

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
МИКОЛАЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Факультет агротехнологій

Кафедра ґрунтознавства та агрохімії

Загальна та неорганічна хімія

конспект лекцій

для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти ОПП
“Харчові технології” спеціальності 181 “Харчові технології” денної
форми здобуття вищої освіти

Миколаїв

2022

УДК 546
3-14

Друкується за рішенням науково-методичної комісії факультету агротехнологій Миколаївського національного аграрного університету від 19.05.2022 р., протокол № 9.

Укладач:

Л. М. Гирля – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри ґрунтознавства та агрохімії, Миколаївський національний аграрний університет

Рецензенти:

Г. М. Ющишина – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри хімії та біохімії, 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.

3-14 **Загальна та неорганічна хімія** : конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти ОПП “Харчові технології” спеціальності 181 “Харчові технології ” денної форми здобуття вищої освіти / уклад. Л. М. Гирля. Миколаїв : МНАУ, 2022. 64 с.

УДК 546

ЗМІСТ

стор

Передмова	4
-----------------	---

Модуль 1 «Основні поняття та закони хімії»

Лекція 1. Найважливіші хімічні поняття і закони.....	5
Лекція 2. Систематика неорганічних сполук	11
Лекція 3. Основні закономірності перебігу хімічних реакцій	15

Модуль 2 «Розчини. Реакції окиснення-відновлення»

Лекція 4. Загальна характеристика розчинів	20
Лекція 5. Розчини електrolітів	25
Лекція 6. Окисно-відновні реакції	30

Модуль 3. Хімія елементів. Сільськогосподарське значення та використання біогенних елементів

Лекція 7. Властивості елементів I- A та II-A груп.....	36
Лекція 8. Властивості елементів Y- A групи.....	43
Лекція 9. Властивості елементів YI- A та YII-A груп	49
Лекція 10. Комплексні сполуки	55
Рекомендована література.....	61

ПЕРЕДМОВА

Загальна та неорганічна хімія є базовою дисципліною, необхідною для формування фундаменту знань та практичних навичок фахівця у галузі харчових технологій. Зазначена дисципліна вивчає речовини, їх склад, будову, властивості та основні закономірності хімічних перетворень. В процесі вивчення хімії у здобувачів вищої освіти формується науковий світогляд, розвивається теоретичне мислення, здатність аналізувати явища і застосовувати хімічні закони в майбутній професії. Успішне засвоєння курсу хімії здобувачами вищої освіти передбачає відвідування лекцій, самостійну роботу з літературою, а також виконання лабораторних робіт. Саме лекції дають теоретичні уявлення здобувачеві вищої освіти про дисципліну і є основою для виконання лабораторного практикуму, тому лекціям слід приділити належну увагу. На кожній лекції розглядаються найважливіші питання, що відповідають програмі дисципліни, окремі розділи виносяться на самостійну роботу. Зважаючи на те, що останнім часом значно скоротилася кількість випускників шкіл з достатнім рівнем знань з хімії в обсязі середньої школи, на лекціях у міру необхідності слід звертатися до шкільної програми, так щоб здобувачам вищої освіти все було ясно і зрозуміло. Дисципліна “загальна та неорганічна хімія” об’єднує 3 навчальних модуля: “Основні поняття та закони хімії”, “Розчини. Реакції окиснення – відновлення”, “Хімія елементів. Сільськогосподарське значення та

використання біогенних елементів”. В такому ж плані представлено і конспект лекцій для здобувачів вищої освіти.

Модуль 1 «Основні поняття та закони хімії»

Лекція 1. Найважливіші хімічні поняття і закони

- 1.1 Основні хімічні поняття
- 1.2 Фундаментальні закони хімії
- 1.3 Стехіометричні закони хімії

Ключові слова: атом, молекула, хімічний елемент, моль, молярна маса, еквівалент, періодичний закон

Key words: atom, molecule, chemical element, mole, molar mass, equivalent, periodic law

1.1. Основні хімічні поняття

До основних хімічних понять належать атом, молекула, хімічний елемент, речовина, відносна атомна маса, відносна молекулярна маса, кількість речовини моль, молярна маса, молярний об'єм.

Атом представляє собою найменшу частинку хімічного елемента, що входить до складу молекул простих і складних речовин. Хімічні властивості елемента визначаються будовою його атома. Атом є електронейтральна частинка, що складається з позитивно зарядженого атомного ядра і негативно заряджених електронів.

Молекула - це найменша частинка даної речовини, що володіє її хімічними властивостями. Хімічні властивості молекули визначаються її складом і хімічною будовою.

Хімічний елемент є вид атомів з однаковим позитивним зарядом ядра. Всі елементи поділяють на метали і неметали. Однак

такий поділ умовний. Хімічний елемент характеризується певним позитивним зарядом ядра атома (порядковим номером), ступенем окиснення, ізотопним складом тощо.

Під речовиною розуміють об'єднання матеріальних частинок, наприклад молекул, атомів, електронів, тощо, що мають власну масу спокою, яка може перетворитися у масу руху. Речовини поділяють на прості і складні. Прості речовини - це речовини, утворені з атомів одного елемента. Наприклад, проста речовина мідь, складається з атомів елемента Купруму, проста речовина азот - з атомів елемента Нітрогену. Складні речовини, або хімічні сполуки, утворені з атомів різних елементів. Так, оксид кальцію утворений з атомів елементів Кальцію і Оксигену, вода - з атомів елементів Гідрогену та Оксигену. Валентність представляє собою кількість зв'язків, які утворює атом в сполуці.

Кількісні характеристики атомів і молекул

Кількісними характеристики атома є його маса і заряд ядра. Атоми і молекули мають дуже невелику масу, яку виражати у звичайних одиницях маси (г,кг) незручно, тому користуються відносними величинами.

Атомна одиниця маси представляє собою 1/12 частку маси атому ізотопу Карбону ^{12}C , на письмі позначається а.о.м. Маса даного ізотопу дорівнює $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг. Виходячи з цього,

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

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

$$A_r(\text{ат}) = m(\text{ат})/1 \text{ а.о.м};$$

$$A_r(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/1 \text{ а.о.м.} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,008$$

$$A_r(\text{Fe}) = 92,71 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/1 \text{ а.о.м.} = 92,71 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 55,85.$$

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

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

Відносна молекулярна маса (M_r) – величина, що визначається відношенням маси молекули до величини 1 а.о.м. Відносну молекулярну масу розраховують за хімічною формулою, ця величина 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, чисельно дорівнюють атомній і молекулярній масам, вираженим у а.о.м. Наприклад, молекулярна маса води дорівнює 18 а.о.м.

Моль є кількість речовини, що містить стільки структурних одиниць (молекул, атомів, іонів), скільки атомів міститься в ізотопі Карбону ^{12}C масою 0,012 кг.

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

Це число називають сталою Авогадро (N_A , розмірність - моль⁻¹).

Молярна маса – маса одного моля речовини, розмірність г/моль, чисельно співпадає з відносною молекулярною масою.

$$M \text{ (г/моль)} = M_r.$$

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

$$V_M = V/\nu.$$

Молярний об'єм газу залежить від тиску і температури. В хімії найчастіше користуються молярним об'ємом газу за нормальних умов ($T_0 = 273 \text{ К}$, $P_0 = 760 \text{ мм рт. ст.}$): $V_m = 22,4 \text{ л/моль}$.

Зв'язок між кількістю речовини ν (в моль) та розглянутими вище характеристиками встановлюється за формулами:

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

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

1.2. Фундаментальні закони хімії

До фундаментальних законів хімії належать 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 представляє собою сукупність теоретичних уявлень природознавства про дискретну природу речовин. Засновником атомно-молекулярного вчення є М.В. Ломоносов. За його уявленнями всі речовини складаються з “корпускул” (молекул), молекули – з “елементів” (атомів). Ці

частинки перебувають в безперервному русі. Під час хімічних реакцій нові речовини (продукти реакції) утворюються з тих самих атомів, з яких були побудовані початкові речовини (реагенти).

Періодичний закон: властивості елементів та їх сполук перебувають в періодичній залежності від заряду ядра їх атомів. Розташування елементів у певному порядку називається періодичною системою, яка є графічним вираженням періодичного закону. Закон був сформульований у 1871 році Д.І. Менделєєвим.

Закон збереження маси і енергії є одним з основних законів природи: сумарна маса та енергія, що вступили в реакцію, дорівнює сумарній масі та енергії продуктів реакції. Зв'язок між масою та енергією кількісно виражається співвідношенням

$$E = mc^2,$$

де c – швидкість світла у вакуумі ($3 \cdot 10^8$ м/сек), m – маса матерії, доведено Ейнштейном в 1905 році. У звичайних хімічних процесах кількість енергії коливається у межах 100 – 1000 кДж. Цій зміні відповідає дуже мала зміна маси, яку неможливо 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.

Теорія хімічної будови

Атоми в молекулах розташовані у відповідності до їх валентності. Властивості речовин залежать не тільки від їх якісного та кількісного складу, але й від хімічної будови молекул. Атоми або групи атомів у молекулах взаємно впливають один на одного, чим

визначається реакційна здатність речовини. Теорія була запропонована у 1861 році видатним російським вченим О.М. Бутлеровим.

1.3. Стехіометричні закони хімії

Стехіометричні закони об'єднують закон сталості складу речовин, закон кратних відношень, закон Авогадро, закон еквівалентів.

Закон сталості складу речовин. Якщо хімічна сполука має молекулярну структуру, то незалежно від умов її добування склад її залишається сталим.

Закон кратних відношень: якщо два елемента утворюють між собою декілька молекулярних сполук, то маса одного з них, що припадає на одну й ту саму масу іншого елемента відносяться між собою як невеликі цілі числа.

Закон Авогадро. У рівних об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакове число молекул.

Закон еквівалентів. Маса речовин, що вступають в хімічну реакцію прямо пропорційні їх еквівалентам.

Контрольні питання

- 1.Що називають молярною масою? Наведіть приклади визначення молярних мас.
- 2.Обчисліть кількість речовини в 300 г сульфатної кислоти.
- 3.Сформулюйте закон Авогадро і наслідки з нього.
- 4.Скільки молекул міститься в одній столовій ложці (25 г) цукру $C_{12}H_{22}O_{11}$?

Лекція 2. Систематика неорганічних сполук

2.1 Властивості оксидів

2.2 Властивості кислот

2.3 Властивості основ

2.4 Властивості солей

Ключові слова: оксиди, кислоти, солі, луги, амфотерність, нейтралізація.

Key words: oxides, acids, salts, alkali, amphotericity, neutralization.

Розрізняють декілька класифікацій неорганічних речовин – за складом, будовою, хімічними властивостями, які реалізуються в тій чи іншій реакції. У відповідності до останньої класифікації всі неорганічні сполуки поділяють на оксиди, кислоти, основи та солі.

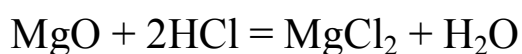
2.1. Властивості оксидів

Оксиди - бінарні сполуки, обов'язковим елементом, яких є Оксиген.

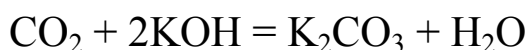
Розрізняють основні оксиди (Na_2O , CaO , BaO , Ag_2O , HgO), кислотні (SO_2 , P_2O_5 , N_2O_5) та амфотерні (ZnO , PbO , Cr_2O_3 , Al_2O_3). Основним оксидам відповідають основи, кислотним - кислоти. Амфотерними називають оксиди, які володіють як кислотними, так і основними властивостями.

Хімічні властивості оксидів

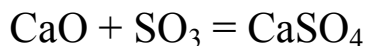
1. Основні оксиди реагують з кислотами, утворюючи сіль і воду



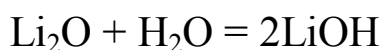
2. Кислотні оксиди реагують з основами, утворюючи сіль і воду



3. Кислотні оксиди реагують з основними оксидами, утворюючи сіль



4. Більша частина кислотних оксидів, а також оксиди лужних та лужноземельних металів взаємодіють з водою



2.2. Властивості кислот

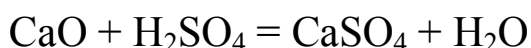
Кислотами з точки зору теорії електролітичної дисоціації називають електроліти, під час дисоціації яких на катіони утворюються тільки катіони Гідрогену (H^+).

Наприклад: $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

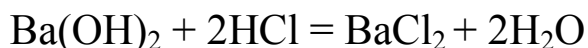
Основність кислоти визначається кількістю іонів Гідрогену, що утворюються при її дисоціації. Розрізняють одноосновні (HNO_3 , HF , HBr , CH_3COOH), двоосновні (H_2SO_3 , H_2S , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), триосновні (H_3PO_4 , H_3AsO_4) кислоти.

Хімічні властивості кислот

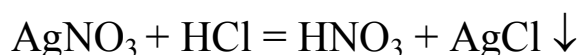
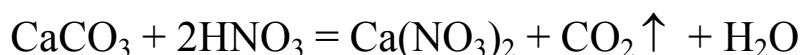
1. Кислоти взаємодіють з основними оксидами



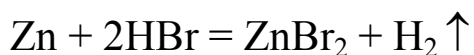
2. Кислоти взаємодіють з основами (реакція нейтралізації)



3. Кислоти взаємодіють з солями



3. Метали, що перебувають в ряду напруг до Гідрогену, витискують його з кислот, якщо аніони кислот не мають окиснювальних властивостей



4. При взаємодії металів з HNO_3 , H_2SO_4 (конц.) (кислоти - окисники) відбувається відновлення Нітрогену N^{+5} та Сульфуру S^{+6}

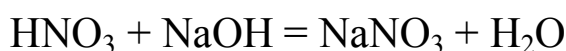


2.3. Властивості основ

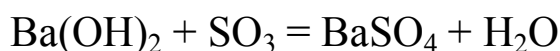
Основами з точки зору теорії електролітичної дисоціації називають електроліти, під час дисоціації яких на аніони утворюються тільки гідроксид-іони (OH^-). Загальна формула основ $\text{Me}(\text{OH})_n$. Кількість гідроксогруп (n) дорівнює ступеню окиснення металу і визначає кислотність основи. Так, NaOH - однокислотна основа, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - двокислотна основа.

Хімічні властивості основ

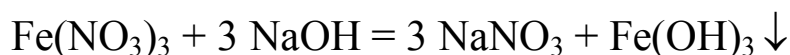
1. Основи реагують з кислотами (реакція нейтралізації)



2. Основи реагують з кислотними оксидами (ангідридами кислот)



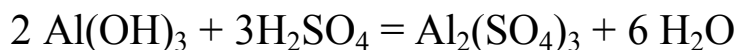
3. Основи реагують з солями



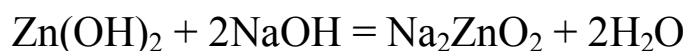
Амфотерні гідроксиди

Гідрати амфотерних оксидів $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$

виявляють амфотерні властивості. При взаємодії з кислотами амфотерні гідроксиди виявляють основні властивості



При взаємодії з лугами амфотерні гідроксиди виявляють кислотні властивості

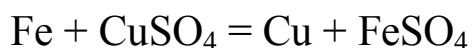


2.4. Властивості солей

Солями з точки зору теорії електролітичної дисоціації називають електроліти, під час дисоціації яких утворюються катіони, відмінні від катіону Гідрогену, та аніони, відмінні від гідроксид-іону. У водних розчинах солі дисоціюють на катіон металу (або катіон амонію NH_4^+) і аніон - кислотний залишок.

Хімічні властивості солей

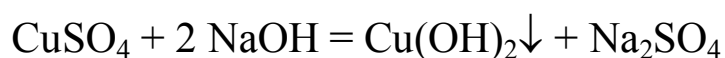
1. Кожен метал ряду активності металів відновлює менш активний метал з розчинів його солей



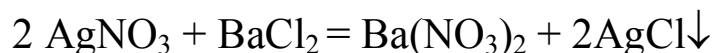
2. Солі реагують з кислотами



3. Солі реагують з лугами



4. Солі реагують між собою



Контрольні питання

1. Що називають оксидом, основою, кислотою, сіллю?
2. Які хімічні властивості мають оксиди, кислоти, основи і солі?
3. Доведіть амфотерність хром (III) гідроксиду.

4.Складіть рівняння реакцій, що відповідають перетворенням: магній хлорид→магній→магній сульфат→магній гідроксид→магній оксид→магній хлорид →магній сульфат.

Лекція 3

Основні закономірності перебігу хімічних реакцій

3.1 Швидкість реакції, її залежність від різних факторів.

3.2 Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги.

3.3Теплові ефекти реакцій.Закон Геса.Наслідок із закону Геса.

Ключові слова: енергія, кінетика, швидкість, температура, каталізатор, ферменти, хімічна рівновага.

Key words: energy, kinetic, speed, temperature, catalyst, ferment, chemical equilibrium.

3.1. Швидкість реакції, її залежність від різних факторів.

Швидкість хімічних реакцій характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто число елементарних актів взаємодії речовин за одиницю часу в одиниці об'єму при незмінності об'єму системи. З кількісної точки зору швидкість хімічної реакції визначають як зміну концентрацій реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу. Зміна концентрацій дорівнює різниці між концентрацією C_2 , що відповідає моменту часу t_2 , і початковою концентрацією C_1 в момент часу t_1 . Середня швидкість реакції дорівнює:

$$V_{\text{сер.}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

До найважливіших факторів, що впливають на швидкість реакції, належать концентрація; температура; наявність каталізатору.

Необхідною умовою перебігу хімічних реакцій між двома речовинами є зіткнення їхніх молекул. Швидкість хімічної реакції залежить від числа таких зіткнень в одиниці об'єму. Ймовірність зіткнення взаємодіючих молекул для хімічної реакції пропорційна концентраціям реагуючих речовин.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин визначає **закон діючих мас**: швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених до ступеня, що відповідають їх стехіометричним коефіцієнтам.

Для реакції виду $aA + bB \rightarrow cC + rR$ швидкість прямої реакції дорівнює $v = kC_A^a C_B^b$, де k - константа швидкості реакції; C_A, C_B - початкові концентрації реагуючих речовин; a, b - стехіометричні коефіцієнти перед реагуючими речовинами.

Вплив температури. Експериментально встановлено, що **підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції в 2 - 4 рази** (правило Вант-Гоффа). Для більш глибокого розуміння впливу температури слід звернутися до поняття енергії активації. Внаслідок перерозподілу енергії частина молекул у системі завжди має певний надлишок енергії порівняно з середньою енергією молекул, так звані активні молекули, які можуть подолати енергетичний бар'єр і вступити в хімічну взаємодію. Різниця між середньою енергією системи і енергією, необхідною для перебігу реакції, називається енергією активації реакції, яка в свою чергу залежить від температури.

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

де k - константа швидкості реакції; A - стеричний множник, що не залежить від температури; e - основа натуральних логарифмів; E_A - енергія активації; R - універсальна газова стала, 8,314 Дж/моль К; T - абсолютна температура в градусах Кельвіна.

Швидкість хімічних процесів можна значно збільшити завдяки введенню у реакційну систему певних речовин, які називають каталізаторами. **Каталізатор – це речовина, що збільшує швидкість реакції, але сама не бере участі в реакції.**

Механізм дії каталізаторів пояснюють утворенням проміжних сполук з меншою енергією активації, завдяки зміні механізму реакції. Розглянемо механізм дії каталізатора з погляду утворення проміжних сполук на прикладі взаємодії речовин A і B з утворенням сполуки AB . Нехай сполука AB утворюється через активований комплекс $A\dots B$, енергія активації якого $\Delta E_{\text{акт}}$ $A + B \rightarrow A\dots B \rightarrow AB$. Як правило, для хімічних процесів енергія активації $\Delta E_{\text{акт}}$ має досить високе значення, тому речовини A і B взаємодіють з дуже малими швидкостями або зовсім не взаємодіють. Можливий інший спосіб утворення сполуки AB . Нехай є речовина K , яка дуже легко вступає у взаємодію з речовиною A : $A + K \rightarrow A\dots K \rightarrow AK$. Легкість взаємодії A і K означає, що енергія її активації $\Delta E_{\text{акт}}$ мала, а швидкість велика. В свою чергу, сполука AK легко взаємодіє з речовиною B , утворюючи AB . $AK + B \rightarrow AK\dots B \rightarrow AB + K$. Отже, в наслідок реакції каталізатор залишився без змін і утворилась сполука AB .

3.2. Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги

Хімічні реакції умовно поділяють на оборотні та необоротні. Необоротними хімічними реакціями називають реакції, які відбуваються лише в одному напрямку. До необоротних реакцій належать реакції розкладання калій перманганату при за нагрівання $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$; розкладання бертолетової солі $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ або взаємодія лужних металів з водою $2\text{K} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2$ та багато інших процесів. Оборотними називають реакції, які можуть відбуватися як у прямому, так і зворотному напрямках. До оборотних реакцій належить, наприклад, взаємодія кисню з воднем $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Справді, при температурах 800 - 1500°C кисень з воднем утворюють воду, взаємодіючи досить бурхливо. При температурах 3000 - 4000°C, навпаки, вода розкладається з утворенням H_2 і O_2 . Умовою хімічної рівноваги є рівність швидкостей прямої і оборотної реакції. Константа рівноваги для хімічної реакції $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + p\text{P}$ має вигляд $K_c = \frac{[\text{C}]^c[\text{P}]^p}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$ і є величина стала за сталої температури. Константа рівноваги має дуже важливе значення в хімії, її використовують при вивченні константи дисоціації слабкого електроліту, константи гідролізу, константи нестійкості комплексу тощо.

3.3. Теплові ефекти реакцій. Закон Геса. Наслідок із закону Геса

Під час хімічних перетворень вивільнюється тільки частина енергії, яку мають речовини. Кількість виділеної або поглинутої теплоти називається *тепловим ефектом реакції*. Термохімічні розрахунки ґрунтуються на законі Гесса.

Закон Гесса: тепловий ефект (змінення ентальпії) реакції залежить тільки від початкового та кінцевого станів реагуючих речовин і не залежить від проміжних стадій процесу.

Наслідок із закону Гесса: тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції та сумою теплот утворення початкових речовин.

Теплотою утворення називають тепловий ефект реакції утворення складної речовини з простих речовин, стійких за стандартних умов. Чисельні значення теплот утворення наведені у довідковій літературі.

Задача. Обчислити тепловий ефект для реакції $\text{CaC}_2(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{р}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{р}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$ за стандартних умов. $\Delta\text{H}^\circ_{298} \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{р}) = -986,2$ кДж/моль, $\Delta\text{H}^\circ_{298} \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) = 226,75$ кДж/моль, $\Delta\text{H}^\circ_{298} \text{CaC}_2(\text{р}) = -62,7$ кДж/моль, $\Delta\text{H}^\circ_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{р}) = -285,84$ кДж/моль

Розв'язок: Згідно із наслідком із закону Гесса запишемо:

$$\Delta\text{H}^\circ_{298} = (\Delta\text{H}^\circ_{298} \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{р}) + \Delta\text{H}^\circ_{298} \text{C}_2\text{H}_2(\text{г})) - \Delta\text{H}^\circ_{298} \text{CaC}_2(\text{к}) + 2\Delta\text{H}^\circ_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{р})$$

Підставимо чисельні значення теплот утворення речовин

$$\Delta\text{H}^\circ_{298} = -986,2 + 226,75 - [(-62,7) + 2(-285,84)] = -125,07 \text{ кДж}$$

Відповідь: тепловий ефект реакції дорівнює -125,07 кДж

Контрольні питання

1. Як зміниться швидкість реакції утворення амоніаку $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ при збільшенні тиску в 4 рази?
2. Як впливає температура на швидкість хімічної реакції?
3. При деякій температурі рівноважна концентрація Сульфур триоксиду, що утворився внаслідок реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$

складає 0,02 моль/л. Вихідні концентрації сульфуру диоксиду і кисню складають відповідно 0,06 та 0,07 моль/л. Обчислити константу рівноваги реакції.

4. Виходячи з теплового ефекту реакції

$$8\text{Al (кр)} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (кр)} = 4\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (кр)} + 9\text{Fe(кр)}, \Delta H^0 = -3180 \text{ кДж}$$
 Обчислити теплоту утворення Fe_3O_4

Модуль 2 «Розчини. Реакції окиснення-відновлення»

Лекція 4. Загальна характеристика розчинів

4.1 Концентрації розчинів.

4.2 Розчинність твердих, рідких та газоподібних речовин.

4.3 Властивості ідеальних розчинів.

Ключові слова: розчин, концентрація, осмос, осмотичний тиск, розчинність.

Key words: solution, concentration, osmosis, osmotic pressure, solubility.

4.1. Концентрації розчинів

Розчини є однорідні системи, що складаються з 2 – х і більше компонентів та продуктів їх взаємодії. Розрізняють концентровані та розведені розчини. Основними концентраціями розчинів є: масова частка, мольна частка, молярна концентрація, молярна концентрація еквівалента, моляльна концентрація, титр розчину.

Способи вираження концентрацій розчинів

Позначимо маси компонентів g_i г; їх суму $\sum g_i$; кількість молей компонентів n_i ; їх суму $\sum n_i$; молярні маси M_i , г/моль; об'єм розчину V , л; молярні маси еквівалентів $M_{\text{екв}}$, г/моль.

1. **Масова частка** ω_i – відношення маси речовини до маси розчину. Якщо масова частка виражена у відсотках, її називають масовими процентами, або процентною концентрацією:

$$\omega_i = \frac{g_i}{\sum g_i} \times 100\%$$

Процентна концентрація чисельно дорівнює кількості грамів речовини в 100 г розчину.

2. **Мольна частка** N_i – відношення числа молей речовини до суми числа молей всіх компонентів:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad \text{де } n_i = \frac{g_i}{M_i}$$

3. **Молярна концентрація** або молярність дорівнює числу молей розчиненої речовини в 1 дм³ розчину: $C_M = \frac{n_i}{V}$. Розчини з молярністю 1 і 0,1 моль/дм³ називають одномолярними, децимолярними тощо. Скорочено записують так: 1М розчин NaOH; 0,1М розчин HCl.

4. **Молярна концентрація еквівалента (нормальність)** C_H – число еквівалентів речовини ($n_{\text{екв}} = g/M_{\text{екв}}$) в одному дм³ розчину

$$C_H = \frac{n_{\text{екв}}}{V}.$$

Розчини, які містять в 1 дм³ 1; 0,1 еквівалента розчиненої речовини, називають однонормальними, децинормальними відповідно.

Згідно із законом еквівалентів речовини реагують без залишку, якщо $C_{H1}V_1 = C_{H2}V_2$. Наведене відношення використовується в кількісному аналізі.

5. **Моляльність, або моляльна концентрація** b_x – число молей речовини, що припадає на 1 кг розчинника: $b_x = \frac{n_i * 1000}{g}$, де g – маса розчинника, г; 1000 – коефіцієнт перерахунку г у кг.

6. **Титр розчину (T_i)** дорівнює масі речовини, яка міститься в 1 см³ розчину: $T_i = \frac{g_i}{1000 * V}$ г/см³

Зв'язок між титром розчину і молярною концентрацією еквівалента встановлюють за формулою $T = \frac{C_n * M_{екв}}{1000}$ г/см³

4.2. Розчинність твердих, рідких та газоподібних речовин

Розчинність – здатність речовин розчинятись в тому чи іншому розчиннику. Розчинність твердої речовини залежить від температури. Виділення речовини з розчину при зниженні температури називається кристалізацією. Мірою розчинності речовини за певних умов є концентрація її насиченого розчину. Насичений розчин – розчин, що перебуває в рівновазі з розчиненою речовиною.

Розчинність рідин. Виділяють обмежену і необмежену розчинність рідин. Критична температура розчинення – це температура, за якою обмежена розчинність речовини переходить в необмежену. **Закон розподілу:** речовина, здатна розчинятися у двох розчинниках, які не змішуються між собою, розподіляється між ними так, що відношення її концентрацій у цих розчинниках за сталої температури залишається сталим, незалежно від загальної кількості

розчиненої речовини $\frac{C_1}{C_2} = K$. На даному законі заснована екстракція – спосіб вилучення розчиненої речовини з розчину за допомогою іншого розчинника, що не змішується з першим.

Розчинність газів. Найсильніше впливає на розчинність газів тиск. Залежність розчинності газу від тиску виражається **законом Генрі** : *маса газу, що розчиняється за сталої температури в даному об'ємі рідини, прямо пропорційна парціальному тискові газу*

$$C = K \cdot P,$$

де C – масова концентрація газу у насиченому розчині, P – парціальний тиск, K – коефіцієнт пропорційності (константа Генрі)

4.3. Властивості ідеальних розчинів

Ідеальним називається розчин, в якому взаємодією між компонентами розчину можна знехтувати. До них наближуються розчини органічних речовин з близькими фізичними і хімічними властивостями (наприклад, розчин бензен-толуен) і дуже розбавлені розчини неелектролітів (наприклад, розчин цукру у воді концентрації 10^{-4} - 10^{-5} М). При розчиненні в леткому розчиннику нелеткої речовини поверхня випаровування зменшується, і тиск пари над таким розбавленим розчином буде тим меншим, чим більше концентрація нелеткого компонента. Кількісно це можна виразити за допомогою **тонометричного закону Рауля** : *відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини*. Так, якщо P_0 – тиск пари над чистим розчинником, P – тиск пари над розчином, N_B – мольна частка розчиненої речовини, тоді

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{P_0 - P}{P_0} = N_B,$$

де $\Delta P = P_0 - P$ – зниження тиску пари розчинника над розчином.

Ебуліоскопічний і кріоскопічний закони Рауля: збільшення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів пропорційні їх концентраціям $\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{еб}} * C_m$; $\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} * C_m$, де $K_{\text{еб}}$ і $K_{\text{кр}}$ – відповідно ебуліоскопічна і кріоскопічна константи, характерні для розчинника, C_m – молярність розчину.

Розчини характеризуються також осмотичним тиском $P_{\text{осм}}$, який спостерігається на межі двох розчинів з різною концентрацією, розділених напівпроникненою мембраною. Осмос є дифузія через напівпроникнену мембрану. $P_{\text{осм}}$ обумовлений прагненням розчинника зрівняти концентрацію по обидві сторони мембрани.

Закон Вант – Гоффа : осмотичний тиск дорівнює тому тискові, який створювала б система, якби перебувала в газоподібному стані за тієї ж температури. $P_{\text{осм}} = C_M RT$, де C_M – молярна концентрація; R – універсальна газова стала; T – температура за Кельвіном.

Контрольні питання

1. Що таке концентрація розчину? Назвіть основні концентрації розчинів.
2. Обчисліть молярну концентрацію та молярну концентрацію еквівалента 10-% розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,115 \text{ г/см}^3$).
3. Визначте кріоскопічну константу води, якщо водний розчин етилового спирту ($\omega = 11,3\%$) замерзає при температурі “ -5°C ”.
4. Скільки грамів залізного купоросу потрібно взяти для приготування 2 дм^3 0,02 н. розчину.

Лекція 5. Розчини електролітів

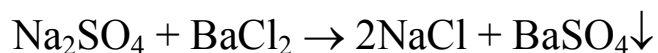
- 5.1 Теорія електролітичної дисоціації
- 5.2 Константа та ступень дисоціації
- 5.3 Водневий показник рН. Буферні розчини
- 5.4 Гідроліз солей. Константа та ступень гідролізу

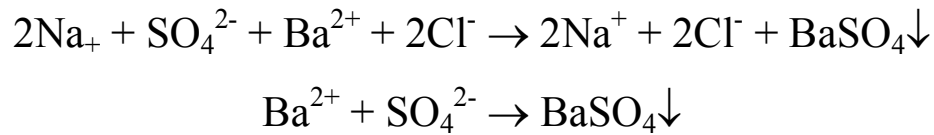
Ключові слова: електроліти, електролітична дисоціація, гідратація іонів, водневий показник рН, буферні системи, гідроліз солей.

Keywords: electrolytes, electrolytic dissociation, hydration of ions, hydrogen index, buffer systems, hydrolysis of salts.

5.1. Теорія електролітичної дисоціації

Розчини кислот, солей і основ в полярних розчинниках внаслідок дисоціації з утворенням катіонів і аніонів проводять електричний струм. Речовини, які утворюють розчини, що мають іонну провідність, називаються *електролітами*. До сильних електролітів належать майже всі солі, деякі кислоти (HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HMnO₄) і основи - гідроксиди лужних і лужно-земельних металів (гідроксиди металів IA, та IIA групи, починаючи з Кальцію). Решта електролітів належить до слабких. Електроліти у розчині більше або менше дисоційовані, тому реакції між розчинами солей, основ, кислот - це реакції між іонами, тобто іонні реакції. В рівняннях іонних реакцій сильні електроліти записують в іонній формі, слабкі - в молекулярній (слабкі електроліти записують в іонній формі тільки в реакціях дисоціації). Речовини важкорозчинні та гази записують у вигляді молекул. Наприклад,





5.2. Константа та ступень дисоціації

Ступень дисоціації α є відношення числа продисоційованих молекул до загального числа молекул розчиненої речовини. Розчини сильних електролітів повністю дисоціюють на іони і для них α має дорівнювати одиниці, проте для концентрованих розчинів ($> 0,1$ М) сильних електролітів $\alpha < 1$. Це пов'язано з електростатичною міжіонною взаємодією. Дисоціація слабого електроліту - оборотний процес, який призводить до встановлення хімічної рівноваги. Наприклад, $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$. Константа рівноваги в даному випадку називається **константою електролітичної дисоціації**.

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

Якщо молярна концентрація HCN дорівнює C , а ступінь дисоціації - α , тоді $[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = C\alpha$, $[\text{HCN}] = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$. $K_d = \frac{(C\alpha * C\alpha)}{\alpha^2 C} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$. За умови, що $\alpha \ll 1$ $K_d = \alpha^2 C$. Останній вираз $K_d = \alpha^2 C$ демонструє закон розбавлення Оствальда для електроліту складу KA (K^+ і A^- - однозарядні катіон і аніон). Зміст закону полягає в тому, що ступень дисоціації слабого електроліту α обернено пропорційний до концентрації цього електроліту.

5.3. рН. Водневий показник. Буферні розчини

Вода - слабкий електроліт, який дисоціює з утворенням іонів H^+ (H_3O^+) і OH^- : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ або $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Константа дисоціації для зазначеного процесу за температури $20-25^\circ\text{C}$ має вигляд

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 * 10^{-16}$$

Ступень дисоціації води в даному випадку дуже малий, концентрація води практично стала : $[\text{H}_2\text{O}]=\text{const}=1000/18=55,5$ моль/дм³ і $K_{\text{д}}*[\text{H}_2\text{O}]=1,8*10^{-16}*55,5=10^{-14}$. *Іонний добуток води* представляє собою добуток концентрації катіонів $[\text{H}^+]$ і гідроксид-іонів $[\text{OH}^-]$, величина стала за сталої температури позначається K_{w} .

$$K_{\text{w}}=[\text{H}^+][\text{OH}^-]=10^{-14}$$

В чистій воді $[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]=10^{-7}$ моль/дм³; при додаванні кислоти збільшується концентрація катіонів $[\text{H}^+]$ і зменшується концентрація іонів $[\text{OH}^-]$, при додаванні лугу - навпаки. На практиці для характеристики кислотності середовища використовують водневий показник рН.

рН – є десятковий логарифм концентрації іонів Гідрогену взятий з протилежним знаком. $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. Так, в чистій воді $[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]=10^{-7}$; $\text{pH}=7$; в кислому середовищі $[\text{H}^+]>[\text{OH}^-]$, $\text{pH}<7$; в лужному середовищі $[\text{H}^+]<[\text{OH}^-]$, $\text{pH}>7$.

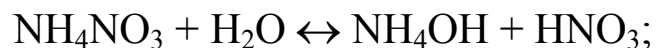
Буферні розчини - це розчини з певною концентрацією катіонів Гідрогену, що незначно змінюються при введенні невеликої кількості кислоти або лугу, концентруванні та розведенні розчинів. Механізм дії буферних розчинів ґрунтується на теорії електролітичної дисоціації. Розрізняють кислі і лужні буферні розчини. Буферні розчини представляють собою слабкий електроліт і сіль на його основі. Кислий ацетатний буферний розчин складається з ацетатної кислоти і натрій ацетату. Лужний амоніачний буферний розчин – це розчин амоніаку з додаванням NH_4Cl . рН буферних розчинів визначають з урахуванням концентрації слабого електроліту, солі на його основі і константи дисоціації слабого електроліту

$$pH = pK - \lg C_{\text{к}}/C_{\text{с}}$$

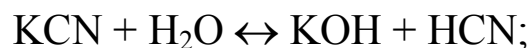
5.4. Гідроліз солей. Константа та ступень гідролізу

До реакцій обміну в розчинах належать взаємодія між кислотами і основами, в результаті якої утворюється сіль і вода. Такі реакції називаються реакціями нейтралізації. Наприклад, $\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. Реакція, оборотна до реакції нейтралізації, тобто взаємодія солі з водою з утворенням кислоти і основи, називається **гідролізом солі**. Причиною гідролізу є участь в реакції слабкої основи і кислоти. В даному випадку катіон солі (відповідний слабкій основі) поляризує молекулу води і зв'язує гідроксильний іон. Утворений іон H^+ є причиною кислого середовища ($pH < 7$). Навпаки, аніон солі, відповідний слабкій кислоті, зв'язує іон H^+ води і звільняє іон OH^- ($pH > 7$). Розглянемо гідроліз різних солей.

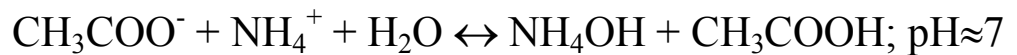
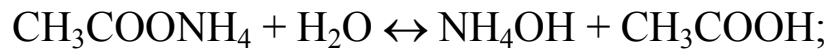
1. Солі сильної кислоти і сильної основи гідролізу не підлягають, $pH \approx 7$ (NaCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4).
2. Солі сильної кислоти і слабкої основи гідролізують зі збільшенням концентрації катіонів H^+



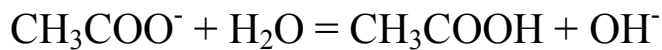
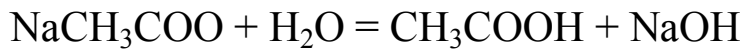
3. Солі слабкої кислоти і сильної основи гідролізують зі збільшенням концентрації аніонів OH^-



4. Солі слабких кислот і основ гідролізують і pH розчину залежить від їх відносної сили, що визначається їх константою дисоціації



Константа гідролізу є константою рівноваги відносно процесу гідролізу.



$$K = [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}];$$

$$K_r = K[\text{H}_2\text{O}] = K_w / K_{\text{дис}}$$

Константа гідролізу обернено пропорційна до константи дисоціації слабкого електроліту.

Степень гідролізу η є відношення концентрації солі електролітів, що підлягають гідролізу, до загальної концентрації солі у розчині

$$\eta = C_{\text{гідр}} / C_{\text{заг}}$$

Степень гідролізу залежить від температури, природи слабкого електроліту, який утворився після реакції та від концентрації солі. Для кількісного визначення рН внаслідок гідролізу враховують, що концентрація H^+ іонів або OH^- іонів дорівнює добутку ступеня гідролізу і вихідної концентрації солі.

Контрольні питання

1. Назвіть сильні та слабкі електроліти. Складіть рівняння реакції в молекулярній, повній та скороченій іонній формах $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$
2. Поясніть, чому рН буферних розчинів не змінюється при введенні невеликої кількості кислоти або лугу.
3. Назвіть солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, KCN , NH_4Cl , напишіть в молекулярній та іонній формі рівняння їх гідролізу, вкажіть середовище розчину.

4. Для солі NaF обчисліть константу, ступень гідролізу та рН внаслідок гідролізу, концентрація солі складає 10^{-2} моль/дм³, константа дисоціації HF = $2 \cdot 10^{-4}$.

Лекція 6. Окисно-відновні реакції

6.1 Загальні поняття про окисно-відновні процеси

6.2 Найважливіші окисники і відновники

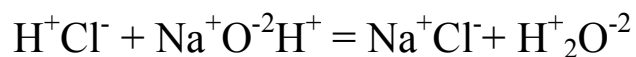
6.3 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Ключові слова : реакція, окисник, відновник, окисно-відновні реакції, електродний потенціал.

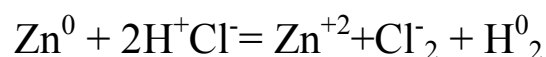
Keywords : reaction, oxidant, reducing agent, oxidation-reduction reaction, electrode potential.

6.1. Загальні поняття про окисно-відновні процеси

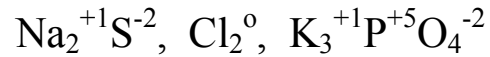
Всі хімічні реакції умовно можна поділити на дві групи. У реакціях першої групи ступені окиснення елементів не змінюються, а в реакціях другої групи ступені окиснення елементів змінюються. До першої групи належать реакції нейтралізації, подвійного обміну, приєднання, розкладу, полімеризації тощо. Наприклад,



Реакції, в яких ступені окиснення елементів не змінюються, називаються реакціями невалентних перетворень. Реакції, що супроводжуються зміною ступеня окиснення елементів, називаються окисно-відновними реакціями. Прикладом такої реакції може бути взаємодія цинку з соляною кислотою



Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в сполуці, обчислений, виходячи з допущення, що сполука складається з іонів. Ступінь окиснення може мати негативне, позитивне та нульове значення, яке ставлять над символом елемента, наприклад:



При визначенні ступеня окиснення слід пам'ятати, що алгебраїчна сума ступенів окиснення в хімічній сполуці завжди дорівнює нулю, а в складному іоні – заряду іона. Крім того, дуже важливо знати елементи, які мають постійні ступені окиснення.

В окисно-відновних реакціях зміна ступенів окиснення зумовлена зміщенням або повним переходом електронів від атома одного елемента до атома іншого елемента.

Процес віддавання атомом електронів називається окисненням, а процес приєднання електронів – відновленням.

Процеси приєднання і віддавання електронів відбуваються одночасно: одні сполуки відновлюються, а інші – окислюються.

Речовина, що містить елемент, який приєднує електрони називається окисником. Окисники в окисно-відновних реакціях зменшують ступінь окиснення.

Речовина, що містить елемент, який віддає електрони, називається відновником. В окисно-відновних реакціях відновники збільшують свій ступінь окиснення. Наприклад, у реакції витіснення заліза цинком $\text{FeSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Fe}$. Залізо приєднує електрони і тому є окисником: $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}^0$, а цинк віддає електрони і є відновником: $\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{+2}$

6.2. Найважливіші окисники і відновники

До окисників належать речовини, що мають яскраво виражену тенденцію до приєднання електронів. Наприклад, окисниками є Оксиген, вільні галогени, нітратна кислота HNO_3 , концентрована сульфатна кислота $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ та деякі інші сполуки.

Всі окисники містять у своєму складі елемент, електронна конфігурація якого нестабільна, а до утворення стійкої конфігурації типу s^2p^6 або іншого типу їм не вистачає одного (наприклад, s^2p^5 для Cl_2 , Br_2 , I_2), двох (наприклад, s^2p^4 для O_2) і більше електронів. Тому вони приєднують електрони, яких не вистачає, і знижують свій ступінь окиснення.

До відновників належать речовини, здатні віддати електрони. Наприклад, відновниками є метали у вільному стані (особливо лужні і лужноземельні), водень, вуглець. До відновників належать також сполуки неметалів з найнижчими ступенями окиснення, тобто сполуки, які мають у своєму складі S^{-2} , Se^{-2} , N^{-3} , P^{-5} , As^{-3} , I^{-1} , Br^{-1} , Cl^{-1} тощо. Здатність до відновлення або приєднання електронів у простих речовинах можна оцінити за допомогою електронегативності. Елементи, здатні приєднувати електрони, мають високу електронегативність ($x=4,0\dots3,5$). Найактивніші окисники розміщені у правому верхньому куті періодичної системи. Це фтор, кисень, хлор, бром, сірка.

Елементи, які виступають як відновники, мають електронегативність меншу за одиницю ($x=1$). Найактивніші відновники розміщені у лівому нижньому куті періодичної системи.

Це францій, рубідій, радій, кальцій, цезій, барій і водень. Слід зазначити, що поділу елементів на метали і неметали відповідає значення електронегативності $\chi = 2$. Отже, окисно-відновні функції простих речовин залежать від положення елементів у періодичній системі елементів.

Аналіз рядів ступенів окиснення іонів (Cl^- , Cl^0 , Cl^{+1} , Cl^{+3} , Cl^{+5} , Cl^{+7} і Mn^0 , Mn^{+3} , Mn^{+2} , Mn^{+4} , Mn^{+5} , Mn^{+7}) з урахуванням їхніх електронних конфігурацій показує, що всі елементи можуть виявляти лише відновні властивості, оскільки відповідно до електронної конфігурації вони здатні тільки віддавати електрони. Так, хлорид-іон, який має стійку електронну конфігурацію s^2p^6 , не може більше приймати електрони і тому в окисно-відновних реакціях тільки підвищує ступень окиснення (віддаючи електрони) і виступає як відновник. Металічний манган Mn^0 не має стійкої електронної конфігурації, але, маючи металічну природу, здатний також лише віддавати електрони.

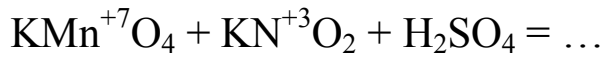
Елементи в найвищому ступені окиснення, коли не має всіх валентних електронів, можуть лише приймати електрони і тому виступають як окисники.

Елементи з проміжними ступенями окиснення залежно від умов можуть бути як окисниками, так і відновниками.

6.3. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій враховують, що кількість електронів, які віддає відновник, має дорівнювати кількості електронів, які приймає окисник. Розглянемо основні правила складання окисно-відновних реакцій на прикладі взаємодії

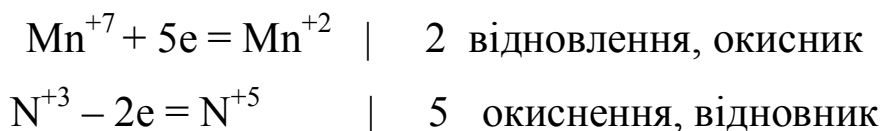
калій перманганату з калій нітритом в кислому середовищі. При цьому слід дотримуватись такої послідовності. Спочатку записують у молекулярній формі реагуючі речовини і ступені окиснення елементів, які можуть змінитися за певних умов. Наприклад,



Далі визначають, яка сполука виступатиме в реакції окисником, а яка - відновником. У наведеному прикладі KMnO_4 містить манган у ступені окиснення +7 і тому він може бути тільки окисником. Сполука KNO_2 , в якій азот має проміжний ступінь окиснення +3, може виступати як відновник, так і окисник. Отже, в наведеній реакції KMnO_4 – окисник, а KNO_2 – відновник. Крім того, зіставлення ступенів окиснення відновника і окисника показує, що N^{+3} може окиснюватись тільки до N^{+5} , а Mn^{+7} в кислому середовищі відновлюватись до Mn^{+2} з утворенням MnSO_4 , тепер можна записати продукти реакції і ступені їх окиснення:

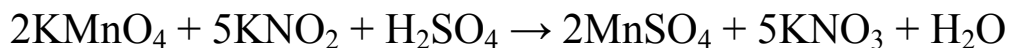


Далі визначають кількість електронів, які віддає відновник KNO_2 , і кількість електронів, які приєднує окисник KMnO_4 . Для цього складають рівняння, в яких кількість електронів, що приєднується або віддається, визначається як різниця між ступенями окиснення і відновника до реакції і після неї.

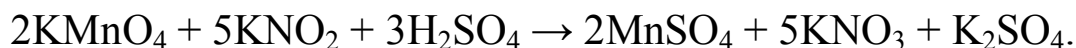


Отже, відновлення мангану $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ відповідає приєднанню п'яти електронів, а окиснення азоту $\text{N}^{+3} \rightarrow \text{N}^{+5}$ – віддаванню двох електронів. Для балансу електронів (приєднується і

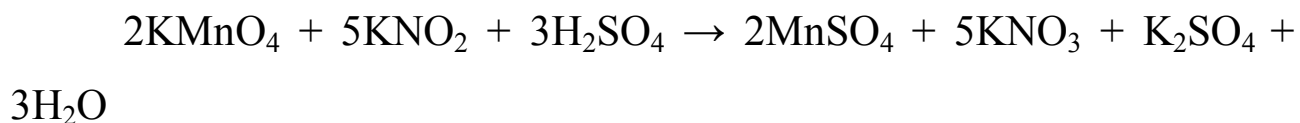
віддається десять електронів) треба, щоб на відновлення двох атомів Mn^{+7} у реакції витрачалось п'ять атомів азоту N^{+3} , тобто коефіцієнти в рівнянні реакції біля окисника і відновника дорівнюватимуть двом і п'яти:



Після цього розставляють коефіцієнти для інших речовин, що беруть участь у реакції. Причому спочатку знаходять коефіцієнти для всіх катіонів (крім H^+), а потім – для аніонів. Щоб урівняти для зазначеної реакції кількість іонів калію в лівій і правій частинах рівняння, потрібна одна молекула K_2SO_4 , а для зв'язування всіх катіонів мангану і калію треба взяти три молекули H_2SO_4 .



На основі балансу атомів водню визначають кількість молекул води:



Для обчислення молярної маси еквівалента речовини в реакціях окиснення-відновлення необхідно молярну масу речовини поділити на число прийнятих або відданих електронів. Наприклад, для наведеної вище реакції молярна маса еквівалента KMnO_4 дорівнюватиме $158/5 = 31,6$ г/моль. (Манган замінює ступінь окиснення від +7 до +2 і приймає п'ять електронів)

Контрольні питання

1. Що називають ступенем окиснення? Як розрахувати ступень окиснення?
2. Дайте визначення поняттям окисник і відновник, процесам окиснення і відновлення. Наведіть конкретні рівняння реакцій.

3. Що таке окисно-відновна двоїстість? Наведіть приклади речовин, які володіють окисно-відновною двоїстістю. Складіть рівняння реакцій.
4. Підберіть коефіцієнти в рівнянні окисно-відновної реакції
- $$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
- Обчисліть молярні маси еквівалента окисника і відновника.

Модуль 3. Хімія елементів. Сільськогосподарське значення та використання біогенних елементів

Лекція 7. Властивості елементів I- A та II-A груп

7.1 Загальна характеристика елементів I- A групи

7.2 Загальна характеристика елементів II-A групи

7.3 Твердість природних вод, методи усунення твердості води

Ключові слова: ізотопи, окисно - відновна двоїстість, пероксид Гідрогену, натрій, калійні добрива, твердість води, хлорофіл.

Keywords: isotopes, oxidation - reducing duality, Hydrogen peroxide, sodium, potash fertilizers, water hardness, chlorophyll.

7.1. Загальна характеристика елементів I- A групи

До головної підгрупи I групи елементів періодичної системи належать лужні метали: Літій Li, Натрій Na, Калій K, Рубідій Rb, Цезій Cs, Францій Fr. Елементи дістали назву лужних металів, тому що при розчиненні їх оксидів і воді утворюються луги. На зовнішньому електронному шарі атомів лужних металів міститься

один електрон. Наприклад, ${}_{19}\text{K } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Атоми цих елементів легко віддають один електрон, тобто мають низьку енергію іонізації, яка зменшується в підгрупі зверху вниз. Ступені окиснення металів +1; типові сполуки мають формули E_2O , ECl , EOH .

Лужні метали є найбільш активними металами в періодичній системі Д.І. Менделєєва. Лужні метали взаємодіють з неметалами, навіть з водою і кислотами, виступають в ролі відновників. З кислотами, залежно від концентрації, утворюють різні продукти



Оксиди лужних металів виявляють основний характер. Li і Na утворюють пероксиди, K , Rb , Cs утворюють супероксиди. Пероксиди лужних металів використовують як відбілювачі, відіграють роль окисників. Пероксид Na , K використовують для провітрювання закритих приміщень $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$

Гідроксиди лужних металів добре розчинні у воді і називаються лугами. Добувають при взаємодії металів з водою. Внаслідок високої хімічної активності лужні метали в природі у вільному вигляді не зустрічаються. Лужні метали добувають виключно електролізом розплаву.

Калій і Натрій - дуже важливі елементи для живої природи. В клітинах і організмів людини і тварин хлорид натрію регулює і забезпечує певну величину осмотичного тиску. Як фізіологічний розчин використовують 0,85 М розчин NaCl . Йони калію відіграють важливу роль у деяких фізіологічних та біологічних процесах, зокрема у передачі нервових імпульсів. Для нормальної роботи серця необхідна певна концентрація калію в крові, K – впливає на роботу

серцевого м'яза. Солі натрію застосовують для консервування плодів і овочів, в паперовій, текстильній промисловості і миловарінні ($C_{17}H_{35}COONa$ - мило), Na сприяє засоленості ґрунтів.

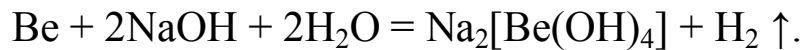
Калій - елемент родючості. Впливає на синтез вуглеводів, вноситься під цукрові культури: картоплю і буряк. До **калійних добрив** належать калійна селітра KNO_3 , калійна сіль KCl , калій магнезія $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$; поташ K_2CO_3 ; K_3PO_4 . Діючою речовиною для калійних добрив є K_2O . K використовують для виробництва пороху, сірників, в паливних елементах. Rb , Cs , Fr використовують як фотоелементи, Li - в акумуляторах.

7.2. Загальна характеристика елементів II-A групи

До головної підгрупи II групи елементів періодичної системи належать Be , Mg , Ca , Sr , Ba , Ra . Елементи дістали назву лужноземельні. На зовнішньому електронному шарі атомів лужноземельних металів міститься два електрони. Наприклад, ^{12}Mg $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. В цілому елементи II А групи лише незначною мірою поступаються лужним металам. Всі метали головної підгрупи II групи як дуже активні, безпосередньо сполучаються з різними неметалами (киснем, сіркою, галогенами, карбоном, кремнієм, а деякі і з воднем).

Ступені окиснення: +2; типові сполуки мають формули EO , ECl_2 , $E(OH)_2$. Метали головної підгрупи II групи легко розчиняються у розбавлених розчинах кислот-неокисників з виділенням водню. Під час взаємодії з розбавленим розчином HNO_3 серед продуктів відновлення нітратної кислоти переважає нітрат амонію. Берилій

здатний взаємодіяти також з лугами, чим і відрізняється від своїх аналогів



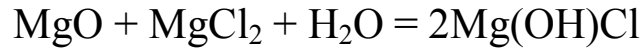
Оксиди MeO - тверді, тугоплавкі сполуки. Всі вони, за винятком BeO, що має тетраедричну будову, мають йонні кристалічні ґратки типу NaCl, їх хімічна активність зростає від BeO до BaO. Оксид кальцію відомий під назвою *негашене* або *палене вапно*. Після гашення водою утворюється *гашене вапно*, яке застосовується у виробництві соди, у будівництві.

Гідроксиди кальцію, стронцію, барію — сильні основи, які за силою поступаються лише гідроксидам s-елементів I групи. В ряду $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{Sr}(\text{OH})_2$ - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ зростає основний характер гідроксидів. Розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (баритова вода) — важливий лабораторний реактив для якісного виявлення вуглекислого газу.

Метали головної підгрупи II групи мають велике практичне застосування. Берилій завдяки легкості, твердості, корозійній стійкості і здатності гальмувати і відбивати нейтрони використовується у космічній техніці, атомній промисловості. Широко застосовують різні берилієві сплави, зокрема сплав берилію з міддю (2 %) - берилієву бронзу, яка має таку саму твердість, як сталь, та високу механічну і хімічну стійкість.

Практично важливим металом є магній. Великі кількості магнію використовують для добування інших металів (титану, урану, рідкісноземельних елементів). Основна ж кількість металічного магнію використовується для добування сплавів, які крім Mg містять Al, Mn, Zn, Zr тощо. Це найлегші конструкційні матеріали, які

застосовуються у літакобудуванні. Промислове значення має хлорид гідроксимагнію $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ (магнезіальний цемент), який утворюється згідно з рівнянням



Магнезіальний цемент - в'язучий матеріал, використовується для виготовлення точильних каменів, млинових жорен. Практично найважливішим і найпоширенішим є карбонат кальцію. Наприклад, мармур - цінний будівельний матеріал. Великі кількості вапняку застосовують в цементній промисловості. Термічним розкладанням вапняку добувають негашене вапно і вуглекислий газ. Солі Са використовують з метою **хімічної меліорації ґрунтів**. Гіпсування ґрунтів проводяться при внесенні гіпсу CaSO_4 .

Магній і Кальцій - важливі елементи живої природи. Магній входить до складу хлорофілу (близько 2 %Mg). Катіони магнію стабілізують молекулу ДНК. Магній впливає на фотосинтез в клітині. Кальцій — необхідний елемент для підтримування процесів життєдіяльності Кальцій входить до складу сполук, з яких побудована тверда основа всіх живих організмів. Са використовується для зміцнення скелету, для утворення емалі зубів, для припинення інфекційних захворювань у ветеринарії. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ використовують для боротьби з коростою. Наявність кальцію посилює вміст вітаміну D.

7.3.Твердість природних вод, методи усунення твердості води

Твердість води зумовлена вмістом у природній воді йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} . У твердій воді не піниться мило (мило - натрієва сіль вищих карбонових кислот, наприклад стеаринової, пальмітинової тощо).

Утворені за реакцією обміну кальцієві і магнієві солі цих кислот у воді нерозчинні. Під час кип'ятіння твердої води на стінках посуду (котлів) утворюється осад (накип), що складається з карбонатів кальцію і магнію - продуктів термічного розкладання розчинних у воді гідрогенкарбонатів і $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Застосування твердої води неможливе в ряді виробництв. У разі тривалого використання твердої води утворюється товстий шар накипу, який не тільки зумовлює зниження теплопровідності стінок апаратів, у яких кип'ятиться вода, а й може призвести до вибуху внаслідок перегрівання цих апаратів.

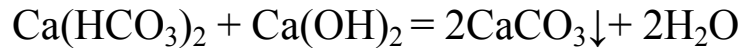
Сумарний вміст солей магнію і кальцію у воді називають *загальною твердістю*. Загальну твердість води поділяють на тимчасову, або карбонатну, і постійну некарбонатну. *Тимчасова твердість* води зумовлена наявністю гідрогенкарбонатів кальцію і магнію, її можна усунути тривалим кип'ятінням води:



Постійна твердість води зумовлена наявністю у воді солей сильних кислот - сульфатів і хлоридів магнію і кальцію; кип'ятінням постійну твердість води усунути неможливо. Твердість води прийнято виражати числом міліеквівалентів (мекв) йонів Mg^{2+} і Ca^{2+} , що містяться в 1 л води (1 мекв = 20,04 мг/л Ca^{2+} або 12,16 мг/л Mg^{2+}). Воду, що містить менш ніж 4 мекв/л йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , називають м'якою, від 4 до 8 - середньою, понад 8 - твердою.

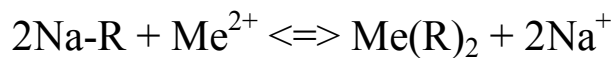
Існує декілька способів пом'якшення води. Тимчасову твердість усувають кип'ятінням. Якщо ж вода містить багато

гідрогенкарбонатів, то її пом'якшують добавлянням вапна, яке переводить кислі солі у середні:



Якщо твердість зумовлена наявністю сульфатів і хлоридів кальцію, магнію, то до води добавляють соду або $\text{Ca}(\text{OH})_2$. У цьому разі осаджуються всі солі магнію і кальцію у вигляді CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Замість соди для пом'якшення води іноді використовують натрій ортофосфат або натрій поліметафосфат. Ортофосфат осаджує йони Ca^{2+} і Mg^{2+} , поліметафосфат утворює з ними розчинні комплексні сполуки, які не дають накипу і не послаблюють мийну дію мила.

Усунути твердість води можна також методом іонного обміну або катіонування. Для цього тверду воду слід пропустити крізь шар катіоніту, який здатний обмінювати йони Na^+ або H^+ на Ca^{2+} і Mg^{2+}



Оскільки ця реакція оборотна, то катіоніт легко піддається регенерації. Для цього крізь катіоніт достатньо пропустити концентрований розчин NaCl , і його знову можна буде використовувати. Іноді воду потрібно очищати не тільки від йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} а й від інших іонів. У цьому разі ефективнішим є застосування органічних йонітів спочатку в H^+ -формі, а потім в OH^- -формі (Н-катіоніти та ОН-аніоніти). Під час проходження води крізь Н-катіоніти та ОН-аніоніти вона очищається від усіх солей взагалі, тобто таким способом її можна перетворити на дистильовану. Така обробка води називається знесолюванням.

Контрольні питання

1. Як у промисловості добувають натрій, гідроксид натрію, магній? Наведіть рівняння відповідних окисно-відновних процесів.
2. Масова частка розчину калій фосфату дорівнює 15%, густина розчину $1,05 \text{ г/см}^3$. Визначити молярну концентрацію еквівалента цього розчину.
3. Скільки треба взяти натрій карбонату, щоб усунути твердість води, що дорівнює 7 мекв/л ? Об'єм води 100 л .
4. Які сполуки називають негашеним і гашеним вапном? Складіть рівняння реакцій їх отримання. Яка сполука утворюється при прожарюванні негашеного вапна з вугіллям? Що є окисником та відновником в останній реакції? Складіть електронні і молекулярні рівняння.

Лекція 8. Властивості елементів Y - A групи

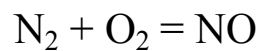
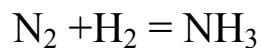
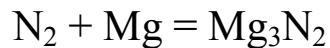
- 8.1 Загальна характеристика елементів групи
- 8.2 Нітратна кислота. Особливості взаємодії з металами
- 8.3 Азотні та фосфатні добрива. Визначення вмісту діючої речовини в добривах

Ключові слова: Нітроген та його сполуки, хімічна активність, амоніак, нітратна та нітритна кислоти, солі амонію.

Key words: Nitrogen and its compounds, chemical activity, ammonia, nitrate and nitrite acids, ammonium salts.

8.1. Загальна характеристика елементів групи

Y- A група включає елементи Нітроген N, Фосфор P, Арсен As, Стилій Sb, Бісмут Ві. На зовнішньому електронному шарі атомів елементів розміщується 5 електронів. Наприклад, ${}_{7}\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$ Максимальний ступень окиснення +5, мінімальний – 3. В цілому елементи Y- A групи – неметали. Як неметали реагують з металами та іншими неметалами

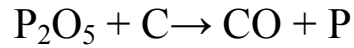
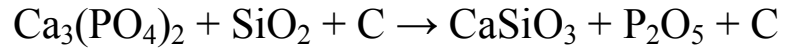


Нітроген з киснем залежно від кількості кисню утворюють різні сполуки N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 . На прикладі цього ряду прослідковується підтвердження одного з основних законів філософії - переходу кількісних змін в якісні. З водневих сполук Нітрогену найбільше значення мають амоніак, гідроксіламін NH_2OH , гідразин N_2H_4 . Гідроксіламін використовують як відновник в лабораторній практиці, гідразин - як складову ракетного палива.

В межах групи із збільшенням заряду ядра посилюються металічні властивості елементів. Властивості сполук елементів змінюються від кислотних до основних через амфотерність.

Поширення в природі: азот зустрічається в природі у вільному стані. Входить до складу повітря (78% за об'ємом), калійної і натрієвої селітри KNO_3 , NaNO_3 . Фосфор міститься у фосфоритах та апатитах $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$; Арсен, Стилій, Бісмут – в поліметалічних рудах.

Добування речовин. Нітроген у промисловості добувають зрідженням повітря із наступною ректифікацією, в лабораторіях розкладанням нітритів. Фосфор добувають з природних сполук за реакціями:



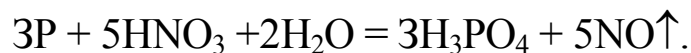
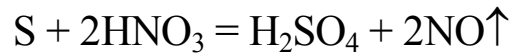
Біологічна роль елементів. Азот впливає на синтез білків. Білки представляють собою структурні одиниці живих організмів, складаються з амінокислот, містять аміногрупу. Фосфор входить до складу АТФ (аденозинтрифосфатної кислоти), забезпечує клітину енергією. Під час гідролізу 1 моля АТФ звільняється 66 кДж енергії, ця енергія використовується для синтезу жирів, білків та вуглеводів в клітині.

8.2. Нітратна кислота. Особливості взаємодії з металами

Нітратна кислота HNO_3 належить до найважливіших мінеральних кислот, її щорічне світове виробництво досягає 50 млн тонн. У промисловості нітратну кислоту добувають каталітичним окисненням амоніаку.

Властивості кислоти. За звичайних умов безводна кислота -безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = -41,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 82,6 \text{ }^\circ\text{C}$, густина $1,5 \text{ г/см}^3$), яка під час охолодження нижче температури плавлення перетворюється на прозору кристалічну масу. Концентрована HNO_3 має буре забарвлення внаслідок поступового її розкладання з утворенням оксиду азоту (IV), який добре в ній розчиняється. Нітратна кислота необмежено розчиняється у воді. У водному розчині вона є сильною одноосновною кислотою $\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

їй властиві риси, характерні для сильних кислот. Величина уявного ступеня дисоціації 0,1 н. розчину HNO_3 за температури 25°C становить 0,93. Нітратна кислота - сильний окисник, здатна окислювати більшість металів і неметалів. Останні, як правило, набувають у продуктах окиснення своїх вищих ступенів окиснення, наприклад



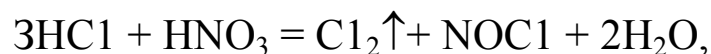
Стійкими в кислоті є тільки золото, платина, осмій, іридій, ніобій, тантал, вольфрам. Концентрована HNO_3 на холоді пасивує деякі відносно активні метали, зокрема алюміній, залізо, кобальт, нікель, хром та їхні сплави внаслідок утворення на поверхні міцних оксидних плівок цих металів. У концентрованих розчинах HNO_3 головним продуктом її відновлення є NO_2



Чим більш розбавлена кислота, тим глибше вона відновлюється



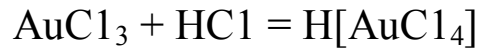
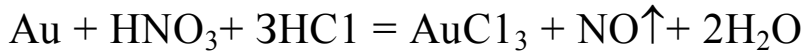
Надзвичайно високу окиснювальну здатність має суміш концентрованих нітратної та соляної кислот (*царська вода*), що пояснюють дією атомарного хлору, який утворюється як під час окиснення соляної кислоти нітратною



так і в разі розкладу продукту реакції - хлористого нітрозилу:



Завдяки цьому вона легко розчиняє платину, золото та інші неактивні метали, перетворюючи їх на комплексні хлориди, що у свою чергу також сприяє перебігу процесу окиснення металів



8.3. Азотні та фосфатні добрива. Визначення вмісту діючої речовини в добривах

Азотні добрива використовуються у вигляді рідких добрив: сам амоніак – 82% N_2 , а також у вигляді твердих добрив – солей. Виділяють азотні добрива з амоніачною (NH_4^+) і нітратною (NO_3^-) формами. Солі нітратної кислоти називають селітрою. Ступінь окиснення нітрогену +5. Для синтезу білків нітроген +5 необхідно перевести в ступінь окиснення -3. Основними добривами є NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамід або сечовина). Діючою речовиною в азотних добривах є молекулярний азот.

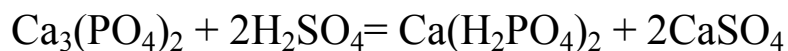
ЗАДАЧА

Обчислити вміст діючої речовини в амоніачній селітрі.

$$\omega(\text{N}_2) = M(\text{N}_2)/M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 28 / 80 * 100\% = 34,5\%$$

Фосфор є другим типовим р-елементом V групи і належить до неметалів. За числом валентних електронів на останньому енергетичному рівні ($3s^2 3p^3$) атом фосфору є аналогом азоту, але відрізняється від останнього наявністю вільного 3d-підрівня. Головним і найбільш великотоннажним напрямом використання фосфорної кислоти та її солей є виробництво **фосфорних мінеральних добрив**. Природні сполуки фосфору містять нероз-

чинний фосфат кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, який погано засвоюється рослинами. Його використання доцільне лише на кислих ґрунтах, які сприяють утворенню доступних рослинам кислих солей фосфору, тому деяку кількість $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ застосовують у вигляді так званого *фосфоритного борошна*. Для отримання добрив, які легко засвоюються рослинами, природну фосфатну сировину піддають хімічній переробці з метою одержання кислих солей фосфорної кислоти. Основою *простого суперфосфату* є розчинний дигідрогенфосфат кальцію, який добувають обробкою фосфату кальцію сульфатною кислотою



Діючою речовиною у фосфорних добривах є оксид фосфору P_2O_5

Простий суперфосфат має порівняно невисокий вміст поживної речовини (містить 19 % засвоюваного P_2O_5), оскільки до його складу входить також CaSO_4 . Більший вміст оксиду фосфору (Y) має *подвійний суперфосфат* (містить 40 % засвоюваного P_2O_5), який добувають за реакцією



Виробляють також *преципітат* - фосфорне добриво на основі гідрогенфосфату кальцію. До його складу входить не розчинний у воді CaHPO_4 , який розчиняється в разі внесення у кислі ґрунти з утворенням дигідрогенфосфату кальцію. Дуже цінними є змішані добрива, що містять у своєму складі декілька необхідних для рослин поживних речовин. До них належать *амофос*, *діамофос*, *нітрофоска* тощо. Амофос є гідрогенфосфат амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, діамофос – дигідрогенфосфат амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Нітрофоска є потрійне добриво,

яке містить азот, фосфор і калій. Його добувають сплавлінням гідрогенфосфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, нітрату амонію NH_4NO_3 та хлориду або сульфату калію KCl (K_2SO_4).

Контрольні питання

1. Зазначте біологічну роль Нітрогену та Фосфору.
2. Складіть рівняння реакцій добування нітратної кислоти каталітичним окиснення амоніаку.
3. Визначте вміст діючої речовини в карбаміді.
4. Яке з добрив підлягає гідролізу калійна селітра, амоніачна селітра, калій фосфат? Відповідь ствердіть рівняннями реакцій. Як змінюється рН середовища внаслідок гідролізу?

Лекція 9. Властивості елементів VI - A та VII - A груп

9.1 Загальна характеристика елементів VI-A групи

9.2 Сульфатна кислота, властивості та використання

9.3 Загальна характеристика елементів VII-A групи

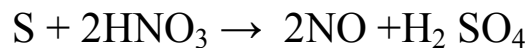
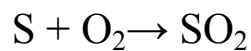
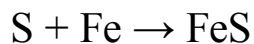
Ключові слова: кисень, озон, сульфатна кислота, галогени, хлорна вода.

Key words: oxygen, ozone, sulfuric acid, halogens, chlorine water.

9.1. Загальна характеристика елементів VI - A групи

До головної підгрупи VI групи елементів періодичної системи належать елементи Оксиген O, Сульфур S, Селен Se, Телур Te, Полоній Po. Загальна назва елементів халькогени, ті, що утворюють руди. Елементи 6-A групи на зовнішньому шарі мають 6

електронів, тому найвищий ступінь окиснення + 6. Наприклад, ${}_{16}\text{S } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Мінімальний ступень окиснення “ - 2” (характерний для водневих сполук), проміжний ступень +2, + 4. Особливості елементів: Оксиген не має d – підрівня, тому не проявляє максимального ступеня окиснення +6. В цілому елементи визначають як неметали, реагують з металами, іншими неметалами, а також з кислотами



В межах групи із збільшенням заряду ядра посилюються металічні властивості елементів та основні властивості їх сполук.

Поширення в природі. Оксиген міститься в повітрі 20,9 %, Сульфур зустрічається у вільному стані у вигляді ромбічної та моноклінної сірки. Решта елементів, а також Сульфур і Оксиген зустрічаються також у вигляді сполук. Найбільша кількість Оксигену міститься в алюмосилікатах, Сульфур - в сульфідах і сульфатах. Решта елементів Телур, Селен, Полоній входять до складу бінарних сполук.

Добування. Оксиген у промисловості добувають зрідженням повітря з наступною ректифікацією. Лабораторні способи добування кисню ґрунтуються на використанні окисно - відновних сполук



Решту елементів добувають відновленням активними елементами.

Біологічна роль елементів. Оксиген необхідний для дихання, входить до складу 4 найважливіших біогенних елементів: Н, С, О, N, викори-

стовують як своєрідний санітар, перетворення в живому організмі. Озон є алотропною модифікацією кисню, містить в молекулі 3 атоми кисню, застосовують для дезінфекції приміщень, знезараження води, запобігання згіркненню жирів. Сульфур входить до складу окремих амінокислот: цистин, метіонін, цистеїн, впливає на утворення нігтів, ріст волосся. SO₂ використовують для окурення зерносклади і амбарів.

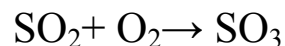
9.2. Сульфатна кислота, властивості та використання

Сульфатна кислота є однією з найсильніших кислот, виявляє властивості звичайних кислот. Взаємодіє з основами, основними оксидами, солями, з металами. Розбавлена кислота виділяє водень, концентрована кислота утворює різноманітні продукти: H₂S і SO₂

Добування кислоти відбувається в декілька етапів:

1. Випалювання піриту $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

2. Окиснення Сульфур оксиду(IV) до Сульфур оксиду (VI)



3. Утворення **олеуму**, насиченого розчину SO₃ в концентрованій сульфатній кислоті $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

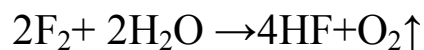
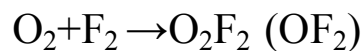
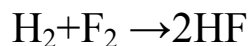
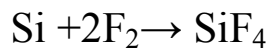
Шляхом розведення олеуму можна отримати кислоту необхідної концентрації.

Використання H₂SO₄ та солей на її основі. Сульфатну кислоту використовують для виробництва макро- та мікродобрих K₂SO₄, CuSO₄*5H₂O, FeSO₄*7H₂O, MnSO₄, для боротьби з гниттям деревини, зі сліпотою курей (NiSO₄). З метою хімічної меліорації в ґрунти вносять кальцій сульфат. Натрій тіосульфат використовують в

кількісному аналізу, зокрема в йодометрії, як робочий розчин для визначення вмісту міді у розчинах.

9.3. Загальна характеристика елементів VII-A групи

Елементи VII-A групи періодичної системи об'єднують Флуор F, Хлор Cl, Бром Br, Йод I, Астат At, дістали загальну назву галогени, тобто ті, що народжують солі. Будову зовнішнього шару розглянемо на прикладі Флуору ${}_9F1s^22s^22p^5$. Максимальний ступень окиснення +7, мінімальний -1. В цілому елементи 7A групи володіють неметалічними властивостями, є найкращими окисниками в періодичній системі. Реагують з металами, воднем, киснем, складними сполуками.



В межах групи із збільшенням заряду ядра посилюються металічні властивості елементів і основні властивості їх сполук. Водневі сполуки галогенів у водних розчинах представляють собою сильні кислоти, за винятком HF. Плавикова або фтороводнева кислота HF належить до слабких кислот. Константа дисоціації – 10^{-4} . Оксигенвмісні сполуки галогенів виявляють непарні ступені окиснення. Наприклад, Cl_2O , Cl_2O_3 , Cl_2O_5 , Cl_2O_7

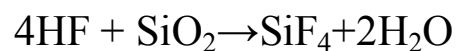
Біологічна роль елементів. Флуор входить до складу емалі зубів, кісток. Нестача Флуору обумовлює карієс, перевищення цього елемента приводить до розвитку фторозу. Хлор утворює соляну кислоту HCl, що сприяє травленню. Бром і Йод використовують як

заспокійливий засіб. Йод міститься в тироксині - гормоні щитоподібної залози.

Поширення в природі: Флуор перебуває в природі у вигляді сполук: CaF_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ – флюорити, апатити. Хлор міститься в сполуках NaCl , KCl , $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$. Бром і йод містяться в морських водоростях.

Добування: Флуор добувають за методом Муассана - електролізом розплаву $\text{KNF}_2 + \text{KF}$, при цьому вільний галоген виділяється на аноді. Хлор добувають у промисловості електролізом водного розчину NaCl і розплаву NaCl , в лабораторії за реакцією Шеєле.

Використання елементів та їх сполук. Флуор виявляє найсильніші окиснювальні властивості, відносна електронегативність Флуору перевищує 4 одиниці. Солі на основі плавикової кислоти називають фторидами. NaF – використовують як дезінфекційний засіб. AlF_3 і Na_3AlF_6 – використовують у виробництві алюмінію електролізом Al_2O_3 , ці речовини значно знижують температуру плавлення Al_2O_3 . Фтор і його сполуки використовують для написів на склі, плавикова кислота HF кислота розчиняє скло



Сполуки F зберігають в поліетиленових пляшках. Солі на основі гексафтокремнієвої кислоти $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ використовують проти гниття деревини. Хлор, як і Флуор, виявляє дуже сильні окиснювальні властивості. Хлор використовують для відбілювання тканин, для знезараження питної води, для добування дихлофосу, хлорофосу, утворення HCl . Соляна кислота належить до однієї з найсильніших кислот. Виявляє властивості звичайних кислот. Взаємодіє з металами,

основними оксидами, лугами і солями. Солі на основі HCl . NaCl – кам'яна сіль. Зустрічається в природі, сприяє засоленню ґрунтів. NaCl застосовують як фізіологічний розчин, підтримує осмотичний тиск крові, застосовують для консервування овочів. KCl – калійна сіль та сильвініт $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ – цінні калійні добрива. CaCl_2 - відмінний осушувач газів.

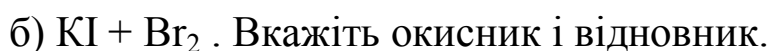
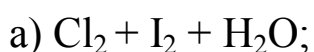
Оксигенвмісні сполуки Хлору володіють бактерицидними властивостями. В ряді HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 найсильнішою кислотою є перхлоратна кислота HClO_4 , а найбільш сильні окисні властивості виявляє HClO . Розчин хлору у воді називають **хлорною водою**.

Бром і Йод. Бром володіє сльозогінними властивостями, використовується як лакриматор. Препарат Люголя представляє собою розчин йоду в калій йодиді $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)]$, використовується для лікування верхніх дихальних шляхів. 10%-ний розчин йоду у спирті дістав назву йодної настойки. Використовується при обробці ран. NaI та NaBr використовують як сильні відновники в лабораторній практиці. NaBr у ветеринарії є заспокійливим засобом, використовується в мікстурі Павлова.

Контрольні питання

1. Як змінюються окисні властивості галогенів при переході від Флуору до Йоду, як змінюються відновні властивості їх негативно заряджених іонів? Відповідь поясніть.

2. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій:



3. Скільки солі і води необхідно взяти для приготування 300 мл 0,05 н. розчину купрум сульфату.

4. Поясніть окисні властивості розведеної та концентрованої сульфатної кислоти. На основі електронних рівнянь складіть рівняння реакції взаємодії Феруму з розведеною та концентрованою сульфатною кислотою. Вкажіть окисник і відновник.

Лекція 10. Комплексні сполуки

10.1. Основні положення координаційної теорії

10.2. Номенклатура та класифікація комплексних сполук

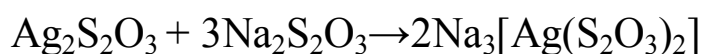
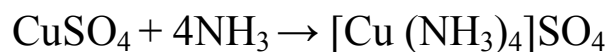
10.3. Дисоціація і стійкість комплексних сполук

Ключові слова: комплексні сполуки, координаційна теорія, константа нестійкості, гемоглобін, хлорофіл.

Key words: complex compounds, coordination theory, instability constant, hemoglobin, chlorophyll.

10.1. Основні положення координаційної теорії

Сполуки, в яких елемент виявляє свою звичайну можливу валентність, називаються валентно насиченими сполуками або сполуками першого порядку. При взаємодії цих сполук утворюються сполуки вищого порядку або комплексні сполуки. Наприклад, можлива взаємодія таких валентно насичених сполук



Швейцарський хімік А. Вернер запропонував основи теорії комплексних сполук.

1. Комплексні сполуки мають зовнішню і внутрішню сфери. Внутрішню сферу, як правило, записують у квадратних дужках. В запропонованих прикладах внутрішні сфери - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, зовнішні сфери SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ .

2. Внутрішня сфера складається з комплексоутворювача і лігандів або адендів. *Заряд внутрішньої сфери чисельно дорівнює заряду зовнішньої сфери і має протилежний знак.* Є і нейтральні комплекси, які мають тільки внутрішню сферу, наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

3. Комплексоутворювачем (КУ) або ядром комплексу може бути будь-яка частина, у якої є вільні електронні орбіталі. Найчастіше це іони d – елементів, але можуть бути іони s - і p – елементів, деякі нейтральні молекули і атоми. В даному випадку комплексоутворювачами є іони купруму, аргентуму та феруму. КУ характеризують **координаційним числом** (КЧ) - кількість місць у внутрішній сфері комплексу, які можуть бути зайняті лігандами. Найчастіше зустрічаються КЧ 2, 4, 6. Ці числа відповідають найбільш стійким конфігураціям комплексів: октаедричній (6), тетраедричній (4) і лінійній (2). Заряд КУ дорівнює алгебраїчній сумі зарядів всіх інших іонів і має протилежний знак.

4. Ліганди або аденди – це молекули або іони, які координуються навколо комплексоутворювачів. Ліганди завжди мають неподілені електронні пари. Це можуть бути нейтральні молекули H_2O , NH_3 , CO , NO , або іони Cl^- , Br^- , F^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CN^- тощо. Ліганди можуть

бути монодентатні, вони здатні утворювати тільки один зв'язок з комплексоутворювачем, бідентатні – здібні утворювати з комплексоутворювачем два зв'язки та полідентатні. Наприклад, H_2O – монодентатний ліганд, в якому одна з неподілених електронних пар Оксигену беруть участь у зв'язку (друга електронна пара не утворює зв'язку внаслідок стеричних перешкод); оксалатна кислота COOH-COOH - найпростіший бідентатний ліганд, має дві неподілені пари електронів, які утворюють координаційні зв'язки.

10.2. Номенклатура та класифікація комплексних сполук

Номенклатура сполук. Називаючи комплексний катіон, спочатку вказують кількість (ді-, три-, тетра-), тоді назви лігандів – аніонів із закінченням о (Cl^- - хлоро, OH^- - гідроксо – тощо), причому вода називається аква, амоніак – амін і останні вказують комплексоутворювач, показуючи його ступень окиснення. Наприклад :

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}] \text{Cl}$ – хлоротриамінплатина (II) хлорид;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}] \text{SO}_4$ – бромопентаамінкобальт (III) сульфат.

Назва комплексного аніона складається аналогічно і закінчується суфіксом -ат. Наприклад: $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]_2$ – барій тетрароданодіамінхромат (III).

При назві нейтрального комплексу комплексоутворювач вказують в називному відмінку, не означаючи ступінь його окиснення: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – діхлородіамінплатина.

Класифікація комплексних сполук. Існує декілька класифікацій координаційних сполук: за належністю до певного класу сполук, за природою лігандів, за знаком заряду комплексного іону. За належністю до певного класу сполук виділяють кислоти $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$,

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$, основи $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OH})_2$ та солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. За знаком заряду комплексного іону виділяють катіонні $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, аніонні $\text{Na}[\text{Ni}(\text{OH})_6]$ та нейтральні комплекси $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. Залежно від природи лігандів виділяють наступні комплексні сполуки.

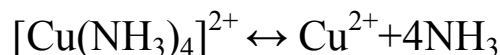
Ліганд	Назва комплексів	Приклад
H_2O	аквакомплекси	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OH})_2$
NH_3	амінокомплекси	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
OH	гідроксокомплекси	$\text{Na}[\text{Ni}(\text{OH})_6]$
Кислотні залишки	ацидокомплекси	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

10. 3. Дисоціація і стійкість комплексних сполук

Іони зовнішньої сфери зв'язані з комплексом в основному силами електростатичної взаємодії (тобто іонним хімічним зв'язком) і в розчинах дисоціюють подібно сильним електролітам. Ця дисоціація називається первинною і відбувається майже повністю.

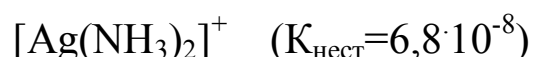
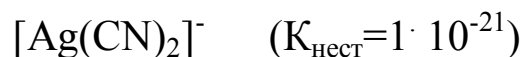
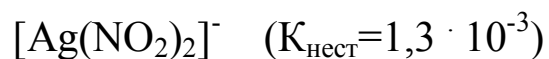


Одночасно з цим процесом незначною мірою відбувається дисоціація внутрішньої сфери комплексу, в якій ліганди пов'язані з комплексоутворювачем ковалентними зв'язками, утвореними внаслідок донорно-акцепторної взаємодії



Нітроген виступає донором, має вільні електронні пари, купрум акцептором, володіє вільними орбіталями. Встановлюється рівновага між комплексом, комплексоутворювачем і лігандами. Використовуючи закон діючих мас до цього рівняння, визначаємо

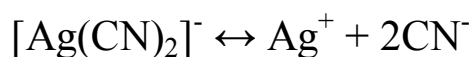
вираз для константи дисоціації, яка в даному випадку називається **константою нестійкості комплексного іона**. Значення констант нестійкості коливаються в широких межах і є мірою стійкості комплексів. Чим стійкіше комплексний іон, тим менше його константа нестійкості. Так, серед однотипних сполук



найбільш стійким є комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а найменш стійким - $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$. Значення констант нестійкості приведені в довідковій літературі.

Задача. Визначити концентрацію Ag^+ в 0,05 М розчині $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, який містить, крім того, 0,01 моль KCN в 1 л розчину.

Розв'язок. Дисоціація комплексу відбувається за рівнянням



За надлишку ціанід- іонів CN^- , утворених внаслідок дисоціації KCN , рівновага зміщується у бік недисоційованого комплексу і кількістю CN^- , утворених при дисоціації $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, можна знехтувати. В такому випадку $C(\text{CN}^-) = C(\text{KCN}) = 0,01$ моль/л. З тієї ж причини можна прийняти, що $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 0,05$ моль/л.

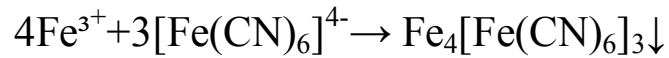
$$K_{\text{нест}} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2 / [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{нест}} \cdot [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- / [\text{CN}^-]^2 = 10^{-21} \cdot 0,05 / (0,01)^2 = 5 \cdot 10^{-19} \text{ моль / л}$$

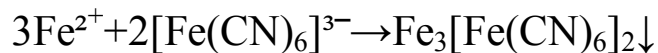
Відповідь: концентрація іонів Ag^+ дорівнює $5 \cdot 10^{-19}$ моль/л.

Комплексні сполуки використовують у якісному та кількісному аналізі. Для виявлення катіонів Fe^{3+} користуються реагентом - калій

гексаціаноферат (II) (жовта кров'яна сіль), що утворює з даним катионом темно-синій осад “берлінської лазурі”



При додаванні реагенту калій гексаціаноферату (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (червона кров'яна сіль) до розчину FeSO_4 спостерігають утворення темно-синього осаду “турнбульової сині”



В кількісному аналізі визначення загальної твердості води ґрунтується на комплексонометричному титруванні. Як титрант використовують трилон Б, двонатрієву сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти, що утворює комплексні сполуки з катіонами Кальцію та Магнію. У практиці сільського господарства комплексонометричне титрування застосовують для встановлення суми поглинутих основ (вмісту обмінних катіонів кальцію (2+) та магнію (2+) у водному витягу з ґрунту), визначення вмісту кальцію в молоці, домішок сполук Магнію в калійних добривах, вмісту окремих елементів Fe, Ni, Zn, Co як у рослинному, тваринному матеріалі, так і в ґрунтах. Гемоглобін та хлорофіл, що мають суттєве біологічне значення, також належать до комплексних сполук, комплексоутворювачами в цих сполуках відповідно є катіони Феруму та Магнію.

Контрольні питання

1. Що називають комплексоутворювачем, лігандами, внутрішньою та зовнішньою сферою комплексів?

2. Складіть координаційні формули наступних комплексних сполук кобальту: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. Координаційне число кобальту (III) дорівнює шести. Напишіть рівняння дисоціації зазначених сполук у водних розчинах.

3. Назвіть найважливіші комплексні сполуки, що мають біологічне значення.

4. Визначте заряд комплексоутворювача в сполуках $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Гирина Н. П., Туманова І. В. Неорганічна хімія : практикум. Київ : ВСВ “ Медицина”, 2013. 184 с.
2. Кельїна С. Ю., Гирля Л. М. Неорганічна та аналітична хімія : навчальний посібник для здобувачів вищої освіти ступеня “бакалавр” спеціальності 201 “Агрономія”. Ч. І. Миколаїв : МНАУ, 2021. 111 с.
3. Ковальчук І. С., Гончарук С. В., Гирина Н. П. Неорганічна хімія : навч.-метод. посіб. Київ : ВСВ “ Медицина”, 2017. 80 с.
4. Левітін Є. Я. Загальна та неорганічна хімія / Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключев. Вінниця : Нова книга, 2003. 468 с.
5. Неорганічна та аналітична хімія : методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт для здобувачів вищої освіти ступеня «бакалавр» спеціальності 201 «Агрономія» денної форми навчання /уклад. Л. М. Гирля. Миколаїв : МНАУ, 2019. 48 с.
6. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Київ : Педагогічна преса, 2002. Ч. І. 520 с.; Ч.ІІ. 784 с.
7. Ямборак Р. С. Хімія : навч.-метод. посіб. Кам’янець-Подільський : ФОП Сисин Я. І., 2014. 524 с.

Навчальне видання

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Конспект лекцій

Укладач: **Гирля** Людмила Миколаївна

Формат 60 x 84 /16 . Ум. друк. арк. 3,75

Тираж 10 прим. Зам. № _____

Надруковано у видавничому відділі
Миколаївського національного аграрного університету
54020, м. Миколаїв, вул. Георгія Гонгадзе, 9

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4490 від 20.02. 2013р.