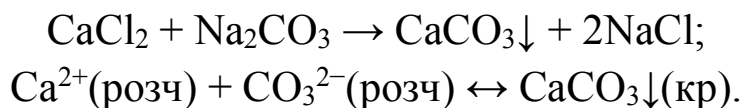
3. pH – ?

$$pOH = -\lg [OH^-] = 3,7; \quad pH + pOH = 14; \quad pH = 14 - 3,7 = 10,3.$$

Відповідь: $pH = 10,3$.

6.7. Добуток розчинності

При утворенні осаду нерозчинної сполуки при взаємодії двох речовин через деякий час в системі встановлюється динамічна рівновага, коли кількість утвореного осаду і концентрації йонів у розчині зберігаються сталими, але процеси осадження і розчинення не припиняються. Наприклад, при утворенні осаду CaCO_3 за реакцією



Константа рівноваги цього процесу має вираз

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3\downarrow]_{\text{кр}}}, \text{ де } [\text{CaCO}_3\downarrow]_{\text{кр}} = \text{const.}$$

Тоді $K \cdot [\text{CaCO}_3\downarrow]_{\text{кр}} = \text{const} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_s(\text{CaCO}_3)$.

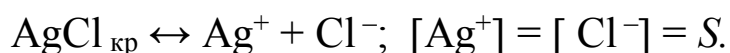
Добуток розчинності (K_s) нерозчинного електроліту називається добуток концентрацій його йонів у ступенях стехіометричних коефіцієнтів в насиченому розчині. За певної температури (звичайно 20°C) ця характеристика надається в таблицях.

Приклад 6.14. Розрахувати розчинність у воді і $0,01\text{M}$ розчину NaCl , якщо $K_s(\text{AgI}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язання:

1. Розчинність AgCl у воді – ?

S – розчинність AgI , моль/л. Згідно з рівнянням



Звідки $S^2 = K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{AgCl}) = 1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2. Розчинність AgCl у розчині NaCl – ?

При введенні у розчин $0,01$ моль/л NaCl , концентрація Cl^- буде 10^{-2} моль/л, тому що кількістю йонів Cl^- , які утворились внаслідок дисоціації AgCl , можна нехтувати; $[\text{Ag}^+] = K_s(\text{AgCl})/[\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}/10^{-2} = 1,8 \cdot 10^{-8}$; розчинність аргентум хлориду $S_{\text{NaCl}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-8}$, тобто зменшується майже на три порядки.

Відповідь: $S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{AgCl}) = 1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $S_{\text{NaCl}}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

6.8. Гідроліз солей

Гідролізом називається взаємодія з водою.

Найчастіше розглядають гідроліз солей. З іншого боку його можна розглядати як процес, обернений процесу нейтралізації. Гідролізу підлягають солі, які містять іони слабких електролітів.

За реакцією гідролізу солі розділяються на декілька типів.

1. *Солі, утворені сильними кислотами і основами.* Такі солі не гідролізуються, оскільки їх іони не зв'язують іони води. Наприклад, KCl, KNO₃, Na₂SO₄, CaCl₂, Ba(NO₃)₂ тощо:



Розчини цих солей повинні мати нейтральну реакцію. На практиці, через деякий час після приготування, розчини, поглинаючи CO₂ з повітря, набувають слабкокислої реакції. Вуглекислий газ реагує з водою з утворенням слабкої карбонатної кислоти, яка і дисоціює з утворенням кислого середовища.

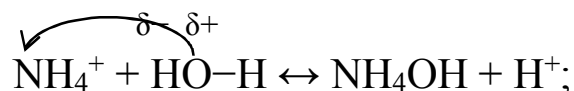
2. *Солі сильної кислоти і слабкої основи.* Такі солі гідролізуються за катіоном із збільшенням концентрації H⁺.

а) Гідроліз солі NH₄NO₃.

Для пояснення процесу гідролізу доцільно спочатку записати реакцію дисоціації солі й підкреслити йон слабого електроліту:



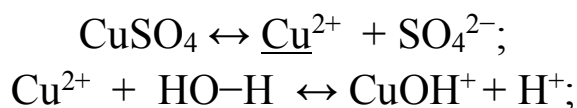
Далі пишуть коротке йонне рівняння гідролізу:



Останнім пишуть молекулярне рівняння гідролізу і записують рН розчину:

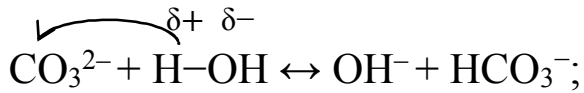
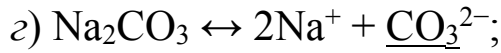
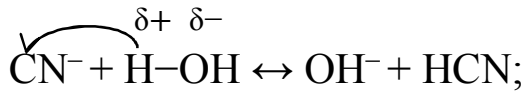
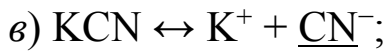


б) Гідроліз солі CuSO₄.



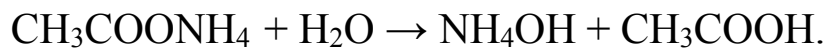
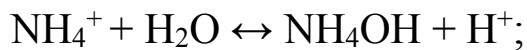
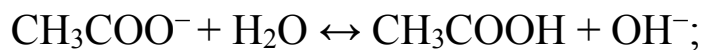
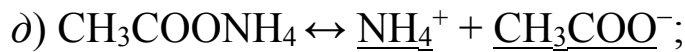
Висновок: двозарядні катіони гідролізуються переважно за першим ступенем з утворенням розчинних основних солей.

3. *Солі слабкої кислоти і сильної основи.* Солі гідролізуються за аніоном зі збільшенням концентрації OH⁻.



Двозарядні аніони гідролізуються переважно за першим ступенем з утворенням розчинних кислих солей.

4. *Солі слабких кислот і основ.* Ці сполуки (Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$...) гідролізуються до слабких кислот і основ, кислотність розчину залежить від їх відносної сили, $\text{pH} \approx 7$.

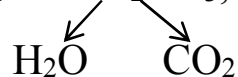
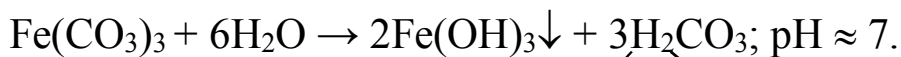
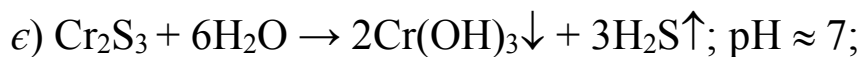


При гідролізі утворюється вода, – слабкий електроліт, тому що катіони Гідрогену і аніони гідроксили, які виникають при гідролізі катіонів і кислотних залишків цих солей, миттєво реагують між собою:

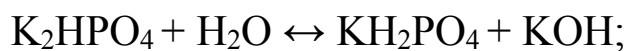
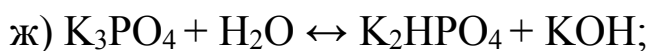


Внаслідок цього процес відбувається до кінця, тобто до утворення слабких вільних кислот і основ.

В розчині такі солі не існують (в таблиці розчинності їх позначають знаком «-»);

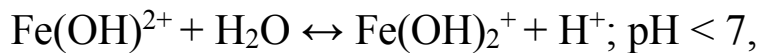
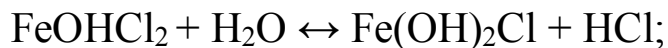
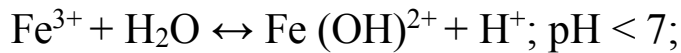
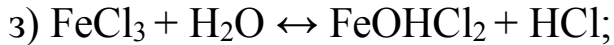


Гідроліз солей багатоосновних кислот відбувається ступінчасто:



У цьому випадку гідроліз до кінця не проходить, тому що накопичення йонів OH^- заважає утворенню H_3PO_4 , новоутворені кислі солі розчинні у воді.

При гідролізі багатокислотних основ відбувається накопичення йонів H^+ , що заважає утворенню вільних основ, тобто реакція теж не відбувається до кінця. Як правило, основні солі розчинні у воді.



Кількісні характеристики гідролізу

Кількісно гідроліз у розбавлених розчинах характеризується константою гідролізу – $K_{\text{Г}}$. В загальному випадку константа гідролізу розраховується за формулою

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{W}}/K_{\text{сл. ел.}},$$

де K_{W} – йонний добуток води, $K_{\text{сл. ел.}}$ – константа дисоціації слабого електроліту.

Для солі слабкої кислоти і сильної основи

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{W}}/K_{\text{кис.}}$$

Для солі слабкої основи і сильної кислоти

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{W}}/K_{\text{осн.}}$$

Для солі слабкої основи і кислоти $K_{\text{Г}} = K_{\text{W}}/(K_{\text{кис.}} \cdot K_{\text{осн.}})$.

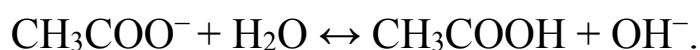
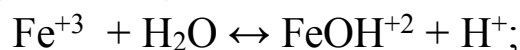
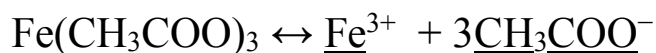
Ступінь гідролізу $\beta_{\text{Г}}$ – відношення числа прогідролізованих молекул до загального числа молекул солі в розчині – зв'язаний з кон-

тантою гідролізу співвідношенням $\beta_{\text{Г}} = \sqrt{\frac{K_{\text{Г}}}{C_{\text{М}}}}$, де $C_{\text{М}}$ солі.

Приклад 6.15. Записати рівняння гідролізу $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

Розв'язання:

$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ – сіль, яка утворена слабкою кислотою та слабкою основою, тому гідроліз відбувається за катіоном та аніоном:



Сумарна реакція:

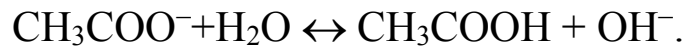


Реакція розчину залежить від відносної сили кислоти та основи, які утворюють сіль. $K_{\text{дис}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx 10^{-5}$, $K_{\text{дис}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) \approx 10^{-11}$, тобто кислота більш сильний електроліт, ніж основа, тому середовище буде слабо кислим, $\text{pH} < 7$.

Приклад 6.16. Визначити ступінь гідролізу калій ацетату у 0,1 М розчині та рН розчину. $K_{\text{дис}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язання:

1. Реакція гідролізу відбувається за рівнянням:



2. $K_{\text{Г}}$ – ?

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{В}}/K_{\text{кисл}} = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-5} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

3. β – ?

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{Г}}}{C_{\text{М}}}} = \sqrt{\frac{5,56 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} = 7,5 \cdot 10^{-5}.$$

4. $[\text{OH}^-]$ – ?

Враховуючи гідроліз, утворилось $\beta \cdot C_{\text{М}}$ моль/л іонів OH^- .

$$[\text{OH}^-] = \beta \cdot C_{\text{М}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

5. рН – ?

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = 5,12.$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,12 = 8,8.$$

Відповідь: $\beta = 7,5 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = 8,8$.

Контрольні питання і завдання

1. Дати визначення терміну «розчин». Пояснити значення розчинів для сільського господарства. Який з компонентів називається розчинником? Навести приклади розчинів в різних агрегатних станах.

2. Відзначити спільні риси і відмінності розчинів, сумішей і хімічних сполук.

3. Відзначити явища, які можуть спостерігатися при утворенні розчинів.
4. Пояснити, що таке розчинність, насичені і ненасичені розчини.
5. Дати визначення термінам «масова частка розчиненої речовини», «мольна частка розчиненої речовини».
6. Дати визначення термінам «нормальна концентрація розчиненої речовини», «молярна концентрація еквівалентів розчиненої речовини».
7. Дати визначення терміну «електроліти». Чим вони відрізняються від неелектролітів? Навести приклади сполук-електролітів.
8. Сформулювати закони Рауля.
9. Що таке осмос і осмотичний тиск? Навести приклади осмосу. Осмотичний закон Вант Гоффа.
10. Що таке ізотонічний коефіцієнт? За яких умов виконуються колігативні властивості для розчинів електролітів?
11. Теорія слабких електролітів. Закон розбавлення Оствальда.
12. Теорія сильних електролітів.
13. Вода – слабкий електроліт. Як характеризується дисоціація води?
14. Що таке йонний добуток води? Яке він має значення при 25 °С?
15. Дати визначення терміну «водневий показник». Як він обчислюється, в яких межах змінюється?
16. Що таке рОН? Як він пов'язаний з рН?
17. Дати визначення терміну «добуток розчинності». Навести приклади.
18. Дати визначення терміну «гідроліз», «ступінь гідролізу», «константи гідролізу».
19. Обчислити масову частку розчину нітратної кислоти, якщо до 500 мл 32 % кислоти густиною 1,2 г/см³ додати 1 л води.
20. Скільки грамів цинк (II) сульфату міститься у 200 мл 0,2 М розчину?

21. До 3 л 10%-го розчину HNO_3 густина якого $1,054 \text{ г/см}^3$ додали 5 л 2%-го розчину тієї ж кислоти з густиною $1,009 \text{ г/см}^3$. Обчислити масову частку і молярну концентрацію отриманого розчину.

22. Визначити молярну і нормальну концентрацію 47,7%-го розчину фосфатної кислоти, густина якого $1,315 \text{ г/см}^3$.

23. Константа дисоціації $K_{\text{дис}}(\text{HF}) = 7,4 \cdot 10^{-4}$. Визначити ступінь дисоціації та концентрацію йонів водню в $0,3 \text{ M}$ розчині.

24. Величина рН трьох різних розчинів дорівнює 3, 7 та 12. Чому дорівнюють концентрації йонів H^+ та OH^- у кожному розчині?

25. Написати молекулярні та йонні рівняння реакції, що відбуваються в розчинах між: а) кальцій хлоридом та амоній карбонатом; б) кальцій сульфатом і хлоридною кислотою; в) кальцій бромідом і поташем.

26. Для сполук Na_2CO_3 та CuCl_2 скласти рівняння гідролізу у молекулярній, іонній і скороченій іонній формах, зазначити рН середовища.

27. Розчин, що містить у 1 літрі 3,75 г формаліну має осмотичний тиск 2,8 атм при $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Визначити молекулярну масу формаліну. $R = 0082 \text{ л}\cdot\text{атм/моль}\cdot\text{K}$.

28. При розчиненні 15 г хлороформу в 400 г диетилового етеру температура кипіння підвищилась на $0,665 \text{ }^\circ\text{C}$. Визначити молекулярну масу хлороформу ($K_{\text{еб}}(\text{етер}) = 1,16$).

29. Чи зміниться рН ґрунтового розчину при внесенні в ґрунт поташу? Відповідь мотивуйте. Написати рівняння реакцій гідролізу поташу в молекулярному та йонному вигляді.

РОЗДІЛ 7. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

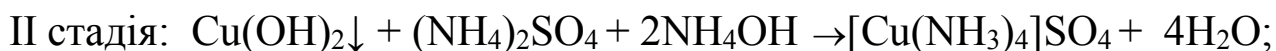
7.1. Загальні відомості про комплексні сполуки

Комплексними (координаційними) сполуками називається великий клас складних з'єднань вищого порядку, які утворюються зі сполук першого порядку (валентнонасичених). Ці речовини широко поширені серед неорганічних і органічних сполук, мають широке застосування в промисловості, сільському господарстві, науці, медицині.

В першій стадії процесу взаємодіють звичайні прості сполуки з утворенням інших простих сполук (найчастіше з утворенням осаду). У другій стадії новоутворена речовина реагує з надлишком однієї з вихідних речовин, з утворенням комплексної сполуки. Наприклад:



блакитний осад



синій розчин



білий осад



безбарвний розчин

З прикладів видно, що комплекси утворюються тільки після створення валентнонасичених сполук, в даному випадку – після утворення нерозчинних основ або солей.

Швейцарський хімік А. Вернер запропонував основи теорії цих сполук і вперше назвав їх комплексними сполуками. Основні положення цієї теорії у сучасному вигляді наступні:

1. Координаційні сполуки мають дві сфери – зовнішню та внутрішню. Внутрішню сферу записують у квадратних дужках. В наших прикладах внутрішні сфери це $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, зовнішні сфери – SO_4^{2-} , Na^+ .

2. Внутрішня сфера складається з центрального атома, який є комплексоутворювачем і груп атомів, які називають лігандами або адендами. *Заряд внутрішньої сфери чисельно дорівнює заряду зовнішньої сфери і має протилежний знак.*

3. *Комплексоутворювачем* (КУ) (ядром комплексу, центральним атомом або іоном) може бути будь яка частина, у якій є вакантні електронні орбіталі. Найчастіше – це йони *d*-елементів, але можуть бути йони *s*- і *p*-елементів, деякі нейтральні молекули та атоми. В прикладах, наведених вище центральними йонами є йони Купруму та Аргентуму. Центральний атом характеризується координаційним числом (КЧ) – кількістю зв'язків, що він утворює з лігандами. Найчастіше зустрічаються координаційні числа 2, 4, 6. Вони відповідають найбільш стійким конфігураціям комплексів: октаедричній (6), тетраедричній (4) і лінійній (2). Для деяких іонів координаційні числа такі:

2 – Ag^+ , Cu^+ ;

4 – Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Au^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} ;

6 – Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Pt^{4+} , Ni^{2+} , Al^{3+} тощо.

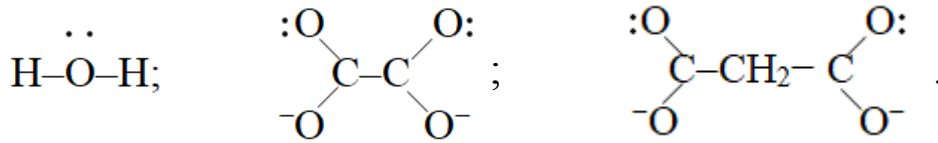
Зустрічаються також інші числа – 1, 3, 5, 7, 8, 9, 12. Координаційне число залежить від природи і розмірів центрального атома і лігандів. Чим вище ступінь окиснення комплексоутворювача, тим більше КЧ. Нейтральні ліганди звичайно приєднуються у більшій кількості, ніж заряджені, наприклад, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Заряд КУ дорівнює різниці зарядів внутрішньої сфери і лігандів.

Ліганди або аденди – це молекули або йони, які координуються навколо комплексоутворювачів. Вони завжди мають неподільні електронні пари. Лігандами можуть бути нейтральні молекули H_2O , NH_3 , CO , NO або іони Cl^- , Br^- , F^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CN^- та ін.

Ліганди можуть бути монодентатними – вони утворюють один зв'язок з комплексоутворювачем, бідентатні – здатні утворювати з комплексоутворювачем два зв'язки та полідентатні. Наприклад, H_2O , NH_3 , Cl^- , Br^- , F^- , I^- тощо є монодентатними лігандами, в яких одна неподільна електронна пара бере участь у зв'язку (інші електронні пари біля одного атома не можуть утворювати координаційний зв'язок внаслідок стеричних перешкод). У аніонах двоосновних органічних кислот – оксалатної HOOC-COON , маленової $\text{HOOC-CH}_2\text{-COON}$ та ін. неподільні електронні пари знаходяться біля різних атомів Карбону, тому можуть утворювати два зв'язки з

комплексотворювачем і є бідентатними лігандами. Приклади моно- та бідентатних лігандів:



Приклад 7.1. Записати формули п'яти координаційних сполук, які складаються з Co^{3+} , Cl^- , NH_3 , Na^+ .

Розв'язання:

З цих іонів комплексоутворювачем може бути тільки Co^{3+} . Його координаційне число дорівнює 6. Лігандами можуть бути Cl^- та NH_3 . Формули координаційних сполук такі: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{Na}_3[\text{CoCl}_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

7.2. Номенклатура і класифікація комплексних сполук

Називаючи комплексний катіон, спочатку вказують числа (ді-, три, тетра- і т.п.) і назви лігандів – аніонів з закінченням – о (Cl^- – хлоро, OH^- – гідроксо- і та ін.), причому замість назв «вода» і «аміак» вказуються префікси аква- та амін-, і останнім вказують комплексоутворювач, показуючи його ступінь окиснення. Наприклад: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4$ – тетраамінплатина (IV) хлорид, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ – гексааквобальт (III) сульфат.

Назва комплексного аніона складається аналогічно і закінчується суфіксом -ат. Наприклад: $\text{Ba}_3[\text{CrCl}_6]_2$ – барій гексахлорохромат (III).

При назві нейтрального комплексу комплексоутворювач вказують у називному відмінку, не означаючи ступеня його окиснення: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородіамінплатина (до складу внутрішньої сфери можуть входити різні ліганди).

Комплексні сполуки класифікуються за різноманітними принципами.

1. За належністю до певного класу сполук:

Комплексні кислоти $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$.

Комплексні основи $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OH})_2$.

Комплексні солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

2. За природою лігандів:

Ліганд	Назва комплексів	Приклад
H ₂ O	аквакомплекси	[Co(H ₂ O) ₆](OH) ₂
NH ₃	амінкомплекси	[Cr(NH ₃) ₆]Cl ₃
OH ⁻	гідроксокомплекси	Na ₄ [Ni(OH) ₆]
Кислотні залишки	Ацидокомплекси ціанідні йодидні флуоридні	K ₄ [Fe(CN) ₆] K ₂ [HgI ₄] H ₂ [SiF ₆]

3. За знаком заряду комплексного йона розрізняють:

катіонні комплекси [Cr(NH₃)₆]Cl₃;

аніонні комплекси Na₄[Ni(OH)₆];

нейтральні комплекси [Co(NH₃)₃Cl₃];

бікомплекси, які мають комплексні катіон і аніон [Cr(NH₃)₆][Fe(CN)₆].

4. За структурою внутрішньої сфери:

а) за кількістю комплексоутворювачів розрізняють моноядерні і поліядерні комплексні сполуки (H₂[O₃Cr–O–CrO₃] – дихромова кислота);

б) за дентатністю лігандів – моно- і полідентатні.

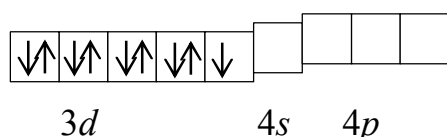
7.3. Будова комплексних сполук

Найпростіше будову комплексів можна пояснити з позицій методу валентних зв'язків.

Приклад 8.2. Розглянути будову комплексу [Zn(NH₃)₄]²⁺ з позицій методу валентних зв'язків.

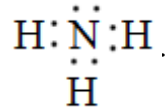
Розв'язання:

Центральний атом Zn²⁺ має таку електронну конфігурацію валентного рівня: [Zn²⁺] = 3d¹⁰4s⁰4p⁰. Йони Zn²⁺ мають чотири вакантні орбіталі – одну 4s і три – 4p. Вони є акцепторами електронів:

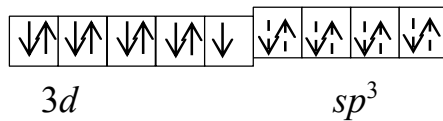


Ці електронні орбіталі гібридизуються (відбувається sp^3 -гібридизація) й утворюється тетраедричний комплексний іон.

Молекула аміаку має одну неподілену пару електронів і є донором електронів:



При взаємодії Zn^{2+} з чотирма молекулами аміаку формуються чотири донорно-акцепторні зв'язки і утворюється комплексна речовина. Її електронну конфігурацію, згідно з теорією валентних зв'язків, можна зобразити таким чином:



Електрони, які належать йону Zn^{2+} , показані суцільними стрілками, а ті, які належали молекулам аміаку, – пунктирними.

Таким чином, внаслідок донорно-акцепторного механізму, утворюються чотири ковалентних зв'язки між комплексоутворювачем і лігандами.

7.4. Дисоціація і стійкість комплексних сполук

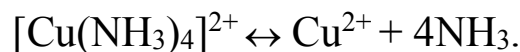
Дисоціація комплексних сполук відбувається в дві стадії.

За першою стадією комплексні сполуки дисоціюють як сильні електроліти з утворенням іонів внутрішньої і зовнішньої сфер:



Ця дисоціація називається первинною.

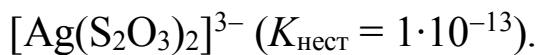
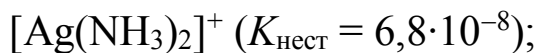
Поряд з цим процесом у незначному ступені відбувається дисоціація внутрішньої сфери комплексу (друга стадія), в якій ліганди пов'язані з комплексоутворювачем ковалентними зв'язками, утвореними внаслідок донорно-акцепторної взаємодії:



Встановлюється рівновага між комплексом, комплексоутворювачем і лігандами. Для йона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ формула для визначення константи рівноваги, яка в даному випадку називається константою нестійкості комплексного йона – $K_{\text{нест}}$ – буде наступною:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

Значення констант нестійкості коливаються в широких межах і є мірою стійкості комплексів. Чим стійкіше комплексний іон, тим менше його константа нестійкості. Так, серед комплексних сполук Аргентуму:

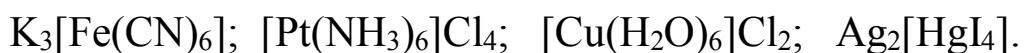


найбільш стійким є ціанідний комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а найменш стійким – нітритний $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$.

Значення констант нестійкості надаються в таблицях.

Контрольні питання і завдання

1. Пояснити теорію комплексних сполук за Вернером.
2. Що таке комплексоутворювач, як визначити його координаційне число?
3. Особливості будови лігандів.
4. Класифікація комплексних сполук.
5. Будова комплексних сполук з точки зору методу валентних зв'язків.
6. Дисоціація і стійкість комплексних сполук.
7. Записати формули трьох координаційних сполук, які складаються з Cd^{2+} , Br^- , H_2O , K^+ .
8. Визначити комплексоутворювач і ліганди, координаційне число і ступінь окиснення комплексоутворювача, заряд комплексного іона. Для наведених сполук записати рівняння двох типів дисоціації і вираз для константи нестійкості.



РОЗДІЛ 8. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

8.1. Ступінь окиснення

В теорії окисно-відновних процесів прийнято припущення, що молекула складається з гіпотетичних іонів, тобто електронна пара кожного із зв'язків повністю зміщена у бік більш електронегативного атома. *Ступінь окиснення* (с.о.) – умовний заряд на гіпотетичних іонах в молекулі. Ступінь окиснення ставиться зверху символу елемента, якщо він знаходиться в формулі, або справа зверху, якщо вказується с.о. йону.

Величину та знак ступеня окиснення атомів у сполуках визначають, виходячи з наступних правил.

1. У нейтральних молекулах алгебраїчна сума с. о. всіх гіпотетичних іонів дорівнює нулю.

2. У простих сполуках ступінь окиснення дорівнює 0: $\overset{0}{\text{H}_2}$, $\overset{0}{\text{Zn}}$.

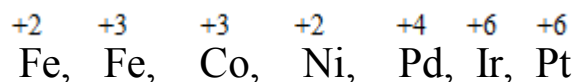
3. С. о. Оксигену у сполуках дорівнює -2 : $\overset{-2}{\text{H}_2\text{O}}$, $\overset{-2}{\text{NaOH}}$.

4. Гідроген в усіх сполуках має ступінь окиснення $+1$: $\overset{+1}{\text{HCl}}$, $\overset{+1}{\text{Cu(OH)}}_2$.

5. С.О. Флуору в усіх сполуках дорівнює -1 : $\overset{-1}{\text{HF}}$.

6. Ступінь окиснення елементів перших трьох груп головних підгруп дорівнює номеру групи ($\overset{+1}{\text{K}}$, $\overset{+2}{\text{Ca}}$, $\overset{+3}{\text{Al}}$);

7. Максимальний ступінь окиснення елемента дорівнює номеру групи періодичної системи, де знаходиться цей елемент. Винятком є елементи підгрупи Kvprvmv , у яких ступінь окиснення може бути більше одиниці – $\overset{+2}{\text{Cu}}$, $\overset{+1}{\text{Ag}}$, $\overset{+3}{\text{Au}}$, тобто більший, ніж номер групи, а також метали восьмої групи та елементи O і F, в яких ступінь окиснення завжди менше, ніж номер групи:



Поняття ступені окиснення і валентності не тотожні, навіть у тих випадках, коли їхні абсолютні значення співпадають. Валентність – це число зв'язків, які утворює даний атом з іншими атомами, тому валентність характеризується натуральними числами. Наприклад, ступені окиснення Карбону в метані CH_4 , метанолі CH_3OH , формальдегіді HCOH та карбон (IV) оксиді CO_2 відповідно дорівнюють -4 , -2 , 0 , $+4$, а валентність в усіх випадках дорівнює 4.

Не дивлячись на те, що поняття ступеня окиснення є умовним і формальним, воно набуло широкого використання при класифікації хімічних процесів і при розгляданні окисно-відновних реакцій.

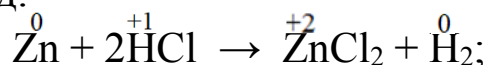
8.2. Загальні поняття про окисно-відновні реакції

Реакції, які супроводжуються зміною ступеня окиснення елементів, називаються *окисно-відновними* (ОВР). В ОВР зміна с.о. зумовлена зміщенням або повним переходом електронів від атома одного елемента до атома іншого елемента.

Процес віддачі електронів називається *окисненням*, процес приймання електронів називається *відновленням*.

Окисником називається речовина, що містить елемент, який приймає електрони. В ОВР окисник відновлюється і його с.о. зменшується.

Відновником називається речовина, що містить елемент, який віддає електрони. В ОВР відновник окиснюється і його с.о. збільшується. Наприклад:

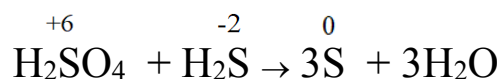


$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{+2}$; реакція окиснення Zn; Zn – відновник.

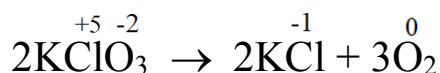
$\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0$; реакція відновлення H_2 ; $\overset{+1}{\text{H}}$ – окисник.

Розрізняють такі типи ОВР: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні і реакції диспропорціонування (реакції самоокиснення – самовідновлення).

У міжмолекулярних ОВР елементи–окисники і елементи–відновники знаходяться у різних молекулах, наприклад:

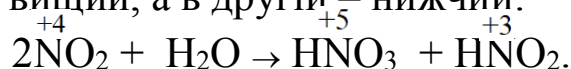


Якщо зміна ступенів окиснення відбувається у елементів, які знаходяться у одній молекулі, це будуть внутрішньомолекулярні ОВР. Наприклад:



У реакціях диспропорціонування один елемент виступає як окисник і як відновник. У таких реакціях речовина з елементом в

проміжній ступені окиснення розпадається на дві сполуки, в одній з яких ступінь окиснення вищий, а в другій – нижчий:



8.3. Рівняння окисно-відновних реакцій: метод електронного балансу

Всі окисно-відновні процеси умовно розділяють на два процеси – реакцію відновлення і реакцію окиснення. При знаходженні коефіцієнтів в рівняннях ОВР застосовують метод електронного балансу. Метод ґрунтується на умові, що в окисно-відновній реакції кількість електронів, що віддає відновник, дорівнює кількості електронів, що приймає окисник.

Правила знаходження коефіцієнтів в рівняннях ОВР за допомогою цього метода розглянемо на прикладі конкретної реакції.

Приклад 8.1. Знайти коефіцієнти в рівнянні реакції взаємодії нітратної кислоти з міддю.

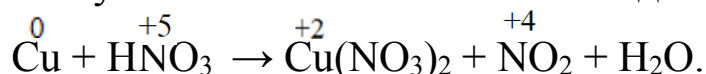
Розв'язання:

Коефіцієнти знаходять за наступною схемою.

1. Записують схему реакції:

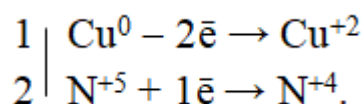


2. Визначають ступені окиснення окисника і відновника:



Визначають кількість електронів, що віддає відновник і кількість електронів, що приймає окисник. Для цього складають напіврівняння, в яких кількість електронів, що віддаються або приймаються визначаються як різниця між ступенями окиснення елементів до і після реакції.

Коефіцієнти біля окисника і відновника визначаються після поділення найменшого загального кратного обох чисел на кількість електронів у напівреакції і ставляться поза загальною рисою:



4. Після цього розставляють коефіцієнти для інших речовин, що беруть участь у реакції:

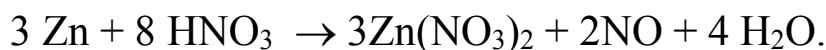
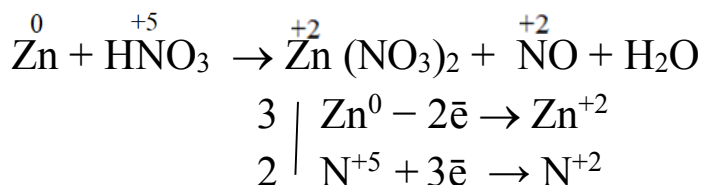


5. Підраховують баланс кількості атомів Оксигену в вихідних речовинах і продуктах реакції:

$$n_{\text{лів}}(\text{O}) = 4 \cdot 3 = 12; \quad n_{\text{пр}}(\text{O}) = 6 + 4 + 2 = 12.$$

Приклад 8.2. Визначити коефіцієнти в рівнянні реакції, що відбувається за схемою $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.

Розв'язання:



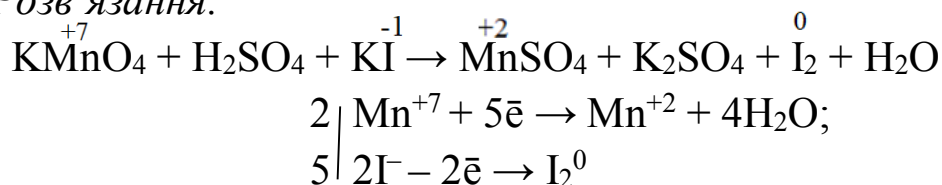
$$n_{\text{пр}}(\text{O}) = 24$$

$$n_{\text{лів}}(\text{O}) = 24$$

Приклад 8.3. Визначити коефіцієнти в рівнянні реакції, що відбувається за схемою



Розв'язання:

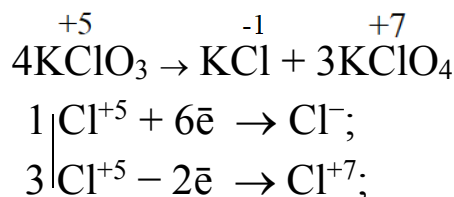


$$n_{\text{лів}}(\text{O}) = 40$$

$$n_{\text{пр}}(\text{O}) = 40.$$

Приклад 8.4. Визначити коефіцієнти в рівнянні реакції, що відбувається за схемою $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_4$.

Розв'язання:



$$n_{\text{лів}}(\text{O}) = 12$$

$$n_{\text{пр}}(\text{O}) = 12.$$

Це приклад реакції внутрішньомолекулярного окиснення – відновлення, де Cl^{+5} є одночасно окисником і відновником.

8.4. Окисники і відновники

До окисників належать речовини, які мають виражену здатність до приєднання електронів. Так, окисниками є кисень, вільні галогени, сполуки деяких металів у вищих ступенях окиснення (Mn^{+7} , Mn^{+6} , Mn^{+4} , Cr^{+6} , Pb^{+4} тощо), сполуки галогенів з позитивними ступенями окиснення Cl^{+1} (HClO), Cl^{+3} (HClO_2), сполуки Нітрогену N^{+5} , N^{+4} (HNO_3 , NO_2), концентрована сульфатна кислота H_2SO_4 (S^{+6}), пероксид водню H_2O_2 (O^-) та деякі інші сполуки.

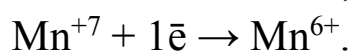
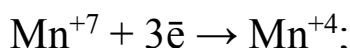
Всі окисники містять у своєму складі елемент, електронна конфігурація якого не стабільна, а до утворення стійкої конфігурації типу s^2p^6 або іншого типу не вистачає декількох електронів. Приєднуючи електрони, вони знижують свій ступень окиснення.

Основні хімічні окисники

Калій перманганат (KMnO_4) часто використовується як окисник. Найбільшу окисну властивість він проявляє в кислому середовищі, в якому яскраво-малинові йони Mn^{+7} при відновленні утворюють безбарвні йони Mn^{+2} :

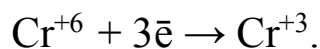


Слабкі окисні властивості KMnO_4 має також в нейтральному ($\text{pH} \approx 7$) та лужному $\text{pH} > 7$ середовищах. В першому випадку йони MnO_4^- відновлюються до MnO_2 (Mn^{+4}) – осаду коричневого кольору, в лужному – до йонів MnO_4^{2-} (Mn^{6+}) яскраво-зеленого кольору:

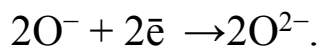


Рскільки всі реакції мають яскравий кольоровий перехід, вони часто використовуються в аналітичній хімії.

Калій дихромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Найбільшу окисну властивість речовина має у кислому середовищі. Йони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Cr^{+6}) мають оранжевий колір і відновлюються у Cr^{+3} темно-зеленого кольору:

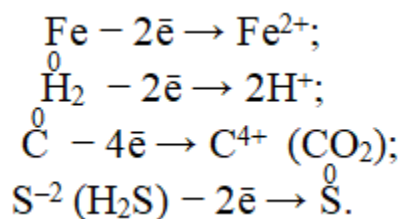


Гідроген пероксид (H_2O_2) часто використовується як окисник:



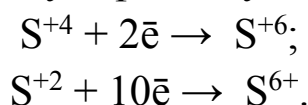
В кислому середовищі він відновлюється до H_2O , в лужному – до гідроксид-іонів.

До відновників належать речовини, атоми елементів яких здатні віддавати електрони. Відновниками є метали у вільному стані (особливо лужні та лужно-земельні), водень, вуглець, сполуки неметалів з найменшими ступенями окиснення (S^{-2} , Se^{-2} , N^{-3} , P^{-3} , As^{-3} , I^- , Br^- , Cl^- тощо).

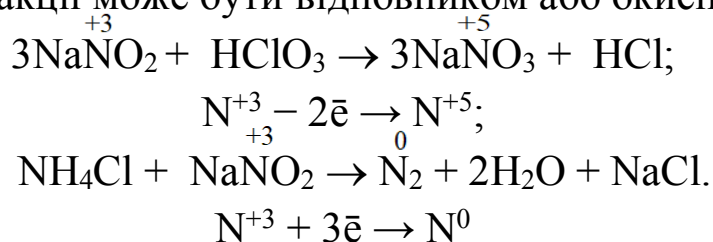


Взагалі, відновником може бути атом або іон у будь-якій, крім максимально можливого ступеня окиснення і який має валентні електроні, включаючи електроні стійкої електронної конфігурації s^2p^6 .

Часто в якості відновників використовують солі сульфїтної (Na_2SO_3) та тіосульфатної ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) кислот, аніони яких SO_3^{2-} (S^{+4}), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (S^{+2}) окиснюються до сульфат-іону SO_4^{2-} (S^{+6}):



Елементи з проміжними ступенями окиснення залежно від умов можуть виявляти окисні та відновні властивості, Наприклад, нітрит-іон залежно від реакції може бути відновником або окисником:



Здатність до приймання або віддавання електронів у простих речовин можна оцінити за допомогою відносної електронегативності (X). Окисники мають високу електронегативність (4,0...3,5). Найактивніші окисники розміщені у правому верхньому куту періодичної системи. Це Флуор, Оксиген, Хлор, Бром, Сульфур. Відновники мають електронегативність значно меншу за одиницю. Типові відновники розміщені у лівому нижньому куті періодичної системи. Це Францій, Рубідій, Кальцій, Калій, Барій і Гідроген.

Контрольні питання і завдання

1. Дати визначення поняттям «ступінь окиснення», «окисник», «відновник», «реакція окиснення», «реакція відновлення».

2. Пояснити на конкретному прикладі метод електронного балансу.

3. Серед наведених сполук підкреслити окисники однією рискою, відновники – двома рисками: HCN, KMnO₄, I₂, Ca(OH)₂, Na₂SO₃.

4. Визначити коефіцієнти в наступних рівняннях. Визначити окисник і відновник, напівреакції окиснення і відновлення.

